

FUNDAMENTOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA, PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS, USO E TRATAMENTO DO DIGESTATO

Airton Kunz
Ricardo Luis Radis Steinmetz
André Cestonaro do Amaral
Editores Técnicos



*Sociedade Brasileira dos Especialistas em Resíduos das Produções
Agropecuária e Agroindustrial - Sbera*

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Suínos e Aves
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

FUNDAMENTOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA, PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS, USO E TRATAMENTO DO DIGESTATO

Airton Kunz
Ricardo Luis Radis Steinmetz
André Cestonaro do Amaral
Editores Técnicos

Sbera
Embrapa Suínos e Aves
Concórdia, SC
2019

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Suínos e Aves

Rodovia BR 153 - KM 110
Caixa Postal 321
89.715-899, Concórdia, SC
Fone: (49) 3441 0400
Fax: (49) 3441 0497
www.embrapa.br
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

**Sociedade Brasileira dos Especialistas em
Resíduos das Produções Agropecuária e
Agroindustrial - Sbera**

Concórdia, SC
contato@sbera.org.br
sigera@sbera.org.br
www.sbera.org.br

Unidade responsável pela edição e conteúdo

Embrapa Suínos e Aves e
Sociedade Brasileira dos Especialistas em Resíduos das
Produções Agropecuária e Agroindustrial - Sbera

**Comitê Local de Publicações da
Embrapa Suínos e Aves**

Presidente
Marcelo Miele

Secretária-Executiva
Tânia Maria Biavatti Celant

Membros

Airton Kunz
Ana Paula Almeida Bastos
Gilberto Silber Schmidt
Gustavo Julio Mello Monteiro de Lima
Monalisa Leal Pereira

Supervisão editorial

Tânia Maria Biavatti Celant

Revisão técnica

Martha Mayumi Higarashi
Naiana Cristine Gabiatti

Revisão de texto

Lucas Scherer Cardoso
Monalisa Leal Pereira

Normalização bibliográfica

Claudia Antunes Arrieche

Tratamento das ilustrações

Vivian Fracasso

Projeto gráfico e editoração eletrônica

Vivian Fracasso

Fotos da capa

Evandro Carlos Barros, Júlio Gomes Filho,
Lucas Scherer Cardoso e Monalisa Leal Pereira

1ª edição

1ª impressão (2019): 500 exemplares

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Suínos e Aves

Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato / Airton Kunz, et al. - Concórdia: Sbera: Embrapa Suínos e Aves, 2019.
209 p.

ISBN 978-85-93823-01-5

1. Dejeito animal. 2. Tratamento de efluente. 3. Biogás. 4. Biodigestores.
5. Recurso energético. 6. Digestão anaeróbica. 7. Digestato. I. Kunz, Airton.
II. Ricardo Luis Radis Steinmetz. III. André Cestonaro do Amaral.

Claudia Antunes Arrieche - CRB 14/880

CDD 628.354

Autores

Adriana Pigosso

Graduanda em Agronomia pela FACC - Faculdade Concórdia, bolsista de iniciação científica na Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC

Airton Kunz

Químico Industrial, doutor em Química, pesquisador da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC

André Cestonaro do Amaral

Químico, doutor em Engenharia Agrícola, professor da Universidade do Contestado, Concórdia, SC

Camila Rosana Wuaden

Agrônoma, mestre em Ciências Ambientais, doutoranda em Ciência do Solo pela Universidade do Estado de Santa Catarina, Florianópolis, SC

Evandro Carlos Barros

Engenheiro Agrônomo, mestre em Fisiologia Vegetal, analista da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC

Fabiane Goldschmidt Antes

Química Industrial, doutora em Química, analista da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC

Marcelo Bortoli

Engenheiro Ambiental, doutor em Engenharia Química, professor adjunto da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, PR

Marcio Luis Busi da Silva

Biólogo, doutor em Engenharia Ambiental, diretor de pesquisa na Sentinel Environmental na Rice University, Rice, Estados Unidos

Marina Celant de Prá

Engenheira Ambiental, doutora em Engenharia Química, professora adjunta da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, PR

Melissa Paola Mezzari

Bióloga, doutora em Engenharia Ambiental, professora visitante da Rice University, Rice, Estados Unidos

Ricardo Luis Radis Steinmetz

Químico Industrial, doutor em Engenharia Química, analista da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC

Rodrigo da Silveira Nicoloso

Engenheiro Agrônomo, doutor em Engenharia Agrícola, pesquisador da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC

Apresentação

As questões ambientais das diferentes cadeias de produção agroindustriais têm se tornado cada vez mais importantes e desafiadoras em função das transformações dos sistemas de produção pelo aumento de escala e concentração.

Isso faz com que tenhamos que pensar em novas estratégias para a sustentabilidade ambiental dos sistemas produtivos. O agronegócio depende disso para continuar a se desenvolver e mitigar os impactos ambientais.

Dentro deste contexto, as cadeias de produção de proteína animal, principalmente aquelas envolvendo os Sistemas de Produção de Animais Confinados como suínos e aves, e, recentemente, a bovinocultura, requerem atenção em função do seu potencial impacto.

Sendo assim, este livro procurou reunir e sistematizar o conhecimento produzido pela pesquisa nacional para gestão, tratamento e uso dos resíduos contendo alta concentração de matéria orgânica e nutrientes. Esperamos que o conteúdo possa servir de embasamento técnico qualificado e auxiliar na tomada de decisão para a escolha de rotas tecnológicas adaptadas a diferentes realidades.

Uma boa leitura a todos!

Janice Reis Ciacci Zanella

Chefe Geral da Embrapa Suínos e Aves

Prefácio

A alta concentração de carbono e nutrientes nos resíduos da produção de proteína animal requerem estratégias diferenciadas para o seu gerenciamento.

A literatura é rica na discussão e concepção de sistemas de tratamento de efluentes para esgotamento sanitário. No entanto, as cadeias de produção animal ainda se ressentem de material didático considerando-se as características de seus efluentes. O tema é importante e requer atenção, pois muitas unidades produtivas podem apresentar impacto ambiental equivalentes a cidades de médio porte.

Para contribuir e subsidiar a discussão, este livro reuniu alguns especialistas nesta temática para que dentro de uma linguagem técnica apresentassem os avanços do conhecimento na área.

O assunto que inicia a discussão do material aqui reunido está ancorado no processo de digestão anaeróbia para remoção de carbono de substratos ricos em matéria orgânica biodegradável e sua conversão em biogás.

As diferentes estratégias de purificação de biogás são apresentadas posteriormente, com vistas a gerar um gás combustível de qualidade aplicável a diferentes situações.

O digestato produzido nos processos de digestão anaeróbia, um material rico em nutrientes, é discutido pela ótica do uso agrícola como fertilizantes considerando-se o balanço de nutrientes.

A remoção de nutrientes do digestato, para situações em que o uso agrícola não é possível, é apresentado em detalhes, abordando nitrogênio e fósforo e as diferentes estratégias para seu tratamento.

Importante ressaltarmos que a gestão e o tratamento de resíduos não apresentam uma solução única e sim alternativas aplicáveis a diferentes realidades. Esperamos que o material aqui reunido possa contribuir tecnicamente para esta discussão.

Airton Kunz
Ricardo Luis Radis Steinmetz
André Cestonaro do Amaral
Editores Técnicos

Sumário

Capítulo I - O PROCESSO DE BIODIGESTÃO

Introdução.....	13
Hidrólise.....	14
Acidogênese.....	14
Acetogênese.....	16
Metanogênese.....	17
Parâmetros do processo.....	18
Pressão parcial de hidrogênio.....	19
Temperatura.....	20
pH, alcalinidade e ácidos voláteis.....	21
Nutrientes.....	23
Nitrogênio amoniacal e amônia livre.....	24
Referências.....	25
Literatura recomendada.....	26

Capítulo II - PARÂMETROS DE IMPORTÂNCIA AO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBICA

Introdução.....	27
Alcalinidade.....	27
Determinação da relação AI/AP.....	28
Tempo de retenção hidráulica.....	29
Carga orgânica volumétrica.....	29
Relação COV X Temperatura.....	30
Métodos para avaliação da qualidade do lodo anaeróbico e a qualidade do substrato.....	31
Atividade metanogênica específica (AME).....	32
Normas ISO 13641.....	33

ISO 11734:1995.....	34
ASTM E2170-01 (2008).....	34
DIN 38414-8.....	35
VDI 4630.....	35
Normalização do volume de biogás.....	36
Expressão dos resultados.....	37
Problemas, causas e soluções na operação de biodigestores.....	38
Referências.....	39

Capítulo III - OS BIODIGESTORES

Introdução.....	41
Tipos de biodigestores.....	42
Biodigestor de lagoa coberta (BLC).....	42
Biodigestor tipo UASB.....	48
Dimensionamento de reator UASB.....	49
Biodigestor CSTR.....	54
Sistema de alimentação.....	55
Sistema de agitação.....	55
Sistema de aquecimento.....	57
Biodigestor em fase sólida (<i>dry digestion</i>).....	61
Segurança na operação de biodigestores e manuseio do biogás.....	62
Referências.....	67
Literatura recomendada.....	68

Capítulo IV - TRATAMENTO E PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS

Introdução.....	69
Remoção da água.....	74
Remoção de H ₂ S.....	76
Remoção de H ₂ S dentro do biodigestor.....	77
Dosagem de oxigênio.....	77
Adição de cloreto de ferro.....	78
Remoção de H ₂ S após o biodigestor.....	80
Processos de adsorção.....	80
Processos de absorção.....	83
Separação por membranas.....	84

Processos biológicos.....	85
Criogenia.....	88
Considerações finais.....	89
Referências.....	90

Capítulo V - USO DO DIGESTATO COMO FERTILIZANTE

Introdução.....	94
Caracterização do digestato como fertilizante.....	95
Critérios para o uso agrônômico do digestato.....	100
Demanda de área agrícola para reciclagem do digestato.....	108
Limites ambientais para aplicação do digestato.....	110
Mitigação de gases de efeito estufa pelo uso agrônômico do digestato..	114
Considerações finais.....	120
Referências.....	121

Capítulo VI - TRATAMENTO DO DIGESTATO - REMOÇÃO DE NITROGÊNIO

Introdução.....	129
O nitrogênio no digestato e suas principais transformações químicas...	131
Estudo de caso 1 – Frações de nitrogênio amoniacal em efluentes....	136
Estudo de caso 2 – Concentração de ácido nitroso livre.....	138
Tecnologias consolidadas para remoção biológica de nitrogênio.....	139
Processo de nitrificação.....	139
Bioquímica da nitrificação.....	140
Oxigênio dissolvido, pH e o crescimento da biomassa nitrificante.....	143
Estudo de caso 3 - Requisito diário de oxigênio (Rd_{O_2}).....	144
Estudo de caso 4 - Cálculo do requisito de alcalinidade.....	148
Processo de desnitrificação.....	150
Bioquímica da desnitrificação.....	151
Carbono orgânico e alcalinidade na desnitrificação.....	153
Estudo de caso 5 – Cálculo da relação C/N.....	155
Processo combinado de nitrificação e desnitrificação.....	158
Estudo de caso 6 - Dimensionamento de reatores nitrificantes/ desnitrificantes.....	162
Nitrificação e desnitrificação via nitrito.....	167

Estudo de caso 7 - Cálculo de requisito diário de oxigênio nitrificação (Rd _{O₂⁻ NO₂⁻) e relação C/N para nitrificação/desnitrificação.....}	168
Tecnologias recentes para remoção biológica de nitrogênio.....	170
Fundamentos e mecanismos.....	170
Processo de nitrificação parcial.....	171
Processo Anammox.....	173
Processos combinados de desamonificação.....	174
Configuração de reatores.....	177
Parâmetros de controle.....	179
Tendências e outros processos em desenvolvimento.....	180
Referências.....	182

Capítulo VII - TRATAMENTO DO DIGESTATO - REMOÇÃO DE FÓSFORO

Introdução.....	191
Remoção de fósforo por processos químicos.....	193
Remoção de fósforo através da precipitação com Ca.....	195
Interferentes no processo de remoção de fósforo com cal hidratada.....	195
Remoção de fósforo através de formação de estruvita.....	197
Remoção de fósforo através de cristalização com íons Fe e Al.....	198
Tipos de reatores usados em processos de remoção de química de fósforo.....	199
Estudo de caso: dimensionamento de um sistema de remoção de fósforo por precipitação química.....	201
Remoção de fósforo por processos físicos.....	205
Remoção de fósforo por processos biológicos.....	206
Referências.....	206

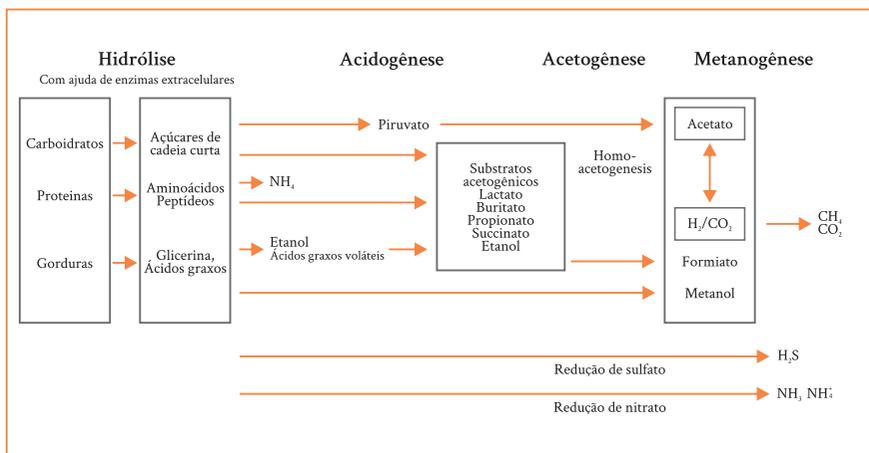
Capítulo I

O PROCESSO DE BIODIGESTÃO

*André Cestonaro do Amaral
Ricardo Luis Radis Steinmetz
Airton Kunz*

Introdução

A digestão anaeróbia é um processo metabólico complexo que requer condições anaeróbias (potencial redox < -200 mV) e depende da atividade conjunta de uma associação de microrganismos para transformar material orgânico em dióxido de carbono e metano. O processo pode ser dividido em quatro fases, sendo: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Cada etapa é realizada por diferentes grupos de microrganismos, em sintrofia, e podem requerer diferentes condições ambientais (Figura 1).



Fonte: Adaptado de Deublein e Steinhauser (2011).

Figura 1. Processos de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese.

Hidrólise

A etapa da hidrólise degrada compostos de alta massa molecular como os lipídios, polissacarídeos e proteínas em substâncias orgânicas mais simples (monômeros) e solúveis. Esse processo ocorre pela ação de enzimas extracelulares excretadas pelas bactérias hidrolíticas. A importância da etapa de hidrólise na velocidade de degradação é dependente da característica do substrato envolvido. Quando a matéria orgânica presente é complexa e de difícil degradação, a hidrólise tem grande importância na velocidade global de degradação, podendo ser considerada como etapa limitante da velocidade da digestão anaeróbia. O tempo de duração da etapa de hidrólise varia de acordo com as características do substrato, sendo de poucas horas para carboidratos e alguns dias para proteínas e lipídios. Lignocelulose e lignina são hidrolisadas mais lentamente, muitas vezes de maneira incompleta.

Acidogênese

Os monômeros formados na fase hidrolítica são utilizados como substratos por diferentes bactérias anaeróbias e facultativas, sendo degradados na fase acidogênica a ácidos orgânicos de cadeia curta, molé-

culas com 1 a 5 carbonos (ex. ácidos butírico, propionico e acético), álcoois, óxidos de nitrogênio, sulfeto de hidrogênio, hidrogênio e dióxido de carbono. A pressão parcial de hidrogênio durante o processo afeta diretamente o estado de oxidação dos produtos. Se for muito elevada, resultarão em produtos com maior quantidade de carbono.

Na acidogênese, os carboidratos, como glicose, são degradados em piruvato. Esse produto é convertido em ácido láctico por *Lactobacillales* e em etanol pela ação de leveduras. Os ácidos graxos são degradados, por exemplo, pela *Acetobacter* por β -oxidação. Portanto, os ácidos graxos devem ser ligados a coenzima A e a oxidação ocorre passo a passo através da liberação sequencial de duas unidades de carbono, na forma de acetato. Já os aminoácidos são degradados em pares pelo *Clostridium Botulinum* através da reação de Stickland (Figura 2), onde um aminoácido serve como doador de elétron e outro comoceptor. Essa reação resulta na formação de acetato, amônia, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio.

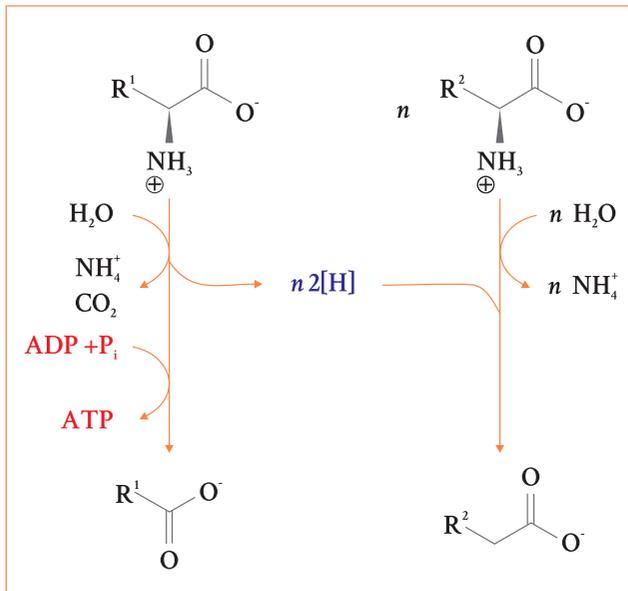


Figura 2. Exemplo de reação de Stickland, onde um par de aminoácidos é degradado, formando acetato, amônia e dióxido de carbono.

Acetogênese

A terceira etapa da digestão anaeróbia é considerada crítica ao processo, sendo conduzida por um grupo de bactérias denominadas acetogênicas. As reações acetogênicas são endotérmicas (Tabela 1), por exemplo, a degradação do ácido propiônico a acetato e dióxido de carbono apresenta $\Delta G = + 74 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Tabela 1. Reações acetogênicas. Decomposição a elementos de baixo peso molecular.

Nome	Ácido conjugado	Reação química/composto químico	ΔG (kJ.mol ⁻¹)
Dióxido de carbono/ hidrogênio		$2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	-104,6
Formiato	Ácido fórmico	HCOOH	
Acetato	Ácido acético	CH ₃ COOH	
Propionato	Ácido propiônico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	+76,1
Butirato	Ácido butírico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2$	+48,1
Lactato	Ácido láctico	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$	-4,2
	Etanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2$	+9,6

Fonte: Adaptado de Deublein e Steinhauser (2011); Chernicharro (2007).

As bactérias acetogênicas estabelecem relação de simbiose com as arqueas metanogênicas e as bactérias homoacetogênicas. Nessa etapa os ácidos de cadeia longa são transformados em ácidos com apenas um ou dois átomos de carbono (fórmico e acético), com a concomitante produção de hidrogênio e dióxido de carbono. As bactérias homoacetogênicas regem o equilíbrio da direção da reação de consumo de hidrogênio e gás carbônico para produção de acetato (Equação 1). Para que a formação de ácidos de cadeia curta seja termodinamicamente favorável, esta deve ocorrer associada ao consumo de hidrogênio gasoso pelas arqueas metanogênicas. A simbiose entre organismos dos grupos microbianos distintos possibilita que ambos apresentem crescimento, assegurando a viabilidade de produção de acetato a partir de ácidos orgânicos.



Metanogênese

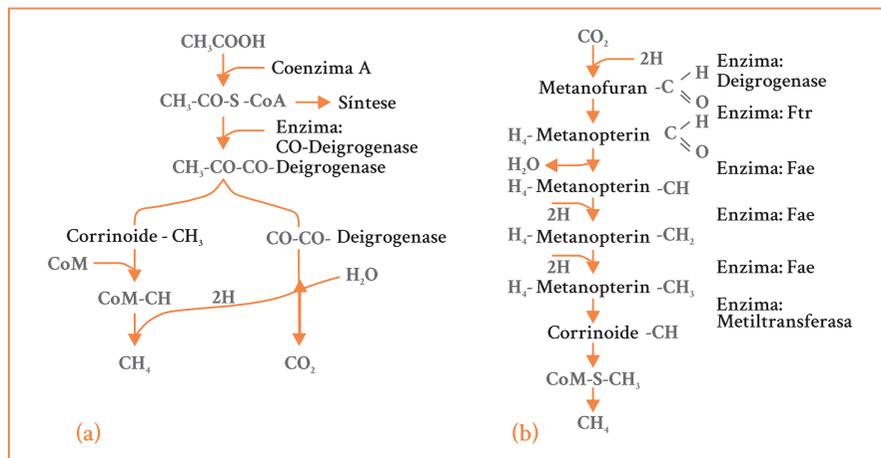
A etapa final, metanogênese, ocorre em condições estritamente anaeróbias. Deste modo, o carbono contido na biomassa é convertido a dióxido de carbono e metano através da ação das arqueas metanogênicas. O domínio arquea é polimórfico, de modo que possa ser distinguida a partir dos outros domínios apenas pela sequência de 16S rRNA. As reações que ocorrem na metanogênese são exotérmicas (Tabela 2).

Tabela 2. Reações acetogênicas. Decomposição a elementos de baixo peso molecular.

Reação química	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	Nome
$4\text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-135,4	Várias espécies
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-131,0	
$4\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 3\text{HCO}_3^-$	-130,4	Várias espécies
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$	-30,9	Algumas espécies
$4\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons 3\text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-314,3	
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-113,0	<i>Methanobacterium</i> <i>Methanospirillum</i>
$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{CH}_3\text{COOH}$	-116,3	<i>Methanosarcina</i>

Fonte: Adaptado de Deublein e Steinhauser (2011).

As arqueas metanogênicas são divididas de acordo com suas vias metabólicas em acetoclástica e hidrogenotróficas. As arqueas metanogênicas acetoclásticas (ex. *Methanosarcina*) convertem acetato a metano e as arqueas metanogênicas hidrogênótóricas (ex. *Methanobacterium* e *Methanospirillum*) convertem hidrogênio e dióxido de carbono a metano. Ambas reações são exotérmicas. Os caminhos para formação de metano via acetato ou dióxido de carbono são apresentados na Figura 3.



Fonte: Adaptado de Deublein e Steinhauser (2011).

Figura 3. (a) Formação de metano pelo acetato; (b) formação de metano pelo dióxido de carbono. CoA = coenzima A; CoM = coenzima M.

Muitos autores relatam a colaboração de 70/30% na produção de metano entre as arqueas metanogênicas acetoclásticas/hidrogenotróficas. Porém, trabalhos recentes mostram o dinamismo dessa relação (Silva et al., 2014). As arqueas metanogênicas acetoclásticas são mais sensíveis às mudanças de pH e elevadas concentrações de amônia, a qual é característica de substratos agropecuários (diferente de esgoto sanitário). Esse fato pode implicar no predomínio das arqueas metanogênicas hidrogenotróficas. Na ausência das metanogênicas acetoclásticas, o acetato produzido durante a biodigestão é oxidado pelas bactérias homoacetogênicas produzindo CO_2 e H_2 (Figura 1), os quais são utilizados como substrato pelas arqueas metanogênicas hidrogenotróficas, produzindo metano.

Parâmetros do processo

O metabolismo dos microrganismos anaeróbios mesofílicos são dependentes de diversos fatores (Tabela 3), com isso, para um ótimo processo de fermentação, múltiplos parâmetros devem ser considerados e controlados.

Tabela 3. Requisitos ambientais dos microrganismos anaeróbios mesofílicos.

Parâmetros	Hidrólise/Acidogênes	Metanogênese
Temperatura	25 - 35	32 - 42
pH	5,2 - 6,3	6,7 - 7,5
Relação C:N	10-45	20-30
Concentração de matéria seca (%)	<40	<30
Potencial Redox (mV)	+ 400 até - 300	<-200
Relação de C:N:P:S necessária	500 : 15 : 5 : 3	600 : 15 : 5 : 3
Elementos traços	-	Essencial: Ni, Co, Mo, Se

Fonte: Adaptado de Wellinger et al., 2013.

Pressão parcial de hidrogênio

A pressão parcial de hidrogênio desempenha um papel chave na metanogênese. Sendo assim, uma simbiose estreita entre os microrganismos produtores de H_2 e consumidores de H_2 se faz necessário. Em geral, para que uma reação bioquímica ocorra de maneira espontânea, necessita ser exotérmica, ou seja, a energia livre de Gibbs deve ser negativa ($\Delta G < 0$).

A concentração de hidrogênio deve ser balanceada, pois os microrganismos metanogênicos necessitam de hidrogênio para produção de metano (arqueas metanogênicas hidrogenotróficas). Por outro lado, a pressão parcial de hidrogênio deve ser baixa suficiente (10^{-4} a 10^{-6} bar) para que as bactérias acetogênicas não sejam inibidas pelo excesso de hidrogênio, paralisando a produção de ácidos de cadeia curta.

A pressão parcial de hidrogênio máxima depende das espécies de microrganismos envolvidos e também das características do substrato. Para conversão anaeróbia do propionato via ácido acético e dióxido de carbono/hidrogênio para metano, a janela energética é especialmente pequena. As baixas pressões parciais só podem ser mantidas se o hidrogênio formado for rapidamente e efetivamente removido pelos microrganismos consumidores de hidrogênio.

Temperatura

A temperatura tem efeitos importantes nas propriedades físico-químicas de componentes encontrados nos substratos anaeróbios. Também influencia a velocidade de crescimento e metabolismo dos microrganismos, e com isso, a dinâmica populacional em um biodigestor. Os microrganismos podem ser classificados de acordo com a temperatura, em três grandes grupos (Tabela 4).

Tabela 4. Classificação dos microrganismos de acordo com a temperatura.

	Ótima de crescimento (°C)
Termofílicos	60
Mesofílicos	37
Psicrofílicos	15

As arqueas metanogênicas acetoclásticas são o grupo mais sensível ao aumento de temperatura. A temperatura tem um efeito na pressão parcial de hidrogênio em um biodigestor, portanto influencia a cinética do metabolismo sintrófico. Termodinamicamente, observa-se que as reações endotérmicas (em condições padrão), como a quebra do propionato em acetato, dióxido de carbono e hidrogênio, se tornam energeticamente mais favoráveis em altas temperaturas, entretanto, quando as reações são exotérmicas (ex. metanogênicas hidrogenotróficas) são menos favorecidas em altas temperaturas.

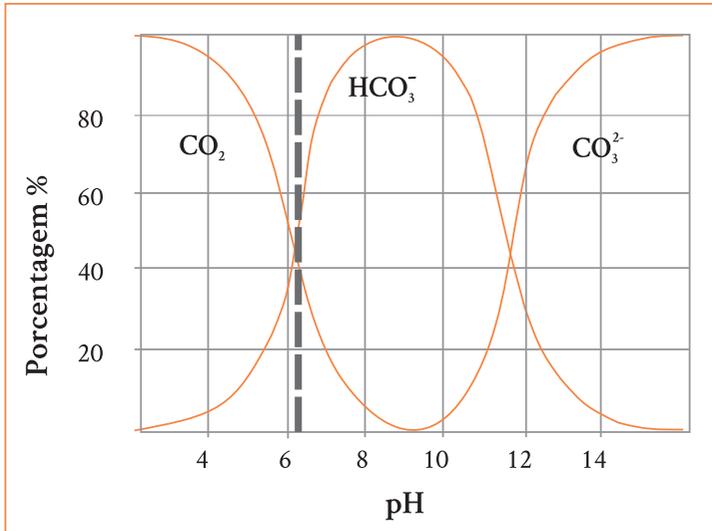
O aumento de temperatura tem inúmeros benefícios, incluindo um aumento na solubilidade de compostos orgânicos, melhorando as velocidades de reações bioquímicas. Também há um aumento na taxa de eliminação de patógenos. Porém, a temperatura influencia parâmetros como a dissociação da amônia, podendo ter um efeito inibitório (Kunz e Saqib, 2016). À medida em que a temperatura aumenta, o equilíbrio químico é deslocado de NH_4^+ para NH_3 (aquoso), podendo causar falência no processo. A amônia livre é tóxica às arqueas metanogênicas, pois facilmente se difunde através da membrana celular dos microrganismos, causando desequilíbrio iônico e/ou deficiência de potássio (K^+).

Em regiões com grande amplitude térmica, a produção de biogás pode ser comprometida devido às elevadas variações de temperaturas. Para evitar possíveis problemas, a temperatura do reator não deve variar bruscamente mais do que 2 °C. É de fundamental importância o controle da temperatura da biomassa, a fim de garantir a uniformidade da geração de biogás.

pH, alcalinidade e ácidos voláteis

Cada grupo de microrganismo tem um valor diferente de pH ótimo. As arqueas metanogênicas são extremamente sensíveis ao pH, com um valor ótimo entre 6,7 e 7,5. Os microrganismos fermentativos são menos sensíveis e podem se adaptar a maiores variações de pH entre 4,0 e 8,5. Em baixos valores de pH os principais produtos são os ácidos acético e butírico, enquanto que em pH próximo a 8,0, os principais produtos são os ácidos acético e propiônico. Os ácidos voláteis produzidos durante a biodigestão tendem a reduzir o pH do meio reacional. Essa redução é normalmente combatida pela atividade das arqueas metanogênicas, que também produzem alcalinidade na forma de dióxido de carbono, amônia e bicarbonato.

O pH do sistema é controlado pela concentração de dióxido de carbono na fase gasosa e HCO_3^- -alcalino na fase líquida (Figura 4). Durante a biodigestão, o CO_2 é continuamente liberado como gás. Se o pH do sistema diminuir excessivamente, uma maior quantidade de CO_2 permanecerá dissolvido no meio reacional. Se o pH do sistema aumentar, o CO_2 dissolvido formará ácido carbônico, assim íons de hidrogênio serão liberados (Deublein; Steinhauser, 2011).



Fonte: Adaptado de Deublein e Steinhauser (2011).

Figura 4. Equilíbrio químico entre dióxido de carbono - íon bicarbonato - íon carbonato.

Em pH 4, quase todo CO_2 estará na forma de molécula livre; já em pH 13, quase todo CO_2 estará dissolvido na forma de carbonato no substrato. O ponto de equilíbrio químico entre as formas gasosas e solúveis no sistema ocorrerá em pH 6,52 (Figura 4). Logo, o aumento do pH resultará em menor concentração de CO_2 na fase gasosa. Em concentrações de 2,5 – 5 g.L⁻¹ o bicarbonato tem forte efeito de tamponamento.

A maioria dos problemas na digestão anaeróbia pode ser atribuída ao acúmulo de ácidos voláteis e, conseqüentemente, a queda do pH. Os principais efeitos adversos dos ácidos orgânicos voláteis (AOVs) no processo de digestão anaeróbia são relacionados ao fato de serem espécies intermediárias. A diminuição do pH abaixo de 6,6 implica na inibição do crescimento das arqueas metanogênicas. No entanto, as bactérias acidogênicas continuam suas funções até pH 4,5. O resultado é um rápido acúmulo de AOVs.

Uma estratégia para o controle do sistema de tamponamento e monitoramento indireto dos ácidos produzidos durante a digestão anaeróbia é a relação alcalinidade intermediária/alcalinidade parcial (AI/AP), sendo que a primeira fornece valores equivalentes à alcalinidade por bi-

carbonato, enquanto que a segunda à alcalinidade vinda dos ácidos voláteis. Na Tabela 5 podemos observar a importância do acompanhamento da relação AI/AP, onde são apresentadas as relações e as características do reator segundo a experiência empírica.

Tabela 5. Evolução da relação AI/AP e características do reator.

Relação AI/AP	Característica do reator
>0,4	Reator em sobrecarga
0,3 – 0,4	Faixa ótima
< 0,3	Reator em subcarga

Fonte: Adaptado de Mézes, et al. (2011).

O valor ótimo pode variar dependendo das características do reator e substrato. É recomendado acompanhar a relação AI/AP constantemente, pois o mais importante é observar variações bruscas e realizar medidas corretivas quando necessário.

Nutrientes

As células dos microrganismos anaeróbios contêm nitrogênio, fósforo e enxofre nas proporções aproximadas de 12, 2 e 1%, respectivamente, de matéria seca. Para o processo anaeróbio são necessárias relações de 700:5:1 de demanda biológica de oxigênio, N e P. Os íons de enxofre, potássio, cálcio, magnésio, cloro e sulfato são necessários para o bom funcionamento da digestão anaeróbia. Elementos traços como ferro, cobre, zinco, magnésio, molibdênio e vanádio são importantes para o crescimento celular.

Os compostos de enxofre podem causar problemas para o processo anaeróbio, pois causam a precipitação de nutrientes essenciais em níveis traços como ferro, níquel, cobre e molibdênio, que são insolúveis em baixos potenciais redox (precipitação como sulfeto). Íons de metais pesados como Cu^{++} e Zn^{++} , íons metais alcalinos e alcalinos terrosos e NH_4^+ também podem causar efeitos inibitórios. A toxicidade é reversível em muitos casos e observa-se um elevado potencial de aclimação quando é dado tempo suficiente aos microrganismos anaeróbios.

Nitrogênio amoniacal e amônia livre

A amônia é um nutriente essencial para o crescimento dos microrganismos anaeróbios, mas também pode ser tóxica em concentrações elevadas. A fermentação de materiais ricos em ureia e proteínas libera amônia. Em função do pH e temperatura do meio reacional, pode-se ter uma geração elevada de amônia livre (De Prá et al. 2013). O equilíbrio químico do sistema para formação de amônia livre (AL) pode ser calculado através da Equação 2.

$$AL (NH_3, mg/L) = \frac{17}{14} \times \frac{[total\ de\ am\ô\nia\ como\ N] \cdot 10^{pH}}{e^{[6344/(273+T(^{\circ}C))] + 10^{pH}}}$$

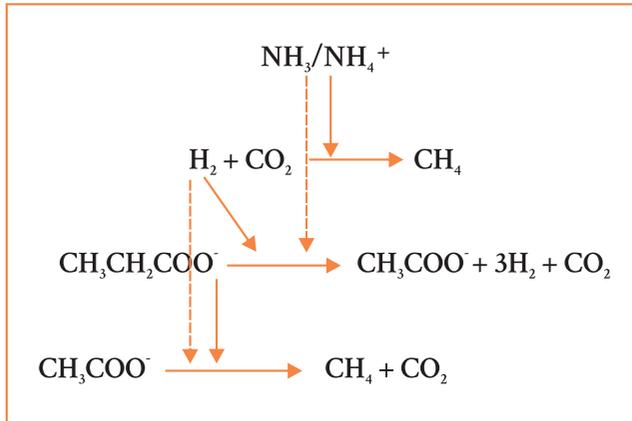
Equação 2

A Tabela 6 apresenta a relação entre pH e temperatura com a concentração de amônia livre em um efluente de elevada concentração de nitrogênio amoniacal, utilizando-se a Equação 2.

Tabela 6. Efeito do pH e temperatura na concentração de amônia livre(AL) em efluente com elevada concentração de nitrogênio amoniacal.

N-NH ₃ (mg.L ⁻¹)	pH do reator	Temperatura (°C)	AL (mg.L ⁻¹)
3.000	5	20	0,14
3.000	7	20	14,34
3.000	9	20	1.031,68
3.000	5	37	0,47
3.000	7	37	46,58
3.000	9	37	2.055,77
3.000	5	55	0,15
3.000	7	55	139,51
3.000	9	55	2.911,66

A amônia livre é tóxica às arqueas metanogênicas, pois facilmente se difunde através da membrana celular dos microrganismos. Abaixo é apresentado um esquema para exemplificar a ação inibitória da amônia livre (Figura 5), onde as setas contínuas indicam inibição da reação e as setas tracejadas indicam possíveis ações inibitórias.



Fonte: Wiegant e Zeeman (1986).

Figura 5. Esquema proposto para explicar a ação inibitória da amônia livre. Setas horizontais: reações inibidas; Setas verticais: Ação inibitória. Setas pontilhadas indicam possíveis ações inibitórias.

A literatura apresenta inibição da digestão anaeróbia em diferentes concentrações de amônia livre. Garcia e Angenent (2009) estudaram a digestão de dejetos suínos e reportaram inibição na produção de metano em concentrações a partir de 200 mg.L^{-1} a 35°C com pH 7,6. Já Rodríguez et al., (2011) relataram que níveis de até 375 mg.L^{-1} de amônia livre não afetaram a eficiência do processo de digestão.

A aclimatação dos microrganismos na presença da amônia livre é um fator chave para a eficiência do processo. Isto pode ocorrer devido à adaptação das espécies de arqueas metanogênicas presentes no reator ou através da seleção da população, sobressaindo-se espécies mais adaptadas às condições do reator (Silva et., 2014).

Referências

DE PRÁ, M. C. et al. Simultaneous removal of TOC and TSS in swine wastewater using the partial nitrification process. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 88, n. 9, 2013. DOI: 10.1002/jctb.3803.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources: an introduction**. Wiley-VCH, 2011.

KUNZ, AIRTON; MUKHTAR, SAQIB. Hydrophobic membrane technology for ammonia extraction from wastewaters. **Engenharia Agrícola**, v. 36, p. 377-386, 2016.

MÉZES, L.; BIRÓ,G.; Sulyok, E.; PETIS, M.; BORBÉLY, J.; TAMÁS, J. Novel Approach on the basis of FOS/TAC method. **Analele Universității din Oradea, Fascicula: Protectia Mediului**, v. 17, ano 16, p. 713-718, 2011B.

GARCIA, M. L.; ANGENENT, L. T. Interaction between temperature and ammonia in mesophilic digesters for animal waste treatment. **Water research**, v. 43, n. 9, p. 2373-82, maio 2009.

RODRÍGUEZ, D.C.; BELMONTE, M.; PEÑUELA, G.; CAMPOS, J.L.; VIDAL, G. Behaviour of molecular weight distribution for the liquid fraction of pig slurry treated by anaerobic digestion. **Environmental Technology**, v. 32, n. 3-4, p. 419-425, 2011.

SILVA, M. L. B. da; CANTAO, M. E.; MEZZARI, M. P.; MA, J.; NOSSA, C. W. Assessment of Bacterial and Archaeal Community Structure in Swine Wastewater Treatment Processes. **Microbial Ecology**, Netherlands, v. 86, p. 106-112, 2014.

WELLINGER, A., MURPHY, J., BAXTER, D. (Ed.) **The biogas handbook: science, production and applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013. 476 p.

WIEGANT, W. M.; ZEEMAN, G. The mechanism of ammonia inhibition in the thermophilic digestion of livestock wastes. **Agricultural Wastes**, v. 16, p. 243-253, 1986.

Literatura recomendada

ANTHONISEN, A. C. et al. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 48, p. 835-852, 1976.

CHERNICHARO, C. A. L. **Anaerobic Reactors**. IWA Publishing, 2007.

Capítulo II

PARÂMETROS DE IMPORTÂNCIA AO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBICA

*André Cestonaro do Amaral
Ricardo Luis Radis Steinmetz
Airton Kunz*

Introdução

O processo de digestão anaeróbia é mediado biologicamente e envolve diferentes tipos de microrganismos. Com isso, tem-se condições específicas que devem ser respeitadas e seguidas para o correto funcionamento dos biodigestores. Nesse capítulo, iremos discutir os principais parâmetros e como calculá-los.

Alcalinidade

Pode ser entendida como uma medida da capacidade de tamponamento de um sistema, ou seja, a capacidade de evitar alterações bruscas de pH. Em meios anaeróbios, muitas vezes é atribuída ao equilíbrio entre a dissolução do CO_2 e a formação de ácido carbônico (H_2CO_3).

A alcalinidade total é dada pela soma da concentração de íons hidroxila (OH^-), carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-) e é expressa na forma de concentração de carbonato de cálcio (CaCO_3).

Pode ser determinada através da titulação da amostra com solução de ácido sulfúrico (ex.: $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), até pH 4,5 e aplicação da equação:

$$Alc = M \times E \times \frac{100.000}{D} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

Alc = Alcalinidade ($\text{mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$)

M = Concentração de solução de ácido sulfúrico (mol.L)

D = Volume de amostra (mL)

E = Volume de titulante gasto (mL)

100.000 = Coeficiente de ajuste da unidade de medida

Determinação da relação AI/AP

Um dos parâmetros monitorados é a relação entre o acúmulo de ácidos orgânicos voláteis e alcalinidade, conhecida pela relação AI/AP. O resultado é um valor simples dependente da relação destes dois parâmetros, sendo relativos aos ácidos orgânicos de cadeia curta (AI) e à alcalinidade (AP).

Podem ser calculados através da titulação da amostra com ácido sulfúrico, seguindo a equação:

$$AI/AP = \frac{\left((V_{pH4,4} - V_{pH5,0}) \cdot \frac{20}{V_{amostra}} \cdot \frac{M_{ácido}}{0,1} \cdot 1,66 - 0,5 \right) \cdot 500 \cdot V_{amostra}}{0,5 \cdot M_{ácido} \cdot V_{pH5,0} \cdot M_{CaCO_3} \cdot 1000} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

AI/AP = Relação alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial

$V_{pH4,4}$ = Volume de ácido titulado até pH = 4,40 (mL)

$V_{pH5,0}$ = Volume de ácido titulado até pH = 5,00 (mL)

V_{amostra} = Volume de amostra centrifugada (mL)

$M_{\text{ácido}}$ = Molaridade do ácido (Concentração molar do íon de hidrogênio (dissociado) no ácido) (mol L⁻¹)

M_{CaCO_3} = Massa molar do carboneto de cálcio em 100 g mol⁻¹

Tempo de retenção hidráulica

O tempo de retenção hidráulica (TRH) é o tempo médio em que o substrato permanece no interior do biodigestor, ou seja, é a razão entre o volume do biodigestor e a vazão de alimentação, podendo ser determinado por meio da Equação 3.

$$TRH = \frac{V}{Q} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

TRH = Tempo de retenção hidráulica (d)

V = Volume do biodigestor (m³)

Q = Vazão de alimentação (m³.d⁻¹)

Carga orgânica volumétrica

A carga orgânica volumétrica (COV) representa a quantidade de substrato adicionado ao biodigestor em um determinado intervalo de tempo. Sendo obtido através das Equações 4 ou 5.

$$COV = \frac{(Q \times S_V)}{V} \quad \text{Equação 4}$$

$$COV = \frac{S_V}{TRH} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

COV = Carga orgânica volumétrica (kgSV.m⁻³.d⁻¹)

Q = Vazão (m³.d⁻¹)

S_v = Concentração de sólidos voláteis presentes no substrato ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)

V = Volume do reator (m^3)

TRH = Tempo de retenção hidráulica (d)

A COV influencia toda a dinâmica do processo de digestão anaeróbia. Uma ótima carga orgânica volumétrica proporciona condições adequadas para o crescimento dos microrganismos e conseqüentemente maior estabilidade do processo. Baixas COVs podem representar baixa relação alimento/microrganismo, o que resulta em baixa atividade biológica. Elevadas COVs podem apresentar elevada relação alimento/microrganismo, podendo levar ao acúmulo de ácidos orgânicos voláteis e falência do processo. A COV ideal é relacionada ao modelo de biodigestor, tecnologia aplicada e ao tipo de substrato.

Relação COV X Temperatura

Através de diferentes versões da relação de Van't Hoff-Arrhenius, Safley e Westerman (1990) apresentaram a Equação 6 para estimar o limite da carga orgânica volumétrica com relação a alterações na temperatura de biodigestão:

$$\frac{COV2}{COV1} = e^{p(T2-T1)} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

COV1 e COV2 = Carga orgânica volumétrica ($\text{kg}_{\text{SV}}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$)

T_1 e T_2 = Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

p = Constante 0,1 ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)

Exemplo 1

Tem-se um biodigestor do tipo UASB tratando dejetos suíno. Este é operado com carga orgânica volumétrica de $0,3 \text{ kg}_{\text{SV}}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, e temperatura média de 18°C . Qual a COV esse reator pode ser submetido caso se instale um sistema de aquecimento, elevando a temperatura do meio

reacional a 35°C?

R: Aplica-se a equação proposta por Safley e Westerman (1990).

Onde:

$$COV_1 = 0,3 \text{ kg}_{\text{SV}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$$

$COV_2 =$ Variável desconhecida

$$T_1 = 18^\circ\text{C}$$

$$T_2 = 35^\circ\text{C}$$

$$\frac{COV_2}{0,3} = e^{0,1(35-18)}$$

$$COV_2 = 1,64 \text{ kg}_{\text{SV}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$$

Métodos para avaliação da qualidade do lodo anaeróbico e a qualidade do substrato

Para avaliar a cinética da digestão anaeróbia (atividade de microrganismos, características de degradabilidade de substratos, etc.) existem ensaios laboratoriais executados em pequena escala e sob condições controladas ou monitoradas. A caracterização da composição química e física dos resíduos é uma etapa imprescindível, porém, também são de extrema importância os ensaios biocinéticos para visualizar a real interação entre microrganismos e substratos. Estes ensaios cinéticos consistem em testes respirométricos anaeróbios e geralmente envolvem a avaliação da produção de biogás ou de metano a partir da massa conhecida de biomassa (ou matéria orgânica definida como SV, DQO ou COT) do inóculo ou do substrato.

Diversos métodos, padronizados ou não, são encontrados na literatura para avaliação da cinética anaeróbia. Alguns têm foco na eficiência dos microrganismos, outros focam na degradabilidade do substrato em condições anaeróbias, outros têm por objetivo avaliar o potencial bioquímico de metano (ou potencial energético) do substrato. Há também aqueles que avaliam a toxicidade de substâncias inibidoras no processo anaeróbio. Porém, todos os métodos se baseiam na incubação de substrato(s) mesclado(s) com inóculo anaeróbio, em batelada e em condições controladas. A Tabela 1 descreve um resumo dos métodos usuais e padrão para estudo da cinética anaeróbia.

Tabela 1. Resumo dos métodos cinéticos anaeróbios.

Sigla	Propósito e/ou aplicação
AME	Mensura a atividade específica de produção de metano em lodos anaeróbicos. Utilizado para efetuar comparações entre inóculos ou avaliar eficiências em reatores anaeróbicos
ISO 13.641	Ensaio de toxicidade anaeróbica. Baseia-se na medida da inibição da produção de biogás após três dias de incubação. Utilizado para avaliar a influência de compostos químicos diversos na digestão anaeróbia
ISO 11.734	Estima a degradação de substâncias orgânicas diversas pela medida da produção de biogás
ASTM E2170-01	Estima a degradação de substâncias químicas pela medida da produção de biogás e por análises químicas da concentração residual. Método reconhecido nos EUA
DIN 38.414-8	Mensura a degradação de lodos e efluentes por meio da medida da produção de biogás
VDI 4.630	Método para mensurar o PBB e PBM. Aplicado a diversos tipos de substratos, inclusive resíduos agropecuários e culturas agrícolas. Método reconhecido na Alemanha e países europeus

Atividade metanogênica específica (AME)

Este ensaio é principalmente utilizado para avaliar o desempenho dos microrganismos metanogênicos (ou inóculos). Segundo Aquino et al. (2007), a AME pode ser utilizada como um parâmetro de monitoramento da “eficiência” da população metanogênica presente em um reator biológico. Os trabalhos de Valcke e Verstraete (1983), Zeeuw (1984) e Dolfing e Bloemen (1985) foram pioneiros no desenvolvimento e uso dos testes de AME como ferramenta de caracterização e avaliação de reatores anaeróbios em efluentes sanitários. Todos os ensaios para determinação de AME disponíveis na literatura são baseados na medida da taxa de produção de metano em função da concentração de inóculo. Porém, não há metodologia padronizada para esse fim e, dependendo da metodologia, é extremamente difícil estabelecer relação entre resultados de AME nos trabalhos disponíveis na literatura. Apesar da AME ser um parâmetro bastante importante, os métodos disponíveis não possuem padronização e dificilmente podem ser utilizados para efetuar comparação entre experimentos.

Aquino et al. (2007) efetuaram revisão bibliográfica sobre as possíveis metodologias disponíveis. As diferenças metodológicas vão desde utilização ou não de meio de cultura para acondicionamento de inóculo até formas de se medir os gases produzidos na digestão. As primeiras considerações sobre o teste foram feitas com base em ensaios em batelada por Zeeuw (1984), que mediu a taxa de produção de metano de lodos a partir de uma carga orgânica e concentração de SV conhecidas. No estudo de Zeeuw, o substrato aplicado variou de uma mistura de ácidos voláteis, normalmente acético, propiônico e butírico, até o uso de um só substrato, principalmente o acetato, além de adicionar soluções de metais à solução de nutrientes garantindo que não houvesse limitações nutricionais para a produção de metano. Este método mede a produção de gás via deslocamento de líquido, usando uma solução de soda cáustica, em que o gás carbônico é dissolvido no meio, garantindo que o líquido deslocado seja proveniente da quantidade de metano liberada pelo lodo.

Dolfing e Bloemen (1985) propuseram o método baseado na análise por cromatografia gasosa do metano, produzido no volume livre “headspace” de frascos de soro. Neste método, o gás é amostrado com uma seringa de trava, de modo a manter o gás na mesma pressão do frasco. No lodo, adiciona-se a mistura de ácidos ou ácidos em separado (por exemplo, só acetato, propionato, etc.) e uma solução tampão anaeróbia. O uso dos ácidos voláteis individualmente apresenta algumas vantagens, pois, através do conhecimento da degradação dos mesmos, pode-se estimar as taxas máximas de conversão de cada substrato, e com isso obter informações sobre inibição ou limitação do processo por concentrações elevadas ou insuficientes de algum tipo de ácido. Ainda, pode ser útil na identificação dos gêneros de bactérias presentes no lodo.

Normas ISO 13641

Normas ISO 13641 - Water quality - Determination of inhibition of gas production (Qualidade da água - Determinação de inibição na produção de gás): Esse procedimento estabelece protocolos para determinação da toxicidade de possíveis substâncias em sistemas anaeróbios. São divididas em duas normas: parte 1, que se refere ao procedimento geral do ensaio; e parte 2, que se refere a adaptações de metodologia para baixas concentrações de biomassa microbiana. Básica-

mente, os protocolos definem orientações metodológicas para estimar a concentração inibitória de 50% (CI50) da produção de biogás. Baseia-se na incubação de um inóculo anaeróbio juntamente com substrato padrão e mesclado a diferentes concentrações do agente inibidor ao qual se quer avaliar. Após incubação durante três dias a 35°C, é efetuada a medição do volume do gás produzido e comparado com a produção de gás de testes sem adição do inibidor. Este procedimento dedica-se à avaliação da toxicidade aguda ao processo anaeróbio. Não existem procedimentos normatizados para ensaios de toxicidade crônica (ensaios de longa duração).

ISO 11734:1995

ISO 11734:1995 - Evaluation of “ultimate” anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge - Method by measurement of the biogás production (Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia final de compostos orgânicos em lodo digerido – Método para medir a produção de biogás): Essa norma internacional apresenta a descrição de teste cinético padronizado para avaliação de compostos químicos orgânicos frente a microrganismos anaeróbios. O teste consiste na exposição do inóculo anaeróbio ao composto químico de interesse por um período superior a 60 dias. A avaliação da produção de biogás é efetuada através de medidas manométricas.

ASTM E2170-01 (2008)

ASTM E2170-01 (2008) - Determining anaerobic biodegradation potential of organic chemicals under methanogenic conditions (Determinação do potencial de biodegradação anaeróbia de compostos orgânicos em condições metanogênicas): Similar à norma ISO, essa norma elaborada pelo órgão de metrologia dos Estados Unidos também apresenta a descrição de teste cinético de degradação de compostos químicos orgânicos frente a condições anaeróbias. O teste consiste na exposição do inóculo anaeróbio ao composto químico de interesse por um período entre 25 a 30 dias. A avaliação da produção de biogás é efetuada através de medidas manométricas. Ambas normas ISO e ASTM são aplicadas principalmente na avaliação de substâncias usadas em medicamentos.

DIN 38414-8

DIN 38414-8 - Determination of the amenability to anaerobic digestion (Determinações de degradabilidade para digestão anaeróbia): Esta norma alemã estabelece condições básicas para execução de ensaios cinéticos em batelada para avaliação da degradação anaeróbia de substratos orgânicos através de testes volumétricos de produção de biogás.

VDI 4630

VDI 4630 - Fermentation of organic materials - Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data and fermentation tests (Fermentação de materiais orgânicos - Caracterização do substrato, amostragem, coleta de dados e testes de fermentação): Esta norma alemã é reconhecida na União Europeia e estabelece condições para execução de ensaios cinéticos em batelada, semicontínuos e contínuos para avaliação da degradação anaeróbia de substratos orgânicos. Trata-se de um aperfeiçoamento da norma DIN 38414-8 e amplamente utilizado pela comunidade europeia para avaliação de potencial bioquímico de metano - PBM (em inglês BMP - *Biochemical Methane Potential*) de diferentes substratos. Também é usada como referência para simulação de processos em escala de bancada para auxiliar a operação de plantas de produção de biogás em grande escala.

A norma VDI 4630 (2006) estabelece regras e necessidade de equipamentos para realização de testes de fermentação de materiais orgânicos. A realização de testes em batelada podem trazer informações sobre: a) possibilidade de produção de biogás e a degradabilidade biológica anaeróbia de determinado material ou mistura de materiais; b) avaliação qualitativa da velocidade de degradação do material em estudo; e c) avaliação do efeito inibitório do material investigado em um determinado intervalo de tempo.

Os testes em batelada não geram informações sobre: a) estabilidade do processo com reatores alimentados continuamente com o material investigado; b) produção de biogás em condições práticas diferentes das de realização do teste, devido a possíveis efeitos sinérgicos positivos ou

negativos; c) monofermentação do substrato sob condições do processo; e d) limites de carga orgânica volumétrica.

Os resultados dos testes de fermentação dependem primeiramente da atividade do lodo (inóculo anaeróbio) utilizado. O inóculo geralmente é coletado em uma planta de biogás, com intuito de fornecer a maior diversidade de microrganismos anaeróbios possíveis. O inóculo deve conter uma concentração de matéria orgânica seca (sólidos voláteis) maior que 50% dos sólidos totais.

A fim de determinar a quantidade de substrato e inóculo utilizado no teste, devem ser consideradas algumas restrições: a) para prever inibições no ensaio em batelada, a quantidade de substrato não deve superar a quantidade de inóculo ($SV_{\text{substrato}}/SV_{\text{inóculo}} \leq 0,5$); b) a produção de biogás a partir do substrato deve ser, no mínimo, 80% maior do que a contribuição do inóculo; e c) a concentração de sólidos no teste de batelada não deve exceder 10%, assegurando transferência de massa adequada durante o teste.

Para assegurar a atividade do inóculo anaeróbio, utilizam-se materiais com capacidade de produção de biogás conhecida. Um possível material de referência é a celulose cristalina, que produz entre 740 LN.kgSV_{adic}-1 a 750 L_N.kg_{SV_{adic}}⁻¹. Esses valores devem ser recuperados em no mínimo 80% em um teste controle. Atingindo esse valor de recuperação, garante-se que o inóculo possui atividade biológica satisfatória e é adequado para realização de testes de PBM.

Normalização do volume de biogás

A produção de biogás deve ser sempre expressa de forma normalizada às condições padrões de temperatura e pressão (273K e 1.013 hPa). A Equação 7 é usada para normalização:

$$V_N = \frac{V \cdot (p - p_w) \cdot T_0}{p_0 \cdot T} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

V_N = Volume de biogás normalizado às condições normais de temperatura e pressão (mL, L ou m³)

V = Volume de biogás produzido (mL, L ou m³)

p = Pressão do biogás no momento da leitura (hPa)

p_w = Pressão de vapor da água em função da temperatura ambiente (hPa)

T_0 = Temperatura nas condições normalizadas, 273 K

p_0 = Pressão nas condições normalizadas, 1.013 hPa

T = Temperatura do biogás (K)

Expressão dos resultados

A Tabela 2 apresenta parâmetros importantes no acompanhamento de biorreatores e suas unidades de medida. O acompanhamento dessas variáveis colabora com o melhor controle do processo e conhecimento das condições de operação de biodigestor.

Tabela 2. Definições das variáveis importantes e unidades de medida para o controle de biodigestores.

Parâmetros	Expressão	Unidade
Temperatura	T	°C, K
Concentração do substrato	S_0	% (ex: $g_{ST} \cdot 100 g_{MF}^{-1}$), % (ex: $g_{SV} \cdot 100 g_{MF}^{-1}$), $g_{SV} \cdot L^{-1}$ ou $kg_{SV} \cdot m^{-3}$ $g_{SV} \cdot kg_{MF}^{-1}$
Ácidos orgânicos voláteis	AOV	$mg_{HAc} \cdot L^{-1}$
Relação alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial	AI/AP	mg_{HAc} / mg_{CaCO_3}
Tamanho de partícula	tp	mm
Carga orgânica volumétrica adicionada	CO_{Vadic}	$kg_{SVadic} \cdot m^{-3} \cdot reator \cdot d^{-1}$
Carga orgânica volumétrica removida	CO_{Vrem}	$kg_{SVrem} \cdot m^{-3} \cdot reator \cdot d^{-1}$
Tempo de retenção hidráulica	TRH	h ou d
Potencial redox	E_H	mV
Potencial bioquímico de metano	PBM	$L_{NCH_4} \cdot kg_{SVadic}^{-1}$, $L_{NCH_4} \cdot kg_{MFadic}^{-1}$
Produtividade de biogás	PdB	$Nm^3_{biogás} \cdot m^3_{reator}^{-1} \cdot d^{-1}$ $L_{Nbiogás} \cdot L_{reator}^{-1} \cdot d^{-1}$

Parâmetros	Expressão	Unidade
Produtividade de metano	PdM	$\frac{\text{Nm}^3_{\text{CH}_4} \cdot \text{m}^3_{\text{reator}} \cdot \text{d}^{-1}}{\text{L}_{\text{N CH}_4} \cdot \text{L}_{\text{reator}} \cdot \text{d}^{-1}}$
Produção de biogás	PrB	$\text{L}_{\text{N}} \cdot \text{d}^{-1}$
Rendimento de biogás	RB	$\text{L}_{\text{N biogás}} \cdot \text{kg}_{\text{SVadic}}^{-1}, \text{L}_{\text{N biogás}} \cdot \text{kg}_{\text{MFadic}}^{-1}$
Rendimento de metano	RM	$\text{L}_{\text{N CH}_4} \cdot \text{kg}_{\text{SVadic}}^{-1}, \text{L}_{\text{N CH}_4} \cdot \text{kg}_{\text{MFadic}}^{-1}$
Composição do biogás (v v^{-1})	cB	$\% \text{CH}_4 (\text{L}_{\text{N CH}_4} \cdot 100 \text{L}_{\text{N biogás}}^{-1}),$ $\% \text{CO}_2 (\text{L}_{\text{N CO}_2} \cdot 100 \text{L}_{\text{N biogás}}^{-1}),$ $\text{ppmV}_{\text{N}} \text{H}_2\text{S} (\text{mL}_{\text{N}} \cdot \text{m}^{-3})$
Composição do digestato	cD	$\% (\text{ex: } \text{g}_{\text{ST}} \cdot 100 \text{g}_{\text{MF}}^{-1}),$ $\% (\text{ex: } \text{g}_{\text{SV}} \cdot 100 \text{g}_{\text{MF}}^{-1}),$ $\text{g}_{\text{SV}} \cdot \text{L}^{-1}, \text{kg}_{\text{SV}} \cdot \text{m}^{-3}$

HAc = Ácido acético; MF = Matéria Fresca; ST = Sólidos Totais; SV = Sólidos Voláteis; adic = adicionado; rem = removido; N = Normal.

Fonte: Kunz et al., 2016.

Problemas, causas e soluções na operação de biodigestores

A Tabela 3 apresenta ações corretivas para os problemas operacionais mais frequentes que podem acontecer em um biodigestor.

Tabela 3. Possíveis problemas encontrados na operação de biodigestores, causas e medidas para solucionar.

Parâmetros	Expressão	Unidade
Potencial redox próximo a zero	Condição anóxica ou óxica	Medir OD Medir NOX Verificar a atividade do inóculo
Excesso de espuma e espuma	Sobrecarga no sistema	Diminuir a carga orgânica volumétrica
Arraste de sólidos	Vazão elevada	Diminuir a vazão do sistema
Lodo com coloração cinza claro	Potencial redox fora da condição de anaerobiose	Medir OD Medir potencial redox Verificar a atividade do inóculo
Biogás não queima	Baixa concentração de metano (inferior a 15%)	Verificar a atividade do inóculo Diminuir a vazão de alimentação
Acúmulo de ácidos orgânicos voláteis	Inibição da metanogênese	Diminuir a vazão de alimentação Verificar alterações no substrato possível presença de inibidor
Falta de alcalinidade	Qualidade do substrato	Suplementar alcalinidade

Parâmetros	Expressão	Unidade
pH baixo	Acúmulo de AOV	Diminuir vazão Ajustar alcalinidade
Temperatura abaixo da condição de operação recomendada	Falha no sistema de aquecimento	Inspeccionar o sistema de aquecimento
Súbita redução na produção de biogás	Sobrecarga ou subcarga no sistema Presença de agentes inibidores	Verificar vazão Verificar a concentração de SV no substrato Avaliar se houve mudança na característica do substrato
Elevada concentração de sólido fixo no lodo (> 50%)	Característica do substrato	Descarte controlado de lodo Pré-tratamento do substrato para remoção de SF

OD= Oxigênio dissolvido; $\text{NO}_x = \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$; AOV= Ácidos orgânicos voláteis.

Referências

AQUINO, S. F. et al. Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n. 2, p. 192–201, jun. 2007.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E2170-01**: standard test method for determining anaerobic biodegradation potential of organic chemicals under methanogenic conditions. West Conshohocken, Pensilvânia, 2001. 5 p.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. DIN 384140-8 German standard method for the examination of water, waste water and sludge. Sludge and sediment (group S). Determination of amenability to anaerobic digestion (S8), 1985.

DOLFING, J.; BLOEMEN, G. B. M. Activity measurements as a tool to characterize the microbial composition of methanogenic environments. **Journal of Microbiological Methods**, v. 4, p. 1-12, 1985.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 11734 - Water quality - Evaluation of ultimate anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge - Method by measurement of biogas production, 1995.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 13641-1 Water quality - Determination of inhibition of gas production of anaerobic bacteria. General test., 2003.

KUNZ, A.; AMARAL, A. C. do; STEINMETZ, R. L. R. **Padronização de uso das unidades de medida em processos de produção de biogás**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2016. 4 p. (Embrapa Suínos e Aves. Comunicado Técnico, 537).

SAFLEY, L. M.; WESTERMAN, P. M. Psychrophilic anaerobic digestion of animal manure: proposed design methodology. **Biological Waste**, v. 34, p. 133-148, 1990.

VALCKE, D., VERSTRAETE, W. A Practical method to estimate the acetoclastic methanogenic biomass in anaerobic reactors. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 55, p. 1191-1195, 1983.

VDI. VDI 4630 - Fermentation of organic materials characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests. VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE, 2006.

ZEEUW, W. **Acclimatization of anaerobic sludge for UASB-reactor start-up**. Ph.D. Thesis, Department of Water Pollution Control, Agricultural University, Wageningen, The Netherlands. 1984, 156 p.

Capítulo III

OS BIODIGESTORES

*André Cestonaro do Amaral
Ricardo Luis Radis Steinmetz
Airton Kunz*

Introdução

O ponto central de um sistema de tratamento anaeróbio é o modelo do biodigestor utilizado. Por isso, deve-se buscar projetos adaptados ao tipo de substrato a ser tratado, nível de investimento e condições ambientais. A Tabela 1 apresenta os pontos-chave para estabelecimento do processo.

Tabela 1. Pontos importantes para escolha do sistema de biodigestão.

Tecnologia	Pontos-chave	Opções
Sistema de alimentação	Tipo de biodigestor e de matéria-prima para alimentação	Alimentação descontínua para biodigestores de batelada Alimentação contínua ou semicontínua para fluxo em pistão/digestores CSTR Sistema de alimentação sólido ou líquido, dependendo do conteúdo da matéria seca do substrato
Temperatura do reator	Risco para patógenos*	Temperatura mesofílicas quando não há risco de patógenos Temperaturas termofílicas quando houver risco de patógenos (ex.: lixo orgânico doméstico)
Número de fases	Composição de substratos, risco de acidificação	Sistemas de uma fase quando não há risco de acidificação Sistema de duas fases para substratos com um elevado teor de açúcar, amido, proteínas ou de difícil degradação
Sistema de agitação	Matéria-prima seca para alimentação	Agitadores mecânicos para alta concentração de sólidos no biodigestor Sistemas de agitação mecânica, hidráulica ou pneumática para baixa concentração de sólidos no biodigestor

*Uma alternativa pode ser a utilização do processo de tratamento térmico (ex.: pasteurização).

Tipos de biodigestores

Os biodigestores são caracterizados pelo regime de alimentação (batelada ou contínuo), forma de alimentação (ascendente ou laminar), concentração de sólidos no reator (digestão sólida >20%, semissólida 10 a 15% e úmida <10%) e sistema de agitação (mistura completa, parcial ou sem mistura). Os modelos mais encontrados no Brasil e os detalhes serão discutidos nesse capítulo.

Biodigestor de lagoa coberta (BLC)

O biodigestor de lagoa coberta é um tanque escavado no solo, impermeabilizado e coberto com material geossintético (PVC, PEAD, etc.) caracterizado pela baixa permeabilidade a fluídos e gases, e suficientemente flexível para acumular biogás. Sua geometria é de base retangular de seção trapezoidal com inclinação do talude variável de acordo com as características do solo (Figura 1).

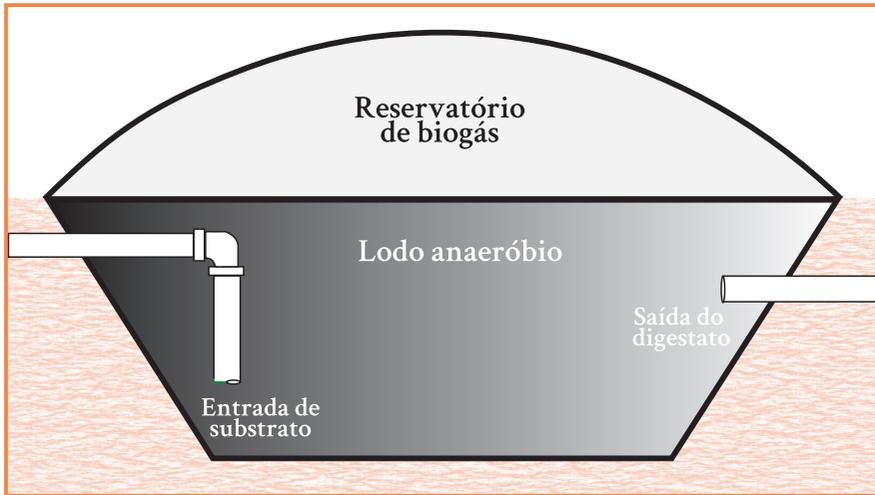


Ilustração: Airton Kunz

Figura 1. Esquema representativo da visão interna do reator modelo lagoa coberta.

O BLC tem sido amplamente empregado no meio rural no gerenciamento dos efluentes da produção animal. É considerado de baixo nível tecnológico, com facilidade de construção e operação. Usualmente encontramos referências a esse modelo como “canadense” ou “biodigestor de lona”. Em geral, não possuem sistemas de aquecimento nem de agitação. Por isso, em alguns casos também encontramos referência a este modelo como “tubular”, onde as dimensões construtivas e o regime de alimentação semicontínuo acabam por gerar configurações de fluxo que variam entre laminar e pistonado (Figura 2). Outro aspecto deste modelo é a necessidade de elevado tempo de retenção hidráulica (TRH), o que aumenta o requisito de área para instalação. O Exemplo 1 apresenta o dimensionamento de um BLC.

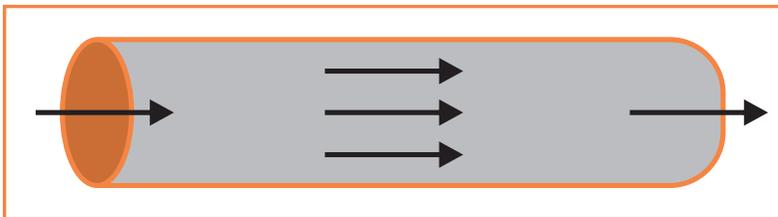


Ilustração: Ricardo Steinmentz

Figura 2. Esquema de um reator de fluxo pistonado (do inglês *plug-flow*).

A falta do sistema de aquecimento implica na variação da temperatura da biomassa do BLC em função da temperatura ambiente, ou seja, isto tem implicações diretas na capacidade de geração de biogás e será bastante afetada em regiões com inverno mais rigoroso (ex.: região Sul do Brasil). Pelo regime hidráulico do reator e, geralmente, pela não utilização de um sistema de remoção de sólidos previamente instalado ao BLC, haverá uma tendência de acúmulo de lodo no fundo do tanque (Exemplo 2), criando a necessidade de descarte (Figura 3). Este, muitas vezes, é dificultado pelo desenho do biodigestor, impedindo um descarte eficiente de sólidos.



Foto: Pedro Colombari/Granja São Pedro

Figura 3. Acúmulo de lodo em biodigestor do tipo lagoa coberta.

Esse modelo de biodigestor, geralmente, é utilizado para tratamento de efluentes com baixa concentração de sólidos, até cerca de 3% (m.v^{-1}) de sólidos totais, e uma baixa carga orgânica volumétrica (COV), entre 0,3 a $0,5 \text{ kg}_{\text{SV}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{reator}} \cdot \text{d}^{-1}$. A produtividade de biogás por volume de reator encontra-se entre 0,03 e $0,15 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}_{\text{reator}} \cdot \text{d}^{-1}$ (Catrell et al., 2008), variando de acordo com tipo de substrato, COV, temperatura de operação e TRH.

Exemplo 1

Dimensionamento de um biodigestor de lagoa coberta em uma granja de suínos UPD (unidade produtora de desmamados), com 500 fêmeas suínas (matrizes). O dejetos suíno desta unidade apresenta concentração de sólidos voláteis de $18 \text{ kg}_{\text{sv}} \cdot \text{m}^{-3}$. No estado de origem desta granja, SC, o órgão ambiental considera produção de dejetos de $16,2 \text{ L} \cdot \text{matriz}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (IN11 – IMA, SC).

$$Q = PDM \times NM \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

Q = dejetos produzidos diariamente ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)

PDM = Produção de dejetos por matriz ($\text{m}^3 \cdot \text{matriz}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)

NM = número de matrizes (matrizes)

Sendo assim:

$$Q = 0,0162 \times 500 = \mathbf{8,10 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}}$$

Considerando-se a carga orgânica volumétrica de $0,5 \text{ kg}_{\text{sv}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, é possível calcular o volume do biodigestor, sendo:

$$V = \frac{Q \times S_o}{COV} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

V = Volume do biodigestor (m^3)

Q = Vazão de substrato ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)

S_o = Concentração de sólidos voláteis no substrato ($\text{kg}_{\text{sv}} \cdot \text{m}^{-3}$)

COV = Carga orgânica volumétrica ($\text{kg}_{\text{sv}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)

Sendo assim:

$$V = \frac{8,10 \times 18,0}{0,5} = \mathbf{291,60 \text{ m}^3}$$

O TRH pode ser calculado pela equação abaixo:

$$\mathbf{TRH = \frac{V}{Q}} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

TRH = Tempo de Retenção Hidráulica (d)

V = Volume do biodigestor (m³)

Q = Vazão de substrato (m³.d⁻¹)

Sendo assim:

$$\mathbf{TRH = \frac{291,6}{8,10} = 36 \text{ d}}$$

O modelo BLC apresenta algumas particularidades que devem ser respeitadas na sua construção: a) relação comprimento x largura mínima de (2x1); b) profundidade (3 a 4,5 m); e c) inclinação do talude (cerca de 45°, podendo variar em função do solo).

Além da matéria orgânica, que é o substrato para produção de biogás, muitos efluentes também são compostos por materiais inorgânicos, caracterizados como sólidos fixos (SF). Esses sólidos, via de regra, não contribuem para a produção de biogás e podem assorear o biodigestor, diminuindo o TRH (Figura 3). Devido a isso, é necessário fazer o correto manejo do lodo no biodigestor.

Exemplo 2

Considera-se um BLC de 3.000 m³, com vazão de alimentação de 100 m³.d⁻¹ e concentração de SF no substrato em 12 kg.m⁻³. A concentração de SF no efluente (digestato) é de 9 kg.m⁻³. A estimativa de acúmulo de SF no BLC será:

$$AcSF = (SF_{substrato} - SF_{digestato}) \times Q \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

AcSF = Acúmulo de sólidos fixos (kg.d⁻¹)

SF_{substrato} = Concentração de sólidos fixos no substrato (kg.m⁻³)

SF_{digestato} = Concentração de sólidos fixos no digestato (kg.m⁻³)

Q = Vazão (m³.d⁻¹)

Logo:

$$AcSF = (12 - 9) \times 100$$

$$AcSF = \mathbf{300 \text{ kg}_{SF} \cdot d^{-1}}$$

Observa-se um acúmulo de SF no reator de 300 kg_{SF}.d⁻¹. Sendo assim, após um ano de operação ocorre o acúmulo de 108.000 kg de SF.

Para estimar o volume de lodo a ser descartado, podemos utilizar a densidade da areia de 2.000 kg.m⁻³, tem-se:

$$D = \frac{m}{v} \quad \text{Equação 5}$$

$$2.000 = \frac{108.000}{v}$$

$$v = \mathbf{54 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}}$$

Após um ano de operação ocorrerá acúmulo de 54 m³ de SF no biodigestor, isso significa aproximadamente 2% do volume útil. Cabe aqui ressaltar que estamos considerando apenas o SF e que os demais tipos de sólidos que podem acumular no biodigestor não estão sendo con-

siderados (ex.: geração de lodo por processos biológicos). Devido a isso, surge a recomendação de descarte periódico desse material. Observa-se também a necessidade de separação de sólidos antes do biodigestor (ex.: caixa de areia) para evitar acúmulo destes no fundo do BLC e redução do volume útil do tanque. A redução do volume útil do biodigestor resultará em menor TRH e proporcionará condições de sobrecarga.

Biodigestor tipo UASB

A sigla UASB vem do inglês *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*. O biodigestor UASB tem como característica o fluxo ascendente do afluente por uma manta de lodo até o topo do reator, onde há um separador trifásico (Figura 4).

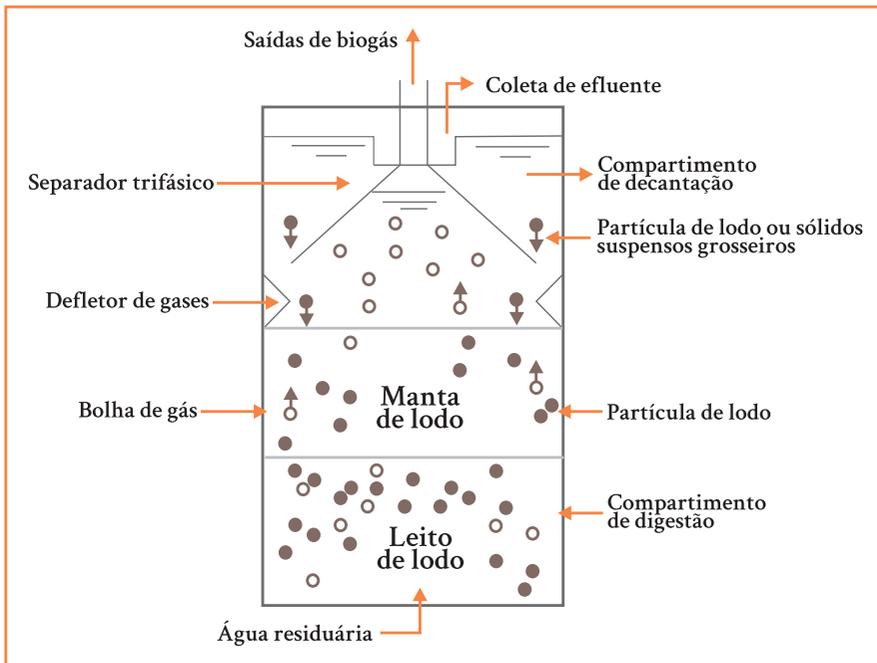


Ilustração: Marcos Lins

Figura 4. Esquema de funcionamento de um biodigestor tipo UASB.

Estes reatores têm como característica a alta capacidade de retenção de biomassa, o que permite trabalhar com baixo tempo de retenção hidráulica (4 a 72 horas). Além disso, os reatores UASB apresentam estabilidade em situações de variações das características do afluente e o suporte à alta carga orgânica volumétrica (0,5 a 8,0 $\text{Kg}_{\text{SV}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ou 2 a 32 $\text{kg}_{\text{DQO}_{\text{solúvel}}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$), especialmente em condições em que a matéria orgânica está solubilizada.

Por questões hidrodinâmicas, o afluente do reator UASB deve apresentar baixa concentração de sólidos totais (<2%). Esse fato indica que, para o tratamento de efluentes da produção animal, muitas vezes é necessário um pré-tratamento.

Dimensionamento de reator UASB

Para determinar as dimensões e volume necessário de um biodigestor UASB é necessário considerar a carga orgânica volumétrica, velocidade superficial e volume efetivo de tratamento. O volume efetivo de tratamento é o volume ocupado pela manta de lodo (biomassa ativa). Existe um volume adicional entre a manta de lodo e o separador trifásico. O volume nominal do biodigestor é calculado com base na carga orgânica volumétrica, como mostrado:

$$Vn = \frac{(Q \times S_o)}{COV} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

Vn = Volume nominal (m^3)

Q = Vazão de afluente ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)

S_o = Concentração do afluente ($\text{kg}_{\text{SV}} \cdot \text{m}^{-3}$)

COV = Carga orgânica volumétrica ($\text{Kg}_{\text{SV}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)

Para determinar o volume total de líquido corrigido abaixo da coleta de gás é utilizado um fator de correção, o qual indica a fração ocupada pela manta de lodo. Levando em conta o fator de correção, que pode variar entre 0,8 a 0,9, o volume total do reator pode ser calculado:

$$Vc = \frac{Vn}{E} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

Vc = Volume corrigido (m³)

Vn = Volume nominal (m³)

E = Fator de correção, (0,8 a 0,9) adimensional

A velocidade ascensional é outra variável importante para evitar arraste de biomassa e é encontrada relacionando-se a vazão do afluente com a área da seção transversal do biodigestor UASB:

$$v = \frac{Q}{A} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

v = velocidade de ascensão (m.h⁻¹)

A = Área da seção transversal do UASB (m²)

Q = Vazão de afluente (m³.h⁻¹)

A velocidade de ascensão será dependente da disponibilidade da matéria orgânica presente no substrato. Podemos observar essa relação na Tabela 2.

Tabela 2. Velocidade ascendente e altura recomendada para biodigestores UASB tratando diferentes efluentes.

Tipo de efluente	Velocidade ascensional (m.h ⁻¹)		Altura do reator (m)	
	Alcance	Típico	Alcance	Típico
DQO totalmente solúvel	1,0-3,0	1,5	6-10	8
DQO parcialmente solúvel	1,0-1,25	1,0	3-7	6
Efluente doméstico	0,8-1,0	0,7	3-5	5

A altura de líquido do biodigestor pode ser determinada utilizando-se a seguinte relação:

$$H_L = \frac{V_C}{A} \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

HL = altura do biodigestor com base no volume de líquido (m)

VC = Volume corrigido (m³)

A = Área da seção transversal do UASB (m²)

A altura do coletor de gás é adicional à altura do biodigestor UASB, aproximadamente 25% a mais. Então, a altura total do UASB será:

$$H_T = H_L + H_G \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

HT = altura total do biodigestor (m)

HL = altura do biodigestor com base no volume de líquido (m)

HG = altura do coletor de gás (m)

Exemplo 3

Muitos efluentes agroindustriais apresentam consideráveis concentrações de matéria orgânica prontamente disponível, seguidos de baixa concentração de sólidos voláteis. Esses fatos tornam possível o uso de reatores UASB para recuperação de biogás e estabilização dos resíduos. Dimensione e determine o TRH para um reator UASB tratando efluente agroindustrial com as características descritas na Tabela 3.

Tabela 3. Característica do efluente agroindustrial.

Item	Unidade	Valor
Vazão	m ³ .h ⁻¹	41,67
ST	g.m ⁻³	2.000
SV	g.m ⁻³	1.700
Alcalinidade	g.m ⁻³ como CaCO ₃	500
Temperatura	°C	30

Solução:

Determinar o volume do reator UASB baseado na COV de 8 $\text{kg}_{\text{SV}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$:

$$Vn = \frac{(Q \times S_o)}{COV} \quad \text{Equação 6}$$

Sendo:

$$Q = 41,67 \times 24 \text{ h} = 1.000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$$

$$Vn = \frac{1.000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1} \times 1,7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}{8 \text{ kgSV} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}}$$

$$Vn = 212,5 \text{ m}^3$$

Determinar o volume corrigido do reator:

$$Vc = \frac{Vn}{E} \quad \text{Equação 7}$$

$$Vc = \frac{212,5 \text{ m}^3}{0,85} = 250 \text{ m}^3$$

Determinação das dimensões do reator UASB:

Primeiro, determina-se a área da seção transversal, baseado na velocidade superficial (Tabela 2). Utilizou-se $1,5 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$, pois a relação SV/ST no efluente é de 85%.

$$v = \frac{Q}{A} \quad \text{Equação 8}$$

$$A = \frac{1.000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}}{(1,5 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}) \cdot (24 \text{ h} \cdot \text{d}^{-1})} = 27,8 \text{ m}^2$$

A partir disso, calcula-se o diâmetro:

$$A = \frac{\pi \cdot D^2}{4}$$

$$27,8 = \frac{\pi \cdot D^2}{4} = \mathbf{6 \text{ m}}$$

Próximo passo é determinar a altura de líquido do biodigestor UASB:

$$H_L = \frac{V_c}{A} \quad \text{Equação 9}$$

$$H_L = \frac{250 \text{ m}^3}{27,8 \text{ m}^2} = \mathbf{9 \text{ m}}$$

Por último, determina-se a altura total do reator, sendo:

$$H_T = H_L + H_G \quad \text{Equação 10}$$

$$H_T = 9 \text{ m} + 2,25 \text{ m} = \mathbf{11,25 \text{ m}}$$

Obs: H_G foi calculado sendo 25% da altura H_L .

Em resumo:

- Diâmetro: 6 m
- Altura: 10 m
- Volume: 235 m³

Para o cálculo do TRH, considera-se o volume corrigido do reator e a vazão de alimentação:

$$TRH = \frac{V}{Q} \quad \text{Equação 3}$$

$$TRH = \frac{250 \text{ m}^3 \times 24 \text{ h} \cdot \text{d}^{-1}}{1.000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}} = 6 \text{ h}$$

Biodigestor CSTR

A sigla CSTR vem do inglês *Continuous Stirred Tank Reactor* (reator com tanque agitado continuamente). Esse modelo de biodigestor suporta elevadas cargas orgânicas volumétricas (1 a 4 kg_{sv}·m⁻³·d⁻¹), sendo caracterizado por ter seu conteúdo em homogeneização devido à presença de sistema de agitação. Esta é a configuração de biodigestor mais utilizada em plantas de biogás, sobretudo quando se trata de codigestão (mistura de substratos) e com concentração de sólido mais elevada (próximo a 10% m.v⁻¹). Os biodigestores do tipo CSTR representam aproximadamente 90% dos reatores erguidos na Europa.

Para reatores anaeróbios do tipo CSTR, o tempo de retenção hidráulica (TRH) e o tempo de retenção de sólidos (TRS) são iguais, pois parte-se do pressuposto que não há acúmulo de lodo no reator. O TRH mínimo do reator geralmente é entre 15 e 20 dias, podendo variar bastante em função do tipo de substrato a ser digerido. Biodigestores CSTR sem recirculação de lodo são mais adequados para efluentes com altas concentrações de sólidos.

A presença de um sistema de agitação acrescenta custos de implantação e manutenção de um CSTR, mas auxilia na transferência de calor e mantém os sólidos em suspensão (melhora o contato entre a matéria orgânica e os microrganismos). A manutenção da temperatura por sistemas de aquecimento garante uma maior capacidade de produção de biogás, uma vez que colabora com a estabilização do reator e manutenção da população de microrganismos.

Sistema de alimentação

O sistema de alimentação traz o substrato do local de estocagem ao biodigestor. Podem ser estruturas simples de transporte, mas também podem ser sistemas elaborados acoplados a métodos de homogeneização, trituração e controle de vazão. O nível de tecnologia aplicado é dependente da necessidade e orçamento do projeto.

Sistema de agitação

Para a estabilidade do processo em um biodigestor CSTR, o bom funcionamento do sistema de agitação é fundamental. A utilização de sistema de agitação implica em um ganho de 15 a 30% na produtividade de biogás (Karim et al., 2005). A importância da agitação adequada se aplica ao aumento na distribuição de substratos, nutrientes, enzimas e microrganismos no biodigestor. A agitação também colabora para eliminação/diminuição de crostas e otimiza a liberação do biogás presente no lodo.

Dois aspectos importantes da agitação em um biodigestor são a intensidade e o tempo. No entanto, as informações disponíveis na literatura sobre esses aspectos ainda são contraditórias. Uma agitação muito intensa por longos períodos pode acarretar em problemas de formação de espuma, afetando a liberação do biogás do biodigestor. A agitação insuficiente implicará na separação de fases no biodigestor, interferindo no contato inóculo/substrato, transferência de calor e liberação do biogás. Em resumo, a influência da agitação na eficiência do biodigestor dependerá de fatores como o teor de sólidos, a viscosidade, o teor de gorduras e a presença de substâncias tensoativas (que promovem espuma).

As tecnologias de agitação podem ser divididas em mecânica, hidráulica ou pneumática. Na Figura 5, são demonstrados esquemas que exemplificam os tipos de agitação. A agitação hidráulica (Figura 5a) ocorre com a recirculação do interior do biodigestor por meio de bombas hidráulicas localizadas na parte interna ou externa do reator CSTR. A agitação pneumática (Figura 5b) é estabelecida em função da recirculação de biogás, causando homogeneização no meio reacional por borbulhamento no líquido ou por processo conhecido como *gas lift*. A agitação mecânica (Figura 5c) é a mais utilizada nas plantas de biogás e pode apresentar diferentes intensidades e modelos de agitadores, sendo:

- a) Motobombas submersas com hélices (Figuras 6a e 6b). Tem como característica a operação em elevada velocidade (1.500 RPM) e boa eficácia. Geralmente opera em modo descontínuo, ou seja, liga e desliga em intervalos programados de tempo.
- b) Misturador de eixo longo (Figuras 6c e 6d). Tem como característica a operação com velocidades na faixa de 10 a 50 RPM. Geralmente opera em modo contínuo, tendo como desvantagem o maior consumo de energia.
- c) Misturador em forma de pás horizontais (Figura 6e). Caracteriza-se pela baixa rotação (2 a 4 RPM). A operação desse agitador é contínua e a sua desvantagem é a dificuldade na manutenção.

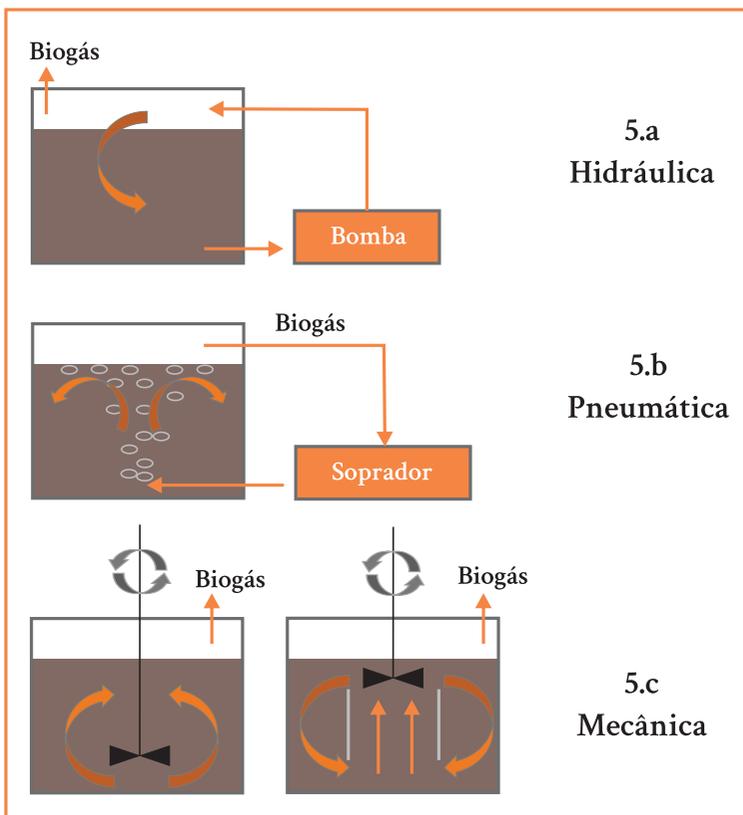


Figura 5. Exemplos dos diferentes modos de agitação, sendo: a) agitação hidráulica, b) agitação pneumática e c) agitação mecânica.

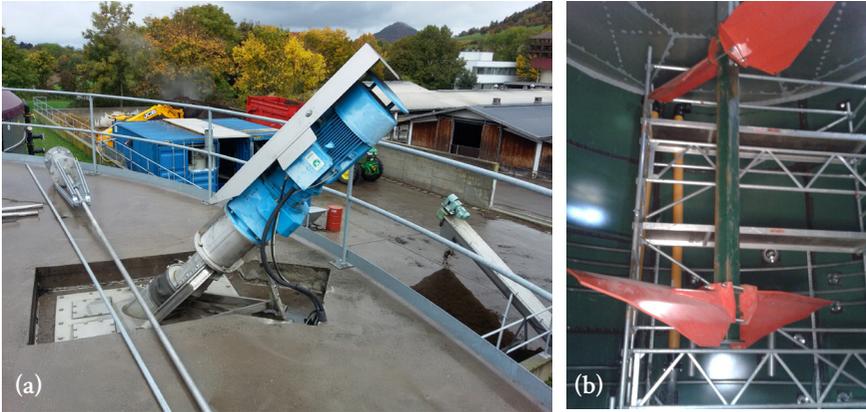


Foto: Ricardo Luis Radis Steinmetz

Figura 6. Exemplos de agitadores mecânicos: (a) Misturador de eixo longo e (b) Misturador em forma de pás verticais.

Sistema de aquecimento

Em processos contínuos, o método de aquecimento da biomassa é extremamente importante. O requerimento de calor vai ser função da vazão de substrato, capacidade calorífica específica dos materiais envolvidos, diferença de temperatura entre substrato e a temperatura de operação do biodigestor e da perda de calor pelo sistema.

Existem várias possibilidades para o aquecimento da biomassa em um biodigestor CSTR (Figura 7). Alguns sistemas optam pelo aquecimento do substrato, outros pelo aquecimento direto da biomassa ou ainda a circulação de água aquecida através de serpentinas na parte interna do reator.

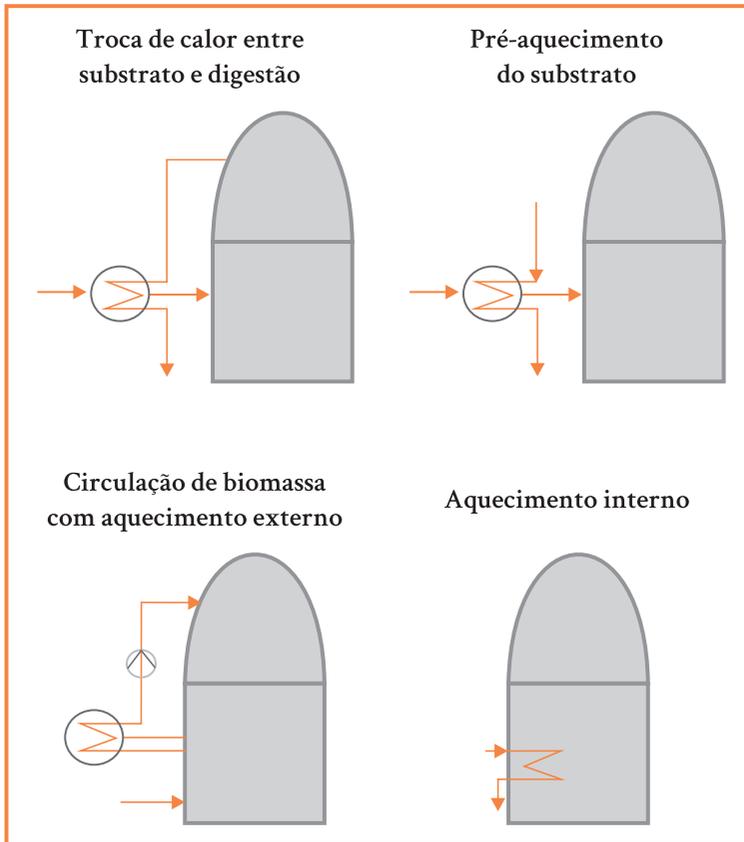


Ilustração: Vivian Fracasso

Figura 7. Sistemas de aquecimento mais utilizados na digestão anaeróbia.

A prática mais adotada é a utilização de serpentinas como trocador de calor, onde circula água aquecida através da biomassa, mantendo a temperatura desejada. Por meio de processos de transferência de calor, o substrato é aquecido até a temperatura desejada e adequada à produção de biogás.

A necessidade de calor a ser gerado pelo sistema de aquecimento pode ser calculado pela equação:

$$Q_{sa} = m \cdot c_{pa} (T_2 - T_1) \times \eta \quad \text{Equação 11}$$

Onde:

Q_{sa} = Necessidade de calor (kJ)

m = Vazão do fluido de aquecimento, $kg.s^{-1}$

c_{pa} = Calor específico do fluido de aquecimento $kJ.kg^{-1}.^{\circ}C^{-1}$ (Para água, $1 kJ.kg^{-1}.^{\circ}C^{-1}$).

T_1 = Temperatura inicial do substrato, $^{\circ}C$.

T_2 = temperatura de operação do reator, $^{\circ}C$.

η = Eficiência do processo, %.

O calor necessário para aquecimento do substrato à temperatura desejada pode ser obtido pela Equação 12:

$$Q = m_s c_e (T_2 - T_1) \quad \text{Equação 12}$$

Onde:

Q = Energia requerida para o aquecimento do afluente, kJ.

c_e = Calor específico do substrato, $kJ.kg^{-1}.^{\circ}C^{-1}$.

m_s = Massa do substrato, kg.

T_1 = Temperatura inicial do substrato, $^{\circ}C$.

T_2 = Temperatura de operação do reator, $^{\circ}C$.

Para estimar o calor específico do substrato, considerando a concentração-se de sólidos totais, utiliza-se a equação:

$$C_e = 4,19 - 0,00275 \times S_{ST} \quad \text{Equação 13}$$

Onde:

S_{ST} = Concentração de sólidos totais no substrato, $g.L^{-1}$.

O calor necessário para manter constante a temperatura no interior do biodigestor é igual ao fluxo de calor através das superfícies externas e leva em conta o material da sua construção, podendo ser calculado pela equação:

$$Q_w = \frac{A(t_i - t_e)}{R} \quad \text{Equação 14}$$

$$R = \frac{e_x}{k_x} \quad \text{Equação 15}$$

Onde:

Q_w = Fluxo de calor através da superfície de contato ($W.m^{-2}$).

A = Área superficial, (m^2).

t_i = Temperatura interna, $^{\circ}C$.

t_e = Temperatura externa, $^{\circ}C$.

R = Resistência térmica do material, $m^2.^{\circ}C.W^{-1}$

e_x = espessura do material, m.

k_x = Condutividade térmica do material, $W.m^{-1}.^{\circ}C^{-1}$.

Exemplo 4

Estudou-se um sistema de aquecimento com água funcionando com duas resistências elétricas de 1.800 W cada, que aquecem 55 L de água externamente a um biodigestor de $10 m^3$, e a água aquecida é recirculada com motobomba através de serpentinas em contato com a biomassa no biodigestor.

A temperatura da biomassa foi controlada indiretamente pela temperatura da água que recircula na serpentina. Com o controlador de temperatura instalado, foi possível determinar um *set point* para a água da serpentina.

Foi realizada uma avaliação da quantidade de energia gasta para aquecer a biomassa, através do acompanhamento do tempo médio em que as resistências elétricas permaneceram ligadas.

O aquecimento teve como característica ligar-se por 8,20 minutos, permanecendo desligado em média 16 minutos. Isso resultou em 7,50 horas ligado por dia.

A potência das resistências foi calculada multiplicando Corrente x Tensão, resultando em 3,63 kW. Unindo as duas informações, temos que o consumo foi de 27,21 kWh.d⁻¹, ou em um mês 816,44 kWh.

Essa energia foi suficiente para manter a água que circula na serpentina do biodigestor entre 45 e 55 $^{\circ}C$, o que permitiu um aumento médio na temperatura do dejetos em 5,6 $^{\circ}C$, de 24,70 $^{\circ}C$ para 30,30 $^{\circ}C$ (no biodigestor).

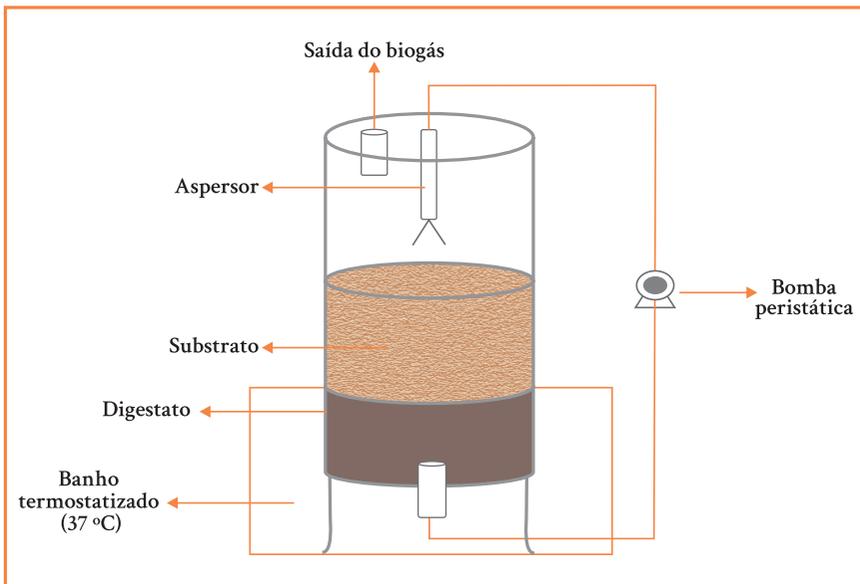
Durante esse experimento, as condições de operação do biodigestor foram:

$$\text{Vazão} = 560 \text{ L.d}^{-1}$$

$$\text{TRH} = 18 \text{ d.}$$

Biodigestor em fase sólida (*dry digestion*)

Biodigestores em fase sólida são mais comuns com operação em batelada (Figura 8), sendo alimentados com resíduos contendo entre 20 e 40% de sólidos. O substrato é adicionado ao reator juntamente com inóculo ($50\% \frac{m_{\text{substrato}}}{m_{\text{inóculo}}}$), tendo o líquido percolado recirculado sobre a fração sólida.



Fonte: Adaptado de Marchioro et al., 2018.

Figura 8. Biodigestor em fase sólida e em batelada, com recirculação de inóculo.

A quantidade de sólidos no biodigestor afeta o seu volume e o processo de tratamento. Devido à baixa concentração de água em sistemas de digestão em fase sólida, necessita-se de biodigestores com menor volume (comparados às outras tecnologias estudadas nesse livro). Em contrapartida, tem-se a necessidade de bombas para recirculação do lixiviado.

O tempo de digestão é entre 2 a 4 semanas, dependendo do tipo de substrato. A concentração de metano no biogás é relativamente alta, sendo aproximadamente 80%. A digestão em fase sólida apresenta algumas características:

- A produtividade de biogás é de 15 a 40% menor quando comparada com a via úmida.
- Menor volume do biodigestor.
- Suporta substratos com maior concentração de sólidos, além de maior tamanho de partícula.
- Não são necessárias grandes diluições aos substratos.
- O biorreator precisa ser aberto para ser preenchido e/ou esvaziado.
- A alimentação do biorreator é descontínua.

Segurança na operação de biodigestores e manuseio do biogás

Existe uma grande diversidade de perigos existentes em um digestor anaeróbio ou planta de biogás e/ou biometano. Estes perigos estão relacionados tanto aos riscos ocupacionais, ambientais e também quanto a efetividade do processo de produção de biogás.

O biogás, em função dos seus constituintes, já representa um perigo com riscos químicos e físicos atribuídos. A mistura gasosa que compõe o biogás apresenta propriedades asfixiantes (sufocamento). Outros aspectos como corrosividade e toxicidade do sulfeto de hidrogênio (H_2S), toxicidade da amônia (NH_3), além da inflamabilidade do metano (CH_4) e hidrogênio (H_2) também devem ser considerados.

No caso do metano, a mistura com o ar em concentrações entre 5 a 15% (v.v⁻¹) são suficientes para que ocorra a combustão e os vapores deflagrem uma explosão se restritos em um espaço confinado. No caso de sistemas de remoção de H_2S por injeção de ar ou oxigênio *in situ* no digestor anaeróbio, a concentração de oxigênio nunca deve superar 4,5% (Brasil, 2015a).

Portanto, o monitoramento periódico para avaliar se existem vazamentos de gás no reator, nos dutos e reservatórios é extremamente importante. A avaliação de estanqueidade do gás pode ser efetuada de diversas maneiras.

Em reatores com baixo nível tecnológico (ex.: BLC em propriedades rurais) pode ser utilizada uma solução de detergente 2% em água aplicado nas conexões, válvulas, juntas de vedação e lona com o auxílio de um pincel. A ocorrência de bolhas indicará o vazamento do gás. Em níveis tecnológicos mais avançados (ex.: plantas em escala industrial) é possível monitorar os vazamentos utilizando-se câmeras especiais, que geram imagens na região do infravermelho possibilitando identificar anomalias no ar.

Para contornar problemas com excesso de pressão, é recomendável o uso de manômetros para monitoramento da pressão do gás. Também, deve-se verificar a necessidade de uso de válvulas e/ou registros, além da possibilidade de sistemas corta-chamas nas áreas de risco. É desejável a instalação de, pelo menos, um registro por reator anaeróbio com isolamento de sua respectiva câmara de gás.

Os registros mais utilizados são as válvulas do tipo gaveta e borboleta. Em tubos com diâmetro nominal de até DN 50, frequentemente, são utilizadas válvulas do tipo esfera. As válvulas do tipo borboleta devem ser dotadas de batente. Devem ser empregadas válvulas de ferro fundido nodular ou aços de qualidade superior. Não devem ser usadas válvulas de ferro fundido cinzento pela possibilidade de ataque químico pelo H_2S . Assim, os registros devem ser constituídos por materiais resistentes ao potencial de corrosão do biogás. Registros devem ser instalados a montante e a jusante das válvulas corta-chamas, para que as atividades de manutenção sejam realizadas de forma segura e para que se evite a entrada de ar na tubulação de biogás.

Alternativamente, para controle de pressão em digestores que operam em baixa pressão e pequena escala, é utilizado um sistema bastante simples chamado de selo d'água, como demonstrado na Figura 9. Trata-se de um tubo em "U" preenchido com água para agir como selo hidráulico. Para biodigestores do tipo lagoa coberta, esta altura geralmente é em torno de 10 mm. A importância da equalização da pressão interna

pode ser observada na Figura 10, onde o biodigestor foi deslocado pelo excesso de gás armazenado, resultando em problemas estruturais graves.



Foto: Ricardo Luis Radis Steinmetz

Figura 9. Válvulas de alívio de pressão em gasômetro e sistema simplificado tipo selo d'água para equalização da pressão no interior do biodigestor.



Foto: André Cestonaro do Amaral

Figura 10. Biodigestor danificado em que ocorreu acúmulo excessivo de biogás e o selo d'água não funcionou de maneira adequada.

Outros fatores de risco envolvendo eletricidade e calor também devem ser considerados no projeto de um biodigestor ou planta de biogás. A preocupação com o aterramento de dutos e equipamentos deve ser considerada como precaução à eletricidade estática (evitar faíscas e descargas elétricas).

Portanto, possíveis fontes de ignição devem ser avaliadas e evitadas. Uso de telefones celulares, fumar ou qualquer outra fonte de centelha ou chama não devem ser permitidas nas áreas de risco. Além disso, a avaliação da utilização de para-raios também deve ser contemplada.

A instalação de queimadores para destinação do excedente do gás é uma ferramenta de segurança importante, mas que também necessita de alguns cuidados. A norma NBR 12.209 da ABNT de 1992 previa uma distância de segurança entre o queimador e digestor e/ou gasômetro de no mínimo 30 m. Além disso, a distância mínima até qualquer outro edifício deveria ser de 20 m.

Na redação atualizada desta norma (2011), estas distâncias foram desconsideradas, apenas indicando que os queimadores devem ser instalados de forma que suas chamas, gases e componentes quentes não ofereçam risco. Neste caso, a chama e a saída de gases e fumaça devem estar a uma altura mínima de 3 m; a área compreendida pelo raio de 5 m do queimador deve estar livre de vegetação (arbustos, árvores). O queimador do tipo enclausurado deve ser instalado a no mínimo 5 m de distância de edifícios e vias de trânsito; e queimadores de chama aberta podem exigir maiores distâncias (avaliadas em cada caso). Em todos os casos, o uso de anteparos contravento e protetores contra chuva é recomendado para melhoria do acendimento e do monitoramento do queimador e chama-piloto, quando houver (BRASIL, 2015a).

Outros riscos relacionados ao manejo dos substratos ou digestato também devem ser considerados. Além dos riscos ambientais, existe o risco ocupacional biológico. Portanto, sugere-se atentar aos requisitos contidos nas Normas Regulamentadoras sobre Segurança e Saúde no Trabalho – destaque para as normas 15 e 32 (Brasil, 2015b).

O risco biológico dependerá do tipo de substrato a ser utilizado no digestor e por isso os cuidados com segurança devem ser proporcionais. Uso de equipamentos de proteção individual (ex.: luvas, calçado fecha-

do, óculo de proteção) devem ser priorizados durante a manipulação de amostras de substrato e digestato.

No caso de substratos com maior potencial de risco (ex.: fração orgânica de resíduo sólido urbano, efluentes domésticos, lodo de ETE, animais mortos, etc.) há possibilidade de aplicação de processos térmicos como a pasteurização para redução e controle de patógenos. Obviamente, a avaliação da viabilidade técnica e econômica deve ser considerada em todos os casos.

Inspecções de bombas hidráulicas e dutos que conduzem substrato e digestato devem ser efetuadas rotineiramente para evitar entupimento e sobre pressão. Alguns líquidos podem formar precipitados ou depósitos nas paredes das tubulações (Figura 11), restringindo a vazão, causando aumento da pressão, sobrecarga de trabalho em bombas, vazamentos e até queda na produtividade de biogás.

Nestes casos, estratégias para inspeção de dutos e sistemas de contenção de vazamentos devem ser avaliadas. Alternativamente, é recomendado avaliar estratégias para contenção de vazamentos. Nestes casos, o uso de barreiras físicas, canaletas e tanques de armazenamento dos líquidos deve ser considerado em todas as áreas de risco.



Foto: Lucas Scherer Cardoso

Figura 11. Seção de tubulação de condução de digestato encrustada com estruvita.

Outro cuidado básico para prevenção de acidentes, é a delimitação das áreas onde estão os biodigestores, os reservatórios e outras instalações por meio de cercas e avisos de orientação (Figura 11).



Fonte: Lucas Scherer Cardoso

Figura 12. Áreas onde estão os biodigestores, os reservatórios e outras instalações devem ser cercadas e sinalizadas.

Outras questões como o controle de vegetação no entorno das instalações e o controle de roedores (que são grandes responsáveis por danificar membranas plásticas e cabos elétricos) também podem evitar problemas simples que impactam a operação de biodigestores ou planta de biogás.

Referências

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. PROBIOGÁS. **Guia técnico de aproveitamento energético de biogás em estações de tratamento de esgoto**. Brasília, DF: Projeto Brasil, 2015a. 183 p. Disponível em: <http://www.cidades.gov.br/images/stories/ArquivosSNSA/probiogas/probiogas-guia-etes.pdf>. Acesso em: 25 fev. 2019.

BRASIL, Ministério do Trabalho. **Normas Regulamentadoras**. Brasília, DF: 2015b. Disponível em: <http://trabalho.gov.br/seguranca-e-saude-no-trabalho/normatizacao/normas-regulamentadoras>. Acesso em: 25 fev. 2019.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources: an introduction**. Wiley-VCH, 2011.

FATMA - FUNDAÇÃO DO MEIO AMBIENTE. **Instrução Normativa n. 11**, Suinocultura. Florianópolis, 2014. 37 p. Disponível em: <http://www.fatma.sc.gov.br/ckfinder/userfiles/arquivos/ins/11/IN%2011%20Suinocultura.pdf>. Acesso em: 24 nov. 2016.

MARCHIORO, V.; STEINMETZ, R. L. R.; AMARAL, A. C.; GASPARETO, T. C.; TREICHEL, H.; KUNZ, A. Poultry litter solid state anaerobic digestion: effect of digestate recirculation intervals and substrate/inoculum ratios on process efficiency. **Frontiers in Sustainable Food Systems**, v. 2, p. 1-10, 2018.

Literatura recomendada

CANTREL, K. B.; DUCEY, T.; RO, K. S.; HUNT, P. G. Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 7941-7953, 2008.

KOTHARI, R.; PANDEY, A. K.; KUMAR, S.; TYAGI, V. V.; TYAGI, S. K. Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: an overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 174-195, 2014.

Capítulo IV

TRATAMENTO E PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS

*Marcio Luis Busi da Silva
Melissa Paola Mezzari*

Introdução

No Brasil, o uso energético do biogás vem sendo realizado há pelo menos 40 anos, quando foi iniciado e integrado no modelo da “revolução verde” nos anos 70. Na última década, o biogás tem sido utilizado como fonte de energia nacional, principalmente devido ao incentivo do mercado de créditos de carbono, que busca a redução das emissões do metano – componente do biogás contribuinte do efeito estufa. Atualmente, o Brasil tem 123 usinas de biogás operantes que destinam seu uso para a produção de energia térmica, elétrica, mecânica e produção de biometano/GNV (Figura 1) (CIBiogás, 2016). Os substratos utilizados na biodigestão provêm de diversas fontes industriais e agropecuárias.

O grau de pureza e a concentração de metano são os principais fatores a serem considerados em termos de potencial calorífico do biogás, que varia entre 15 e 30 MJ Nm⁻³ (Abatzoglou; Boivin, 2009). Dentre os principais contaminantes que afetam o potencial energético do biogás, destacam-se o sulfeto de hidrogênio (H₂S), o dióxido de carbono (CO₂),

e amônia (NH_3). Dependendo da composição do substrato utilizado na biodigestão anaeróbia, o biogás bruto produzido poderá apresentar concentrações de H_2S que variam entre 100 e 10.000 ppm (mg m^{-3}) e, em casos extremos, até 30.000 ppm (Beil; Beyrich, 2013). O H_2S é um gás que confere mau odor, além de ser corrosivo e tóxico (Hendrickson et al., 2004; Ni et al., 2000). Com relação à saúde humana e toxicidade, sabe-se que a exposição contínua à baixa concentração gasosa de H_2S (15-50 ppm) resulta em irritação da mucosa no trato respiratório, podendo ocasionar dores de cabeça, tonturas e náusea (MSDS, 1996). Concentrações elevadas entre 200 e 300 ppm resultam em parada respiratória; e exposições a concentrações acima de 700 ppm por mais de 30 minutos são fatais (MSDS, 1996). Apesar de ser um gás inflamável que contribui no potencial energético do biogás, a presença do H_2S causa corrosão nos tanques de armazenamento, tubulações metálicas e motores de combustão, e resulta na deterioração da infraestrutura de produção do biogás (Garcia-Arriaga et al., 2010).

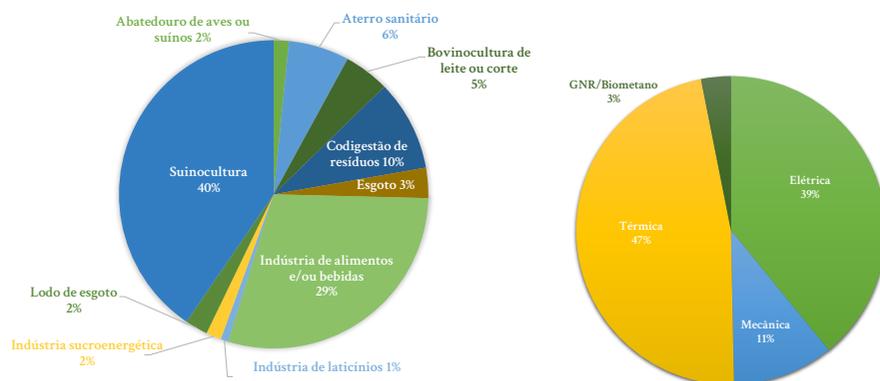


Figura 1. Distribuição e variedade de substratos utilizados na biodigestão anaeróbia (esquerda) e aplicação energética do uso do biogás (direita) das usinas brasileiras operantes.

O dióxido de carbono (CO_2) é um dos principais constituintes do biogás, correspondendo a um volume de 20 a 30% em substratos provenientes de resíduos da agricultura (Wellinger et al., 2013). A presença do CO_2 interfere diretamente no potencial energético do biogás por ser inerte em termos de combustão e ocupar volume.

A amônia (NH_3) também é outro contaminante bastante comum no biogás originado a partir de resíduos agrícolas e presente em concentrações que variam entre 50 a 100 mg.m^{-3} (Wellinger et al., 2013). A amônia apresenta propriedades corrosivas e tóxicas. Durante os processos de combustão incompleta em motores, por exemplo, ocorre a liberação de óxidos de nitrogênio (NO_x) para a atmosfera, os quais podem contribuir na formação de chuva ácida e resultar em problemas respiratórios (Latha; Badarinath, 2004).

Além da mistura de gases, o biogás também apresenta água (umidade) em sua composição, em concentrações médias de 6% quando a 40°C. Quando não removida do biogás, a água pode acumular nos dutos via processos de condensação, resultando em problemas de corrosão, e/ou entupimento em caso de congelamento. A Tabela 1 destaca os principais problemas causados por contaminantes presentes no biogás e a concentração máxima permitida conforme a aplicação.

Neste contexto, é necessária a implantação de tecnologias de tratamento do biogás para a geração de um combustível de qualidade que possa ser eficientemente convertido em energia térmica, elétrica, e/ou mecânica. Atualmente, os processos de tratamento e purificação do biogás têm como premissas: (1) ajuste do valor calorífico e a remoção de contaminantes que afetam a qualidade do biogás e a vida útil dos componentes do sistema; e (2) a purificação do biogás e a concentração do biometano para sua inserção em linhas de distribuição e transporte de biogás (Figura 2).

O presente capítulo fornece informações sobre as técnicas de tratamento do biogás mais comumente utilizadas, incluindo as vantagens e desvantagens de cada processo, assim como noções básicas de dimensionamento. É importante salientar que a escolha da tecnologia de tratamento depende diretamente da vazão do biogás produzido, da composição do biogás e, principalmente, do nível de purificação do biogás que se pretende alcançar (Figura 2). Sistemas de tratamento mais complexos e de alto custo de implantação e operação permitirão alcançar níveis superiores de purificação do biogás, visto que estes permitem remover de forma mais efetiva e eficiente os contaminantes. No entanto, o condicionamento do biometano com alto grau de purificação nem sempre é

necessário. Neste caso, sistemas de tratamento mais simples e de baixo custo poderão ser utilizados, desde que atendam aos requisitos mínimos exigidos para cada tipo de aplicação (Tabela 1).

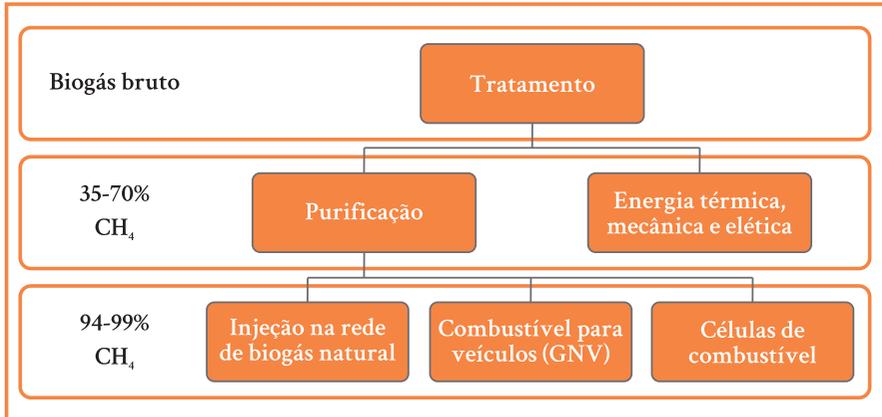


Figura 2. Etapas de tratamento e purificação do biogás para concentração do biometano de acordo com o seu uso final.

A eficiência de remoção dos contaminantes em um sistema de tratamento é obtida através de análises físico-químicas realizadas para a caracterização do biogás na entrada e na saída do tratamento. Além de análises específicas para determinação da concentração do contaminante, podem ser calculados também o índice de Wobbe, a densidade relativa, e o poder calorífico do biogás (Wellinger et al., 2013). No caso do condicionamento ou purificação do biogás para injeção na rede de biogás, deve-se também determinar a concentração dos constituintes através de análises específicas (ABNT, ISO, ASTM) de acordo com a Resolução nº. 16 da Agência Nacional do Petróleo (ANP).

Tabela 1. Principais impurezas do biogás, problemas gerados e requisitos de qualidade para fins energéticos.

Contaminante	Problemas	Requisitos de aproveitamento energético
Água	<ul style="list-style-type: none"> Corrosão de compressores, tanques de combustíveis e motores pela formação de ácidos com H_2S, NH_3 e CO_2 Acumulação de água nos dutos Condensação ou congelamento por pressão 	Remoção para desempenho em motores de combustão interna, microturbinas, células de combustível de carbonato fundido; conversão à biometano
Material particulado	Entupimento pela acumulação em compressores, tanques de combustíveis e motores	
Oxigênio	Perigo de misturas explosivas pela elevada concentração de O_2 no biogás	
Amônia	Corrosão pela dissolução em água	
Sulfeto de Hidrogênio (H_2S)	<ul style="list-style-type: none"> Corrosão de compressores, tanques de combustíveis e motores Concentrações tóxicas no biogás ($> 5 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}$) Formação de SO_x pela combustão 	<ul style="list-style-type: none"> < 250 ppm para aquecimento em caldeiras 545-1.742 ppm para motores de combustão interna 2.800 ppm para geradores 10.000 ppm para turbinas e microturbinas 2-15 ppb para injeção na rede de biogás 5 ppb para combustível veicular 1-5 ppb para células de combustível
Dióxido de Carbono (CO_2)	Baixo valor energético	$< 2\%$ na conversão a biometano
Siloxanos	Formação de SiO_2 e quartzo microcristalino pela combustão; deposição em velas de ignição, válvulas e cilindros	<ul style="list-style-type: none"> 9-44 ppm para motores de combustão interna 0,42 ppm para geradores 0,05-0,08 ppm para turbinas e microturbinas < 100 ppb para células de combustível
(Não gerados por resíduos agrícolas) Halogénios	Corrosão em motores de combustão	< 1 ppm para células de combustível

Fonte: Adaptado de Ryckebosch et al. (2011) e Sun et al.(2015).

Remoção da água

O biogás bruto obtido na saída do biodigestor apresenta-se saturado de umidade que deve ser efetivamente removida. Os métodos de remoção de água do biogás bruto geralmente permitem também a remoção simultânea de impurezas como o material particulado e a espuma (quando houver). A remoção da água é geralmente realizada na primeira etapa de filtragem do biogás para prevenir a corrosão de compressores e tubulações.

Dentre os métodos mais utilizados estão a separação física da água por condensação ou a secagem química (Tabela 2). As principais técnicas de condensação utilizam separadores de ciclone; desembaçadores com tela de malha fina (porosidade de 0,5-2 μm); e tubulação contendo purgador para separar e eliminar o vapor condensado (Novak et al., 2016; Ryckebosch et al., 2011). O resfriamento da tubulação aprimora a condensação, sendo geralmente mais eficiente na remoção da umidade do biogás. Entretanto, existe o alto custo de implantação e manutenção desta prática, a qual se torna mais complexa com a instalação de resfriadores e tubulações associadas. A secagem química abrange o uso de reatores cilíndricos contendo no seu volume interno materiais absorventes como o trietileno glicol ou sais higroscópicos ou adsorventes como zeólitas, gel de sílica ou óxido de alumínio (Novak et al., 2016; Ryckebosch et al., 2011). A secagem química é uma técnica predominante, contudo, os materiais precisam ser trocados e regenerados frequentemente para a manutenção da eficiência de remoção da umidade do biogás (Tabela 2). Durante a primeira etapa de tratamento para a remoção da umidade, também pode ocorrer remoção simultânea de partículas e hidrocarbonetos (Ryckebosch et al., 2011). A Tabela 2 apresenta as vantagens e desvantagens dos sistemas convencionais para remoção da umidade presente no biogás. A Figura 3 representa um dessecador com material absorvente com a função principal de remoção de água do biogás.

Tabela 2. Vantagens e desvantagens das técnicas de remoção de água do biogás.

Processo	Técnicas	Vantagens	Desvantagens
Adsorção	<ul style="list-style-type: none"> Sílica gel Peneira molecular Alumina 	<ul style="list-style-type: none"> Os materiais adsorventes podem ser regenerados Estes podem ser destinados a qualquer uso do biogás e com baixos custos operacionais 	<ul style="list-style-type: none"> As colunas de adsorção devem ser operadas em pressão de 6-10 bar Partículas e óleo devem ser removidas previamente
Absorção	<ul style="list-style-type: none"> Etileno glicol Selexol Sais higroscópicos 	<ul style="list-style-type: none"> Os materiais podem ser regenerados Remoção simultânea de partículas e hidrocarbonetos Não são compostos tóxicos Eficiência de remoção alta 	<ul style="list-style-type: none"> Necessidade de temperaturas e pressões altas para regeneração da solução absorvedora Precisa tratar volumes de gás elevados (>500 m³ h⁻¹) para ser econômico
Refrigeração	<ul style="list-style-type: none"> Arrefecimento a 2°C 	<ul style="list-style-type: none"> Técnica mais eficiente na remoção da umidade do biogás 	<ul style="list-style-type: none"> Elevado consumo de energia para manter a refrigeração do sistema
Condensação	<ul style="list-style-type: none"> Desembaçadores separadores de ciclone Sistemas de troca de calor na tubulação Tubulação com sistema de purga do vapor de água 	<ul style="list-style-type: none"> Podem ser aplicadas como pré-tratamento em todos os sistemas de geração de biogás Redução de vapor de água em até 0,15% do volume inicial Elimina partículas de hidrocarbonetos e óleo, tecnologia simples 	<ul style="list-style-type: none"> As tubulações devem ser longas e instaladas com inclinação para permitir purga do vapor de água Tubulações devem ser resistentes ao congelamento

Fonte: Adaptado de Ryckebosch et al. (2011).



Fonte: AVP, Air & Vacuum, Inc. (<http://airvacuumprocess.com>).

Figura 3. Exemplo de um dessecador para remoção da água do biogás: reator preenchido com material adsorbente (zeólitas).

Remoção de H_2S

A remoção do H_2S pode ser realizada por processos biológicos, físicos ou químicos. O processo de dessulfurização está dividido em duas fases: (1) fase primária, que reduz os níveis de H_2S a <500 ppm, podendo alcançar remoção eficiente de aproximadamente 100 ppm; e (2) fase de precisão, que ajusta as concentrações de H_2S nas especificações e requisitos para injeção na rede de biogás natural. Neste caso, as concentrações de H_2S são reduzidas a menos de 0,005 ppm. Além desta classificação, os métodos de dessulfurização podem ainda ser divididos em métodos internos ou externos, quando ocorrem dentro ou fora do biodigestor, respectivamente (Figura 4).

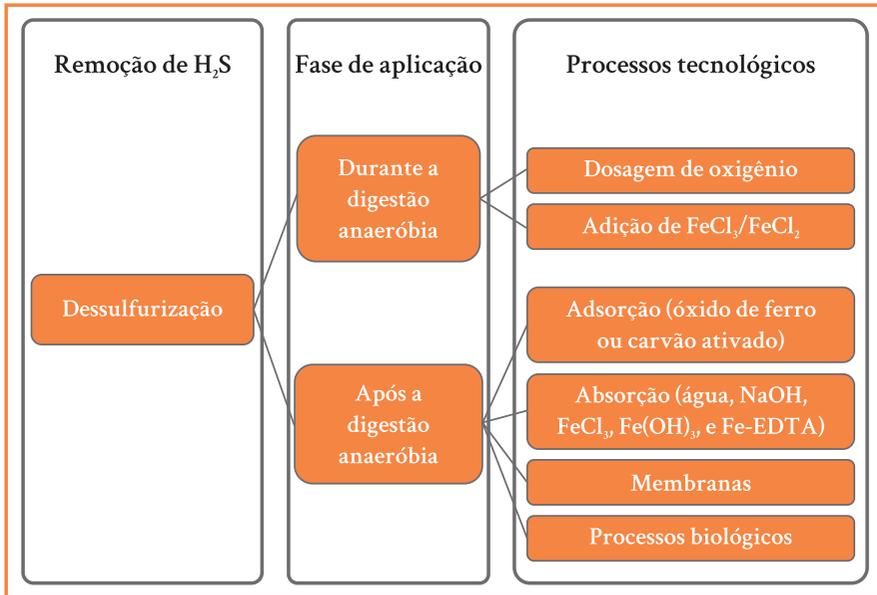


Figura 4. Processos tecnológicos mais comumente observados para a dessulfurização do biogás.

Remoção de H₂S dentro do biodigestor

Dosagem de oxigênio

A dessulfurização dentro do biodigestor ocorre através da micro-aeração ou injeção direta de ar (ou oxigênio puro através do uso de cilindros de gases especiais). Na presença do oxigênio, o crescimento de bactérias que oxidam o H₂S é estimulado, ocorrendo o processo de dessulfurização biológica do H₂S em enxofre elementar. A oxidação é realizada pela ação de um grupo especializado de microrganismos oxidantes de sulfeto e que são amplamente encontrados no meio anaeróbio de biodigestores (e.g. *Thiobacillus* spp. e *Acidithiobacillus* spp.).

Para aplicação desta técnica, o suprimento de oxigênio precisa ser cuidadosamente calculado e monitorado. Se a razão molar de consumo de oxigênio com sulfeto (O_2/S_2^-) for maior ou igual a dois (≥ 2), o sulfato (SO_4^{2-}) será o principal produto a ser formado. No entanto, se a razão (O_2/S_2^-) apresentar valores entre 0,5 a 1,0, os produtos formados serão representados em sua maioria pelo enxofre elementar (S^0).

Para controlar a razão molar entre oxigênio e sulfeto (O_2/S_2^-) no biodigestor, utilizam-se medidores de potencial de oxidação-redução (ORP) (Khanal; Huang, 2003). Valores de ORP na ordem de -100 a -400 mV indicam formação de enxofre elementar como produto principal, respondendo por mais de 80% do H_2S removido (Janssen et al., 1998; Krishnakumar et al., 2005). Para o controle de injeção de ar provido por bombeamento (bombas injetoras convencionais para gases de aeração), um sensor de medição do potencial redox deve ser instalado na parte aérea superior do biodigestor. Dependendo do ponto de ajuste do ORP, um controlador automático aciona uma válvula solenoide para abrir ou fechar o sistema de injeção de ar.

Apesar de ser uma metodologia simples, eficiente e de baixo custo para a remoção de H_2S , existem desvantagens associadas ao processo. A dosagem errada de ar no sistema pode vir a causar misturas potencialmente explosivas (6-12% v.v⁻¹ de oxigênio). A presença de oxigênio no biodigestor pode gerar inibição na produção de metano, visto que microrganismos metanogênicos são sensíveis à presença do oxigênio. Além disso, a oxidação do H_2S pode gerar depósitos de enxofre elementar dentro do biodigestor, aumentando o volume de lodo, que deverá ser removido com frequência. Dependendo do uso final do biogás, a presença de gases traços de oxigênio e nitrogênio resultantes da adição de ar no sistema pode limitar a aplicabilidade do uso do biogás.

Adição de cloreto de ferro

O cloreto de ferro reage com o H_2S formando sulfeto de ferro insolúvel (FeS) através da reação de precipitação do sal de ferro. A adição de cloreto de ferro (cloreto férrico, $FeCl_3$, e cloreto ferroso, $FeCl_2$) no biodigestor é realizada por dosagem direta dentro do biodigestor ou externamente, com uso de reator instalado em série na linha do biogás. Estas reações químicas são muito eficientes na redução de H_2S (Tabela 3), entretanto, os níveis de remoção não são suficientes para concentrações limites estabelecidas em células a combustíveis ou na injeção de gasodutos de biogás natural. As concentrações alcançadas com esta metodologia são ≤ 100 ppm de H_2S (Ryckebosch et al., 2011), sugerindo sua aplicação para purificação de biogás para uso em caldeiras, motores ou turbinas.

Apesar de ser uma técnica de baixo custo e simples, a reação de precipitação do enxofre é dependente do pH, sendo menos eficiente em condições ácidas. Contudo, os processos metanogênicos geralmente atuam na remoção da acidez do meio (remoção de H⁺, CO₂ e ácidos orgânicos utilizados como substrato biológicos) o que torna o meio naturalmente bem tamponado com pH variando entre 7 e 8. A falta de seletividade dos reagentes com o enxofre possibilita a ocorrência de reações paralelas, resultando na redução da eficiência de remoção do H₂S (Devai; Delaune, 2002; Speece, 2008). Neste caso, uma maior concentração de agente oxidante (Tabela 3) é necessária para garantir a eficiência estequiométrica da reação com o enxofre, o que implica em maiores quantidades de reagentes a serem utilizados e, portanto, aumentando os custos e complexidade da técnica. A formação de precipitados dentro do biodigestor é um problema potencial.

O sedimento formado deve ser frequentemente removido do biodigestor para evitar perdas do volume interno e alteração da capacidade de produção de biogás por mudanças no tempo de retenção hidráulica. Biodigestores que não possuem mistura completa podem sofrer com ineficiente remoção de H₂S por ausência de homogeneidade necessária para favorecer eficiente reação química.

A demanda estequiométrica nos processos de tratamento químico permite calcular as quantidades teóricas de reagentes e produtos a serem adicionados para a dessulfurização. A Tabela 3 mostra a quantidade de reagente a ser utilizada com base nestes cálculos.

Tabela 3. Cálculos estequiométricos e demanda estequiométrica nos processos de tratamento físico-químicos e biológicos para a remoção de H₂S do biogás.

Tratamento	Reações estequiométricas	Demanda química
FeCl ₃ /FeCl ₂	$2FeCl_3 + 3H_2S \rightarrow 2FeS + S + 6HCl$	0,31 g FeCl ₃ /g H ₂ S
Fe(OH) _n	$2Fe(OH)_3 + H_2S \rightarrow 2Fe(OH)_2 + S + 2H_2O$ $2Fe(OH)_2 + H_2S \rightarrow FeS + 2H_2O$	0,16 g Fe(OH) ₃ /g H ₂ S 0,19 g Fe(OH) ₂ /g H ₂ S
Óxidos de ferro	$FeO + H_2S \rightarrow FeS + H_2O$ $Fe_2O_3 + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 3H_2O$	0,47 g FeO/H ₂ S 0,64 g Fe ₂ O ₃ /g H ₂ S

Remoção de H_2S após o biodigestor

Processos de adsorção

Diversos materiais adsorventes como zeólitas sintéticas, carvão ativado, gel de sílica ou alumina são utilizados para remover H_2S , N_2 , NH_3 , H_2O dentre outros compostos do biogás (Beil; Beyrich, 2013; Ryckebosch et al., 2011). Os reatores contendo materiais adsorventes são instalados em série, na linha do biogás. Estes reatores na forma de colunas operam em etapas distintas, como: adsorção, despressurização, dessorção e pressurização. A adsorção dos contaminantes ocorre sob pressão (~ 800 kPa) e a dessorção ocorre pela despressurização do leito, permitindo a remoção dos contaminantes e a regeneração do adsorvente.

Embora a remoção de H_2S possa ser realizada por este processo, a recomendação é que este seja removido previamente através de outros processos de purificação já mencionados anteriormente, pois a presença do H_2S pode fazer com que a adsorção no material torne-se irreversível (Ryckebosch et al., 2011). A presença de água no biogás também pode resultar em saturação rápida dos materiais adsorventes e, portanto, a remoção da água antes do processo de adsorção é recomendada. Durante a adsorção, gases como o O_2 e N_2 podem ser removidos, desde que o material adsorvente apresente seletividade a estes elementos e seja aplicado em condições específicas de pressão atmosférica (Ryckebosch et al., 2011).

Os adsorventes mais comumente utilizados são o carvão ativado e o óxido de ferro (Abatzoglou and Boivin, 2009). Com relação ao carvão ativado, este pode ser impregnado com permanganato de potássio ($KMnO_4$), iodeto de potássio (KI), carbonato de potássio (K_2CO_3) ou óxido de zinco (ZnO), os quais agem como catalisadores, resultando no aumento da velocidade de reação de oxidação do H_2S (Pettersson, 2013). O carvão ativado impregnado com sais metálicos de efeito catalisador apresenta uma maior capacidade de adsorção do H_2S devido à combinação de microporosidade e propriedades oxidativas. Exemplos de óxidos metálicos também incluem Fe_2O_3 , Cu_2O e MnO (Wiheeb et al., 2013).

O H_2S reage facilmente com óxido de ferro, hidróxido de ferro e óxido de zinco, formando sulfeto de ferro ou sulfeto de zinco, respectivamente. O método é normalmente conhecido como *iron sponge* (do inglês “esponja de ferro”) porque utiliza uma base sólida, no caso lã de aço, recoberta com limalha de ferro para formar o leito de reação (Figura 5). Uma alternativa ao uso da lã de aço são as lascas de madeira impregnadas com óxido de ferro, que vêm sendo utilizadas preferencialmente como leito da reação.

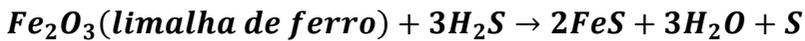


Ilustração: Marcio Busi

Figura 5. Esquema de um filtro instalado em série na linha de biogás contendo limalha de ferro como material adsorvente. Detalhe de oxidação da limalha de ferro.

Os processos de adsorção são extremamente eficientes na redução do H_2S (< 5 ppm) e amplamente aplicados quando há a necessidade de alcançar baixos níveis de H_2S no biogás, como é o caso de células a combustível e biometano (Beil; Beyrich, 2013). Uma das grandes desvantagens desta prática de filtragem está na acumulação de sulfeto férrico. Este é formado a partir da reação de oxidação do H_2S com o ferro, e na presença de ar reage exotermicamente causando ignição instantânea e risco

de explosão. Este é conhecido como um processo pirofórico. A equação química de formação do sulfeto férrico está demonstrada na Equação 1:



Equação 1

Outras desvantagens incluem o custo elevado do sistema e dificuldades de operação e manutenção, os quais exigem regeneração ou troca frequente dos materiais adsorventes. Também há envolvimento de custos energéticos durante o processo de regeneração, pois há necessidade do uso de elevadas temperaturas (450°C) para atingir este objetivo. A negligência de uma manutenção rigorosa resulta na perda da eficiência de remoção de contaminantes, o que compromete a qualidade e o uso final do biogás.

Para o dimensionamento do sistema, o material adsorvente é colocado em um reator instalado em série na linha do biogás. Geralmente, estes reatores são construídos em material inerte à corrosão, como containers de PVC ou até mesmo aço inox (o último apresentando elevados custos). A quantidade (ou volume) de material adsorvente a ser utilizado é calculada conforme a massa necessária para satisfazer a estequiometria da reação (Tabela 3). No caso do uso de carvão ativado impregnado com solução oxidante, espera-se uma capacidade de adsorção de 150 miligramas de H₂S por grama de carvão ativado. No caso do carvão ativado não impregnado, a capacidade de adsorção reduz-se a 20 miligramas de H₂S por grama de carvão ativado (Abatzoglou; Boivin, 2009). Após atingir saturação e perda de eficiência de adsorção e a consequente remoção de H₂S, é necessário trocar o carvão ativado. A massa de carvão ativado a ser utilizada por dia (ou meses, de acordo com a vazão de biogás produzido e dimensão do reator adsorvente) pode ser estimada através da vazão do biogás (Q; m³.d⁻¹) multiplicada pela concentração do H₂S encontrada no biogás (C; kg.m⁻³). Com base no resultado obtido, a massa de carvão a ser utilizada é normalizada pela capacidade máxima de adsorção mencionada acima.

Processos de absorção

Os processos de absorção abrangem métodos químicos utilizando a água, reagentes e/ou solventes orgânicos. Durante a lavagem do biogás, os contaminantes que apresentam maior solubilidade são dissolvidos e retirados juntamente com a água. A lavagem do biogás para remoção do CO_2 pode ser realizada de forma bastante efetiva sob alta pressão (1.000-2.000 kPa). Após a descompressão e a dessorção, o CO_2 é liberado para a atmosfera e a água é regenerada. Esta tecnologia simples de baixo custo resulta em uma remoção eficiente (95%) de CO_2 (Beil; Beyrich, 2013; Ryckebosch et al., 2011). As concentrações finais de CH_4 obtidas variam entre 93-98%.

Comparado com a água, a presença de reagentes orgânicos ou químicos apresentam maiores taxas de absorção de CO_2 . Alguns exemplos de reagentes orgânicos incluem o polietileno glicol (Selexol®) e o tetra-etileno glicol dimetil éter (Genosorb®) (Beil; Beyrich, 2013; Ryckebosch et al., 2011). Os solventes químicos, geralmente utilizados no processo de absorção, incluem soluções aquosas de aminas, soluções de sais alcalinos ou soluções contendo ferro (Zhao et al., 2010). A absorção química utiliza baixa pressão atmosférica (50-150 mbar) e a solução química é regenerada na coluna de dessorção por processos de aquecimento (106 – 160°C) (Beil; Beyrich, 2013). O biogás tratado deve passar por processo de secagem para retirar o vapor de água formado devido ao aquecimento da coluna de dessorção (Beil; Beyrich, 2013).

As taxas de recuperação do CH_4 são elevadas, resultando em valores próximos a 99,9%. Apesar de ser uma técnica bastante eficiente na remoção de H_2S (>97%), as desvantagens envolvem: custos com agentes oxidantes químicos; demanda energética pelo bombeamento contínuo da solução para a lavagem do biogás; e principalmente, a geração de um efluente líquido final que precisa ser regenerado ou tratado adequadamente antes de sua disposição final.

Para a lavagem do biogás, geralmente, utilizam-se reatores com material resistente à corrosão (PVC ou aço inox). Os reatores são geralmente cilíndricos, onde o volume interno é preenchido com água contendo ou não soluções químicas. A circulação interna do meio líquido de lavagem ocorre através de bombeamento. Para poder otimizar o tempo

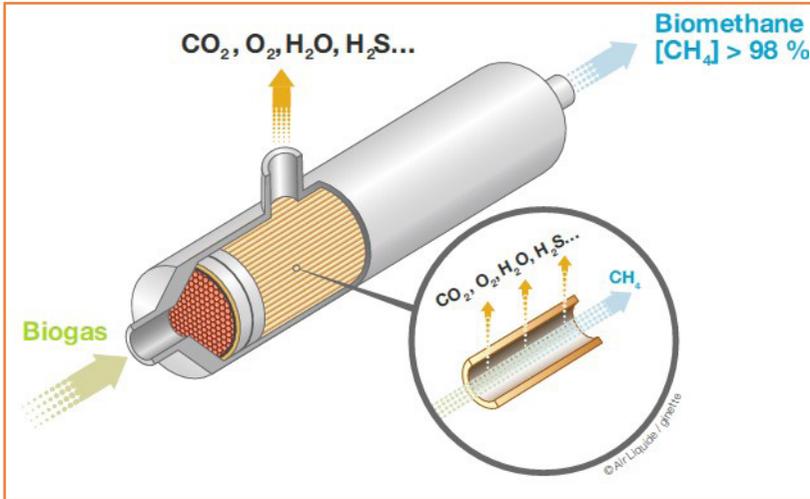
de reação e contato entre o CO_2 e H_2S , os reatores são geralmente construídos com maior comprimento e pequeno diâmetro e dispostos na posição vertical. O biogás entra na parte de baixo do reator e flui em modo contracorrente ao fluxo do líquido até a parte superior do reator onde é coletado.

Separação por membranas

A utilização de processos de separação com membranas ou permeação de gases compreende a separação do metano dos demais contaminantes do biogás por processos de difusão. Os tipos de contaminantes a serem separados estão associados ao tipo de membrana, estrutura, permeabilidade e tempo de vida. Os materiais mais utilizados no preparo de membranas para a separação CO_2/CH_4 são poliméricos ou inorgânicos (Basu et al., 2010), dentre os quais a poliimida e o acetato de celulose são os mais utilizados (Budzianowski, 2016). Membranas compostas por material inorgânico apresentam de 5 a 10 vezes mais seletividade do que as membranas poliméricas convencionais (Budzianowski, 2016).

O tratamento utilizando membranas (Figura 6) envolve a separação por alta pressão (eficiência de remoção aproximada de 96%) ou por absorção biogás-líquido (eficiência de 98%) (Ryckebosch et al., 2011). O processo de tratamento é feito em sistemas compactos e geralmente não exigem manutenção frequente (Zhao et al., 2010). Alguns exemplos de membranas disponíveis no mercado internacional são PRISM®, SEPURAN®, PermSelect®, e Valopur®.

Uma das maiores desvantagens do processo de tratamento do biogás usando membranas está relacionada aos custos elevados do sistema. Diante disso, esta técnica é mais recomendada somente quando se pretende atingir biometano com alto grau de pureza.



Fonte: <http://www.apsleyfarms.co.uk/gas-to-grid>

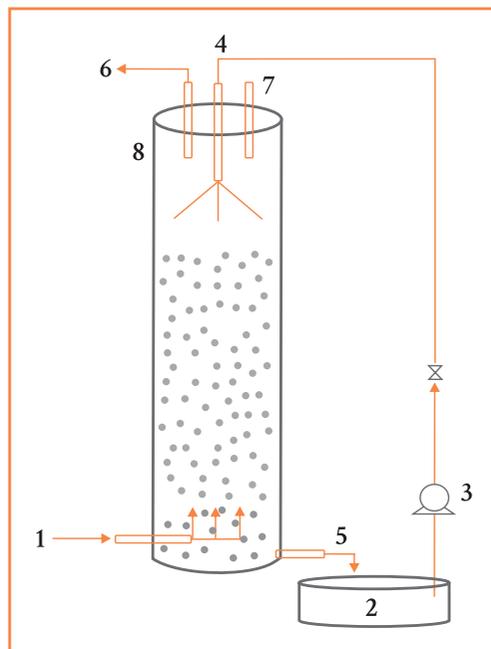
Figura 6. Esquema de um sistema de filtragem do biogás utilizando membranas. O filtro é instalado em série na linha do biogás.

Processos biológicos

O processo biológico é mediado por bactérias capazes de oxidar o H₂S à sulfato (SO₄²⁻) e/ou enxofre elementar (S⁰) na presença de oxigênio ou nitrato como aceptores de elétrons (Prescott et al., 2002). Exemplos de bactérias que oxidam o H₂S são: *Thiobacillus* sp., *Thermothrix* sp. e *Thiothrix* sp. (Stainier et al., 1986). Estes microrganismos são frequentemente encontrados em vários ambientes e conhecidos como quimiotróficos. O CO₂ presente no meio é utilizado como fonte de carbono para multiplicação celular. Portanto, a remoção fortuita do CO₂ pode também ser beneficiada com o uso de um biofiltro (Syed et al., 2006).

Biofiltros são reatores geralmente feitos com materiais resistentes à corrosão, podendo apresentar diversas configurações (Syed et al., 2006). Na prática, estes reatores são preenchidos internamente com materiais porosos (ex.: Bioballs®; Pirolli et al., 2016) que possuem elevada área superficial para fixação de microrganismos (biofilmes) e não restringem a passagem do biogás. Uma solução de nutrientes rica em nitrogênio (preferencialmente na forma de nitratos) e fósforo é continuamente bombeada para dentro do biofiltro. Esta solução percola sobre

o material poroso interno do reator de forma a manter a população de bactérias metabolicamente ativas no processo de oxidação do H_2S . O enxofre removido pela filtração, juntamente com alguns nutrientes ainda presentes no efluente líquido, pode ser descartado sem necessidade de tratamento, sendo ainda usado como excelente fonte de fertilizante líquido. A Figura 7 demonstra um desenho esquemático do biofiltro.



Fonte: (Pirolli et al., 2016).

Figura 7. Representação de um biofiltro. (1) Entrada do biogás; (2) reservatório contendo solução nutriente ou digestato diluído; (3) bomba de circulação; (4) entrada da solução nutriente com dispersor interno para garantir distribuição uniforme e homogênea em toda superfície do material poroso interno; (5) saída da solução líquida nutriente; (6) saída do biogás purificado; (7) termômetro (não necessário); (8) Reator em PVC contendo em seu interior material poroso para fixação bacteriana (ex.: *bioballs*).

Os biofiltros apresentam ótimo custo-benefício na remoção de contaminantes, sendo capazes de remover até 100% do H_2S presente no biogás. Um dos inconvenientes é a preparação da solução de nutrientes para o biofiltro que precisa ser trocada regularmente. Contudo, para reduzir a mão de obra e ainda os custos associados aos nutrientes, o efluente diluído do próprio biodigestor anaeróbio pode ser utilizado como solu-

ção nutritiva para o biofiltro (Pirolli et al., 2016). Neste caso, o digestato também serve como ótima fonte de inóculo de bactérias oxidantes do H_2S , as quais passam a colonizar o interior do biofiltro. Os biofiltros são geralmente limitados pela baixa cinética biológica de oxidação do H_2S . Desse modo, o processo é mais recomendado para sistemas com baixas vazões. O dimensionamento de biofiltros maiores é possível para atender maiores vazões, contudo, os custos passam a ser mais significativos.

O uso de biofiltros utilizando microalgas vem demonstrando resultados bastante promissores na remoção de CO_2 e H_2S do biogás (Conde et al., 1993; Mann et al., 2009; Prandini et al., 2016). Geralmente, lagoas de estabilização e tratamento são utilizadas para o tratamento do digestato produzido pelo biodigestor. O digestato é um efluente rico em nitrogênio e fósforo, e quando despejado nestas lagoas resulta em processos de eutrofização devido ao elevado crescimento de microalgas (Figura 8).

Durante o processo de filtragem do biogás, as microalgas utilizam CO_2 como fonte de carbono para o crescimento celular através da fotossíntese. O oxigênio gerado pela fotossíntese serve como acceptor de elétrons, o qual é utilizado por bactérias oxidantes de H_2S . Com isso, 100% do CO_2 e H_2S são removidos do biogás. A elevada concentração de CO_2 presente no biogás estimula o crescimento de microalgas e, consequentemente, aumenta a velocidade de consumo de nutrientes (ficorremediação) e a eficiência de tratamento do digestato. A vantagem da técnica de remoção de CO_2 pelas microalgas consiste no desenvolvimento de uma plataforma integrada entre o tratamento do digestato e a filtragem do biogás. Na prática, o biogás pode ser borbulhado em reatores fechados do tipo fotobiorreatores contendo efluente líquido diluído e microalgas (Figura 8). A vazão do biogás (Q ; $m^3 \cdot dia^{-1}$) a ser utilizada no biofiltro depende da atividade biológica de remoção dos contaminantes pelas microalgas. Para determinar a eficiência de purificação do biogás por microalgas, ensaios cinéticos são realizados em sistemas piloto.



Foto: Melissa Paola Mezzari

Figura 8. Eutrofização de lagoas de tratamento e estabilização pela presença de microalgas (esquerda). Fotobiorreatores em escala laboratorial (direita).

Criogenia

A purificação do biogás por processo de criogenia é uma técnica pouco utilizada e encontra-se em contínuo desenvolvimento (Ryckebosch et al., 2011). Durante o tratamento criogênico, o biogás bruto é seco e comprimido a alta pressão (8.000 kPa) sob condições controladas de temperatura (resfriamento), resultando na separação do CH_4 (>97%) e na remoção do CO_2 por condensação. Apesar dos resultados obtidos com a purificação criogênica serem bastante promissores, a tecnologia ainda é inviável devido ao elevado custo inicial de investimento e alto consumo de energia (Budzianowski, 2016; Scholz et al., 2013).

Considerações finais

O tratamento ou purificação do biogás é um processo determinante para a utilização do mesmo como fonte de biocombustível. O presente capítulo apresenta os processos mais comumente utilizados para o tratamento e purificação do biogás, incluindo as eficiências de remoção e as vantagens e desvantagens de cada sistema. Para o correto dimensionamento do sistema de tratamento e purificação, é imperativo determinar-se o volume do biogás produzido, as características físico-químicas do mesmo e, principalmente, o grau de pureza do biogás que se pretende alcançar. Dentre os principais contaminantes presentes no biogás citam-se a H_2O , o H_2S , o CO_2 e a NH_3 . A água é geralmente o primeiro contaminante a ser removido do sistema, resultando na minimização da corrosão de toda a infraestrutura que compõe um sistema de purificação de gás, incluindo compressores e tubulações. A remoção da água também reduz problemas associados com a saturação do material filtrante e adsorventes.

A remoção do H_2S ocorre dentro ou fora do biodigestor, através de processos oxidativos biológicos ou químicos. A prática de injeção de O_2 ou ar para remoção de H_2S deve ser considerado com precaução, de modo a evitar excesso de O_2 e os riscos intrínsecos de explosão. A quantidade de O_2 no sistema não deve exceder as concentrações máximas permitidas, conforme as normas e regulamentações vigentes para injeção do biogás em rede. Processos biológicos são considerados de baixo custo de implantação e manutenção, e podem reduzir significativamente o H_2S e o CO_2 de forma sustentável. Ainda, a integração de tecnologias em uma moderna plataforma de purificação de biogás combinada ao tratamento do digestato utilizando microalgas vem demonstrando resultados muito promissores.

O CO_2 pode ser removido durante ou após processos de dessulfurização, através da lavagem do gás com água e/ou reagentes químicos envolvendo ou não o uso de sistemas pressurizados. O uso de membranas seletivas para a remoção de CO_2 e outros contaminantes como o H_2S e NH_3 , também podem ser utilizadas.

Com exceção da técnica de criogenia, todos os processos mencionados neste capítulo vêm sendo utilizados para o tratamento e purificação do biogás. A escolha da técnica mais apropriada a ser utilizada deve considerar os níveis máximos de contaminantes permitidos na composição do biometano, além de fatores como: os custos de implantação e manutenção, o grau de complexidade do sistema e a disponibilidade de peças e/ou assistência técnica.

Referências

ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, v. 3, n. 1, p. 42-71, 2009.

BASU, S.; KHAN, A.; LI, C.; CANO-ODENA, A.; LIU, C.; VANKELECOM, I. F. J. Membrane-based technologies for biogas separations. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 750-768, 2010.

BEIL, M.; BEYRICH, W. Biogas upgrading to biomethane. In: WELLINGER, A., MURPHY, J., BAXTER, D. (Ed.) **The biogas handbook: science, production and applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013. p. 342-377.

BUDZIANOWSKI, W. M. A review of potential innovations for production, conditioning and utilization of biogas with multiple-criteria assessment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 1148-1171, 2016. DOI:10.1016/j.rser.2015.10.054

CIBiogás. BiogasMap. **Mapa interativo**. CIBiogás Energias Renováveis. 2016 Disponível em: <http://mapbiogas.cibiogas.org/>. Acesso em: 11 out. 2016.

CONDE, J. L.; MORO, L. E.; TRAVIESO, L.; SANCHEZ, E. P.; LEIVA, A.; DUPEIRÓN, R.; ESCOBEDO, R. Biogas purification process using intensive microalgae cultures. **Biotechnology Letters**, v. 15, p. 317-320, 1993.

DEVAI, I.; DELAUNE, R. D. Effectiveness of selected chemicals for controlling emission of malodorous sulfur gases in sewage sludge. **Environmental Technology**, v. 23, p. 319-329, 2002.

GARCIA-ARRIAGA, V.; ALVAREZ-RAMIREZ, J.; AMAYA, M.; SOSA, E. H₂S and O₂ influence on the corrosion of carbon steel immersed in a solution containing 3M diethanolamine. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2268–2279, 2010.

HENDRICKSON, R. G.; CHANG, A.; HAMILTON, R. J. Co-Worker fatalities from hydrogen sulfide. **American Journal of Industrial Medicine**, v. 45, p. 346–350, 2004. DOI: 10.1002/ajim.10355.

JANSSEN, A. J. H.; MEIJER, S.; BONTSEMA, J.; LETTINGA, G. Application of the redox potential for controlling a sulfide oxidizing bioreactor. **Biotechnology and Bio-engineering**, v. 60, p. 147–155, 1998.

KHANAL, S. K.; HUANG, J. C. ORP-based oxygenation for sulfide control in anaerobic treatment of high-sulfate wastewater. **Water Research**, v. 37, p. 2053–2062, 2003.

KRISHNAKUMAR, B.; MAJUMDAR, S.; MANILAL, V. B.; HARIDAS, A. Treatment of sulphide containing wastewater with sulphur recovery in a novel reverse fluidized loop reactor (RFLR). **Water Research**, v. 39, p. 639–647, 2005. DOI: 10.1016/j.watres.2004.11.015.

LATHA, K. M.; BADARINATH, K. V. S. Correlation between black carbon aerosols, carbon monoxide and tropospheric ozone over a tropical urban site. **Atmospheric Research**, v. 71, 265–274, 2004.

MANN, G.; SCHLEGEL, M.; SAKALAIUSKAS, R. S. Biogas-conditioning with microalgae. **Agronomy Research**, v. 7, p. 33–38, 2009.

MSDS. **Material Safety Data Sheet for Hydrogen Sulfide**. New Jersey, 1996.

NI, J.-Q.; HEBER, A. J.; DIEHL, C. A.; LIM, T. T.; DUGGIRALA, R. K.; HAYMORE, B. L. Burst releases of hydrogen sulfide in mechanically ventilated swine buildings. **Proceedings of the Water Environment Federation**, v. 2000, n. 3, p. 564–574, 2000. DOI: 10.2175/193864700785302971.

NOVAK, A. C.; SCHNEIDER, A. H.; SIMÃO, C. A. F.; FRÖHLICH, C. E.; SYDNEY, E. B.; BOSCH, E.; LOFHAGEN, J. C. P.; BAZZO, J.; WILDAUER, L. D. B. S.; MAKISHI, L. M. M.; SOUZA, M. de; STUMM, M. G. **Oportunidades da cadeia produtiva de biogás para o Estado do Paraná**. Curitiba: SENAI/PR, 2016. DOI: 10.1017/CBO9781107415324.004.

PETERSSON, A. Biogas cleaning. In: WELLINGER, A., MURPHY, J., BAXTER, D. (Ed.) **The biogas handbook: science, production and applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013. p. 329–341.

PIROLI, M.; DA SILVA, M. L. B.; MEZZARI, M. P.; MICHELON, W., PRANDINI, J. M.; MOREIRA SOARES, H. Methane production from a field-scale biofilter designed for desulfurization of biogas stream. **Journal of Environmental Management**, v. 177, p. 161–168, 2016.

PRANDINI, J. M.; DA SILVA, M. L. B.; MEZZARI, M. P.; PIROLI, M.; MICHELON, W.; SOARES, H. M. Enhancement of nutrient removal from swine wastewater digestate coupled to biogas purification by microalgae *Scenedesmus* spp. **Bioresource Technology**, v. 202, p. 67–75, 2016.

PRESCOTT, L. M.; KLEIN, D. A.; HARLEY, J. P. **Microbiology**. 5th ed. Boston: McGraw-Hill, c2002. 1026 p.

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 1633–1645, 2011. DOI :10.1016/j.biombioe.2011.02.033.

SCHOLZ, M.; MELIN, T.; WESSLING, M. Transforming biogas into biomethane using membrane technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 17, p. 199–212, 2013. DOI :10.1016/j.rser.2012.08.009.

SPEECE, R. E. **Anaerobic biotechnology and odor/corrosion control for municipalities and industries**. Nashville: Archae Press, 2008.

STAINIER, R. Y.; INGRAHAM, J. L.; PAINTER, P. R. **The microbial world**. 5th ed. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1986.

SUN, Q.; LI, H.; YAN, J.; LIU, L.; YU, Z.; YU, X. Selection of appropriate biogas upgrading technology—a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 521–532, 2015. DOI: 10.1016/j.rser.2015.06.029

SYED, M.; SOREANU, G.; FALLETTA, P.; BELAND, M. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes: a review. **Canadian Biosystems Engineering**, v. 48, p. 2.1–2.14, 2006.

WELLINGER, A.; MURPHY, J.; BAXTER, D. (Ed.) **The biogas handbook: science, production and applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013.

WIHEEB, A. D.; SHAMSUDIN, I. K.; AHMAD, M. A.; MURAT, M. N.; KIM, J., OTHMAN, M. R. Present technologies for hydrogen sulfide removal from gaseous mixtures. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 29, p. 449–470, 2013. DOI: 10.1515/revce-2013-0017.

ZHAO, Q.; LEONHARDT, E.; MACCONNEL, C.; FREAR, C.; CHEN, S. **Purification technologies for biogas generated by anaerobic digestion**. Pullman, Wa: Washington State University/CSANR, 2010. 24 p. (CSANR Research Report 2010 – 001. Climate Friendly Farming).

Capítulo V

USO DO DIGESTATO COMO FERTILIZANTE

*Rodrigo da Silveira Nicoloso
Evandro Carlos Barros
Camila Rosana Wuaden
Adriana Pigosso*

Introdução

A digestão anaeróbia é uma tecnologia ainda emergente no Brasil (Kunz et al., 2009), apesar do grande potencial para aproveitamento energético dos resíduos agroindustriais disponíveis no país (Abiogás, 2015). Na Europa, esta indústria já está desenvolvida. Relatório da Associação Europeia de Biogás aponta que em 2015 já existiam 17.240 plantas de biogás em operação naquele continente, notadamente na Alemanha onde estavam instaladas cerca de 60% destas usinas (EBA, 2015). No Brasil, o número de usinas de biogás operando no país era de aproximadamente 150 plantas em 2016, menos de 1% da capacidade instalada na Europa (Cibiogás, 2016).

Um dos maiores desafios para o desenvolvimento desta indústria é a necessidade da correta destinação do efluente dos biodigestores (digestato). Se, por um lado, existem tecnologias para tratamento do digestato (Capítulo VI e VII), visando a remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) e possibilitando o reúso da água residuária ou o seu lançamento em corpos hídricos receptores, por outro, o emprego destas tecnologias agrega custos que impactam na viabilidade econômica destes empreendimentos (Miele et al., 2015). A reciclagem do digestato como fertilizante na agricultura afasta parte do custo agregado com a implantação e operação de sistemas de tratamento do digestato, porém aspectos relacionados à oferta de nutrientes via digestato, à demanda de nutrientes nas áreas agrícolas disponíveis para sua reciclagem e/a logística de distribuição do fertilizante devem ser considerados nos projetos destes empreendimentos visto que também agregam custos e têm limitações de ordem técnica (Miele et al., 2015; Nicoloso, 2014).

Neste capítulo serão discutidos os critérios técnicos necessários para a correta destinação do digestato como uma fonte de nutrientes para a agricultura. Os conceitos que aqui serão expostos são válidos tanto para empreendimentos de grande escala (usinas de biogás), quanto para biodigestores de menor escala destinados ao tratamento, por exemplo, de dejetos animais e outros resíduos nas propriedades rurais ou em condomínios de geração descentralizada de energia (Olivi et al., 2015). Também serão abordados os impactos ambientais relacionados ao uso do digestato como fertilizante e estratégias para a sua mitigação.

Caracterização do digestato como fertilizante

A qualidade do digestato e o seu potencial para uso agrônômico depende de diversos fatores, a saber: (a) composição e variabilidade dos resíduos utilizados como substratos para a biodigestão (ex.: dejetos e carcaças de animais mortos, resíduos de agroindústrias, resíduos ou biomassa vegetal, entre outros); (b) tipo de biodigestor e tecnologia de biodigestão utilizada; (c) segregação e perdas de nutrientes nas estruturas de armazenamento dos substratos e do digestato; (d) eficiência dos sistemas pré-tratamento do substrato (ex.: separação de fases antes do biodigestor) e/ou do tratamento do digestato; e (e) diluição dos subs-

tratos e digestato com água. Na Tabela 1, verifica-se a quantidade de nutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio) associada a alguns resíduos de origem animal, biomassa vegetal e resíduos agroindustriais comumente utilizados como substratos em biodigestores.

Além das diferenças na composição química e variabilidade entre os substratos, as diferentes proporções das misturas de substratos a serem utilizadas na alimentação do biodigestor também terão impacto preponderante na composição de nutrientes do digestato. Portanto, cada projeto deverá contar com uma análise específica para determinar a oferta e o teor de nutrientes do digestato disponível para reciclagem como fertilizante na agricultura. Os valores apresentados na Tabela 1 poderão ser usados para o dimensionamento da oferta de nutrientes via digestato que deverá ser submetido a tratamento ou reciclagem em áreas agrícolas como fertilizante. No entanto, há que se levar em consideração os processos de perdas e segregação de nutrientes que podem ocorrer no biodigestor, sistemas de tratamento ou armazenamento do efluente. Vivan et al. (2010) não observaram variação significativa na concentração de NTK (Nitrogênio Total Kjeldahl), $N-NH_3$ (N amoniacal) e P (fósforo) entre o afluente (dejetos líquidos de suínos) e o digestato oriundo de um biodigestor de lagoa coberta com tempo de retenção hidráulica (TRH) de 45 dias. No entanto, após a passagem do digestato por uma lagoa anaeróbica, com TRH de 55 dias, observaram-se reduções nos teores destes nutrientes da ordem de 50, 30 e 77%, respectivamente. Os autores atribuíram a redução dos teores de N às perdas por volatilização de amônia, que podem ser majoradas pela mineralização do N orgânico durante o processo de biodigestão. A redução dos teores de P no digestato foi, por sua vez, atribuída à precipitação físico-química do fósforo, majoritariamente na forma de fosfato de cálcio (Steinmetz, 2007). O P, portanto, não é perdido, mas segregado, como se verifica pelo aumento das concentrações deste nutriente no lodo depositado nas lagoas de armazenamento do digestato (Zanotelli et al., 2005). De maneira geral, perdas de 50-60% do N são esperadas para dejetos de suínos tratados por biodigestão, considerando também o armazenamento do digestato antes da sua aplicação no solo (Fatma, 2014). Para os demais nutrientes, não há perdas consideráveis, embora a segregação dos nutrientes entre os diferentes tipos de efluentes de biodigestores (ex.: lodo, digestato líquido, etc.) deva ser considerada.

Tabela 1. Quantidade de nutrientes associados a alguns resíduos de origem animal comumente utilizados como substrato para biodigestão anaeróbia.

Tipo	Fonte	Produção do substrato		Nutrientes				
		Quantidade	Unidade	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Unidade	
Dejeto de suínos e bovinos ¹	Suínos, terminação	1,64	m ³ leiteão ⁻¹ ano ⁻¹	8,0	4,3	4,00	kg leiteão ⁻¹ ano ⁻¹	
	Suínos, creche	0,84	m ³ leiteão ⁻¹ ano ⁻¹	0,40	0,25	0,35	kg leiteão ⁻¹ ano ⁻¹	
	Suínos, UPL	8,32	m ³ matriz ⁻¹ ano ⁻¹	25,7	18,0	19,4	kg matriz ⁻¹ ano ⁻¹	
	Suínos, CC	17,2	m ³ matriz ⁻¹ ano ⁻¹	85,7	49,6	46,9	kg matriz ⁻¹ ano ⁻¹	
Cama ²	Bovinocultura, leite	20,0	m ³ bovino ⁻¹ ano ⁻¹	65,6	36,8	61,8	kg bov. ⁻¹ ano ⁻¹	
	Frangos de corte	2,36	kg ave ⁻¹ ano ⁻¹	67,0	71,0	62,0	g ave ⁻¹ ano ⁻¹	
Carcacas de animais ³	Suínos	75,0	kg (peso médio)	21,5	63,6	35,5	kg ton ⁻¹	
	Frangos de corte	2,5	kg (peso médio)	30,5	57,1	24,5	kg ton ⁻¹	
Biomassa vegetal ⁴	Silagem de milho	21,0	ton ha ⁻¹ (MS)	9,5	9,5	12,7	kg ton ⁻¹ (MS)	
	Silagem de sorgo	23,1	ton ha ⁻¹ (MS)	3,5	2,7	4,6	kg ton ⁻¹ (MS)	
	Silagem de grassol	15,9	ton ha ⁻¹ (MS)	11,8	15,2	28,7	kg ton ⁻¹ (MS)	
Resíduos agroind. ⁵	Vinhaça de cana	13,0	L L ⁻¹ de etanol	0,37	0,60	2,03	kg m ⁻³	
	Torta de filtro (cana)	35,0	kg ton ⁻¹ de cana	1,40	1,94	0,39	% (MS)	

¹Calculado a partir de Nicoloso e Oliveira (2016) e Miele et al. (2015); Produção de dejetos e nutrientes por animal alojado: para unidades de terminação, considerando 3,26 lotes de suínos em terminação por ano; para creches considerando leitões até 28 dias; para unidades de produção de leitões (UPL) e ciclo completo (CC) a unidade é a matriz alojada, considerando 2,35 partos por ano, 12 leitões por parto e 11,5 leitões terminados por matriz por parto. ²Calculado a partir de Nicoloso et al. (2016a) e considerando 13 aves alojadas por metro quadrado, 0,10 m de espessura de cama, densidade da cama de 600 kg por metro cúbico e troca de cama a cada 15 lotes de 42 dias e 7 dias de intervalo; ³TEC-DAM (2017); ⁴Oliveira et al. (2010); ⁵Soares et al. (2014); MS: matéria seca.

Levantamento de campo realizado em uma microbacia do Estado de Santa Catarina demonstrou que o digestato oriundo de biodigestores de lagoa coberta tratando o mesmo tipo de substrato (ex.: dejetos de suínos) apresentava grande variabilidade quanto aos seus teores de N, P_2O_5 e K_2O (Tabela 2). Apesar da origem distinta dos substratos (tipo de granja), os biodigestores apresentavam características similares. Neste caso, a grande variabilidade de resultados observada foi atribuída a diferenças no manejo dos dejetos das granjas (desperdício de água), operação dos biodigestores (alguns continham sistemas de separação de sólidos grosseiros do afluyente), ocorrência de entrada de água da chuva em algumas das instalações (drenagem mal orientada do terreno) e, principalmente, pelo longo tempo de armazenamento do digestato em algumas destas unidades que permitiu a precipitação do P para o lodo das lagoas, reduzindo consideravelmente o teor de P_2O_5 do digestato líquido (Olivi et al., 2015).

Tabela 2. Caracterização do digestato oriundo de biodigestores de lagoa coberta tratando dejetos líquidos de suínos (Olivi et al., 2015).

Tipo de granja	Animais alojados		Biofertilizante				
	Número	Categoria	ST	N	N-NH ⁴	P_2O_5	K_2O
			g.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹
UPL	280	matrizes	2,3	550	508	71	384
UPL	400	matrizes	14,8	2.008	1.527	850	576
UPL	300	matrizes	9,9	1.718	1.401	370	715
UPL	150	matrizes	3,1	862	783	86	515
UCT	250	suínos	38,5	4.089	2.568	1.670	1.257
UCT	750	suínos	4,2	987	954	31	919
UCT	1.000	suínos	27,0	2.232	1.301	940	934
UCT	260	suínos	3,6	771	731	41	909
CC	150	matrizes	1,7	125	94	29	447
UC	1.500	leitões	19,4	2.376	1.843	352	1.438
Média			13,1	1.644	1.232	435	866
Desvio padrão			12,0	1.133	707	520	381

UPL: unidade produtora de leitões, UCT: unidade de crescimento e terminação; CC: ciclo completo; UC: unidade de creche.

Além disto, há que se considerar que o emprego de diferentes práticas ou processos de manejo e tratamento do digestato (ex.: separação de fases, compostagem, secagem) também afetará a disponibilidade de nutrientes no fertilizante.

Um estudo preliminar à construção de uma usina de biogás destinada ao tratamento de diferentes resíduos agropecuários (dejeito de suínos, carcaças de suínos, resíduo de incubatório de aves, lodos de sistema de tratamento de frigoríficos e cama de aviários) utilizando biodigestores de mistura completa determinou que seriam produzidos dois tipos de efluentes naquela planta: o digestato líquido e o composto orgânico obtidos após um processo de separação de fases do efluente do biodigestor (Brasil, 2015; Nicoloso, 2014). As características do digestato e do composto orgânico previstos para serem gerados na usina de biogás são encontrados na Tabela 3.

Tabela 3. Características do digestato, lodo de biodigestor, resíduo sólido e composto orgânico obtido em diferentes arranjos de biodigestores de mistura completa em usina de biogás e biodigestor de fluxo ascendente em estação de tratamento de dejetos de suínos.

Fonte	Fertilizante	MS (%)	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
			kg m ⁻³ ou kg ton ⁻¹ (base úmida)		
Usina de Biogás ¹	Digestato líquido	2,5	2,5	1,1	2,1
	Composto orgânico	25,0	93,0	121,0	47,0
ETDS ²	Digestato líquido	1,0	2,0	0,6	1,1
	Lodo biodigestor	6,5	5,1	7,2	1,1
	Resíduo sólido	28,0	6,9	7,4	2,1
	Composto orgânico	54,5	8,5	12,1	3,3

¹Biodigestor de mistura completa tratando mistura de substratos (dejeito de suínos, carcaças de suínos, resíduo de incubatório de aves, lodos de sistema de tratamento de efluentes de frigorífico e cama de aviários). Fonte: Brasil (2015) e Nicoloso (2014). ²Estação de Tratamento de Dejeito de Suínos da Embrapa Suínos e Aves. Fonte: Nicoloso et al. (dados não publicados).

Observa-se que o digestato líquido e o composto orgânico previstos para serem gerados na usina de biogás apresentariam composição química e teor de matéria seca drasticamente distintos. Da mesma maneira, grande variabilidade se observa quanto à composição dos diferentes fertilizantes obtidos em uma estação de tratamento de dejetos de suínos (ETDS), onde estavam instalados diferentes sistemas de tra-

tamento, incluindo peneira de escovas rotativas, flotodecantador, biodigestor de fluxo ascendente e um sistema de compostagem da fração sólida dos dejetos de suínos separados na peneira (Tabela 3). As diferenças na concentração e também na forma em que os nutrientes estarão disponíveis nos fertilizantes (orgânica ou mineral) obtidos a partir de diferentes processos de tratamento afetarão consideravelmente a sua eficiência agrônômica, conforme será discutido posteriormente (Nicoloso et al., 2016a). No entanto, também a logística, o custo e a viabilidade de transporte e distribuição dos fertilizantes são impactados (Miele et al., 2015; Nicoloso, 2014).

Os resultados aqui expostos demonstram que a grande variabilidade dos teores de nutrientes no digestato e demais fertilizantes orgânicos torna imprescindível a análise laboratorial para caracterização do fertilizante (Nicoloso et al., 2016a). A partir da análise do fertilizante, este poderá ser aplicado em doses adequadas nas áreas agrícolas, suprimindo a demanda por nutrientes das culturas que serão adubadas e evitando a aplicação excessiva de nutrientes no solo e os impactos ambientais decorrentes deste excesso.

Crítérios para o uso agrônômico do digestato

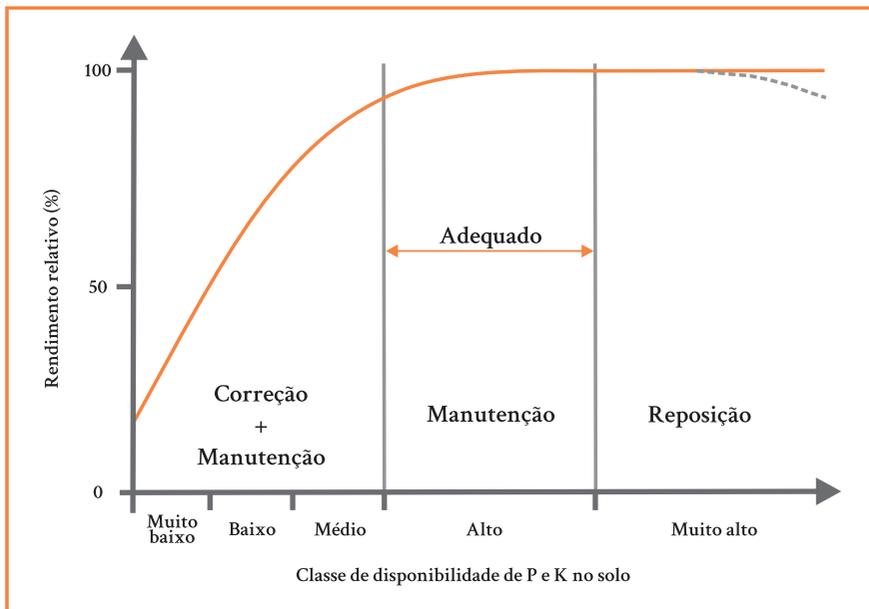
A aplicação de fertilizantes ao solo, independente da fonte ter origem mineral ou orgânica, tem por objetivo suprir a demanda de nutrientes das culturas agrícolas a fim de que estas expressem o seu potencial produtivo. As plantas exploram o solo através do seu sistema radicular em busca por água e nutrientes que podem ter origem no próprio solo ou ser proveniente do fertilizante aplicado. Desta maneira, solos mais férteis demandam a aplicação de menores doses de fertilizantes do que solos que apresentam teores mais baixos de nutrientes disponíveis, visto que aqueles são capazes de suprir maiores quantidades de macro (N, P, K, Ca, Mg e S) e micronutrientes (B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Co, Ni e Zn) às plantas.

De maneira geral, as recomendações de adubação têm por objetivo estabelecer as doses de maior eficiência técnica e econômica de N, P e K para as diferentes culturas agrícolas (Gatiboni et al., 2016). O foco nestes três nutrientes para a recomendação de fertilizantes explica-se porque o

Ca e Mg são normalmente supridos através da calagem, o S é recomendado de maneira preventiva para culturas mais exigentes e os micronutrientes são normalmente fornecidos em quantidades adequadas pelo solo, sem a necessidade de aporte via fertilizantes, salvo em situações específicas de solo, clima e culturas (Gatiboni et al., 2016). As recomendações de N são baseadas nos teores de matéria orgânica do solo e na sua taxa de decomposição, na ciclagem de N do sistema solo-planta, nas perdas do N aplicado via fertilizantes (ex.: lixiviação, volatilização, imobilização) e na demanda de N pelas culturas. Portanto, a construção da fertilidade do solo quanto ao suprimento de N às plantas está relacionada ao aumento dos estoques de matéria orgânica do solo no longo prazo e não diretamente à aplicação de fertilizantes nitrogenados. Já para o P e K, as recomendações de adubação são baseadas na disponibilidade destes nutrientes no solo, nas perdas destes nutrientes aplicados via fertilizantes (ex.: adsorção, lixiviação) e também na demanda de P e K das culturas. Neste sentido, três conceitos de adubação são estabelecidos para a recomendação de P e K, a saber: adubação corretiva, de manutenção e de reposição (Gatiboni et al., 2016).

A adubação de correção tem por objetivo elevar os teores de P e K no solo até o “teor crítico” das culturas (Figura 1). O teor crítico representa a concentração de P e K disponível no solo necessária para um rendimento de, aproximadamente, 90% da produção máxima da cultura a ser adubada. Abaixo deste teor crítico, o rendimento das culturas agrícolas apresenta alta resposta à adubação e ao incremento dos teores de P e K no solo. Para solos do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina, as doses de correção variam de 40 a 160 kg P_2O_5 ha⁻¹ e de 30 a 120 kg K_2O ha⁻¹ de acordo com a classe de disponibilidade (muito baixo, baixo ou médio) destes nutrientes no solo (De Bona, 2016). Destaca-se que estas doses recomendadas como de adubação de correção foram determinadas apenas para elevar os teores de nutrientes do solo, desconsiderando que parte destes nutrientes vai ser absorvido e exportado pelas plantas. Portanto, a esta dose de correção, deve ser adicionada uma dose de manutenção visando também atender a demanda de P e K pelas culturas agrícolas. Acima do teor crítico, não se espera incremento significativo no rendimento das culturas devido ao aumento dos teores de P e K no solo. Assim, a adubação de manutenção tem por objetivo apenas adicio-

nar as quantidades de P e K removidas pelas culturas e exportadas através dos grãos, forragem ou biomassa, e também repor as perdas destes nutrientes no solo, mantendo os teores de P e K estáveis em uma faixa considerada adequada ao desenvolvimento das culturas (classe “alta” de disponibilidade de nutrientes). Já a adubação de reposição visa apenas adicionar as quantidades de P e K exportadas pelas culturas agrícolas e é recomendada para solos com teores classificados como “muito altos” destes nutrientes. A aplicação apenas das doses prescritas como de reposição pode resultar ao longo do tempo na redução dos teores de P e K no solo devido às perdas de nutrientes que são prováveis de ocorrerem. Na Tabela 4, constam as quantidades de N, P_2O_5 e K_2O sugeridas para a adubação de manutenção e de reposição das principais culturas de grãos cultivadas no Rio Grande do Sul e em Santa Catarina (De Bona, 2016).



Fonte: Adaptado de Gatiboni et al. (2016).

Figura 1. Rendimento relativo das culturas agrícolas em função do teor de P e K no solo e as indicações de adubação de correção, manutenção e reposição.

Tabela 4. Adubação de manutenção e reposição de fósforo e potássio para as principais culturas de grãos cultivadas nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (adaptado de De Bona, 2016).

Culturas	Rendimento referencial ¹ ton ha ⁻¹	Adubação de manutenção ²			Adubação de reposição ³		
		N (MOS 2,6-5%) ⁴	P ₂ O ₅ kg ha ⁻¹	K ₂ O	N	P ₂ O ₅ kg ton ⁻¹	K ₂ O
Canola	1,5	=40+20*(ER-RR)	=30+20*(ER-RR)	=25+15*(ER-RR)	20	15	12
Cevada	3,0	=40+30*(ER-RR)	=45+15*(ER-RR)	=30+10*(ER-RR)	20	10	6
Girassol	2,0	=40+20*(ER-RR)	=30+15*(ER-RR)	=30+15*(ER-RR)	25	14	6
Milho	6,0	=70+15*(ER-RR)	=90+15*(ER-RR)	=60+10*(ER-RR)	16	8	6
Soja	3,0	=0	=45+15*(ER-RR)	=75+25*(ER-RR)	60	14	20
Sorgo	4,0	=55+15*(ER-RR)	=50+15*(ER-RR)	=35+10*(ER-RR)	15	8	4
Trigo	3,0	=60+30*(ER-RR)	=45+15*(ER-RR)	=30+10*(ER-RR)	22	10	8

¹Rendimento de referência é a produtividade mínima considerada neste sistema de recomendação de adubação; ²A adubação de manutenção para fósforo e potássio é calculada em função de uma dose de manutenção adicional a ser aplicada de acordo com a expectativa de rendimento (ER) desejada em relação ao rendimento de referência (RR). ³Adubação de reposição em função da exportação de nutrientes para cada tonelada de grão produzida; ⁴Adubação nitrogenada para solos com teores de matéria orgânica (MOS) entre 2,6 e 5%, cultura antecessora gramínea de média produção.

Os dados da Tabela 4 permitem determinar as quantidades disponíveis (QD) de nutrientes a serem aplicados às culturas agrícolas mencionadas considerando a expectativa de rendimento projetada com a adubação. No entanto, ainda é importante considerar que os fertilizantes orgânicos podem ter eficiência reduzida em relação aos fertilizantes minerais, pois parte dos nutrientes encontra-se em formas indisponíveis para as plantas (Nicoloso et al., 2016a). De maneira geral, fertilizantes orgânicos com maior proporção de nutrientes na forma orgânica e com altos teores de lignina e fibras apresentam menor taxa de decomposição no solo e, portanto, menor liberação e disponibilidade de nutrientes para as plantas. Por exemplo, a cama de frango apresenta índice de eficiência agrônômica para nitrogênio de 0,5 ou 50% (Tabela 5). Isto significa que apenas 50% do teor de N total presente no fertilizante estará disponível para o 1º cultivo após a aplicação no solo (efeito imediato). No entanto, a cama de frango apresenta ainda um efeito residual de 20% para o N, que estará disponível para a cultura subsequente (2º cultivo). Na Tabela 5, estão listados os índices de eficiência agrônômica de alguns fertilizantes orgânicos frequentemente disponíveis em regiões de produção animal intensiva.

Tabela 5. Valores médios de eficiência dos nutrientes de diferentes fertilizantes orgânicos aplicados no solo em dois cultivos sucessivos (Nicoloso et al., 2016).

Fertilizante	Cultivo	Nutriente ¹		
		N	P	K
Cama de frango	1º cultivo (efeito imediato)	0,5	0,8	1,0
	2º cultivo (efeito residual)	0,2	0,2	0,0
Dejeto líquido de suínos	1º cultivo	0,8	0,9	1,0
	2º cultivo	0,0	0,1	0,0
Dejeto líquido de bovinos	1º cultivo	0,5	0,8	1,0
	2º cultivo	0,2	0,2	0,0
Composto orgânico de dejeto de suínos ²	1º cultivo	0,2	0,7	1,0
	2º cultivo	0,0	0,3	0,0

¹Nutrientes totais (mineral + orgânico); ²Considerando como substrato a maravalha e/ou a serragem.

A dose de fertilizante orgânico a ser aplicada no solo deve então considerar as recomendações específicas para as diferentes classes de fertilidade do solo, demanda das culturas agrícolas e sua expectativa de rendimento, teor e índice de eficiência agrônômica do fertilizante a ser empregado, e pode ser calculada de acordo com as equações descritas a seguir (Nicoloso et al., 2016a):

Fertilizantes sólidos

$$A = \frac{QD}{\left(\left(\frac{B}{100} \right) \times \left(\frac{C}{100} \right) \times D \right)}$$

Equação 1

Fertilizantes líquidos

$$A = \frac{QD}{(C \times D)A}$$

Equação 2

Onde:

A = dose de adubo orgânico a ser aplicada no solo (kg ha⁻¹ para sólidos ou m³.ha⁻¹ para líquidos).

B = teor de matéria seca do fertilizante orgânico sólido (%).

C = concentração de N, P₂O₅ ou K₂O no fertilizante orgânico (% para sólidos ou kg m⁻³ para líquidos).

D = índice de eficiência agrônômica do fertilizante. Para fertilizantes sólidos em que o teor de nutrientes está expresso em base úmida, pode-se eliminar o termo “B/100” da equação.

Tomando-se, por exemplo, os dados médios de concentração de nutrientes da Tabela 2 para calcular a quantidade de digestato (considerando índice de eficiência similar aos dejetos de suínos, Tabela 5) a ser aplicado para adubação de manutenção em uma lavoura de milho com expectativa de produtividade de 12 toneladas por hectare (Tabela 4), podemos utilizar a Equação 2 conforme descrito a seguir:

- a) Para atender a demanda de N: $A = 160/1,6 \times 0,8 = 125 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$.
- b) Para atender a demanda de P_2O_5 : $A = 180/0,4 \times 0,9 = 500 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$.
- c) Para atender a demanda de K_2O : $A = 120/0,8 \times 1,0 = 150 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$.

Ressalta-se que a opção pela dose mais alta ($500 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$) visando atender a demanda de P_2O_5 resultaria em um aporte excessivo de 480 kg N ha^{-1} e $280 \text{ kg K}_2\text{O ha}^{-1}$, o que deve ser evitado a fim de se mitigar possíveis impactos ambientais, especialmente relacionados à lixiviação de nitrato e potássio, volatilização de amônia e emissão de óxido nitroso (Aita et al, 2014). Neste caso, a opção tecnicamente correta seria optar pela menor dose ($125 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$), visando atender a demanda de N do milho, e complementar a adubação com P e K através de outra fonte de fertilizante mineral (Nicoloso et al., 2016a). Na Tabela 6, são apresentados os resultados de um experimento de quatro safras de milho sendo adubado com diferentes fontes de fertilizantes (mineral, dejetos líquidos de suínos, digestato dos dejetos de suínos, composto orgânico dos dejetos de suínos e um controle sem adubação) em um nitossolo (26% de argila) sob sistema plantio direto e preparo convencional (Nicoloso et al., dados não publicados). Neste experimento, a dose de N total aplicada em todos os tratamentos foi de 140 kg N ha^{-1} apenas na cultura do milho (primavera/verão). O aporte de P e K era realizado de modo a suprir a demanda do milho conforme De Bona. (2016).

Tabela 6. Absorção de nitrogênio, produção de biomassa e rendimento de grãos de milho (acumulado de 4 safras) adubado com fertilizante mineral, dejetos líquidos de suínos, digestato e composto orgânico de dejetos de suínos sob sistema de preparo convencional e plantio direto (adaptado de Nicoloso et al., dados não publicados).

Parâmetro	Preparo	Adubação					Média
		CTR	MIN	DLS	DIG	COMP	
		----- kg ha ⁻¹ -----					
Nitrogênio	PC	599	759	751	741	647	700 ns
	PD	536	680	782	711	583	659
	Média	567 b ¹	719 a	766 a	726 a	615 b	679
Biomassa	PC	43,716	47,548	50,620	49,890	46,652	47,685 ns
	PD	39,808	46,794	51,004	49,901	43,393	46,180
	Média	41,762 c	47,171 ab	50,812 a	49,895 ab	45,023 bc	46,932
Grãos	PC	32,108	35,158	37,198	36,292	33,756	34,902 A
	PD	28,477	33,754	36,952	36,538	30,092	33,163 B
	Média	30,293 d	34,456 bc	37,075 a	36,415 ab	31,924 cd	34,032

CTR: controle sem adubação; MIN: adubação mineral; DLS: dejetos líquidos de suínos; DIG: digestato de dejetos de suínos; COMP: composto orgânico de dejetos de suínos; PC: preparo convencional; PD: plantio direto; ns: não significativo; IMédias seguidas pela mesma letra minúscula na linha e maiúscula na coluna não diferem pelo teste t (p<0.05).

Observa-se que não houve diferenças entre sistema de preparo para acúmulo de N e produção de biomassa pelo milho. No entanto, nas áreas de preparo convencional a produtividade de grãos de milho foi maior devido à maior taxa de mineralização da matéria orgânica do solo induzida pelo seu revolvimento. O acúmulo de N e produção de biomassa pelo milho foram similares entre os tratamentos que receberam adubação mineral (ureia), dejetos líquidos de suínos (DLS) e digestato de dejetos de suínos (DIG). A produtividade de grãos foi maior no tratamento que recebeu DLS em relação ao tratamento com adubação mineral. O tratamento DIG teve produtividade intermediária não diferindo de ambos. O tratamento que recebeu o composto orgânico (COMP) teve menor acúmulo de N, produção de biomassa e grãos de milho do que os demais tratamentos, o que indica a menor disponibilidade de N deste fertilizante (Nicoloso et al., 2016a, Tabela 5). Estes resultados indicam que quando observados os critérios técnicos aqui expostos, o digestato e outros fertilizantes orgânicos podem substituir de maneira eficiente e segura os fertilizantes minerais, reduzindo o custo de produção na agricultura (Miele et al., 2015).

Demanda de área agrícola para reciclagem do digestato

O dimensionamento da área agrícola necessária para destinação dos efluentes de um biodigestor agrega os conceitos discutidos anteriormente neste capítulo, quais sejam: oferta de nutrientes pelo digestato e demanda de nutrientes na área agrícola. Utilizando-se os mesmos princípios, pode-se também fazer o cálculo reverso para dimensionar a oferta de substrato e tamanho do biodigestor em função da área agrícola disponível para a reciclagem do digestato. Esta análise é válida tanto para pequenos biodigestores operando em propriedades rurais ou para uma usina de biogás de grande escala. No entanto, é importante destacar que este dimensionamento deve ser realizado considerando ambos os fatores (demanda e oferta de nutrientes) no longo prazo.

Conforme discutido anteriormente (Figura 1), a adubação corretiva visa elevar os teores de nutrientes do solo (P e K) de modo que este seja capaz de suprir adequadamente a demanda das culturas reduzindo

o consumo de fertilizantes. Quando o teor crítico de nutrientes no solo é atingido, passa-se a utilizar apenas a adubação de manutenção, com o objetivo de manter a produtividade das culturas próxima ao seu potencial produtivo e repor as perdas de nutrientes no solo. Neste sentido, a recomendação de adubação de manutenção é a dose a ser utilizada para dimensionamento da demanda de nutrientes a fim de manter os teores de nutrientes no solo estáveis e o empreendimento sustentável no longo prazo (Nicoloso e Oliveira, 2016). A opção pelo dimensionamento considerando as recomendações de correção da fertilidade do solo ocasionaria o acúmulo gradual e excessivo de nutrientes no solo, com reflexos negativos ao ambiente ao longo do tempo. Da mesma forma, o dimensionamento da oferta de digestato de acordo com as recomendações de reposição promoveria a redução da fertilidade do solo e a necessidade do aporte de fertilizantes minerais de maneira complementar, visto que estas recomendações não preveem as perdas de nutrientes que ocorrem no solo. O dimensionamento da oferta e demanda de nutrientes pode então ser determinada a partir da seguinte equação (adaptado de Nicoloso e Oliveira, 2016):

$$\Sigma \left[ON \times \frac{(100 - P)}{(100 \times EA)} \right] = \Sigma DN - \Sigma ONM \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

ON = oferta média anual de nutrientes (N, P₂O₅ ou K₂O) nos substratos que alimentam o biodigestor, usina ou empreendimento em análise (kg ano⁻¹).

P = perdas de nutrientes (N, P₂O₅ ou K₂O) que ocorrem durante o processo de biodigestão, tratamento e armazenamento dos substratos e efluentes (%).

EA = índice de eficiência agrônômica dos nutrientes (N, P₂O₅ ou K₂O) de cada efluente;

DN = demanda média anual de nutrientes (recomendação de manutenção de N, P₂O₅ ou K₂O) nas áreas agrícolas disponíveis para reciclagem dos efluentes do biodigestor, usina ou empreendimento em análise (kg ano⁻¹).

ONM = oferta média anual de nutrientes oriundos de fontes minerais ou outras fontes orgânicas utilizadas na adubação das áreas agrícolas disponíveis para reciclagem dos efluentes do biodigestor, usina ou empreendimento em análise (kg ano⁻¹).

Para a determinação da demanda média anual de nutrientes nas áreas agrícolas receptoras do digestato e demais efluentes líquidos e resíduos sólidos gerados pelo biodigestor, usina ou empreendimento em análise, é necessário considerar o sistema de cultura empregado nestas áreas que normalmente apresenta variação ao longo dos anos. Assim, o ideal é que se realize um planejamento de longo prazo (> 4 anos) para uso dos fertilizantes (Fatma, 2014). Outro fator importante é determinar qual dos nutrientes (N, P_2O_5 ou K_2O) será utilizado como limitante para o dimensionamento. Normalmente, utiliza-se como nutriente limitante o P ou o N, visto que o K apresenta pouca relevância do ponto de vista ambiental para a maioria dos resíduos. A exceção é a vinhaça da cana-de-açúcar devido à elevada concentração de K em relação aos demais nutrientes neste resíduo (Soares et al., 2014). Para resíduos de origem animal (ex.: dejetos de suínos), utiliza-se o P como nutriente limitante, pois a sua oferta neste tipo de resíduo atende a demanda deste nutriente, para a maioria das culturas, sem promover aporte excessivo de N ou K ao solo (Fatma, 2014; Nicoloso e Oliveira, 2016).

Limites ambientais para aplicação do digestato

A aplicação excessiva de fertilizantes, independente da origem mineral ou orgânica, pode causar impactos ambientais significativos, especialmente devido ao aumento das perdas de nutrientes do solo e sua transferência para o ambiente (Aita et al., 2014; Escosteguy et al., 2016; Soares et al., 2014). Neste sentido, inúmeras iniciativas de pesquisa vêm procurando estabelecer indicadores e limites críticos ambientais (LCAs) de disponibilidade de nutrientes no solo a fim de minorar os riscos de poluição ambiental. Os LCAs podem ser considerados valores indicadores de qualidade do solo que impõem limites à aplicação de fertilizantes ao solo. Desta maneira, os LCAs podem ser utilizados pelos órgãos reguladores e fiscalizadores a fim de estabelecerem doses máximas aceitáveis ou mesmo proibir a aplicação de qualquer fonte de nutrientes ao solo, incluindo o digestato, resíduos agroindustriais ou fertilizantes minerais. Ressalta-se, no entanto, que os LCAs não podem ser confundidos com as classes de disponibilidade de nutrientes do solo determinadas para fins de adubação (Gatiboni et al., 2016), visto que nem sempre teores de nutrientes no solo classificados como “muito altos” do ponto de vista agro-

nômico (Figura 1), indicam um potencial efeito deletério ao ambiente (Escosteguy et al., 2016).

Apesar do N ser um dos nutrientes mais estudados devido ao seu elevado potencial de impacto ambiental derivado das rápidas transformações e perdas deste nutriente do solo, não existe atualmente no Brasil indicadores de LCA que relacionem as concentrações deste nutriente no solo com risco de poluição do ambiente. É importante considerar que mais de 90% do N do solo está associado a MOS e, portanto, os teores de N total não se constituem bons indicadores de risco ambiental. As iniciativas de estabelecimento de LCA para o N são, portanto, baseadas nas formas reativas mais abundantes deste nutriente, como o N na forma de nitrato. No Canadá (estado de Manitoba), o *The Water Protection Act* (2008) estabelece que a adubação nitrogenada deva ser planejada de modo que a quantidade residual de NO_3 (nitrato) na camada 0-60 cm do solo, ao final do ciclo das culturas, não seja maior do que 33 a 157 kg ha^{-1} , de acordo com classes de uso do solo. Na Europa, a *Nitrates Directive* 91/676/EEC não estabelece limites de nitrato no solo, mas proíbe a aplicação de dejetos ou esterco durante o inverno e limita as doses destes resíduos em até 170 a 250 kg de N. ha^{-1} , de acordo com o país, nas zonas identificadas como vulneráveis à contaminação do lençol freático por este nutriente. O objetivo desta legislação é garantir que o teor de nitrato nas águas subterrâneas e superficiais destas regiões não atinjam o limite crítico de 50 mg L^{-1} (van Grinsven et al., 2012). No Brasil, a Resolução Conama 420/2009, com base em Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde, estabelece em 10 mg L^{-1} o teor limite de nitrato em águas subterrâneas (Brasil, 2009). Ressalta-se que este valor não deve ser confundido como um limite para a concentração de nitrato na solução do solo. De maneira complementar, os países membros da União Europeia também têm estabelecido programas nacionais de controle da poluição atmosférica a fim de reduzir as emissões de amônia e óxido nitroso de origem agropecuária (Loyon et al., 2016). Estes programas se baseiam na adoção de boas práticas de manejo e aplicação de fertilizantes nitrogenados, tais como a acidificação e injeção de dejetos líquidos no solo, incorporação de esterco e fertilizantes minerais sólidos, uso de inibidores de urease e nitrificação, aplicação parcelada, controle da irrigação e verificação das condições de clima e solo no momento da aplicação (Unece, 2014).

Quanto ao P, uma primeira aproximação foi feita por Gatiboni et al. (2015) para estabelecer os limites críticos ambientais (LCA-P) em solos que recebem aplicações frequentes resíduos orgânicos. O método desenvolvido permite calcular o teor máximo de P disponível que pode existir no solo sem que haja grandes riscos de sua transferência para o ambiente, considerando para isso o teor de argila do solo. A equação de cálculo é descrita a seguir:

$$LCA - P = 40 + \%Argila \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

LCA-P = teor máximo de P disponível determinado pelo método Mehlich⁻¹ (mg dm⁻³) que um solo pode apresentar sem alto risco de poluição.

%Argila = teor de argila do solo, expresso em percentagem. Este indicador foi ajustado e é válido apenas para a camada 0-10 cm de profundidade do solo.

Pelo método proposto, os solos arenosos são mais sensíveis, ao passo que os solos mais argilosos podem suportar quantidades maiores de P sem disponibilizá-los em grandes quantidades para o ambiente. Resumidamente, quando os teores de P no solo estão abaixo do LCA-P, o solo é considerado um reservatório seguro deste nutriente, mesmo que estes teores sejam enquadrados como “muito altos” em relação à disponibilidade de P para as culturas agrícolas (Gatiboni et al., 2016). No entanto, quando os teores de P no solo superam este valor limite, o solo pode se tornar uma fonte de P para o ambiente, que quando perdido das áreas agrícolas, principalmente por escoamento superficial, promove a eutrofização dos reservatórios superficiais de água. Essa metodologia é atualmente utilizada pela Fundação de Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina (Fatma, 2014) para a classificação de risco ambiental dos solos com aplicação de dejetos de suínos. Os autores ressaltam, porém, que o método é uma proposta incipiente e que carece de calibração de campo mais intensa e a inclusão no modelo de outros fatores além da textura do solo, tais como a declividade do terreno e práticas de conservação do solo, visto que estas também afetam as perdas de P do solo.

Apesar de o K não ser considerado um nutriente com alto potencial de impacto ambiental na maioria das situações, a aplicação de doses elevadas de vinhaça de cana-de-açúcar, ou outros efluentes contendo elevadas concentrações de K, pode promover o acúmulo excessivo de K, afetando a qualidade do solo e das águas. Em áreas de reciclagem da vinhaça como fertilizante, o acúmulo excessivo de K no solo pode prejudicar a absorção de Ca, promovendo deficiência deste nutriente na planta (Vitti; Mazza, 2002) e, em situações extremas, a salinização do solo pelo concomitante aporte de Na e Cl por este efluente (Soares et al., 2014). O aumento dos teores de K no solo também ocasiona maior mobilidade deste nutriente no perfil de solo e maior risco de contaminação do lençol freático. O consumo de água com teores elevados de K pode promover doenças metabólicas em indivíduos portadores de disfunção renal (Rocha, 2009). A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo estabeleceu limites para a aplicação de vinhaça com base na saturação de K na CTC (capacidade de troca de cátions) do solo e na capacidade de extração e exportação deste nutriente pelas culturas agrícolas (Cetesb, 2006). De acordo com a “Norma Técnica P4.231 – Vinhaça: critérios e procedimentos para a aplicação no solo agrícola” no máximo 5% da CTC pode estar ocupada por K, considerando-se a camada de 0-80 cm de profundidade do solo.

Para outros elementos, especialmente os micronutrientes e metais pesados, não existe um grande número de trabalhos regionalizados no Brasil no sentido do estabelecimento de LCAs. No entanto, a resolução Conama 420/2009 estabelece valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de alguns elementos traço (Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Hg, Ni, Zn e V) para todo o território brasileiro (Brasil, 2009). Apesar disto, ressalta-se a necessidade de que estes valores sejam validados regionalmente, tanto para a definição de valores de referência de qualidade (VRQ), indicando a abundância natural de um determinado elemento no solo sem influência antrópica, quanto para o estabelecimento dos LCAs. Em levantamento realizado para definição dos VRQs em solos do Rio Grande do Sul, verificou-se que na região do Planalto, os VRQs para Co, Cu, Cr e Ni eram superiores aos valores de referência de prevenção (VRP) e investigação (VRI) indicados na resolução do Conama (Fepam, 2014). Estes dados reforçam a necessidade do desenvolvimento de LCAs

regionalizados, especialmente para os micronutrientes ou elementos traço, que apresentam alta variabilidade de acordo com o tipo de material que deu origem ao solo.

O estabelecimento de indicadores ambientais de qualidade do solo, tais como o LCA-P e outros, tem por objetivo estabelecer limites e orientar o uso racional dos fertilizantes de maneira tecnicamente correta e ambientalmente segura. O descarte indiscriminado do digestato ou qualquer outro resíduo agroindustrial em “áreas de sacrifício”, embora aceito no passado (Decreto-Lei 303/1967; Brasil, 1967) é hoje prática inadmissível devido aos impactos ambientais imediatos e cumulativos que decorrem desta prática. A modernização das legislações ambientais no Brasil e em outros países tem avançado neste sentido, exigindo o licenciamento ambiental das áreas de aplicação de resíduos agroindustriais de acordo com o porte do empreendimento (Cetesb, 2006; Fatma, 2014). O processo de licenciamento ambiental inclui a elaboração de estudo e relatório de impacto ambiental, planejamento para a reciclagem do resíduo nas áreas agrícolas disponíveis e o monitoramento da qualidade do solo baseado nos LCAs e padrões de qualidade específicos para cada tipo de atividade agroindustrial.

Mitigação de gases de efeito estufa pelo uso agro-nômico do digestato

No setor agropecuário, as estratégias de mitigação de gases de efeito estufa (GEE) podem ser resumidas em: (a) redução das emissões de dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O); (b) substituição das emissões de GEE de combustíveis fósseis por fontes de energia renováveis; e (c) sequestro de CO_2 atmosférico pela fotossíntese e o seu armazenamento em compartimentos estáveis ou de lenta ciclagem no ciclo global do C (Smith et al., 2007). Destaca-se que o CH_4 e o N_2O têm um potencial de aquecimento global (PAG) 28 e 265 vezes superior ao CO_2 , respectivamente (Myhre et al., 2014). A amônia não é considerada um GEE, no entanto, ao retornar ao solo, também poderá afetar indiretamente a emissão de N_2O durante e após a sua nitrificação (Singh et al., 2008).

Mundialmente, estima-se que o setor agropecuário tem potencial para compensar aproximadamente 10% das emissões antrópicas de GEE nos seus níveis atuais, enquanto que no Brasil pode alcançar de 20 a 30% das emissões de GEE do país (Bayer, 2007). Deste potencial técnico de mitigação de GEE neste setor, estima-se que 89% se relacionam ao sequestro de C no solo, 9% estão associados à redução das emissões de CH₄ (arroz inundado, manejo de ruminantes, tratamento dos dejetos e resíduos agroindustriais) e 2% dependem da minoração das emissões de N₂O do solo através do manejo da adubação nitrogenada (Smith et al., 2007).

Os biodigestores e a compostagem são, atualmente, as tecnologias mais difundidas de tratamento dos dejetos de suínos no Brasil (Kunz et al., 2009). Os biodigestores têm bom potencial para mitigação de GEE, visto que o CH₄ produzido pela decomposição anaeróbia dos dejetos e outros resíduos orgânicos pode ser convertido em CO₂ pela queima controlada do biogás (Kunz et al., 2009). Neste sentido, o Plano ABC (Agricultura de Baixa Emissão de Carbono) do Governo Brasileiro prevê o tratamento de 4,4 milhões de toneladas de dejetos através da biodigestão ou compostagem até o ano de 2020 (Barros et al., 2015) como uma das estratégias para que o país atenda os compromissos de mitigação das emissões de GEE (Pretendidas Contribuições Nacionalmente Determinadas - iNDC) assumidos no Acordo de Paris (Brasil, 2016).

No entanto, as estratégias de mitigação de GEE empregadas no setor agropecuário podem afetar mais de um GEE, por mais de um mecanismo, em processos que podem inclusive serem opostos. Assim, o benefício líquido da adoção destas estratégias deve ser avaliado pelo efeito combinado sobre todos os GEE (Robertson e Grace, 2004; Schils et al., 2005; Koga et al., 2006). Ainda, o efeito de uma estratégia de mitigação pode variar no tempo de maneira distinta entre os GEE: alguns podem ser mitigados indefinidamente, enquanto outros são afetados temporariamente (Six et al., 2004; Marland et al., 2003). Desta maneira, no que diz respeito ao tratamento dos dejetos e outros resíduos agroindustriais, é necessário considerar também as emissões de GEE que ocorrem após o processo de biodigestão ou compostagem, quando o composto orgânico, digestato, lodo e demais efluentes de biodigestores são aplicados ao solo como fertilizantes.

Embora a expectativa seja de que a aplicação dos dejetos de animais e outros resíduos orgânicos no solo, sobretudo aqueles ricos em nitrogênio amoniacal, acelere a decomposição (e a emissão de CO_2 para a atmosfera) daqueles resíduos culturais (palha de gramíneas pobres em N), esse efeito não foi observado por Aita et al. (2006) ao adicionarem dejetos líquidos de suínos sobre resíduos culturais de aveia preta ($\text{C/N} = 44/1$). A justificativa dada por esses foi a de que a palha de aveia não apresentou uma relação C/N suficientemente elevada e, por isso, a população microbiana não necessitou de N mineral externo para a decomposição dos resíduos culturais. Aliado a isso, os autores relatam que a ocorrência de chuvas após a distribuição dos dejetos sobre os resíduos culturais pode ter transportado para além da zona ativa de decomposição dos resíduos o N amoniacal aplicado ao solo com os dejetos. Grave et al. (2015a), no entanto, observaram um aumento das emissões de CO_2 do solo adubado com dejetos líquidos de suínos apenas nos primeiros 30 dias após a aplicação do fertilizante. Já para o solo adubado com dejetos de suínos tratado por biodigestão, não se observou o mesmo incremento. Este efeito foi, portanto, atribuído à decomposição do C aportado ao solo pelo dejetos e não pela decomposição dos resíduos culturais (palha de trigo) presentes no solo. Quanto ao CH_4 , também se tem observado em experimentos de campo, em algumas situações, apenas um pico inicial na emissão de CH_4 nas primeiras horas após a aplicação dos dejetos, o qual tem sido atribuído ao CH_4 que está dissolvido no efluente (Sherlock et al., 2002). Pelo exposto, verifica-se que a aplicação de fertilizantes orgânicos, especialmente aqueles tratados por biodigestão, tem um efeito limitado quanto ao incremento das emissões de CO_2 e CH_4 do solo. No entanto, estes fertilizantes podem contribuir significativamente com o sequestro de CO_2 atmosférico e a sua estabilização como matéria orgânica do solo.

O impacto dos fertilizantes orgânicos sobre as taxas de sequestro de C no solo depende da quantidade e também da qualidade do resíduo a ser aplicado. Mafra et al. (2014) verificaram incremento linear das taxas de sequestro de C no solo (-0,21 até 1,69 $\text{Mg C ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$) devido ao aumento das doses de aplicação de dejetos líquidos de suínos (0 a 200 $\text{m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$) em um latossolo cultivado com milho e aveia preta. Apesar de uma grande proporção deste incremento nas taxas de sequestro de C estarem relacionadas ao aporte de nutrientes ao solo e maior produção de bio-

massa pelo milho e aveia, outra fração pode ser atribuída diretamente ao aporte de C pelos dejetos de suínos. No entanto, resíduos caracterizados por uma maior proporção de C recalcitrante e de lenta decomposição no solo, como os resíduos que passam por processo de compostagem (Grave et al., 2015a), podem ter maior impacto no acúmulo de C no solo. Nicoloso et al. (2016b) observaram que as taxas de sequestro de C em um chernossolo cultivado com milho e adubado com dejetos líquidos de bovinos aumentaram significativamente quando a fonte de adubo foi substituída por composto orgânico gerado a partir de resíduos de refeitório, considerando o mesmo aporte de N ao solo por ambas as fontes. De maneira oposta, o tratamento dos dejetos e resíduos agroindustriais por biodigestão pode reduzir o conteúdo de C no digestato e limitar as taxas de sequestro de C no solo. Grave et al. (2015a) observaram que o tratamento dos dejetos líquidos de suínos por biodigestão reduziu o aporte de C ao solo por este efluente em aproximadamente 50%, quando comparado aos dejetos que não receberam tratamento. Após três anos de aplicação de diferentes fontes de fertilizantes orgânicos para a cultura do milho (140 kg N ha^{-1}), os mesmos autores não observaram diferenças significativas entre os estoques de C no solo adubado com o digestato e fertilizantes minerais (dados não publicados). Assim, o possível incremento nos estoques de C do solo adubado com digestato e outros efluentes contendo baixos teores de C pode ser atribuído, principalmente, ao aporte de nutrientes e melhoria da fertilidade do solo, do que pelo aporte direto de C pelo fertilizante orgânico.

Quanto às emissões de N_2O do solo, diversos processos bióticos e abióticos estão envolvidos na produção e emissão deste gás em solos agrícolas. Os principais processos biológicos que controlam as emissões de N_2O em solos aerados (ainda que sob disponibilidade parcial de O_2) são a nitrificação heterotrófica e autotrófica, nitrificação acoplada à desnitrificação (microrganismos distintos), nitrificação-desnitrificante (mesmo microrganismo) e desnitrificação (Butterbach-Bahl et al., 2013). Estes processos são controlados principalmente pelo pH, temperatura, umidade, difusão de oxigênio e também pela disponibilidade de C e N no solo (Giles et al., 2012). Portanto, o manejo do solo e aplicação de fertilizantes têm papel preponderante regulando a disponibilidade de substrato para estes processos e, conseqüentemente, as emissões de N_2O .

do solo. O aumento da umidade do solo promove a redução da difusão de oxigênio (ex.: 65-70% da porosidade preenchida por água) e o aumento das concentrações de nitrato (NO_3) no solo impedem a sua desnitrificação completa até N_2 , contribuindo para o acúmulo do N_2O como um metabólito intermediário (Panek et al., 2000; Giles et al., 2012).

Neste sentido, os dejetos de animais, principalmente aqueles manejados na forma líquida e com alta disponibilidade de N amoniacal e C lábil, podem favorecer as emissões de N_2O do solo em relação aos fertilizantes minerais, conforme constatado em diferentes situações de solo e clima (Rochette et al., 2004; Perälä et al., 2006; Chantigny et al., 2010; Damasceno, 2010; Schirmann, 2012). Esse efeito dos dejetos no aumento das emissões de N_2O é atribuído a diversas causas, com destaque para as seguintes:

- a) Os dejetos adicionam C lábil ao solo, o qual é utilizado para a produção de biomassa e energia, tanto pelas bactérias desnitrificadoras como pelos demais microrganismos heterotróficos do solo, os quais reduzem a disponibilidade do O_2 através da sua atividade respiratória;
- b) A fração líquida aplicada ao solo com os dejetos, constituída pela mistura de água + urina também contribui para reduzir a disponibilidade de O_2 , condição essencial para que ocorra emissão de N_2O tanto pela nitrificação quanto pela desnitrificação;
- c) O N amoniacal dos dejetos é rapidamente nitrificado no solo, o que, combinado com a disponibilidade reduzida de O_2 , pode resultar na emissão de N_2O durante a nitrificação e também durante a desnitrificação, quando o NO_3 produzido pode ser usado, alternativamente ao O_2 , na cadeia respiratória das bactérias desnitrificadoras.

Além destes efeitos atribuídos aos dejetos sobre o favorecimento nas emissões de N_2O , quando estes são utilizados como fertilizantes em lavouras com plantio direto, outros fatores adicionais, inerentes a este sistema de preparo do solo, podem contribuir para o incremento de tais emissões. A redução da macroporosidade, o adensamento do solo pelo trânsito de máquinas e a preservação de umidade são características do plantio direto, as quais, isoladamente ou em conjunto, podem reduzir

a disponibilidade de O₂ no solo, favorecendo a desnitrificação. Aliado a isto, o acúmulo de matéria orgânica do solo (MOS) e a presença de resíduos culturais no plantio direto aumentam a disponibilidade de C às bactérias heterotróficas, responsáveis pela desnitrificação. Neste sentido, o tratamento dos dejetos de animais por biodigestão tem demonstrado ser uma tecnologia eficiente para reduzir as emissões de N₂O do solo manejado sob sistema plantio direto (Tabela 7).

Tabela 7. Emissões acumuladas (64 dias) de N₂O em um Nitossolo adubado com fertilizantes orgânicos sob sistema plantio direto e preparo convencional (Grave et al., 2015b).

Adubação	Sistema de preparo do solo		Teste t (valor p)
	Preparo convencional	Plantio direto	
	----- kg N ₂ O ha ⁻¹ -----		
CTR	1,42 ± 0,18	1,85 ± 0,73 c ⁽¹⁾	0,948
MIN	1,87 ± 0,72	3,52 ± 0,65 ab	0,120
DLS	2,55 ± 0,51 B	5,60 ± 1,38 A a	0,050
DIG	2,10 ± 0,40	2,94 ± 1,18 bc	0,606
COMP	1,56 ± 0,13 B	4,67 ± 1,70 A ab	0,017
Teste t (valor p)	0,443	0,004	-

CTR: controle sem adubação; MIN: adubação mineral (ureia); DLS: dejetos líquidos de suínos; DIG: digestato de dejetos de suínos; COMP: composto de dejetos de suínos; ¹Médias ± erro padrão (n=4) seguidas pelas mesmas letras minúsculas na coluna ou letras maiúsculas na linha não diferem entre si pelo teste t (p<0.05).

A emissão acumulada de N₂O em 64 dias após a aplicação de diferentes fontes de fertilizantes foram maiores no solo manejado sob sistema plantio direto do que no solo submetido a preparo convencional, especialmente nas áreas adubadas com o dejetos líquidos de suínos (DLS) sem tratamento ou submetido à compostagem (COMP) (Grave et al., 2015b). Os autores atribuíram estes resultados ao maior teor de umidade no solo sob plantio direto, visto que a disponibilidade de N e os teores de C lábil no solo não variaram entre sistemas de preparo do solo. A aplicação do DLS no solo sob sistema plantio direto aumentou em 59% as emissões de N₂O em relação ao solo adubado com ureia (MIN) devido ao aporte de C lábil ao solo, que favoreceu a proliferação de microrganismos desnitrificantes em condições de elevada umidade e disponibilidade de NO₃. Estes fatores impediram a desnitrificação completa do NO₃ até N₂, resultando no acúmulo do N₂O como metabólito intermediário e na

emissão deste gás para a atmosfera. Conforme esperado, o tratamento do dejetos por biodigestão (DIG) ou compostagem (COMP) limitou tanto o aporte de C lábil quando de N mineral ao solo, reduzindo em 47 e 17% as emissões de N_2O para a atmosfera em relação ao solo sob sistema plantio direto e adubado com o DLS.

Estes resultados são especialmente relevantes para a agricultura brasileira, visto que o Brasil é um dos países com maior área cultivada sob sistema plantio direto no mundo (Febrapdp, 2016). Neste sentido, o tratamento dos dejetos de suínos por biodigestão ou compostagem e a sua reciclagem como fontes de nutrientes para a agricultura contribuem com o potencial de mitigação de GEE no setor agropecuário brasileiro, tanto pelo incremento das taxas de sequestro de C como pela mitigação das emissões de N_2O do solo. No entanto, para que o potencial destas tecnologias seja avaliado em sua plenitude, é imprescindível que mitigação de GEE verificada durante o tratamento dos dejetos e demais resíduos orgânicos (e que hoje é contabilizada no Plano ABC) também sejam agregadas àquelas observadas nas áreas agrícolas utilizadas para reciclagem dos fertilizantes orgânicos oriundos dos diferentes sistemas de tratamento.

Considerações finais

As tecnologias para manejo dos resíduos agropecuários e agroindustriais evoluíram significativamente nas últimas décadas. Esta evolução acompanhou o aumento de tamanho e escala de produção das propriedades rurais e das agroindústrias, provendo alternativas para uma destinação ambientalmente adequada para os resíduos gerados por estas atividades em resposta a legislações ambientais cada vez mais restritivas. Neste sentido, a reciclagem dos resíduos orgânicos como fonte de nutrientes para a agricultura tem se mostrado uma alternativa técnica e economicamente viável. No entanto, esta prática deve seguir os princípios fundamentais de manejo de fertilizantes e de fertilidade do solo já estabelecidos e constantemente refinados pela pesquisa. A inobservância destes princípios e o descarte inadvertido destes resíduos em “áreas de sacrifício” é um desperdício de nutrientes tanto do ponto de vista agrônomo como econômico e pode promover impactos ambientais severos.

Portanto, o estabelecimento de limites ambientais e a sua adoção pelos órgãos reguladores como referenciais para os processos de licenciamento e monitoramento ambiental tem caráter complementar às recomendações agronômicas de aplicação de fertilizantes a fim de assegurar a conservação da qualidade do solo e do ambiente. Quando corretamente manejados, os resíduos orgânicos se constituem em uma fonte segura de nutrientes para a agricultura que podem substituir de maneira eficiente os fertilizantes minerais, com impactos positivos para o ambiente e contribuindo com a viabilidade econômica dos empreendimentos agropecuários e agroindustriais.

Referências

ABIOGÁS. **Proposta de programa nacional do biogás e do biometano** – PNBB. São Paulo, 2015. Disponível em: <http://www.abiogas.org.br/>. Acesso em 22 nov. 2016.

AITA, C.; CHIAPINOTTO, I. C.; GIACOMINI, S. J.; HÜBNER, A. P.; MARQUES, M. G. Decomposição de palha de aveia preta e dejetos de suínos em solo sob plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 149-161, 2006.

AITA, C.; GIACOMINI, S. J.; PUJOL, S. B.; NICOLOSO, R. da S.; CORRÊA, J. C. Aproveitamento dos dejetos de suínos e bovinos como fertilizantes: impactos ambientais e estratégias de mitigação. In: PALHARES, J. C. P.; GLEBER, L. (Ed.). **Gestão ambiental na agropecuária**. Brasília, DF: Embrapa, v. 2, p. 199-282.

BARROS, E. C.; NICOLOSO, R. da S.; HIGARASHI, M. M.; KUNZ, A. **Tratamento de dejetos no âmbito do programa do ABC**. Porto Alegre: Secretaria da Agricultura, Pecuária/RS, 2015. 13 p.

BAYER, C. Desafios no manejo da matéria orgânica e sequestro de C no solo na agricultura conservacionista. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 31., 2007, Gramado. **Conquistas e desafios da ciência do solo brasileira: livro de resumos...** Gramado: UFRGS: SBCS, 2007. 1 CD-ROM. Palestra.

BUTTERBACH-BAHL, K.; BAGGS, E. M.; DANNENMANN, M.; KIESE, R.; ZECHMEISTER-BOLTENSTERN, S. Nitrous oxide emissions from soils: how well do we understand the processes and their controls? **Philosophical Transactions of the Royal Society B**, v. 368, n. 1621, 2013.

BRASIL. Decreto-lei nº 303, de 28 de fevereiro de 1967. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto-lei/1965-1988/Del0303.htm. Acesso em: 26 fev. 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em: 26 fev. 2019.

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. PRO-BIOGÁS. **Avaliação de opções para o tratamento de efluentes da produção de biogás/Probiogás**. Brasília, DF: Ministério das Cidades, 2015. 91 p. (Coletânea de publicações do PROBIOGÁS. Série Aproveitamento Energético de Biogás de Resíduos Sólidos Urbanos).

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Clima. Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Clima. **Acordo de Paris**. Brasília, DF, 2016. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris>. Acesso em: 29 nov. 2016.

CETESB. **Norma técnica P 4.231**. Vinhaça: critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. São Paulo: CETESB, 2006. 12 p.

CHANTIGNY, M. H.; ROCHETTE, P.; ANGERS, D. A.; BITTMAN, S.; BUCKLEY, K.; MASSÉ, D.; BÉLANGER, G.; ERIKSEN-HAMEL, N., GASSER, M. O. Soil nitrous oxide emissions following band-incorporation of fertilizer nitrogen and swine manure. **Journal of Environmental Quality**, v. 39, p. 1545-1553, 2010.

CIBIOGAS. BiogasMap. Foz do Iguaçu, 2016. Disponível em: <https://cibiogas.org/biogasmap>. Acesso em: 22 nov. 2016.

DAMASCENO, F. **Injeção de dejetos líquidos de suínos no solo e inibidor de nitrificação como estratégias para reduzir as emissões de amônia e óxido nítrico.** 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

DE BONA, F. D. Grãos. In: MANUAL de calagem e adubação para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. 11. ed. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Núcleo Regional Sul, Comissão de Química e Fertilidade do Solo - RS/SC, 2016. Cap. 6.1. p. 101-134.

EBA – European Biogas Association. **Annual Report 2015.** Bruxelas, 2015. Disponível em: <http://european-biogas.eu/wp-content/uploads/2016/02/EBA-Annual-Report-2015-Web.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2016.

ESCOSTEGUY, P. A. V.; GATIBONI, L. C.; NICOLOSO, R. da S.; BRUNETTO, G.; SILVA, L. S. da; BLEY, H. Calagem e adubação e a qualidade ambiental. In: MANUAL de calagem e adubação para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. 11. ed. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Núcleo Regional Sul, Comissão de Química e Fertilidade do Solo - RS/SC, 2016. p. 331-342

FATMA - FUNDAÇÃO DO MEIO AMBIENTE. **Instrução Normativa nº 11,** Suinocultura. Florianópolis, 2014. 37 p. Disponível em: <http://www.fatma.sc.gov.br/ckfinder/userfiles/arquivos/ins/11/IN%2011%20Suinocultura.pdf>. Acesso em: 24 nov. 2016.

FEBRAPDP – Federação Brasileira de Plantio Direto na Palha. Área total sob plantio direto em diversos países (hectares). Foz do Iguaçu, 2016. Disponível em: http://febrapdp.org.br/download/AREA_PD_MUNDO.pdf. Acesso em: 29 nov. 2016.

FEPAM. Portaria nº 85, de 5 de setembro de 2014. Dispõe sobre o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) dos solos para 09 (nove) elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/legislacao/arq/Portaria085-2014.pdf>. Acesso em: 29 nov. 2016.

GATIBONI, L. C.; SMYTH, T. J.; SCHMITT, D. E.; CASSOL, P. C.; OLIVEIRA, C. M.B. Soil phosphorus thresholds in evaluating risk of environmental transfer to surface waters in Santa Catarina, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, p. 1225-1234, 2015.

GATIBONI, L. C.; SILVA, L. S.; ANGHINONI, I. Diagnóstico da fertilidade do solo e recomendação da adubação. In: MANUAL de calagem e adubação para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. 11. ed. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Núcleo Regional Sul, Comissão de Química e Fertilidade do Solo - RS/SC, 2016. p. 89-99.

GILES, M.; MORLEY, N.; BAGGS, E. M.; DANIELL.; T. J. Soil nitrate reducing processes – drivers, mechanisms for spatial variation, and significance for nitrous oxide production. **Frontiers in Microbiology**, v. 3, artigo 407, 18 dec. 2012. DOI: 10.3389/fmicb.2012.00407.

GRAVE, R. A.; NICOLOSO, R. da S.; CASSOL, P. C.; AITA, C.; CORREA, J. C.; DALLA COSTA, M.; FRITZ, D. D. Short-term carbon dioxide emission under contrasting soil disturbance levels and organic amendments. **Soil & Tillage Research**, v. 146, p.184-192, 2014.

GRAVE, R. A.; NICOLOSO, R. S.; MEZZARI, M. P.; DA SILVA, M. L. B.; DALLA COSTA, M.; SORDI, C. Contributions of nitrification and denitrification to N₂O emissions according to soil tillage and organic fertilization. In: Annals EMILI 2015, Florianópolis. [Anais]. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2015b.

KOGA, N.; SAWAMOTO, T.; TSURUTA, H. Life cycle inventory-based analysis of greenhouse gas emissions from arable land farming systems in Hokkaido, northern Japan. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 52, p. 564-574, 2006.

KUNZ, A.; MIELE, M.; STEINMETZ, R. L. R. Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 22, p. 5485-5489, 2009.

LOYON, L.; BURTON, C. H.; MISSELBROOK, T.; WEBB, J.; PHILIPPE, F. X.; AGUILAR; M. DOREAU; M. HASSOUNA; T. VELDKAMP; J.Y. DOURMAD; A. BONMATI, M.; GRIMM, M.; SOMMER, S. G. Best available technology for European livestock farms: Availability, effectiveness and uptake. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p.1-11, 2016.

MAFRA, M. S. H.; CASSOL, P. C.; ALBUQUERQUE, J. A.; CORREA, J. C.; GROHSKOPF, M. A.; PANISSON, J. Acúmulo de carbono em latossolo adubado com dejetos líquidos de suínos e cultivado em plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 49, n. 8, p. 630-638, 2014.

MARLAND, G.; PIELKE JUNIOR, R. A.; APPS, M.; AVISSAR, R.; BETTS, R. A.; DAVIS, K. J.; FRUMHOFF, P. C.; JACKSON, S. T.; JOYCE, L. A.; KAUPPI, P.; KATZENBERGER, J.; MACDICKEN, K. G.; NEILSON, R. P.; NILES, J. O.; NIYOGI, D. S.; NORBY, R. J.; PENA, N.; SAMPSON, N.; XUE, Y. The climatic impacts of land surface change and carbon management, and the implications for climate-change mitigation policy. **Climate Policy**, v. 3, p. 149-157, 2003.

MIELE, M.; SILVA, M. L. B. da; NICOLOSO, R. da S.; CORREA, J. C.; HIGARASHI, M. M.; KUNZ, A.; SANDI, A. J. Tratamento dos efluentes de usinas de biogás. **Revista de Política Agrícola**, Brasília, DF, ano 24, n. 1, p. 31-45, 2015.

MYHRE, G.; D. SHINDELL; BRÉON, F. M.; COLLINS, W.; FUGLESTVEDT, J.; HUANG, J.; KOCH, D.; LAMARQUE, J. F.; LEE, D.; MENDOZA, B.; NAKAJIMA, T.; ROBOCK, A.; STEPHENS, G.; TAKEMURA, T.; ZHANG, H.. Anthropogenic and natural radiative forcing. In: CLIMATE change 2013: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press, 2014. p. 659-740.

NICOLOSO, R. S. **Estudo técnico da destinação do fertilizante orgânico sólido produzido em uma usina de biogás no município de Concórdia-SC**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2014. 54 p. (Embrapa Suínos e Aves. Documentos, 170).

NICOLOSO, R. da S.; AITA, C.; GIACOMINI, S. J.; CERETTA, C. A.; SPAGNOLO, E.; CASSOL, P. C.; COMIN, J. J.; BRUNETTO, G. Adubos e adubação orgânica. In: MANUAL de calagem e adubação para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. 11. ed. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Núcleo Regional Sul, Comissão de Química e Fertilidade do Solo - RS/SC, 2016a. p. 317-328.

NICOLOSO, R. S.; RICE, C. W.; AMADO, T. J. C. Kinetic to saturation model for simulation of soil organic carbon increase to steady state. **Soil Science Society of America Journal**, v. 80, p. 147-156, 2016b.

NICOLOSO, R. da S.; OLIVEIRA, P. A. V. de. Modelo de gestão e de licenciamento ambiental para a suinocultura brasileira. In: PALHARES, J. C. P. (Org.). **Produção animal e recursos hídricos**. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudoeste, 2016. v. 1. p. 97-104.

OLIVEIRA, L. B.; PIRES, A. J. V.; VIANA, A. E. S.; MATSUMOTO, S. N.; CARVALHO, G. G. P.; RIBEIRO, L. S. O. Produtividade, composição química e características agrônomicas de diferentes forrageiras. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 39, p. 2604-2610, 2010.

OLIVI, M. C.; DIAS, R. S.; NICOLOSO, R. S. Análise técnica-econômica sobre o uso agrônomico do biofertilizante dos dejetos de suínos na microbacia Santa Fé no município de Itapiranga-SC. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE AGRONOMIA, 29., 2015, Foz do Iguaçu. **Desafios e oportunidades profissionais: anais**. Curitiba: CONFEA-PR, 2015. 1 CD-ROM.

PANEK, J. A.; MATSON, P. A.; ORTÍZ-MONASTERIO, I.; BROOKS, P. Distinguishing nitrification and denitrification sources of N₂O in a Mexican wheat system using 15N. **Ecological Applications**, v. 10, p. 506-514, 2000.

ROBERTSON, G. P.; GRACE, P. R. Greenhouse gas fluxes in tropical and temperate agriculture: The need for a full-cost accounting of global warming potentials. *Environment, Development and Sustainability*, v. 6, p. 51-63, 2004.

ROCHA, P.N. Hipercalemia. **Jornal Brasileiro de Nefrologia**, v. 31, p. 5, 2009.

ROCHETTE, P.; ANGERS, D. A.; CHANTIGNY, M. H.; BERTRAND, N.; COTE, D. Carbon dioxide and nitrous oxide emissions following fall and spring applications of pig slurry to an agricultural soil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 68, p. 1410-1420, 2004.

SCHILS, R. L. M.; VERHAGEN, A.; AARTS, H. F. M.; SEBEK, L. J. B. A farm level approach to define successful mitigation strategies for GHG emissions from ruminant livestock systems. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 71, p.163-175, 2005.

SCHIRMANN, J. **Estratégias para melhorar o fornecimento de nitrogênio ao milho e ao trigo por dejetos de suínos e reduzir a emissão de óxido nitroso do solo**. 63 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

SHERLOCK, R. R.; SOMMER, S. G.; KHAN, R. Z.; WOOD, C. W.; GUERTAL, E. A.; FRENEY, J. R.; DAWSON, C. O.; CAMERON, K. C. Ammonia, methane, and nitrous oxide emission from pig slurry applied to a pasture in New Zealand. **Journal of Environment Quality**, v. 31, p. 1494-1501, 2002.

SINGH, J.; SAGGAR, S.; BOLAN, N. S.; ZAMAN, M. The role of inhibitors in the bio-availability and mitigation of nitrogen losses in grassland ecosystems. **Developments in Soil Science**, v. 32, p. 329-362, 2008.

SIX, J.; OFLE, S. M.; BREIDT, F. J.; CONANT, R. T.; MOSIER, A. R.; PAUSTIAN, K. The potential to mitigate global warming with no-tillage management is only realized when practiced in the long term. **Global Change Biology**, v. 10, p. 155-160, 2004.

SMITH, P.; MARTINO, D.; CAI, Z.; GWARY, D.; JANZEN, H.; KUMAR, P.; MCCARL, B.; OGLE, S.; O'MARA, F.; RICE, C.; SCHOLE, B.; SIROTKENKO, O. **Agriculture**. In Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.

SOARES, M. R., CASAGRANDE, J. C., NICOLOSO, R. S. Uso da vinhaça da cana-de-açúcar como fertilizante: eficiência agrônômica e impactos ambientais. In: Palhares, J.C.P.; Gebler, L. (Org.). **Gestão Ambiental na Agropecuária**. 1ed. Brasília: Embrapa, 2014, v. 2, p. 145-198.

STEINMETZ, R. L. R. **Aplicação de polieletrólitos para a separação de metais em efluentes da suinocultura**. 2007. 55 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS.

NICOLOSO, R. da S.; LIMA, G. J. M. M. de; KRABBE, E. L.; MORÉS, N.; OLIVEIRA, P. A. V. de; KUNZ, A.; DALLA COSTA, O. A.; CARON, L.; ÁVILA, V. S. de; BARROS, E. C.; OLIVEIRA, M. M. de. **Tecnologias para destinação de animais mortos na granja**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, Cartilha, 34 p. 2017.

THE WATER PROTECTION ACT (C.C.S.M. c. W65). Nutrient Management Regulation. Manitoba, 2008. Disponível em: https://web2.gov.mb.ca/laws/regs/current/_pdf-regs.php?reg=62/2008. Acesso em: 27 fev. 2019.

VAN GRINSVEN, H. J. M.; TEN BERGE, H. F. M.; DALGAARD, T.; FRATERS, B.; DURAND, P.; HART, A.; HOFMAN, G.; JACOBSEN, B. H.; LALOR, S. T. J.; LESSCHEN, J. P.; OSTERBURG, B.; RICHARDS, K. G.; TECHEN, A. K.; VERT, F.; WEBB, J.; WILLEMS, W. J. Management, regulation and environmental impacts of nitrogen fertilization in northwestern Europe under the nitrates directive: a benchmark study. **Biogeosciences**, v. 9, p. 5143-5160, 2012.

VITTI, G. C.; MAZZA, J. A. **Planejamento, estratégias de manejo e nutrição da cultura de cana-de-açúcar**. Piracicaba: POTAFOS, 2002. 16 p. (Encarte técnico/Informações Agronômicas, 97).

VIVAN, M.; KUNZ, A.; STOLBER, J.; PERDOMO, C.; TECHIO, V. H. Efficiency of biodigester and stabilization pond interaction in removal of swine manure pollutants. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, p. 320–325, 2010.

UNECE. **ECE/EB.AIR/120**: guidance document on preventing and abating ammonia emissions from agriculture. Geneva, 7 Fevereiro 2014. 100 p.

ZANOTELLI, C. T.; COSTA, R. H. R.; PERDOMO, C. C. Evaluation of sludge from pond system for treatment of piggery wastes. **Water Science and Technology**, v. 51, p. 235-238, 2005.

Capítulo VI

TRATAMENTO DO DIGESTATO Remoção de Nitrogênio

*Marcelo Bortoli
Marina Celant de Prá
Airton Kunz*

Introdução

O digestato muitas vezes é pobre em matéria orgânica biodegradável, mas acaba por ser um efluente rico em nitrogênio e fósforo, uma vez que a maior parte da matéria orgânica biodegradável já foi consumida no processo de digestão anaeróbia. Com isso, quando o uso agrícola for limitado ou inadequado, esse efluente rico em nutrientes apresenta grande potencial de impacto negativo ao meio ambiente.

Os problemas associados ao excesso de nutrientes no meio aquático são preocupantes. Elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal podem ter graves implicações ecológicas como, por exemplo, influenciar fortemente a dinâmica do oxigênio dissolvido no meio, uma vez que para oxidar 1 mg de NH_3 são necessários 4,6 mg de O_2 .

Além disso, quando em ambientes aquáticos, o nitrogênio e o fósforo podem causar a eutrofização, tanto de ambientes lânticos como lóuticos, bem como o acúmulo de nutrientes no solo que se não estagnados

no lançamento, entram em um círculo vicioso de difícil recuperação ambiental (Hauck et al., 2016).

Sob o ponto de vista de saúde pública, os compostos de nitrogênio nos seus diferentes estados de oxidação podem constituir graves riscos para a saúde humana. O nitrato pode causar metahemoglobinemia (“síndrome do bebê azul”), fruto da redução do NO_3^- a NO_2^- por bactérias do trato intestinal e consequente oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} da hemoglobina, formando metahemoglobina que é incapaz de se ligar ao O_2 , impedindo assim as trocas gasosas no organismo humano (Knobeloch et al., 2000).

O nitrito ainda pode se combinar com aminas secundárias, provenientes da dieta alimentar, formando nitrosaminas, que apresentam conhecido poder carcinogênico e mutagênico (Hu et al., 2012; Sadeq et al., 2008). A Tabela 1 apresenta resumidamente os principais impactos que os nutrientes do digestato podem causar quando lançados inadequadamente no ambiente.

Tabela 1. Impactos causados pelas formas mais comuns do nitrogênio em efluentes líquidos.

Estado de oxidação	Efeito no meio	Consequência
Formas reduzidas como amônia e amônio	Aumento do requisito de oxigênio	A oxidação da amônia que é descarregada no ambiente aquático diminui a concentração do O_2 no meio líquido
	Toxicidade aquática	A amônia na forma não iônica é tóxica para muitos organismos aquáticos
Formas oxidadas como nitrito e nitrato	Efeitos na saúde humana	Nitrito pode causar metahemoglobinemia, conhecida por “síndrome do bebê azul”
	Eutrofização	Os nutrientes causam excessivo crescimento de algas que reduzem o O_2 durante a noite e produzem compostos orgânicos que causam odor e sabor à água

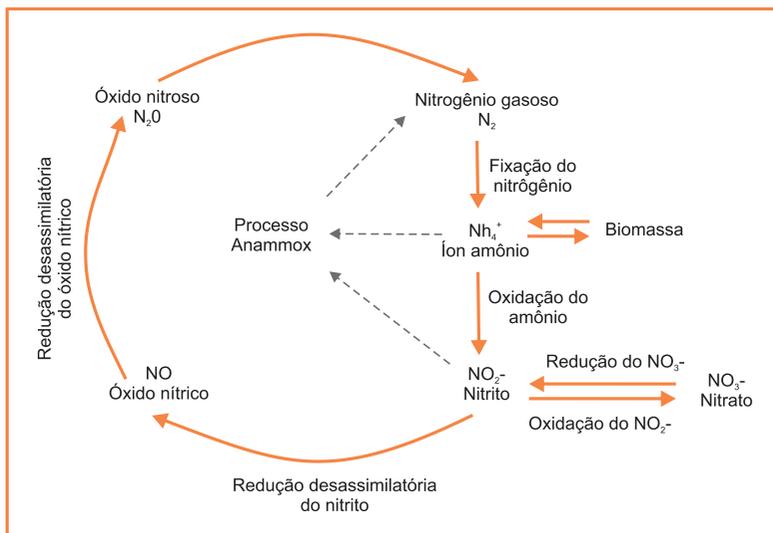
Diante desse cenário e frente aos riscos ambientais, os digestatos necessitam atender a rigorosos padrões de concentração de nitrogênio e fósforo para serem descartados ao final do tratamento. Atualmente, poucos são os sistemas de tratamento que contemplam a remoção de nutrientes e, quando contemplam, são associados a sistemas de lodos ativados onde, no melhor cenário, o nitrogênio é somente convertido a nitrato, sem se preocupar com o impacto ambiental que este pode causar.

As exigências quanto aos critérios de manejo de efluentes de biodigestores são crescentes, tornando-os significativamente mais restritivos e acarretando a necessidade da evolução nos processos de tratamentos de efluentes que conduzam a uma redução satisfatória na concentração de nutrientes (Brasil, 2011; Fatma, 2014).

O nitrogênio no digestato e suas principais transformações químicas

O nitrogênio é um nutriente que está presente no digestato sob duas principais formas e estados de oxidação, sendo o nitrogênio orgânico dissolvido e particulado e o nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$).

O ciclo do nitrogênio é realizado por uma complexa combinação entre vários microrganismos e reações químicas. Na Figura 1, estão representadas as transformações dos compostos nitrogenados no ciclo do nitrogênio, resultantes do metabolismo microbiano nos processos de fixação, nitrificação, redução desassimilatória do nitrito, desnitrificação e Anammox (do inglês *anaerobic ammonium oxidizing bacteria*).



Fonte: Adaptado de Ye; Thomas (2001).

Figura 1. Representação esquemática das reações envolvidas no ciclo do nitrogênio.

Durante o ciclo descrito na Figura 1, o nitrogênio atravessa diversas transformações, alterando seu estado de oxidação, da forma mais reduzida à forma mais oxidada. Podemos observar na Tabela 2 as diferentes espécies químicas do nitrogênio que aparecem no digestato e outros efluentes.

Tabela 2. Impactos causados pelas formas mais comuns do nitrogênio em efluentes líquidos.

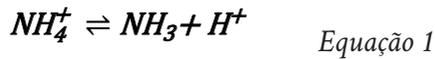
Espécie química	Descrição	Número de oxidação do nitrogênio (Nox)	Observação
$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$	Nitrogênio amoniacal total (NAT)	-3	Independente do pH do meio
NH_3	Amônia ou amônia livre	-3	Varia conforme o pH do meio
NH_4^+	Íon amônio	-3	Varia conforme o pH do meio
$\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+ + \text{N}_{\text{orgânico}}$	Nitrogênio total kjeldahl (NTK)	Indefinido	Nitrogênio amoniacal total somado ao nitrogênio presente na matéria orgânica
NO_2^-	Nitrito	+3	Gerado através da oxidação do NAT
NO_3^-	Nitrato	+5	Gerado através da oxidação do NO_2^-

A principal fonte de nitrogênio amoniacal é proveniente de reações metabólicas de bactérias que degradam substâncias orgânicas, principalmente a ureia, gerando $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ enquanto que o nitrogênio gasoso (N_2) pode ser convertido em outra forma, principalmente NH_3 , por bactérias fixadoras de nitrogênio (Hocking, 1985).

A amônia formada pode ser oxidada anaerobiamente (junto com o nitrito) pelas bactérias com atividade Anammox ou oxidada a nitrito por processos aeróbios, o que ocorre com certa frequência em efluentes na presença de oxigênio. O nitrito ainda pode ser oxidado a nitrato ou diretamente convertido a nitrogênio gasoso via óxido nítrico e nitroso. O nitrato é a forma mais oxidada do nitrogênio na natureza e é frequentemente encontrado em rios e lagos onde há incorporação do oxigênio oriundo da movimentação das águas (Galloway et al., 2008; Ye; Thomas, 2001).

O nitrogênio na forma amoniacal ainda pode ser assimilado pelas bactérias ou oxidada a nitrito, o que ocorre com certa frequência em efluentes na presença de oxigênio. Outras reações do ciclo microbiológico do nitrogênio, que é apresentado na Figura 1, e que ocorrem comumente em efluentes com concentrações elevadas de nitrogênio amoniacal são a oxidação do nitrito a nitrato e redução desassimilatória do nitrato a nitrito (Bailey et al., 2002; Gerardi, 2003; Ye; Thomas, 2001).

O pH e a temperatura influenciam a forma em que encontramos o nitrogênio no digestato. A relação entre a concentração das duas formas de nitrogênio amoniacal, amônia e amônio e a relação entre a concentração de nitrito e ácido nitroso variam com o pH e a temperatura do meio. Os equilíbrios de dissociação entre as formas mencionadas seguem descritos nas Equações 1 e 2.



Esse equilíbrio entre as concentrações das formas de nitrogênio amoniacal em meio aquoso a 25°C ocorre em pH de 9,25, onde se observa 50% de ambas as formas. Em pH abaixo do ponto de equilíbrio, há a predominância do íon amônio. Já em valores de pH acima de 9,25, o equilíbrio é deslocado para formação de amônia, como pode ser observado na Figura 2.

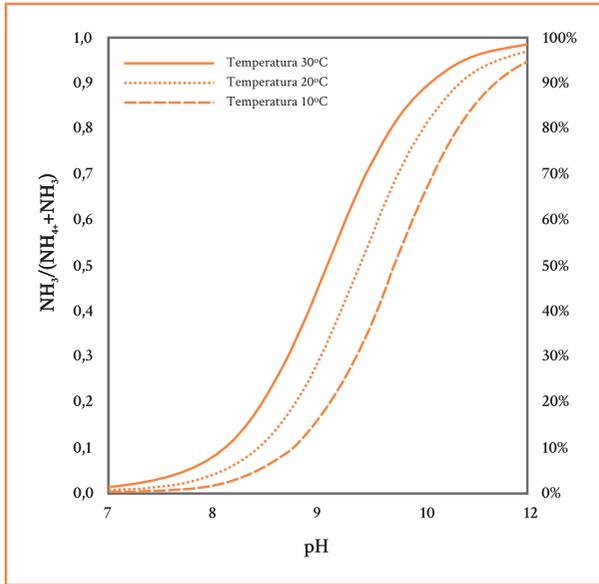


Figura 2. Influência da temperatura e do valor do pH no equilíbrio das espécies NH_3 e NH_4^+ .

Para calcular as concentrações de amônia e amônio a qualquer pH e temperatura, pode-se utilizar a Equação 3.

$$[N\text{-NH}_3] = \frac{[NAT]}{(1 + K_{d, \text{NH}_3} \cdot 10^{\text{pH}})} \quad \text{Equação 3}$$

Sendo:

$$K_{d, \text{NH}_3} = e^{\frac{6344}{273+T}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

- T = Temperatura do meio em °C
- $[N\text{-NH}_3]$ = concentração de amônia
- $[NAT]$ = nitrogênio amoniacal total
- pH = potencial hidrogeniônico do meio

Da mesma forma, a formação do ácido nitroso é função da temperatura e pH do meio. Na Figura 3, observa-se as concentrações de NO_2^- e HNO_2 variando com o pH e a temperatura.

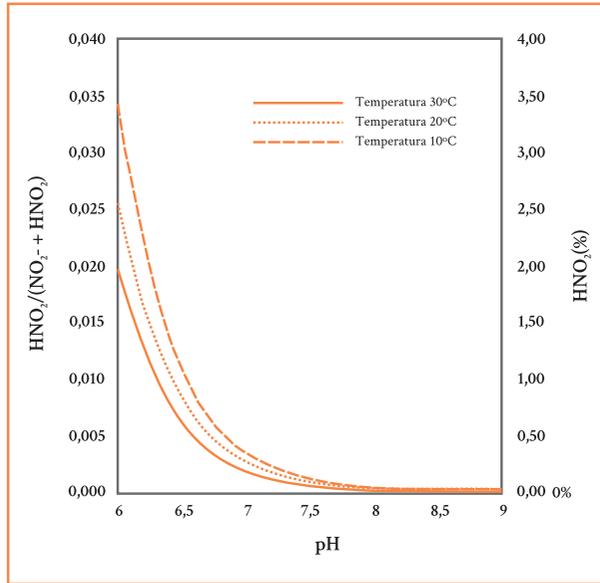


Figura 3. Influência da temperatura e do valor do pH no equilíbrio das espécies NO_2^- e HNO_2 .

Para calcular as concentrações de NO_2^- e HNO_2 a qualquer pH e temperatura, pode-se utilizar as Equações 5 e 6.

$$[N\text{-HNO}_2] = \frac{[N\text{-NO}_2]}{(1 + K_{d, \text{HNO}_2} \cdot 10^{\text{pH}})} \quad \text{Equação 5}$$

Sendo:

$$K_{d, \text{HNO}_2} = e^{\frac{-2300}{(273+T)}} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

T = Temperatura do meio em °C

[N-HNO₂] = concentração de nitrogênio na forma de ácido nitroso

[N-NO₂-] = concentração de nitrogênio na forma de nitrito

pH = potencial hidrogeniônico do meio

Saber as concentrações reais de NH₃ e HNO₂ são de extrema importância para o controle dos processos biológicos. Primeiramente, acredita-se que tanto amônia como ácido nítrico são os reais doadores de elétrons, ou seja, são efetivamente os substratos envolvidos nos processos de oxidação do nitrogênio por microrganismos em meio aquoso, pois demandam menos energia para serem transportados para dentro da célula quando comparadas com as formas ionizadas (Wiesmann et al., 2007).

Além de substrato, a importância de conhecer as concentrações de NH₃ e HNO₂ é relacionada com o potencial tóxico dessas duas espécies de nitrogênio aos microrganismos oxidadores de amônia e nitrito (De Prá et al., 2016).

Dados demonstraram que mesmo em pH próximo da neutralidade, dependendo da concentração de nitrogênio amoniacal e nitrito do meio, pode existir inibição de microrganismos pela presença de amônia ou ácido nitroso em excesso (Anthonisen et al., 1976).

Estudo de caso 1 – Frações de nitrogênio amoniacal em efluentes

Um biodigestor operando em fluxo contínuo é alimentado com 250 m³.dia⁻¹ de dejetos de suínos. O digestato desse biodigestor apresenta a concentração de NAT de 1.450 mg.L⁻¹ e está à temperatura de 26°C e pH 8,4. Considerando o equilíbrio entre amônia e amônio, determine a distribuição das frações de nitrogênio amoniacal, conforme o equilíbrio químico entre as espécies.

- $[NAT] = 1450 \text{ mg.L}^{-1}$
- “ $T = 26^\circ\text{C}$ ”
- “ $\text{pH} = 8,4$ ”

Utilizando as Equações 3 e 4 e substituindo a Equação 4 na Equação 3 temos a Equação 7, onde podemos calcular a concentração de nitrogênio na forma de amônia presente na amostra.

$$[N-NH_3] = \frac{[NAT]}{\left(1 + e^{\frac{6344}{273+T}} \cdot 10^{-\text{pH}}\right)} \quad \text{Equação 7}$$

$$[N-NH_3] = \frac{1450}{\left(1 + e^{\frac{6344}{273+26}} \cdot 10^{-8,4}\right)}$$

$$[N-NH_3] = \frac{1450}{(1 + 16,39 \cdot 10^8 \cdot 10^{-8,4})}$$

$$[N-NH_3] = \frac{1450}{(1 + 6,525)}$$

$$[N-NH_3] = \frac{1450}{7,525}$$

$$[N-NH_3] = 192,7 \text{ mg.L}^{-1}$$

$$[N-NH_3] = \frac{192,7}{1450} \cdot 100 = 13,29\%$$

$$[N-NH_4^+] = \frac{1450 - 192,7}{1450} \cdot 100 = 86,71\%$$

Estudo de caso 2 – Concentração de ácido nítrico livre

Um reator de lodos ativados, tratando digestato de um biodigestor, encontra-se à temperatura de 33,4°C e pH 6,42. Ao coletar uma amostra do meio líquido do reator, observou-se a concentração de 572,3 mg.L⁻¹ de N-NO₂. Com base nesses dados, calcule a concentração de HNO₂ presente no meio no momento da coleta.

- [NO₂-] = 572,3 mg.L⁻¹
- T = 33,4°C
- pH = 6,42

Utilizando as Equações 5 e 6 podemos calcular a concentração de HNO₂ na amostra coletada. Substituindo a Equação 6 na Equação 5, temos a Equação 8.

$$[N-HNO_2] = \frac{[N-NO_2]}{\left(1 + e^{\frac{-2300}{(273+T)} \cdot 10^{pH}}\right)} \quad \text{Equação 8}$$

$$[N-HNO_2] = \frac{[N-NO_2]}{\left(1 + e^{\frac{-2300}{(273+T)} \cdot 10^{pH}}\right)}$$

$$[N-HNO_2] = \frac{572,3}{\left(1 + e^{\frac{-2300}{(273+33,4)} \cdot 10^{6,42}}\right)}$$

$$[N-HNO_2] = \frac{572,3}{(1 + 5,495 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{6,42})}$$

$$[N-HNO_2] = \frac{572,3}{(1 + 1445)}$$

$$[N-HNO_2] = \frac{572,3}{1446}$$

$$[N-HNO_2] = 0,3958 \text{ mg.L}^{-1}$$

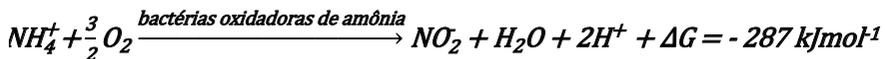
Tecnologias consolidadas para remoção biológica de nitrogênio

Atualmente existem inúmeras alternativas na remoção de compostos nitrogenados tanto biológicas como físico-químicas. Sabe-se que os processos biológicos normalmente são de baixo custo e demandam menos mão de obra do que os demais, motivo pelo qual têm sido amplamente utilizados para o tratamento de digestatos.

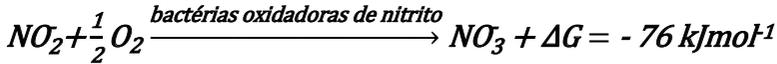
Dentre os principais processos biotecnológicos para remoção de nitrogênio, cita-se: a nitrificação-desnitrificação, conhecido como processo convencional, do qual os primeiros estudos datam de 1890 (Khin; Annachhatre, 2004); processo de nitrificação parcial, uma das alternativas da nitrificação propostas mais recentemente (Hellings et al., 1998); processo Anammox, oxidação anaeróbia do íon amônio (Mulder et al., 1995); e processos combinados de desamonificação, que visam combinar os dois últimos processos em um único reator (Third et al., 2001).

Processo de nitrificação

A nitrificação convencional é uma reação microbiológica de oxidação do nitrogênio com o oxigênio como acceptor final de elétrons. Essa reação acontece em duas etapas. A primeira etapa é onde bactérias oxidadoras de amônia (BOAs) oxidam $N-NH_3$ (-III) a $N-NO_2^-$ (III) com hidroxilamina como um produto intermediário (Equação 9). O gênero nitrossomonas é referenciado muitas vezes na literatura como sendo o gênero de BOAs mais comum encontrado no meio ambiente. Na segunda etapa, bactérias oxidadoras de nitrito (BONs) oxidam $N-NO_2^-$ (III) a $N-NO_3^-$ (V) (Equação 10). Nessa etapa, o gênero de BONs mais comumente encontrado no meio ambiente é o nitrobacter (Grady et al., 2011).



Equação 9



Equação 10

O crescimento das BOAs é mais favorecido frente às BONs. Isso comprova que o crescimento celular é proporcional à energia liberada na reação e em função de que a reação de oxidação da amônia pode ser, aproximadamente, 3,8 vezes termodinamicamente mais favorecida do que a oxidação do nitrito (Wiesmann et al., 2007).

Segundo Henze (2010), a equação que determina a reação da oxidação da amônia a nitrato, como sendo uma única etapa, é apresentada na Equação 11.

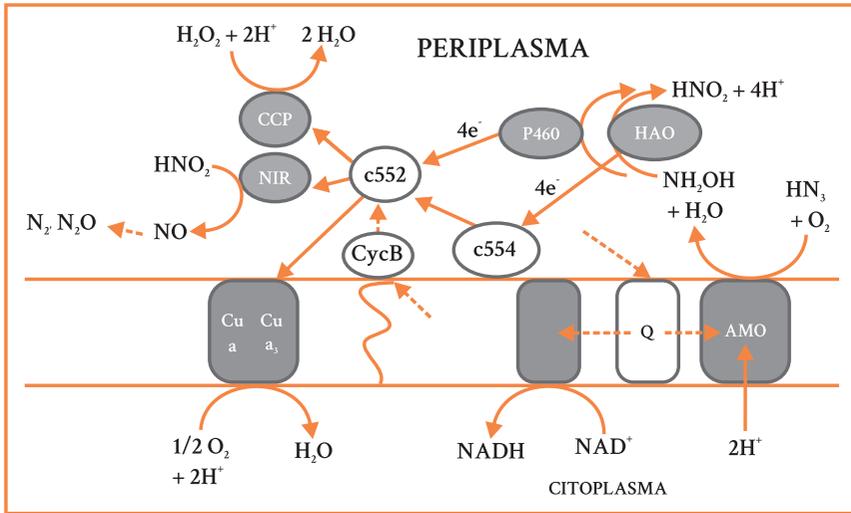


Equação 11

Bioquímica da nitrificação

Nas diferentes etapas da oxidação da N-NH₃ (Nox -3) a N-NO₃⁻ (Nox +5), as reações são catalisadas por enzimas específicas. As reações mais complexas ocorrem na primeira etapa, a nitrificação ou oxidação da N-NH₃ a N-NO₃⁻, onde aparecem intermediários como NH₂OH (hidroxilamina). Duas enzimas que participam dessas reações são as mais importantes: a amônia mono-oxigenase, que age na conversão de NH₃ para NH₂OH, e a hidroxilamina oxidoreductase, que age na conversão de NH₂OH para HNO₂.

Existem outras enzimas catalisando reações na região da parede celular das bactérias oxidadoras de amônia, conforme representado na Figura 4, como a nitrito redutase, que age na redução do HNO₂ a NO, a óxido nítrico redutase, que catalisa a redução do NO a N₂O, e por fim a óxido nitroso redutase, que catalisa a reação de redução do N₂O a N₂ (Hooper et al., 1997); (Klotz; Stein, 2008); (Bock; Wagner, 2013).



Fonte: Adaptado de HOOPER et al., 1997(HOOPER et al., 1997).

Figura 4. Componentes do sistema de oxidação de nitrogênio e transporte de elétrons em *Nitrosomonas*. AMO – amônia mono-oxigenase; HAO – hidroxilamina oxidoreductase; P460 – citocromo P460; Q – ubiquinona-8; CycB – tetrahemo citocromo c da membrana; c552 – citocromo c552; ccp – dihemo c553 peroxidase; NiR – nitrito reductase; NOR óxido nítrico reductase; N2OR – óxido nitroso reductase. As linhas sólidas representam mecanismos conhecidos e as linhas pontilhadas representam mecanismos não completamente conhecidos, portanto, hipotéticos.

Em uma segunda etapa, apresentada na Figura 5, ocorre a oxidação do nitrito-N (III) a nitrato-N (V), ou seja, nitratação. Nesta etapa, participam as bactérias do gênero *Nitrobacter*. A reação é catalisada pela enzima nitrito oxidoreductase (NXR). Essa enzima se encontra ligada na parte interna da parede celular da célula e age tanto na oxidação do nitrito a nitrato como na redução do nitrato a nitrito. Portanto, a reação é reversível.

Outra enzima de papel importante nessa reação é a HCO (hemo-cobre oxidase) do citocromo a₃, grupo de proteínas, contendo um átomo de cobre no grupo hemo, que fazem parte do sistema transportador de elétrons das mitocôndrias e agem como coenzimas intermediárias da cadeia respiratória celular (Hooper, et al. 1997 (Hooper et al., 1997); Klotz e Stein 2007(Klotz; Stein, 2008); García-Horsman et al., 1994 (García-Horsman et al., 1994)).

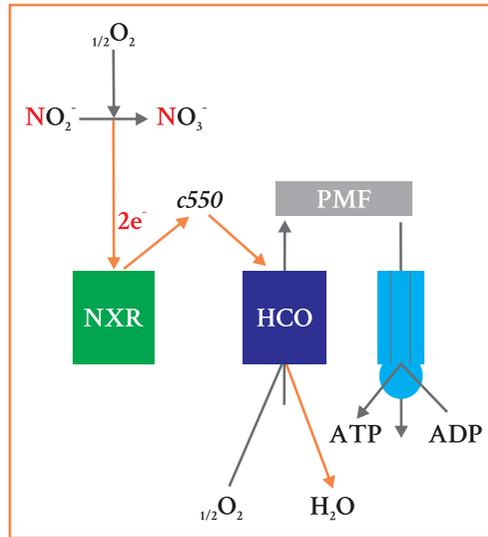


Figura 5. Componentes do sistema da reação de nitratação e suas enzimas correspondentes. NXR – nitrito oxidoreductase; c550 – citocromo c550; HCO – hemo-cobre oxidase; PMF – força motriz de prótons; ATP – adenosina tri-fosfato; ADP – adenosina di-fosfato.

De fato, sabe-se que as bactérias nitrificantes são autotróficas, portanto elas não têm a capacidade de incorporar compostos orgânicos exógenos por obterem energia da oxidação de compostos inorgânicos. Muitas das equações que definem a cinética de crescimento das bactérias nitrificantes não levam em consideração que o dióxido de carbono é a única fonte de carbono necessária. Ainda, a taxa máxima de crescimento das nitrificantes é muito menor quando comparado à taxa de crescimento das heterotróficas (Grady et al., 2011).

Apesar de o processo de nitrificação ser autotrófico, também pode ocorrer pela ação de bactérias heterotróficas, que utilizam o carbono orgânico e oxidam a amônia a nitrato, como *Arlhrobacer* e *Thiosfera pantotropha* (Bitton, 2005).

Oxigênio dissolvido, pH e o crescimento da biomassa nitrificante

A taxa de crescimento da biomassa nitrificante é baixa e vai depender das condições de crescimento. Vários são os parâmetros que influenciam na performance de nitrificação de populações de bactérias nitrificantes, tais como oxigênio dissolvido (OD), pH, temperatura (T), tempo de retenção hidráulico (TRH) e tempo de retenção celular (TRC). Destes, OD e pH são os mais importantes (Wiesmann et al., 2007).

O OD deve ser monitorado em um reator onde se objetiva a nitrificação completa, principalmente por poder apresentar uma forma de seleção das diferentes populações. Isso ocorre naturalmente, independente do objetivo.

Sabe-se que as populações de bactérias oxidadoras de nitrito são facilmente inibidas pela limitação do oxigênio dissolvido, tal acontecimento é evidenciado na Tabela 3, onde se percebe que a razão da concentração celular da população de bactérias oxidadoras de amônia em relação às bactérias oxidadoras de nitrito (X_{NS}/X_{NB}) aumenta consideravelmente quando é restringido o OD do meio (Canziani et al., 2006).

Tabela 3. Parâmetros calculados e medidos das populações de bactérias oxidadoras de amônia e bactérias oxidadoras de nitrito. μ_{NS} - velocidade específica de crescimento da população de oxidadoras de amônia; μ_{NB} - velocidade específica de crescimento da população de oxidadoras de nitrito; OD - oxigênio dissolvido no meio.

μ_{NS} (d ⁻¹)	μ_{NB} (d ⁻¹)	X_{NS}/X_{NB}	Observações
0,625	0,555	2,96	OD > 2,0 mg.L ⁻¹
0,450	0,129	16,54	OD entre 0-0,5 mg.L ⁻¹
0,468	0,192	25,02	
0,474	0,256	42,43	
0,632	0,395	31,66	OD entre 0,5-1,5 mg.L ⁻¹
0,582	0,275	18,97	

Fonte: Adaptado de (Canziani et al., 2006).

Quanto ao requisito de oxigênio no processo de oxidação aeróbia da amônia a NO₃⁻, observando a Equação 11, nota-se que são necessários 1,86 mols de oxigênio para a completa oxidação a nitrato de 1 mol de amônio. Convertendo os valores em mols para massa em gramas, obtém-se que a nitrificação completa requer 4,25 g de oxigênio por grama de N-NH₄⁺.

Para o cálculo de requisito de oxigênio em projetos de reatores aeróbios objetivando a nitrificação a nitrato, é necessário se conhecer a concentração e a carga de nitrogênio na forma de amônio na entrada do reator aeróbio.

Estudo de caso 3 - Requisito diário de oxigênio (Rd_{O_2})

Um biodigestor gera $178 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ de digestato, e o digestato é encaminhado para um reator aeróbio nitrificante. Conhecendo a concentração de nitrogênio amoniacal total, que é $1.385 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e DBO (demanda bioquímica de oxigênio) $3.630 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, calcule o requisito diário de oxigênio necessário no reator para que ocorra a oxidação de todo nitrogênio na forma de amônio para nitrato.

Inicialmente, precisa-se saber a carga de nitrogênio na entrada do reator aeróbio, portanto:

$$c = [\text{NAT}] \cdot Q \quad \text{Equação 12}$$

Onde:

c = carga de nitrogênio ($\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$)

$[\text{NAT}]$ = nitrogênio amoniacal total ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

Q = vazão ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)

Utilizando a Equação 12 podemos calcular a carga diária de nitrogênio na entrada do reator aeróbio.

$$c = [\text{NAT}] \cdot Q$$

$$c = 1385 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot \frac{\text{g}}{1000 \text{ mg}} \cdot 178 \frac{\text{m}^3}{\text{d}}$$

Considerando:

$$\frac{\text{g}}{\text{L}} = \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

$$c = 246,5 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$$

A partir do valor de carga de nitrogênio, podemos calcular o requisito diário de oxigênio (Rd_{O_2}) no reator aeróbio, em função da Equação 11.

$$Rd_{O_2 \rightarrow NAT} = 1972 \frac{\text{kgNAT}}{\text{d}} \cdot 4,25 \frac{\text{O}_2}{\text{NAT}}$$

$$Rd_{O_2 \rightarrow NAT} = 8381 \frac{\text{kgO}_2}{\text{d}}$$

Analogamente, o cálculo do requisito de oxigênio para oxidação da matéria orgânica pode ser realizado. O cálculo do requisito de oxigênio é igual à carga diária de DBO.

$$c = 3630 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot \frac{\text{g}}{1000 \text{ mg}} \cdot 178 \frac{\text{m}^3}{\text{d}}$$

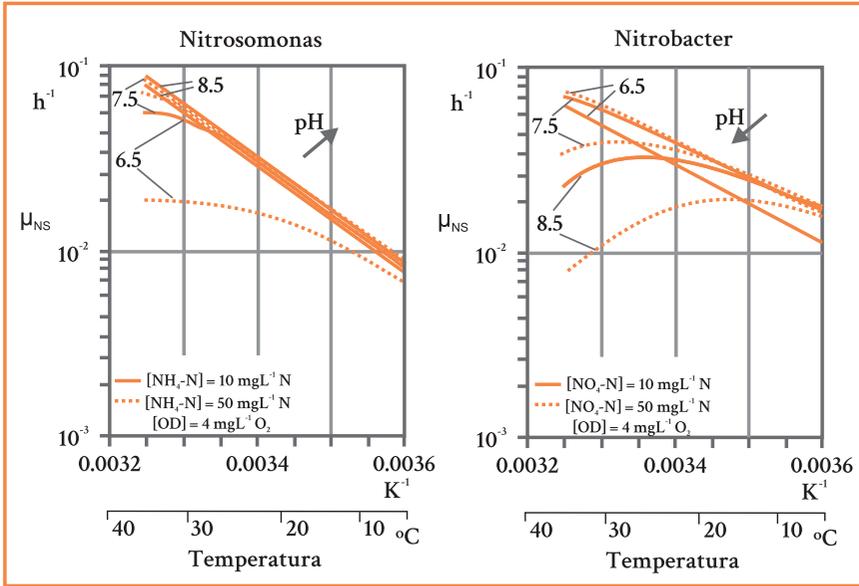
$$c = 646,1 \frac{\text{kg}}{\text{d}}$$

$$Rd_{O_2 \rightarrow DBO} = 646,1 \frac{\text{kgO}_2}{\text{d}}$$

Além do requisito de oxigênio necessário para a completa oxidação do nitrogênio no processo de nitrificação, o pH tem significativa importância quanto ao crescimento celular e estabilidade do processo de nitrificação, conforme se observa na Figura 6.

Na operação de reatores nitrificantes, além de reger o equilíbrio das formas de amônia (NH_3) e amônio (NH_4^+), e nitrito (NO_2^-) e ácido nitroso (HNO_2), como já foi visto anteriormente, o pH contribui com a disponibilização dos reais substratos do processo.

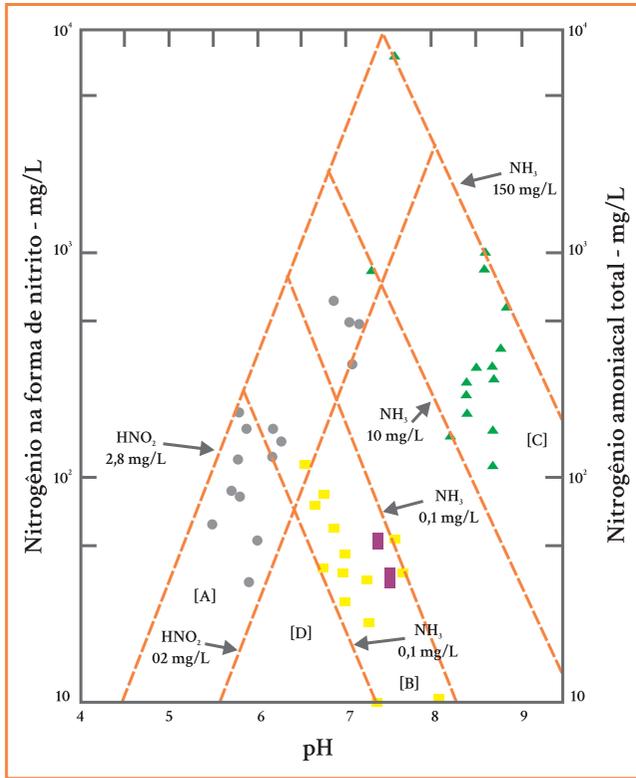
Somente amônia e ácido nítrico são efetivamente os substratos. Isso porque a célula gasta menos energia para transportar essas formas pela parede celular do que as formas ionizadas amônio e nitrito (Wiesmann et al., 2007).



Fonte: Adaptado de (Wiesmann et al., 2007).

Figura 6. Velocidade de crescimento específica das bactérias do gênero *Nitrosomonas* (μ_{NS}) e *Nitrobacter* (μ_{NB}) em função do pH, da Temperatura e Concentração do meio de alimentação.

O efeito inibitório do pH pode ser observado mesmo em valores próximos da neutralidade, dependendo da concentração de amônia total e nitrito do meio. O efeito inibitório da amônia e do ácido nitroso nas populações de *Nitrosomonas* (principal população oxidadoras de amônia) e *Nitrobacters* (principal população oxidadoras de nitrito), em função da variação do pH, pode ser observada na Figura 7.



Fonte: Adaptado de Anthonisen et al. (1976).

Figura 7. Comportamento das bactérias do gênero *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* em diferentes faixas de concentração de amônia livre e ácido nitroso em função do pH.

Importante destacar na Figura 7 que a área identificada [A], entre 0,2 a 2,8 mg.L⁻¹, indica o início da inibição por HNO₂, tanto para bactérias oxidadoras de amônia como oxidadoras de nitrito, sendo que acima de 2,8 mg.L⁻¹ de HNO₂ a inibição é completa. Na área [B], 0,1 a 1,0 mg.L⁻¹ de NH₃, identifica o início de inibição das bactérias oxidadoras de nitrito e na área [C], 10 a 150 mg.L⁻¹ de NH₃, identifica o início da inibição das bactérias oxidadoras de amônia (Anthonisen et al., 1976).

Sabendo-se que o pH tem grande importância na manutenção do processo de nitrificação, seu controle é imprescindível. Para minimizar as oscilações no pH se faz necessária uma quantidade mínima de alcalinidade, que agirá aumentando o poder de tamponamento do meio.

A necessidade de alcalinidade pode ser determinada através da estequiometria da reação de oxidação do NAT. A necessidade estequiométrica de bicarbonato (HCO_3^-) é 2 mols para oxidação e 1 mol de NH_4^+ , que corresponde a 4,36 gramas de HCO_3^- por grama de NAT (Galí et al., 2007).

Uma vez que a metodologia analítica para alcalinidade total em águas e efluentes determina a alcalinidade em carbonato de cálcio (CaCO_3) (Rice et al., 2012), é necessário convertermos o valor da alcalinidade necessária em HCO_3^- para Ca_2CO_3 . Sendo assim, a necessidade de alcalinidade para oxidação completa de um grama de NAT é 7,14 gramas de CaCO_3 .

Estudo de caso 4 - Cálculo do requisito de alcalinidade

Um reator nitrificante é alimentado com digestato contendo $2.190 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de N-NH_4^+ a uma vazão de $135 \text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$. Após a quantificação da alcalinidade total presente no digestato, encontrou-se a concentração de $6.450 \text{ mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$. Com base nos dados, calcule a necessidade diária de complementação de alcalinidade em CaCO_3 para a completa oxidação do NH_4^+ a NO_3^- .

Inicialmente, faz-se necessário calcular a carga diária (C) de nitrogênio e de alcalinidade presentes no digestato que alimenta o reator nitrificante para, posteriormente, determinar a necessidade diária utilizando a Equação 12.

$$C \left(\frac{\text{kg}}{\text{d}} \right) = [\text{NAT}] \cdot Q$$

$$C = 2190 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot \frac{\text{g}}{1000 \text{ mg}} \cdot 135 \frac{\text{m}^3}{\text{d}}$$

$$C = 2,19 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 135 \frac{\text{m}^3}{\text{d}}$$

$$C = 295,65 \frac{\text{kgNAT}}{\text{d}}$$

Analogamente ao cálculo da carga de nitrogênio, podemos calcular a carga de alcalinidade em CaCO_3 que alimenta o reator nitrificante diariamente.

$$C \left(\frac{\text{kg}}{\text{d}} \right) = [\text{CaCO}_3] \cdot Q$$

$$C = 6450 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot \frac{\text{g}}{1000 \text{ mg}} \cdot 135 \frac{\text{m}^3}{\text{d}}$$

$$C = 6,45 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 135 \frac{\text{m}^3}{\text{d}}$$

$$C = 870,75 \frac{\text{kgCaCO}_3}{\text{d}}$$

Assumindo que são necessários 7,14 gramas de CaCO_3 por grama de N-NH_4^+ , podemos calcular a carga diária necessária de alcalinidade através do produto da carga de nitrogênio e necessidade de alcalinidade.

$$\text{Necessidade de alcalinidade} = 295,65 \frac{\text{kgNAT}}{\text{d}} \cdot 7,14 \frac{\text{kgCaCO}_3}{\text{kgNAT}}$$

$$\text{Necessidade de alcalinidade} = 2110,9 \frac{\text{kgCaCO}_3}{\text{d}}$$

Subtraindo a carga diária de alcalinidade presente no digestato da necessidade de alcalinidade baseada na carga de NAT que alimenta o reator nitrificante, obtemos o déficit de alcalinidade diário para nitrificação.

Déficit de alcalinidade = Carga diária de alcalinidade - Necessidade diária de alcalinidade

$$\text{Déficit de alcalinidade} = 870,75 \frac{\text{KgCaCO}_3}{\text{d}} - 2110,9 \frac{\text{KgCaCO}_3}{\text{d}}$$

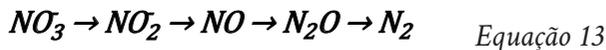
$$\text{Déficit de alcalinidade} = -1240,15 \frac{\text{KgCaCO}_3}{\text{d}}$$

Conclui-se que a alcalinidade presente no digestato não é suficiente para que ocorra a nitrificação desse efluente, fazendo-se necessária a complementação da alcalinidade para que o pH do sistema não diminua a níveis inibitórios.

Em processos com desnitrificação, parte da alcalinidade retorna para o sistema e, quando os processos são acoplados, a alcalinidade gerada na desnitrificação compensa parte do requisito da nitrificação, como será abordado na sequência.

Processo de desnitrificação

A desnitrificação faz parte do ciclo do nitrogênio. É a transformação do NO_3 a N_2 em condições de ausência de O_2 . Este é um processo redutivo e, desta maneira, é uma forma de respiração. Ocorre em quatro estágios, segundo a Equação 13. Os microrganismos oxidam um substrato orgânico como fonte de energia produzindo inúmeros equivalentes de redução.



Cada etapa dessa reação é catalisada por enzimas específicas. As etapas de redução do nitrogênio vêm sendo amplamente estudadas. Já foram visualizadas as estruturas dessas enzimas em alta resolução, com exceção da óxido nítrico redutase. Além disso, já se sabe que podem ser mais de um tipo de redutase por etapa.

Em geral, as enzimas necessárias para a desnitrificação somente são produzidas sob ou próximo às condições anaeróbias e, se as células em crescimento anaeróbio forem expostas ao O_2 , essas enzimas são prontamente inibidas. Ainda, as reações são catabólicas, ou seja, regidas por microrganismos heterótrofos, necessitando de matéria orgânica como fonte de carbono para sua síntese celular (Richardson et al., 2007); (Mendonça, 2002); (Tchobanoglous et al., 2013).

Os microrganismos mais frequentemente encontrados na natureza capazes de realizar a redução do nitrogênio oxidado são dos gêneros *Pseudomonas* e *Alcaligenes*. Porém, existem outros descritos na literatura

como, *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Chromobacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Hypomicrobium*, *Moraxella*, *Neisseria*, *Paracoccus*, *Propionibacterium*, *Rhizobium*, *Rhodopseudomonas*, *Spirilun*, e *Vibrio* entre outros gêneros dessas bactérias (Tchobanoglous et al., 2013).

Bioquímica da desnitrificação

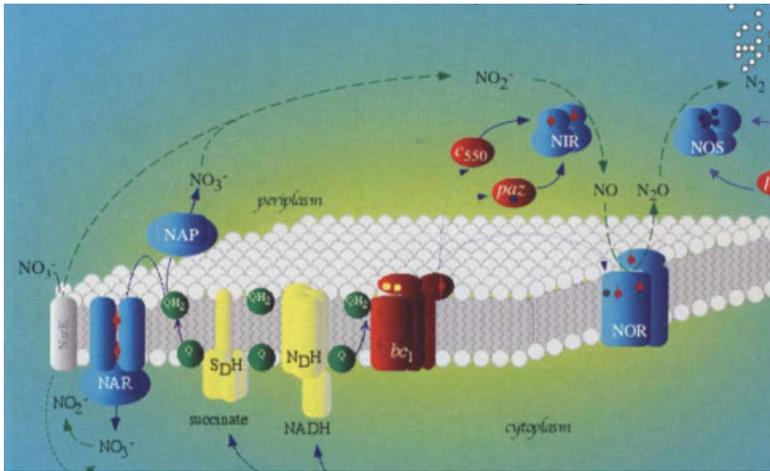
Na maioria das bactérias, as enzimas responsáveis pela desnitrificação recebem elétrons provenientes das correntes dos sistemas respiratórios da membrana citoplasmática. Em outras palavras, a desnitrificação é uma forma de respiração e parte componente da respiração com o sistema de transporte de elétrons.

A desnitrificação ocorre com a participação de componentes específicos. Entre eles o ubequinol/ubequinona. A reação de redução do ubequinona para ubequinol ocorre utilizando elétrons provenientes de redutores como, NADH, ácidos orgânicos voláteis, succinato, etc. Na desnitrificação, o ubequinol é oxidado diretamente na parede citoplasmática pela nitrato redutase. Há uma estrutura cristalina correspondente para tal enzima, normalmente conhecida como “Nar”, assim, sabe-se em detalhes como a enzima funciona.

Em resumo, o ubequinol é oxidado em direção à superfície periplasmática da membrana, com a liberação de H^+ para o periplasma, mas a transferência de elétrons ocorre através da membrana para o sítio ativo, que está localizado em um domínio globular que se projeta para dentro do citoplasma. O ponto fundamental a observar aqui é que a transferência de elétrons por *Nar*, juntamente com a liberação de H^+ e absorção nos dois lados da membrana, gera uma força motriz de prótons através da membrana.

A localização do sítio de redução de NO_3^- no lado citoplasmático da membrana requer um sistema de transporte de NO_3^- conforme na Figura 8. Tal tarefa acredita-se ser a função da proteína NarK que é um transportador tanto de fora para dentro da célula como o inverso. Normalmente, a proteína NarK é a fusão de duas proteínas. Evidências apontam para que uma dessas proteínas catalise a entrada do NO_3^- para a célula com um ou mais H^+ . Isso permitiria a entrada do NO_3^- na célula para iniciar a respiração.

No estado estacionário, a importação do NO_3^- seria em troca da exportação do NO_2^- para o periplasma, um processo que seria o intercâmbio neutro de elétrons e assim não afetando, nem dissipando, a força motriz de prótons. A exportação do NO_2^- para o periplasma é necessária em função de que é onde se localiza a nitrito redutase (NIR em Figura 8) nos sistemas desnitrificantes (Moir; Wood, 2001; Spanning, et al. 2007).



Fonte: Adaptado de Spanning et al., (2007).

Figura 8. Esquema do processo de desnitrificação completa em *Paracoccus denitrificans*. Linhas tracejadas: transportes dos óxidos de nitrogênio; linhas sólidas: transporte de elétrons. SDH, succinato dehidrogenase; NDH, NADH dehidrogenase; Q, quinona; bc_1 , complexo citocromo bc_1 ; c_{550} , citocromo c ; paz, pseudoazurina; NAR, nitrato redutase da membrana; NIR, nitrito redutase tipo cd_1 ; NOR, óxido nítrico redutase tipo BC; NOS, óxido nítrico redutase tipo P4; NarK, transportador $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$.

Os elétrons são entregues para o citocromo cd_1 por um monohemo citocromo tipo c , o citocromo c_{550} , ou pela proteína cupredoxina conhecida como pseudoazurina. Estas duas proteínas periplasmáticas e hidrossolúveis são reduzidas pelo complexo integral da membrana, chamado de complexo citocromo bc_1 , que por sua vez é reduzido a ubiquinol. Este complexo não é específico da desnitrificação, ele ocorre em diversos sistemas respiratórios em todas as bactérias e na transferência mitocondrial de elétrons.

O óxido nítrico é gerado pela nitrito redutase, mas em baixas concentrações devido a sua toxicidade. Todavia, este não deixa de ser um intermediário livre da desnitrificação. A óxido nítrico redutase é uma enzima presente na membrana celular, que participa da redução do óxido nítrico a óxido nitroso. Acredita-se, ainda não comprovado em laboratório, ser fornecida pela pseudoazurina ou pelo citocromo c_{550} em comum com a nitrito redutase. A etapa final da desnitrificação é catalisada pela óxido nitroso redutase, outra enzima periplasmática e age na redução do óxido nitroso a nitrogênio gasoso.

Segundo Wrage et al. (2001), os microrganismos responsáveis pela desnitrificação são anaeróbios facultativos, ou seja, são capazes de utilizar tanto o oxigênio como o NO_3^- e NO_2^- . Portanto, o processo de desnitrificação é inibido mesmo em baixas concentrações de oxigênio dissolvido.

Quanto aos intermediários do processo de desnitrificação, o NO e N_2O são gasosos e se acumulam no meio quando suas enzimas são inibidas principalmente em pH ácido.

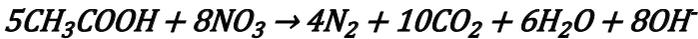
Carbono orgânico e alcalinidade na desnitrificação

Por ser um processo heterotrófico, a desnitrificação necessita de fonte de carbono orgânico para que seja possível ser realizada. Existem duas formas principais em que os microrganismos desnitrificantes obtêm o carbono orgânico necessário para as reações. Quando a fonte é proveniente do próprio material celular é chamada de endógena. A outra forma é através de uma fonte exógena, ou seja, um substrato orgânico, efluente orgânico, acetato, metanol, entre outros.

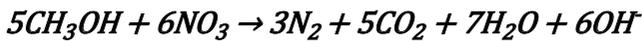
Nos efluentes *in natura* em que é encontrado carbono orgânico na sua composição, esse é oriundo basicamente de proteínas, carboidratos e gorduras (Gerardi, 2002). Em geral, em efluentes pós tratamento anaeróbio, observa-se a prevalência de ácidos carboxílicos de cadeia curta, como ácido acético, propiônico e butírico (Miller; Varel, 2003), (Ziemer et al., 2009).

Quando não existe quantidade suficiente de carbono orgânico presente no efluente, necessita-se a adição de uma fonte extra de carbono.

Nos processos industriais de tratamento de efluentes, comumente utiliza-se metanol nessa função (Tchobanoglous et al., 2013). Abaixo, podem ser observadas as reações de desnitrificação a partir do acetato (Equação 14) e do metanol (Equação 15).



Equação 14



Equação 15

A disponibilidade de carbono orgânico em determinado efluente é medida pela relação entre a massa de carbono orgânico disponível e a massa de nitrogênio a ser reduzido na desnitrificação. Essa relação é usualmente chamada de relação C/N (carbono/nitrogênio).

A relação C/N tem grande influência na competição entre a redução dissimilatória do nitrato a produtos gasosos (desnitrificação) e a amonificação (Yoon et al., 2015). Em ensaios de laboratório com biomassa adaptada, a eficiência de desnitrificação não é comprometida quando a relação C/N está acima de 1 utilizando metanol e acima de 2 utilizando ácido acético como fonte de carbono (Her; Huang, 1995).

É importante ressaltar que a grandeza carbono orgânico muitas vezes na literatura é expressa como demanda química de oxigênio (DQO), que expressa a quantidade de matéria orgânica presente na amostra de forma indireta, contabilizando a necessidade de oxigênio para oxidação do carbono orgânico presente. Ainda, a relação entre as grandezas COT e DQO é função de fatores como a composição da matéria orgânica e a presença de compostos inorgânicos, que consomem oxigênio, na oxidação da matéria orgânica pelo método de DQO, o que pode não ocorrer em métodos de determinação de COT.

As diferenças observadas quanto à eficiência de desnitrificação, quando comparados diferentes substratos, deve-se a biodisponibilidade do carbono presente em cada substrato. Estudos apontam a preferência dos microrganismos desnitrificantes pela utilização dos ácidos carboxíli-

cos de cadeia curta como fonte de carbono na desnitrificação (Elefsiniotis; Wareham, 2007), (Adouani et al., 2010), (Ahn et al., 2010)).

Além da preferência pelos ácidos carboxílicos de cadeia curta, e a grande afinidade dos microrganismos desnitrificantes principalmente pelo ácido acético, observa-se que a velocidade de desnitrificação utilizando esse ácido como principal fonte de carbono é mais de duas vezes acima da velocidade de desnitrificação utilizando ácido propiônico (Elefsiniotis; Wareham, 2007). Isso sugere que a utilização de ácidos carboxílicos de cadeias maiores por parte dos microrganismos desnitrificantes é complexa e difícil.

Portanto, em se tratando da disponibilidade do carbono orgânico, independente da forma que se encontrar no digestato, é importante que seja observada a relação C/N, levando em consideração somente o carbono orgânico solúvel, descartando o material particulado, ao se utilizar o processo MLE objetivando remoção de nitrogênio.

Baseando-se na estequiometria da reação de desnitrificação (Equação 7) a necessidade de carbono orgânico é aproximadamente de 1,1 g por grama de nitrogênio na forma de nitrato. No entanto, no processo de desnitrificação, o carbono orgânico também é consumido para síntese celular e respiração endógena (Henze, 2010). Sendo assim, de maneira bastante segura, se no digestato se observar relação C/N acima de 2 ou relação DQO/N acima de 5, a reação de desnitrificação ocorrerá sem limitações (Velho et al., 2017; Kishida et al., 2004; Chung et al., 2004).

Estudo de caso 5 – Cálculo da relação C/N

Em um digestato de um biodigestor foi observada a concentração de COT de 3.350 mg L^{-1} e de nitrogênio amoniacal total (NAT) de 1.200 mg.L^{-1} . Suponha que a vazão de alimentação do biodigestor é $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ e são descartados $8 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ de lodo do biodigestor. Calcule a relação C/N e diga se o processo de desnitrificação pode ser aplicado a esse caso.

Para diminuir a possibilidade de erros quando se calcula a relação C/N, idealmente, calcula-se a carga de carbono e a carga de nitrogênio e, posteriormente, verifica-se a relação entre as cargas.

Sendo assim:

$$C_{\text{COT}} \left(\frac{\text{kg}}{\text{d}} \right) = Q \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \cdot [\text{COT}] \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Nesse caso, especificamente, a vazão de alimentação do biodigestor não é a mesma vazão na saída, pois existe um descarte de lodo. Portanto, a vazão de saída é a vazão de alimentação diminuída a vazão de descarte de lodo.

$$C_{\text{COT}} = \left[Q_{\text{alimentação}} \frac{\text{m}^3}{\text{d}} - Q_{\text{descarte de lodo}} \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right] \cdot [\text{COT}]$$

$$C_{\text{COT}} = \left[10 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot \frac{24 \text{ h}}{\text{d}} - 8 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right] \cdot 3350 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \frac{\text{g}}{1000 \text{ mg}}$$

$$C_{\text{COT}} = \left[240 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} - 8 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right] \cdot 3,35 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$C_{\text{COT}} = 232 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \cdot 3,35 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$C_{\text{COT}} = 232 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \cdot 3,35 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$C_{\text{COT}} = 777,2 \frac{\text{kg}}{\text{d}}$$

Analogamente, calcula-se a carga diária de nitrogênio.

$$C_{\text{NAT}} = \left[Q_{\text{alimentação}} \frac{\text{m}^3}{\text{d}} - Q_{\text{descarte de lodo}} \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right] \cdot [\text{NAT}] \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$C_{\text{NAT}} = \left[Q_{\text{alimentação}} \frac{\text{m}^3}{\text{d}} - Q_{\text{descarte de lodo}} \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right] \cdot [\text{NAT}] \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$$C_{\text{NAT}} = \left[10 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot \frac{24 \text{ h}}{\text{d}} - 8 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right] \cdot 1200 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \frac{\text{g}}{1000 \text{ mg}}$$

$$C_{\text{NAT}} = 232 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \cdot 1,2 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$C_{\text{NAT}} = 278,4 \frac{\text{kg}}{\text{d}}$$

A partir das cargas, podemos calcular a relação C/N.

$$\text{Relação } \frac{\text{C}}{\text{N}} = \frac{C_{\text{COT}}}{C_{\text{NAT}}}$$

$$\text{Relação } \frac{\text{C}}{\text{N}} = \frac{777,2 \frac{\text{kg}}{\text{d}}}{278,4 \frac{\text{kg}}{\text{d}}}$$

$$\text{Relação } \frac{\text{C}}{\text{N}} = \frac{777,2 \frac{\text{kg}}{\text{d}}}{278,4 \frac{\text{kg}}{\text{d}}}$$

$$\text{Relação } \frac{\text{C}}{\text{N}} = 2,79$$

Sendo a relação C/N 2,79, espera-se que o processo de desnitrificação, posteriormente, não tenha sua eficiência prejudicada em função da necessidade de carbono em face da quantidade de nitrogênio ser adequada.

O equilíbrio de alcalinidade no processo de remoção de nitrogênio é uma etapa sensível. No ciclo completo da desnitrificação é possível observar a geração de equivalentes de alcalinidade (Equações 7 e 8). Para cada 5 mols de acetato, são gerados 8 íons hidroxila, ou seja, na redução de 1 g de N-NO₃ são gerados 3,57 g de alcalinidade (como CaCO₃) (Tchobanoglous et al., 2013; (Van Rijn et al., 2006). No entanto, em escala real, observa-se que os valores são menores que o estequiométrico, estando entre 2,95 (Jeris; Owens, 1975) e 2,89 mg (Horstkotte et al., 1974) de CaCO₃ por mg de nitrogênio reduzido.

Sendo assim, considera-se que dentre o valor estequiométrico e os valores observados em reatores em escala real, para projeto de reatores desnitrificantes, é usual atribuir que cada grama de nitrogênio reduzido gere 3 gramas de alcalinidade na forma de CaCO_3 (Scheible et al., 1993).

Uma grande vantagem desse excedente de alcalinidade gerado na desnitrificação é observado quando se pensa no processo global de remoção de nitrogênio via nitrificação e desnitrificação. Uma vez que alcalinidade é consumida na nitrificação e alcalinidade é gerada na desnitrificação, quando os processos são acoplados ocorre uma compensação da necessidade total de alcalinidade.

Processo combinado de nitrificação e desnitrificação

A primeira configuração objetivando a remoção de nitrogênio foi o processo proposto por Ludzak e Ettinger (1962), que posteriormente recebeu modificações e convencionou-se chamar de Ludzak e Ettinger Modificado, MLE (do inglês *Modified Ludzak and Ettinger*) apresentado na Figura 9. É um dos processos mais utilizados para remoção de nitrogênio no tratamento de efluentes, sendo que o processo consiste de um tanque anóxico anterior ao tanque aeróbio onde ocorre a nitrificação. O nitrato produzido no tanque aeróbio retorna ao tanque anóxico.

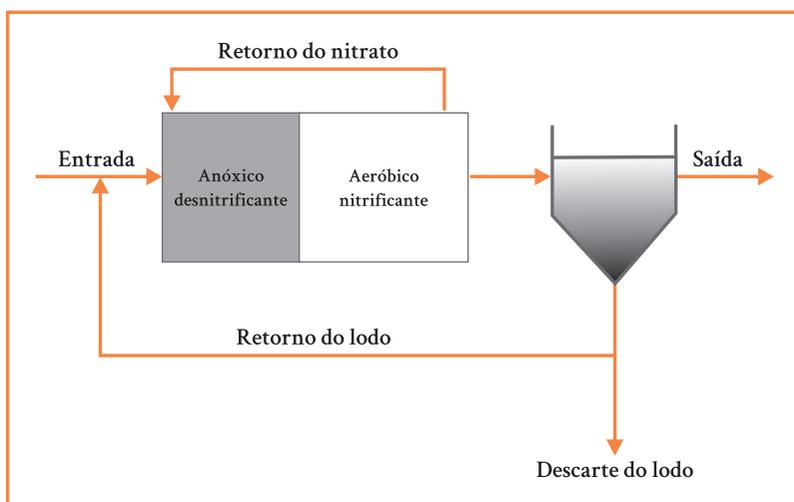


Figura 9. Esquema ilustrativo de um sistema de reatores de mistura completa utilizando o processo Ludzak-Edinger Modificado.

No tanque anóxico, estão os microrganismos heterotróficos e a maior quantidade de carbono orgânico que servirá de doadores de elétrons na redução do nitrato. Em função do tanque anóxico preceder o tanque de aeração, o processo também é conhecido como “pré-desnitrificação anóxica” (Tchobanoglous et al., 2013; Wiesmann et al., 2007).

A taxa de recirculação do meio líquido do reator nitrificante para o desnitrificante deve ser controlada. Sabe-se que quanto maior a taxa de recirculação, maior será a remoção de nitrogênio, sendo que a eficiência global do sistema pode ser calculada pela Equação 16.

$$E = 1 - \frac{[N_T]_s}{[N_T]_e} \quad \text{Equação 16}$$

Onde:

$[N_T]_e$ = concentração de nitrogênio total na entrada do sistema MLE (mg L^{-1})

$[N_T]_s$ = concentração de nitrogênio total na saída do sistema MLE (mg L^{-1})

No sistema MLE, ambos os reatores são de mistura completa e fluxo contínuo, e a eficiência de remoção de nitrogênio é dependente da razão entre a vazão total de recirculação do reator nitrificante para o reator desnitrificante pela vazão de alimentação do sistema (Equação 17). A vazão total de recirculação é a soma da vazão de recirculação entre o reator nitrificante e desnitrificante e a vazão de recirculação do lodo do decantador de lodo para o desnitrificante (Equação 18).

$$R_T = \frac{Q_{RT}}{Q_{Alimentação}} \quad \text{Equação 17}$$

Onde:

R_T = razão de recirculação total

Q_{RT} = vazão de recirculação ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)

$Q_{Alimentação}$ = vazão de alimentação do sistema MLE ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)

$$Q_{RT} = Q_{R-ND} + Q_{R-L} \quad \text{Equação 18}$$

Onde:

Q_{R-ND} = vazão de recirculação entre o reator nitrificante e desnitrificante ($m \cdot d^{-1}$)

Q_{R-L} = vazão de recirculação de lodo ($m^3 \cdot d^{-1}$)

Portanto, a eficiência teórica máxima na remoção de nitrogênio para a configuração do sistema de reatores MLE é depende diretamente da razão de recirculação total (Q_{RT}) entre os reatores, como apresentado na Equação 19.

$$\frac{[N_T]_s}{[N_T]_e} = \frac{1}{1 + R_T} \quad \text{Equação 19}$$

A razão de recirculação total, por ser base do processo de remoção de nitrogênio, influencia a eficiência do sistema. Pode ser utilizada como parâmetro de controle do processo. No entanto, o valor de Q_{RT} ideal está entre 3 e 6 vezes a vazão de alimentação (Tchobanoglous et al., 2013; Chung et al., 2004), ficando, usualmente, estabelecido em 4,5 vezes a vazão de alimentação ($Q_{Alimentação}$). Uma vez que a vazão de recirculação de lodo (Q_{R-L}), tem como único objetivo evitar a perda excessiva de biomassa do sistema, a razão de recirculação de lodo é fixada em 1.

O processo MLE é bastante versátil e resultados demonstram eficiência acima de 90% de remoção de nitrogênio em efluentes da suinocultura. No entanto, esses efluentes possuem alta concentração de sólidos suspensos totais, o que pode ocasionar transtornos na operação dos reatores, evidenciando o cuidado com relação a esse fator a fim de evitar acúmulo de sólidos fixos nos tanques reacionais.

Por se basear no processo de remoção de nitrogênio via nitrificação e desnitrificação, existe a necessidade de equilíbrio entre a quantidade de carbono orgânico e nitrogênio, como já foi visto anteriormente, sendo a relação C/N fundamental nesse processo.

Na maioria dos dejetos animais existe carbono suficiente para a desnitrificação por haver grande quantidade de carbono orgânico disponível, ou seja, relação C/N elevada. No entanto, no digestato, a quantidade de carbono orgânico disponível é menor que nos dejetos brutos. Após efluentes e/ou dejetos animais passarem por um processo de digestão anaeróbia, a relação C/N pode diminuir 20 vezes (Rico et al., 2011), podendo inviabilizar a remoção de nitrogênio do digesto pelo processo MLE. Na situação em que ocorre a falta de carbono orgânico disponível para desnitrificação, faz-se necessária a suplementação de carbono ou o *by pass* (desvio) do biodigestor diretamente para o reator desnitrificante.

Em se tratando de dimensionamento, além dos pontos já abordados, o sistema MLE necessita de atenção em relação a dois pontos; o primeiro é a carga volumétrica de nitrogênio (C_{vN}) e o segundo o tempo de retenção hidráulica (TRH).

A carga orgânica volumétrica de nitrogênio expressa a massa de nitrogênio que alimenta o sistema MLE por dia em função do volume do reator nitrificante, conforme a Equação 9. A carga volumétrica de nitrogênio influencia na eficiência de remoção de nitrogênio do sistema. Observa-se que o sistema MLE opera com eficiência de remoção de nitrogênio acima de 95% com C_{vN} entre $0,26 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e $0,41 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Sendo assim, orienta-se que, para o dimensionamento de sistemas MLE, seja utilizada a C_{vN} de $0,35 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (Bortoli, 2014; Vanotti et al., 2009; Park et al., 2004; Chung et al., 2004).

$$C_{vN} = \frac{[NAT] \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot Q \frac{\text{m}^3}{\text{d}}}{V_{\text{reator nitrificante}} (\text{m}^3)} \quad \text{Equação 20}$$

Para o dimensionamento do reator desnitrificante, usualmente se utiliza o mesmo volume do reator nitrificante, podendo esse ser dimensionado com volume até 20% menor que o reator nitrificante, sem ocorrer perda de eficiência (Park et al., 2004; Chung et al., 2004).

Por fim, o cálculo do decantador de lodo é realizado através da taxa de escoamento superficial (TES) (Equação 13), que é baseada na vazão aplicada pela área do decantador (Equação 10). Convencionalmente,

adotam-se valores entre 1,5 e 4,33 m³.m⁻².h⁻¹. Recomenda-se que, como parâmetro de segurança, após o dimensionamento do decantador de lodo o volume do mesmo esteja entre 5 e 10% do volume do reator nitrificante.

Levando em consideração que o lodo do sistema é em grande parte biomassa, e sua sedimentação é rápida, pode-se estabelecer que o decantador de lodo não exceda 3 horas de TRH, quando possível, a fim de evitar flotação de lodo e perda de biomassa (Wiesmann et al., 2007).

$$S_{\text{decantador}} = \frac{Q_{\text{alimentação}}}{TES} \quad \text{Equação 21}$$

Estudo de caso 6 - Dimensionamento de reatores nitrificantes/desnitrificantes

Uma unidade produtora de leitões com 4.800 matrizes possui um biodigestor para geração de biogás e utiliza o biofertilizante em áreas agricultáveis de parceiros próximos à propriedade. Na nova etapa de licenciamento ambiental, foi destacada a necessidade de tratamento do digestato para fins de lançamento em corpo hídrico receptor. Considerando que cada matriz produz em média 32 L de dejetos por dia, e com base nos dados das características do digestato apresentados abaixo, determine o volume do reator nitrificante, o volume do reator desnitrificante e as dimensões do decantador de lodo. Expresse também as vazões de alimentação, de recirculação do reator nitrificante para o desnitrificante e de recirculação de lodo do decantador para o nitrificante. Por fim, determine o TRH de cada reator e do decantador de lodo.

Característica do digestato

Nitrogênio amoniacal total (NAT) (mg.L⁻¹) 2.200

Carbono orgânico total (COT) mg.L⁻¹ 6.000

Para o cálculo dos volumes, existe a necessidade se estabelecer alguns pressupostos baseados na literatura.

1. A razão total de recirculação (RT) será 5,0;
2. A carga de nitrogênio não deverá ultrapassar $0,35 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$;
3. O reator desnitrificante deverá ser 20% menor que o reator nitrificante;
4. Adotar a taxa de escoamento superficial (TES) de $4 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, com máximo de TRH de 1 hora.

Primeiramente, calcula-se a vazão de dejetos.

$Q = \text{N}^\circ \text{ de animais} \cdot \text{Produção de dejetos por animal}$

$$Q = 4800 \cdot 32 \frac{\text{L}}{\text{d}}$$

$$Q = 153.600 \frac{\text{L}}{\text{d}} \frac{\text{m}^3}{1000\text{L}}$$

$$Q = 153,6 \frac{\text{m}^3}{\text{d}}$$

Também é importante verificar a relação C/N no digestato para avaliar a viabilidade da utilização do processo de nitrificação e desnitrificação.

$$\text{Relação } \frac{\text{C}}{\text{N}} \geq 2$$

$$\text{Relação } \frac{\text{C}}{\text{N}} = \frac{\text{C}_{\text{COT}}}{\text{C}_{\text{NAT}}}$$

$$\text{Relação } \frac{\text{C}}{\text{N}} = \frac{Q \cdot [\text{COT}]}{Q \cdot [\text{NAT}]}$$

$$\text{Relação } \frac{\text{C}}{\text{N}} = \frac{[\text{COT}]}{[\text{NAT}]}$$

$$\text{Relação } \frac{\text{C}}{\text{N}} = \frac{6000 \text{ mg/L}}{2200 \text{ mg/L}}$$

$$\text{Relação } \frac{\text{C}}{\text{N}} = 2,72$$

Como a relação C/N é maior que 2, existe a potencialidade de utilização do processo de nitrificação/desnitrificação acoplado (MLE).

Posteriormente, utiliza-se a Equação 12 para o cálculo do volume do reator nitrificante.

$$C_{vN} = \frac{[\text{NAT}] \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot Q \frac{\text{m}^3}{\text{d}}}{V_{\text{reator nitrificante}} (\text{m}^3)}$$

Rearranjando a Equação 12, temos:

$$V_{\text{reator nitrificante}} = \frac{[\text{NAT}] \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot Q \frac{\text{m}^3}{\text{d}}}{C_{vN}}$$

$$V_{\text{reator nitrificante}} = \frac{2200 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 153,6 \frac{\text{m}^3}{\text{d}}}{0,35 \text{ Kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

$$V_{\text{reator nitrificante}} = \frac{2200 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot \frac{\text{g}}{1000 \text{ mg}} \cdot 153,6 \frac{\text{m}^3}{\text{d}}}{0,35 \text{ Kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

$$V_{\text{reator nitrificante}} = \frac{2200 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot \frac{\text{g}}{1000 \text{ mg}} \cdot 153,6 \frac{\text{m}^3}{\text{d}}}{0,35 \text{ Kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

$$V_{\text{reator nitrificante}} = \frac{2200 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot \frac{\text{g}}{1000 \text{ mg}} \cdot 153,6 \frac{\text{m}^3}{\text{d}}}{0,35 \text{ Kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

$$V_{\text{reator nitrificante}} = 965,5 \text{ m}^3$$

A partir do cálculo do volume do reator nitrificante, atendendo ao pressuposto estabelecido, o volume do reator desnitrificante será 20% menor.

Portanto:

$$V_{\text{reator desnitrificante}} = V_{\text{reator nitrificante}} - (V_{\text{reator nitrificante}} \cdot 0,20)$$

$$V_{\text{reator desnitrificante}} = 965,5 \text{ m}^3 - (965,5 \text{ m}^3 \cdot 0,20)$$

$$V_{\text{reator desnitrificante}} = 965,5 \text{ m}^3 - 193,1 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{reator desnitrificante}} = 965,5 \text{ m}^3 - 193,1 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{reator desnitrificante}} = 772,4 \text{ m}^3$$

Por fim, calcula-se o volume do decantador de lodo do sistema. Para o cálculo do volume do decantador, inicialmente, necessita-se do valor da área superficial, utilizando a Equação 13.

$$S_{\text{decantador}} = \frac{Q_{\text{alimentação}}}{\text{TES}}$$

$$S_{\text{decantador}} = \frac{153,5 \text{ m}^3/\text{d}}{4 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}}$$

$$S_{\text{decantador}} = 38,4 \text{ m}^2$$

Estabelecendo o volume através do TRH máximo de três horas, o volume máximo será:

$$V_{\text{decantador}} = Q_{\text{alimentação}} \cdot \text{TRH}$$

$$V_{\text{decantador}} = 153,5 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \cdot 3 \text{ h}$$

$$V_{\text{decantador}} = 153,5 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \cdot 3 \text{ h} \cdot \frac{\text{d}}{24 \text{ h}}$$

$$V_{\text{decantador}} = 153,5 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \cdot 3 \text{ h} \cdot \frac{\text{d}}{24 \text{ h}}$$

$$V_{\text{decantador}} = 153,5 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \cdot 3 \text{ h} \cdot \frac{\text{d}}{24 \text{ h}}$$

$$V_{\text{decantador}} = 19,18 \text{ m}^3$$

Em função do valor do volume calculado do decantador ser menor que 5% do volume do reator nitrificante, adota-se, por motivo de segurança, o maior valor. Portanto, o decantador de lodo terá o volume de:

$$V_{\text{dec}} = V_{\text{reator nitrificante}} \cdot 5\%$$

$$V_{\text{dec}} = 965,5 \text{ m}^3 \cdot 5\%$$

$$V_{\text{dec}} = 48,3 \text{ m}^3$$

Dividindo o volume pela área de superfície, temos a altura do leito de decantação.

$$h = \frac{V_{\text{dec}}}{S_{\text{dec}}}$$

$$h = \frac{48,3 \text{ m}^3}{38,4 \text{ m}^2}$$

$$h = 1,26 \text{ m} \rightarrow h = 1,3 \text{ m}$$

Por fim, calcula-se o diâmetro do decantador, através da área de superfície, considerando um decantador circular.

$$S_{\text{dec}} = \pi \cdot r^2$$

$$r = \sqrt{\frac{S_{\text{dec}}}{\pi}}$$

$$r = \sqrt{\frac{38,3}{3,14}}$$

$$r = 3,5 \rightarrow D = 7,0 \text{ m}$$

Portanto, a partir dos volumes, o dimensionamento do sistema finalizado é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Dimensionamento de reatores nitrificantes/desnitrificantes e decantador de lodo.

	VOLUME (m ³)	TRH (d)
Reator nitrificante	965,5	6,3
Reator desnitrificante	772,4	5
Decantador de lodo	48,3	0,3

Nitrificação e desnitrificação via nitrito

Diferente do processo convencional de nitrificação/desnitrificação via nitrato, no processo de nitrificação/desnitrificação via nitrito, a nitrificação e a desnitrificação são mediadas pela presença de NO_2^- . Esse processo é baseado no fato de que o nitrito é o produto intermediário, tanto do processo de nitrificação quanto do processo de desnitrificação, por isso, pode ser produzido durante a nitrificação e, subsequentemente, reduzido a N_2 na desnitrificação seguinte (Ciudad et al., 2005; Ruiz et al., 2006).

Através da Figura 10, é possível visualizar os caminhos da nitrificação/desnitrificação via nitrato e desnitrificação via nitrito. Pode-se observar que, na desnitrificação via nitrito, tem-se uma redução no caminho de oxidação da amônia, não se fazendo necessária a oxidação do NO_2^- para NO_3^- . Como vantagem, tem-se 25% de redução no consumo de oxigênio na fase aeróbia, o que implica em 60% de economia de energia em todo o processo.

Além disso, a demanda de doadores de elétrons, ou seja, de carbono orgânico para a desnitrificação, é 40% menor e a velocidade de desnitrificação via nitrito é de 1,5 a 2 vezes maior do que a velocidade de desnitrificação via nitrato, o que é tecnicamente viável e economicamente favorável, especialmente quando se trata de efluentes com alta concentração de amônia ou baixa relação C/N (Yang; Yang, 2011). Portanto, a relação C/N ideal passa de 2, para desnitrificação convencional, para relação C/N de 1,2 para desnitrificação via nitrito.

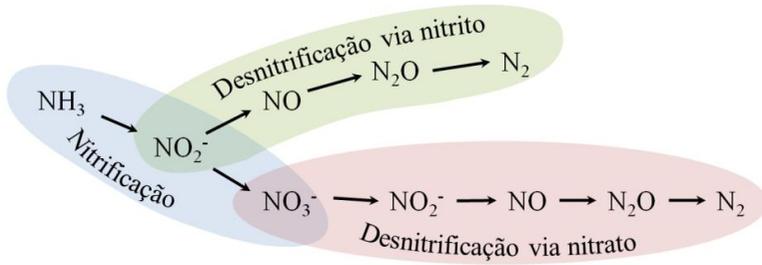


Ilustração: Marcelo Bortoli

Figura 10. Esquema representativo do caminho da nitrificação, desnitrificação via nitrito e desnitrificação via nitrato.

Estudo de caso 7 - Cálculo de requisito diário de oxigênio nitrificação ($\text{Rd}_{\text{O}_2\text{-NO}_2^-}$) e relação C/N para nitrificação/desnitrificação

Um biodigestor gera $26 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de digestato, sendo que opera por oito horas diárias. O digestato é encaminhado para um reator aeróbio com o processo de nitrificação e desnitrificação via nitrito. Conhecendo a concentração de nitrogênio amoniacal total, que é de $1.640 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, e a concentração de carbono orgânico total (COT) de $2.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, calcule o requisito diário de oxigênio necessário no reator para que ocorra a oxidação de todo nitrogênio na forma de amônio para nitrito e calcule a relação C/N, destacando se atenderia ao processo de desnitrificação via nitrito.

Inicialmente, precisa-se saber a carga de nitrogênio na entrada do reator aeróbio, portantoo:

$$c = [\text{NAT}] \cdot Q$$

Sendo:

$$c = \text{carga de nitrogênio} \left(\frac{\text{kg}}{\text{d}} \right)$$

$$[\text{NAT}] = \text{concentração de nitrogênio amoniacal total} \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right)$$

$$Q = \text{vazão} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right)$$

Utilizando a Equação 12, podemos calcular a carga diária de nitrogênio na entrada do reator aeróbio.

$$c = [NAT] \cdot Q$$

$$c = 1640 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot \frac{\text{g}}{1000 \text{ mg}} \cdot 26 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot 8 \frac{\text{h}}{\text{d}}$$

$$c = 1,64 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 208 \frac{\text{m}^3}{\text{d}}$$

Considerando:

$$\frac{\text{g}}{\text{L}} = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$c = 341,1 \frac{\text{KgN-NH}_4^+}{\text{d}}$$

A partir do valor de carga de nitrogênio, podemos calcular o requisito diário de oxigênio ($Rd_{O_2-NO_2^-}$) no reator aeróbio, em função da Equação 11.

$$Rd_{O_2-NO_2^-} = 341,2 \frac{\text{kgNAT}}{\text{d}} \cdot \left[3,43 \frac{\text{gO}_2}{\text{gNAT}} \right]$$

$$Rd_{O_2-NO_2^-} = 1170,3 \frac{\text{kgO}_2}{\text{d}}$$

Para o cálculo da relação C/N:

$$\text{Relação } \frac{C}{N} = \frac{C_{COT}}{C_{NAT}}$$

$$\text{Relação } \frac{C}{N} = \frac{Q[COT]}{Q[NAT]}$$

$$\text{Relação } \frac{C}{N} = \frac{26 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot 8 \frac{\text{h}}{\text{d}} \cdot 2000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{26 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot 8 \frac{\text{h}}{\text{d}} \cdot 1640 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}$$

$$\text{Relação } \frac{C}{N} = 1,22$$

Sendo a relação C/N 1,22, espera-se que o processo de desnitrificação via nitrito não tenha sua eficiência prejudicada.

Tecnologias recentes para remoção biológica de nitrogênio

Fundamentos e mecanismos

Digestatos oriundos de sistemas eficientes de digestão anaeróbia estão cada vez mais apresentando baixas concentrações de carbono, resultando em um efluente com baixa relação carbono/nitrogênio (C/N). A tendência na ausência de carbono dificulta a remoção do nitrogênio solúvel pelo processo convencional de nitrificação/desnitrificação detalhado nos tópicos anteriores. Isso porque efluentes que apresentam uma baixa relação C/N podem não ter carbono orgânico biodisponível suficiente (e necessário) para realizar a desnitrificação. Nesses casos, muitas vezes é necessária a adição de uma fonte externa de carbono orgânico, o que implica em aumento do custo operacional do processo convencional de nitrificação/desnitrificação.

Quando se tem efluentes muito concentrados em nitrogênio e pouco concentrados em carbono, há dificuldades no dimensionamento e operação do sistema convencional, conforme visto nos tópicos anteriores. Por este motivo, novas propostas têm surgido para realizar essa tarefa. As pesquisas recentes em remoção de nitrogênio estão voltadas para melhorar a eficiência e reduzir custos, otimizando as estratégias de tratamento disponíveis ou buscando implementar novos processos e, possivelmente, novos microrganismos capazes de converter nitrogênio amoniacal em nitrogênio gasoso, sua forma inerte.

Todos esses novos processos buscam realizar a eliminação do nitrogênio utilizando nitrito como aceptor de elétrons e não o nitrato, pois há economia clara de oxigênio para oxidação do amônio. Calculando o coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio (kLa) para distintos valores de tempo de retenção hidráulica, é possível observar que o valor do kLa é aproximadamente 25% menor para a oxidação a nitrito do que para nitrato, o que resulta em economia de energia para esse processo (De Prá et al., 2013).

Para garantir a disponibilidade de nitrito, é necessário realizar a nitrificação (ou nitrificação parcial), em que a subsequente oxidação do nitrito para nitrato seja impedida. Segundo Wiesmann et al. (2007), a reação de oxidação da amônia é de 3 a 3,8 vezes mais termodinamicamente favorável (240 a 350 KJ.mol^{-1}) do que a oxidação do nitrito (65 a 90 KJ.mol^{-1}). Assumindo que o crescimento celular das bactérias envolvidas nesse processo é proporcional à energia liberada na reação das mesmas, pode-se afirmar que o crescimento das bactérias oxidadoras de amônia (BOA) é mais favorecido do que o das bactérias oxidadoras de nitrito (BON), o que acaba sendo vantajoso quando o objetivo é acumular nitrito no reator.

Devido ao controle requerido, algumas dificuldades quanto ao estabelecimento desses processos são encontradas, principalmente em se tratando de longos períodos de operação. Também, a fase estacionária normalmente é difícil de ser atingida. Por isso, alguns cuidados devem ser tomados com a maioria desses processos quanto à possível eliminação de nitrito remanescente para o meio ambiente, em virtude da considerável toxicidade do mesmo.

As novas propostas de processos para remoção de nitrogênio via nitrito presentes na literatura serão mencionados com maiores detalhes na sequência.

Processo de nitrificação parcial

O processo de nitrificação parcial é uma tecnologia baseada na seleção e favorecimento de bactérias oxidadoras de amônia (BOA) que funciona como um pré-tratamento capaz de produzir um efluente com características ideais para alimentação de reatores com atividade Anammox (que veremos na sequência).

A estratégia para eficácia desse processo consiste em interromper a oxidação da amônia em nitrito (impedindo a oxidação a nitrato) e, em paralelo, em controlar a proporção de amônia oxidada, de forma que se mantenha uma parcela de amônia residual. Em termos microbiológicos, isso significa desfavorecer a atividade das BON, da qual se destacam as do gênero *Nitrobacter*, permitindo apenas a atividade das BOA, da qual se

destacam as bactérias do gênero *Nitrosomonas* (De Prá et al., 2013; Yamamoto et al., 2006).

Em síntese, a nitrificação parcial deve, além de evitar a conversão de NO_2^- em NO_3^- pela inibição das BON, limitar a quantidade de amônia oxidada pela atividade das BOA. A fim de tornar a estequiometria de acordo com a reação Anammox, é desejável que apenas 50% do nitrogênio amoniacal seja oxidado a nitrito, conforme descrito na Equação 22.



Equação 22

Neste contexto, não havendo a completa oxidação do NH_4^+ em NO_2^- , estimando uma conversão de apenas 50%, o efluente deste reator, contendo NH_4^+ e NO_2^- , estaria apto para alimentação de um reator posterior com atividade Anammox, a fim de completar a degradação pretendida (Yamamoto et al., 2011).

No entanto, devido à seletividade, algumas dificuldades quanto ao estabelecimento desse processo são encontradas, principalmente em se tratando de longos períodos de operação. Devido a essa condição, as diferenças fisiológicas entre as BOA e BON se tornam extremamente importantes na estabilidade do processo. Isso porque, devido à maior sensibilidade das BON a determinadas condições do meio, algumas estratégias operacionais podem ser utilizadas para influenciar a geração de nitrito pelo favorecimento das BOA (De Prá et al., 2013; Volcke et al., 2005).

Dentre as alternativas para favorecer o acúmulo de nitrito nos sistemas biológicos, as principais se baseiam na regulação apropriada de parâmetros de controle como oxigênio dissolvido (OD), tempo de aeração, temperatura, tempo de retenção hidráulica (TRH), tempo de retenção de sólidos (TRS), pH, amônia livre (AL), ácido nitroso livre (ANL) e inibidores químicos (Cui, 2012; De Prá, 2013). Contudo, é necessário avaliar, além das vantagens e limitações, a viabilidade econômica do processo quando da utilização destas estratégias.

Neste sentido, para a conversão de nitrogênio utilizando digestatos não é possível generalizar uma única estratégia para a seletividade das BOA. Isso porque as características físico-químicas do efluente variam

de acordo com o processo produtivo e são dependentes de sua origem. Por isso, dependendo do tipo de produção, o processo pode se apresentar mais ou menos eficiente.

Processo Anammox

Com base nas metodologias de identificação de microrganismos e no tipo de metabolismo desenvolvido por populações específicas, foi descoberta, na década de 1990, a existência de um novo segmento do ciclo do nitrogênio, conhecido como oxidação anaeróbia do íon amônio (Anammox) (Mulder et al., 1995). Durante os anos seguintes, o processo Anammox evoluiu de uma parte bastante inexplorada do ciclo biológico do nitrogênio, tornando-se uma peça chave no ciclo global do mesmo. Atualmente, é vista como uma tecnologia revolucionária para o tratamento de águas residuais (Scheeren et al., 2011).

Este processo envolve uma rota alternativa que consiste na oxidação anaeróbia do íon amônio, via microrganismos específicos, diretamente a N_2 , utilizando nitrito como aceptor de elétrons, com uma pequena produção de nitrato. A energia livre para esta reação está na mesma ordem de grandeza que a energia livre do processo de nitrificação aeróbia, demonstrando que o processo de oxidação anaeróbia do amônio é tão favorável quanto o processo de nitrificação aeróbia. A estequiometria da oxidação anaeróbia do íon amônio está apresentada na Equação 23 (Jetten et al., 2009).



Equação 23

Os microrganismos responsáveis por essas reações são quimio-litoautotróficos, anaeróbios e aderem facilmente a qualquer superfície sólida, não existindo de forma uniforme dentro dos biorreatores (Isaka et al., 2006). Também, a cultura de microrganismos Anammox possui excelentes propriedades de granulação, o que permite o uso das tecnologias dos reatores de fluxo ascendente, a fim de trabalhar com intenso re-

ciclo de células proporcionando menores tempos de partida de reatores (KARTAL et al., 2011; Lotti et al., 2015).

Combinando a máxima atividade das bactérias e o fator de conversão de substrato em biomassa, Strous et al. (1998) estimaram o tempo de duplicação das bactérias com atividade Anammox entre 9 e 11 dias. Devido a essa baixa velocidade de crescimento, o processo produz pouco volume de lodo, além de preservar aproximadamente 60% do oxigênio utilizado no processo, reduzindo os custos com tratamento, em comparação ao método convencional de nitrificação/desnitrificação (Ali et al., 2015; Jetten et al., 2001; Wang et al., 2016).

Desde a descoberta da oxidação anaeróbia de amônia, vários processos utilizando bactérias com atividade Anammox têm sido implementados para otimizar a remoção autotrófica de nitrogênio em águas residuárias. Casagrande et al. (2013) atingiram elevadas cargas de remoção de nitrogênio (até $20 \text{ kgN} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) trabalhando com reatores com atividade Anammox, chegando a valores 66 vezes maiores quando comparado ao processo convencional. Esses resultados demonstram a potencial eficiência que esses processos são capazes de atingir e justifica a tendência mundial de utilização desses microrganismos no tratamento de efluentes concentrados em nitrogênio.

Como qualquer processo biológico, bactérias com atividade Anammox podem ser inibidas em determinadas condições operacionais ou sob a presença/ausência de algum composto específico. Além do oxigênio, o processo pode ser afetado pelos efeitos do pH, temperatura, tensão de cisalhamento e concentração de substratos e produtos. Por isso, o controle e otimização do processo quando aplicado é extremamente importante para eficiência global do sistema de remoção de nutrientes.

Processos combinados de desamonificação

As discussões apresentadas nos itens anteriores permitem a reflexão a respeito da combinação dos processos de nitrificação parcial e Anammox, em termos de uma nova proposta de tecnologia para remoção de nitrogênio. Dá-se o nome de desamonificação a toda tecnologia que opere simultaneamente com ambos os processos: nitrificação parcial

e Anammox (De Prá et al., 2012; Dosta et al., 2015; Gilbert et al., 2015; Magrí et al., 2012).

Essa tecnologia surge como uma alternativa promissora para a eliminação de altas cargas de nitrogênio em digestatos e pode ser realizada utilizando dois ou até mesmo um único reator. Como já mencionado anteriormente, as bactérias responsáveis pelo processo de nitrificação parcial são aeróbias e, portanto, necessitam de oxigênio durante sua atividade metabólica.

Por outro lado, as bactérias responsáveis pelo processo Anammox são anaeróbias, tendo sua atividade estagnada quando submetidas a determinadas concentrações de oxigênio dissolvido. Devido a essa condição, esses dois processos costumam ser operados separadamente, objetivando maior controle operacional e eficiência na remoção de nitrogênio.

No entanto, com a evolução e desenvolvimento de novas tecnologias, os últimos estudos têm proposto que ambas as bactérias possam coexistir em um único reator, desde que o sistema seja mantido em condições limitadas de oxigênio dissolvido (Wett et al., 2007).

Um esquema dos processos combinados de desamonificação está reproduzido na Figura 11.

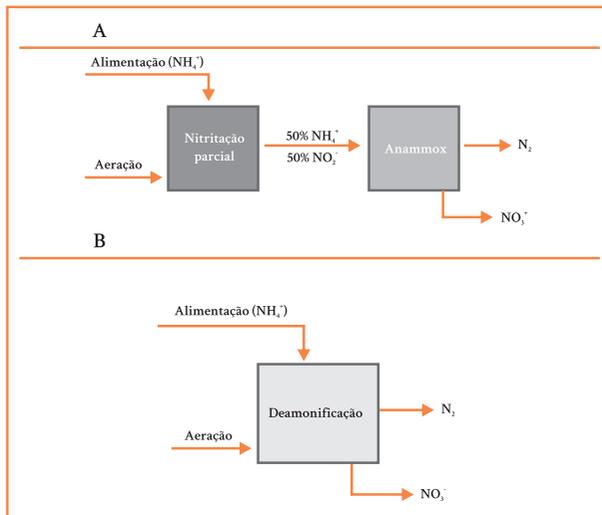


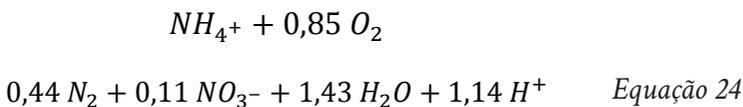
Figura 11. Esquema do processo de nitrificação parcial + Anammox utilizando dois (A) e um único (B) reator para operação da tecnologia de desamonificação.

De fato, é fácil imaginar uma situação conforme a Figura 11A, onde existe um primeiro reator operando em condições de aerobiose, com apenas atividade das BOA, e um segundo operando em anaerobiose, com apenas atividade de bactérias Anammox. No entanto, essa relação de oxidação da amônia no primeiro reator de nitrificação parcial pode ser difícil de manter, ocasionando problemas posteriores no reator Anammox (Cho et al., 2011). Dessa forma, a eficiência global de eliminação do nitrogênio nesses sistemas é totalmente limitada pelo processo de nitrificação do primeiro reator. Isso porque, além da oxidação da amônia, existe uma exigência grande de controle operacional do oxigênio, de modo que o processo de NP consuma todo o oxigênio dissolvido do líquido antes de entrar no reator Anammox subsequente.

Caso algum desequilíbrio ocorra e uma concentração maior de oxigênio entre no reator Anammox, a eficiência global de remoção de nitrogênio será comprometida. Isso demonstra a importância no controle operacional do processo, de modo a manter a estabilidade da atividade das bactérias oxidadoras de amônia para não diminuir a eficiência de remoção de nitrogênio no processo Anammox.

Apesar de parecer contraditório, a demanda pelo controle operacional e exigência técnica diminui quando operamos em vez de dois, em um único reator, conforme o esquema representativo da Figura 11B. Nesta tecnologia, as bactérias aeróbias oxidadoras de amônia encontram-se em situação de simbiose com as bactérias anaeróbias Anammox, de forma a perfazerem um consórcio único para eliminação do nitrogênio.

Em termos de reação, esse processo consiste na oxidação parcial da amônia a nitrito (pela atividade das BOA) sob condição de oxigênio limitado e, subsequentemente, na conversão do nitrito produzido junto com parte do amônio remanescente a nitrogênio gasoso (pela atividade de bactérias Anammox), formando uma pequena quantidade de nitrato. A combinação reacional de ambos os processos resulta na reação global de remoção de nitrogênio descrita na Equação 24.

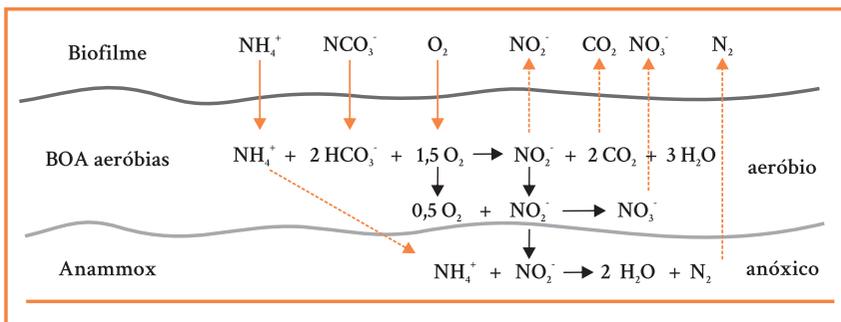


O processo Canon (do inglês *Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite*) é um conhecido processo de desamonificação em etapa única, e foi inicialmente proposto para operar reatores do tipo SBR a 35°C (Figuroa et al., 2012; Third et al., 2001). No entanto, nos últimos anos, novas configurações têm sido propostas para realizar a remoção de nitrogênio sob temperaturas menores de operação (Chang et al., 2013; González-Martínez; Gonzalez-Lopez, 2016; Laurení et al., 2016; Veys et al., 2010), todas objetivando a redução dos custos produtivos e simplicidade de operação para o aumento de escala do processo.

Configuração de reatores

O processo de desamonificação foi originalmente proposto em reatores do tipo batelada sequencial (SBR, do inglês *sequence batch reactor*), mas atualmente as tecnologias evoluíram e a proposta também é válida para sistemas contínuos, com biofilme e reatores *airlift* (Egli et al., 2003; Leix et al., 2017; Reino et al., 2016).

Nos sistemas com biofilme, os reatores eliminam o nitrogênio pela formação de uma película, onde na parte externa estão concentradas as BOA e no interior do biofilme as bactérias com atividade Anammox. Assim, teoricamente, na parte superficial do biofilme irá ocorrer a conversão parcial do nitrogênio amoniacal para nitrito e subsequentemente na zona anóxica do biofilme, o nitrito e o restante da amônia residual serão convertidos a N₂ pela atividade das Anammox, conforme ilustra a Figura 12.



Fonte: Adaptado de Zhu et al. 2008

Figura 12. Esquema representativo das transformações bioquímicas do nitrogênio no processo de desamonificação em biofilmes.

No mesmo contexto dos sistemas com biofilme, os reatores que trabalham com biomassa em suspensão também possuem um gradiente de concentração de substrato e OD, ou seja, enquanto a parte externa do grânulo permanece em condições aeróbias para realizar a nitrificação parcial, a parte interna mantém condição de anaerobiose para que ocorra atividade das Anammox (Figura 13).

Essa configuração de reator, devido a maior área superficial para transferência de massa, vem tomando destaque e preferência de utilização pela capacidade em alcançar cargas maiores de remoção de N. Essa condição abre possibilidade para aplicação da desamonificação a baixas temperaturas, sem perder significativamente a eficiência na remoção de nitrogênio quando comparado aos sistemas com biofilme a 30 - 35°C.

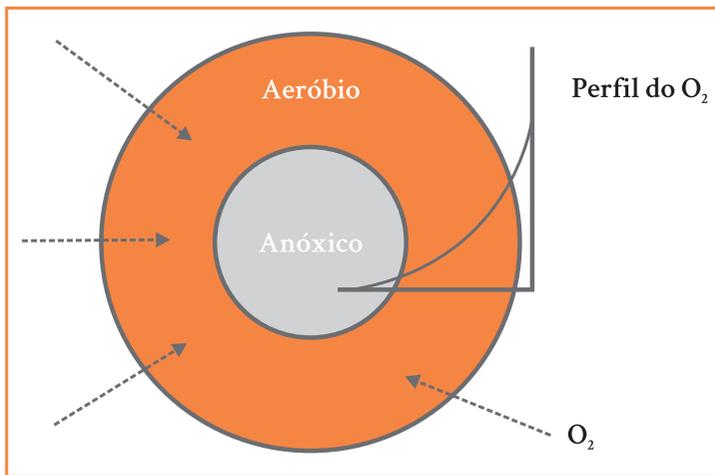


Figura 13. Esquema do perfil de concentração de oxigênio em um floco microbiano.

É importante salientar que reatores que trabalham com biomassa em suspensão podem ser limitados pela resistência na transferência de massa. Como o nitrito produzido na camada externa do grânulo é consumido pelas bactérias que se encontram na parte interna, o oxigênio acaba sendo o principal fator para controle da taxa global, o que pode ser atribuído à difusão no grânulo ou a transferência de gás-líquido no meio.

Parâmetros de controle

O controle do processo de desamonificação obedece quase que totalmente aos parâmetros referentes ao processo de nitrificação parcial e ao processo Anammox. A diferença irá residir na escolha do parâmetro utilizado para inibição seletiva das BON e nos efeitos que este pode causar para as bactérias Anammox. Apesar disso, usualmente, a eficiência do processo de desamonificação está ligada diretamente a três fatores principais: à concentração de oxigênio dissolvido, à concentração de amônia e ao controle da população de BOA.

Quanto ao oxigênio dissolvido, por ser o aceptor de elétrons no processo de nitrificação parcial, acaba sendo o principal fator para controle da estequiometria global do processo, além de estar diretamente relacionado à transferência de massa e à conversão da amônia para nitrito. Elevadas concentrações de oxigênio dissolvido podem causar a inibição do processo de desamonificação tanto para as bactérias Anammox (que são anaeróbias), como por suprimir as BOA, com a produção excessiva de nitrito, que por sua vez, dependendo da concentração, também apresenta-se tóxico para a atividade Anammox (De Prá et al., 2016).

A concentração de amônia está diretamente relacionada com a disponibilidade de oxigênio, mas pode ser crítica para o processo, pois serve como substrato tanto para as BOA como para as Anammox. Assim, caso haja acúmulo de amônia no reator, ou toda amônia seja oxidada a nitrito, o processo terá sua eficiência reduzida substancialmente devido ao desequilíbrio no sistema. Existe um grande número de estudos do processo de desamonificação em escala laboratorial onde, devido às condições operacionais, a carga volumétrica aplicada é mais baixa do que a aplicada ao Anammox. Contudo, como somente um reator é requerido, há economia significativa que pode ser vantajosa dependendo do efluente a ser tratado.

Quanto às populações microbianas, a interação entre as bactérias aeróbias e anaeróbias presentes no sistema desempenham papel fundamental para o desenvolvimento da desamonificação. Enquanto as BOA demandam amônia e oxigênio como fonte de substrato e elétrons, as Anammox exigem amônia e nitrito. Sabendo que as BON exigem nitrito e oxigênio, caso estejam presentes no meio, podem interromper o

processo de desamonificação devido à competição por oxigênio com as BOA e por nitrito com as Anammox. Por isso, manter a seletividade e inter-relação das populações microbianas é fundamental no processo de desamonificação.

Usualmente, as pesquisas têm sido conduzidas principalmente a elevadas temperaturas. Isso porque temperaturas superiores a 25°C favorecem a atividade Anammox, bem como agem expandindo as diferenças entre a velocidade de crescimento das BOA em relação as BON. Segundo Veys et al. (2010), a temperatura ideal para operação do processo de desamonificação é 30 - 35°C, no entanto, devido à dificuldade e custos energéticos, estudos recentes vêm mostrando maiores vantagens em operar reatores com menores cargas aplicadas, mas à temperatura ambiente (20-25°C) (Chang et al., 2013; Cui, 2012; Wett et al., 2015).

Esse processo têm se mostrado uma tecnologia revolucionária para a remoção de nitrogênio. No entanto, ainda é necessária a realização de maiores investigações e trabalhos de pesquisa que possam contribuir para que esse processo ganhe ampla difusão e se consolide totalmente.

Tendências e outros processos em desenvolvimento

Conforme já mencionado, o processo de desamonificação têm se mostrado uma das mais inovadoras alternativas para o tratamento biológico de águas residuárias nos últimos anos. Com a sua descoberta na década de 2000, uma forma completamente nova de remoção de nitrogênio se tornou disponível. Ao longo dos últimos anos, muitas tecnologias foram desenvolvidas e estudadas para a sua aplicabilidade em efluentes reais e várias já conseguiram transferir essa tecnologia para a escala real de operação.

Desde o primeiro reator Anammox implantado em escala real (para o tratamento de águas residuárias em Dokhaven, Rotterdam, Holanda) e estabilizado em 2002, existem 114 (incluindo dez em construção e oito na fase de projeto) relatadas unidades de desamonificação ao redor do mundo (Lackner et al., 2014) e esse número está aumentando rapidamente. A maioria das plantas (88 de 114) foram construídas na Europa, seguido da China e da América do Norte, dados de 2014.

Embora o primeiro reator Anammox implantado tenha apenas 70 m³ de volume (Lackner et al., 2014; Van Der Star et al., 2007), a capacidade para reatores de desamonificação tem aumentado rapidamente. Plantas em escala real com mais de 142.000 m³ de capacidade de volume estão atualmente em operação, que pode tratar 134 toneladas por dia de carga de nitrogênio. A maioria destas estações de tratamento em escala real foi implantada para tratar águas residuárias municipais. Até agora, ainda não foram aplicadas em escala real para o tratamento de efluentes agroindustriais ou agropecuários.

Inicialmente, visando melhor controle operacional, as plantas utilizaram o processo de desamonificação em duas etapas e em dois reatores, fazendo uso de sistemas já consolidados de nitrificação parcial. Com a experiência de implantação, o foco mudou principalmente para a desamonificação em etapa única e, desde então, a tendência de implantação de um único reator vem aumentando ano após ano. Segundo Lackner et al. (2014), aproximadamente 88% das plantas operando em escala real atualmente são operadas em uma configuração e etapa única de desamonificação.

Várias plantas têm implementado suas próprias estratégias de desamonificação e as diferenças residem principalmente no ciclo de alimentação (intermitente *vs.* contínuo), na disposição da biomassa (suspensa *vs.* fixa) e no controle da aeração (intermitente *vs.* contínua). Outro fato a ser salientado é que tecnologias tradicionais também têm sido modificadas e utilizadas eficientemente para aplicação do processo de desamonificação em etapa única.

Devido às reduções de custos que foram alcançadas, à estabilidade das instalações, bem como a facilidade de seu controle, em combinação com requisitos de remoção mais rigorosas de nitrogênio a ser implementado, o processo de desamonificação é susceptível de ser implementado em maior escala nos próximos anos. Além da aplicação em águas residuárias municipais, efluentes industriais têm uma força potencial de utilização.

Dentro de um pacote tecnológico e visando cumprir com a legislação ambiental vigente, tecnologias de desamonificação serão certamente enquadradas para digestatos. Sua aplicação e demanda de operações uni-

tárias estão diretamente relacionadas com o tipo de efluente e são caminhos a serem explorados cientificamente para em um futuro próximo transformar essa tecnologia em realidade e grande escala de operação no Brasil.

Referências

ADOUANI, N. et al. Effect of the carbon source on N₂O emissions during biological denitrification. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, n. 5, p. 299–302, 2010.

AHN, J. H. et al. N₂O Emissions from Activated Sludge Processes, 2008–2009: Results of a National Monitoring Survey in the United States. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 12, p. 4505–4511, jun. 2010.

ALI, M. et al. Physiological characterization of anaerobic ammonium oxidizing bacterium ‘Candidatus Jettenia caeni’. **Environmental Microbiology**, v. 17, p. n/a-n/a, 2015.

ANTHONISEN, A. C. et al. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 48, p. 835–852, 1976.

RICE, E. W.; BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; CLESCERI, L. S. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22nd. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2012.

BAILEY, R. A. et al. Solid waste disposal and recycling. In: **Chemistry of the Environment**. 2nd ed. Scienc Direct, 2002. p. 769–792.

BITTON, G. **Wastewater Microbiology**. Hoboken: John Wiley and Sons, 2005.

BOCK, E.; WAGNER, M. Oxidation of inorganic nitrogen compounds as an energy source. In: **The prokaryotes**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. p. 83–118.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>. Acesso em: 26 fev. 2019.

CANZIANI, R. et al. Effect of oxygen concentration on biological nitrification and microbial kinetics in a cross-flow membrane bioreactor (MBR) and moving-bed biofilm reactor (MBBR) treating old landfill leachate. **Journal of Membrane Science**, v. 286, n. 1-2, p. 202-212, 2006.

CASAGRANDE, C. G.; KUNZ, A.; DE PRÁ, M. C.; BRESSAN, C. R.; SOARES, H. M. High nitrogen removal rate using ANAMMOX process at short hydraulic retention time. **Water Science and Technology**, v. 67, p. 968-975, 2013.

CHANG, X. et al. Performance of a completely autotrophic nitrogen removal over nitrite process for treating wastewater with different substrates at ambient temperature. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 4, p. 688-697, 2013.

CHO, S. et al. Development of a simultaneous partial nitrification and anaerobic ammonia oxidation process in a single reactor. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 652-659, 2011.

CHUNG, Y.-J. et al. Treatment of swine wastewater using MLE process and membrane bio-reactor. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 5-6, 2004.

CIUDAD, G. et al. Partial nitrification of high ammonia concentration wastewater as a part of a shortcut biological nitrogen removal process. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 5, p. 1715-1719, 2005.

CUI, F. **Cold CANON: Anammox at low temperatures**. 2012. 118 f. (Master of Science in Civil Engineering) - Sanitary Engineering Section, Department of Water Management, Faculty of Civil Engineering and Geosciences, Delft University of Technology, Delft.

DE PRÁ, M. C. et al. Partial nitritation + ANAMMOX process for nitrogen removal from swine wastewater. In: ASABE ANNUAL INTERNATIONAL MEETING, 2012, Dallas. **Proceedings...** St. Joseph: ASABE, 2012.

DE PRÁ, M. C. et al. Simultaneous removal of TOC and TSS in swine wastewater using the partial nitritation process. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 88, n. 9, 2013. DOI:10.1002/jctb.3803.

DE PRÁ, M. C. et al. Kinetic models for nitrogen inhibition in ANAMMOX and nitrification process on deammonification system at room temperature. **Bioresource Technology**, v. 202, p. 33–41, fev. 2016.

DOSTA, J. et al. Two-step partial nitritation/anammox process in granulation reactors: start-up operation and microbial characterization. **Journal of Environmental Management**, v. 164, p. 196–205, 2015.

EGLI, K. et al. Microbial composition and structure of a rotating biological contactor biofilm treating ammonium-rich wastewater without organic carbon. **Microbial Ecology**, v. 45, n. 4, p. 419–432, 2003.

ELEFSINIOTIS, P.; WAREHAM, D. G. Utilization patterns of volatile fatty acids in the denitrification reaction. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 41, n. 1–2, p. 92–97, 2007.

FATMA - FUNDAÇÃO DO MEIO AMBIENTE. **Instrução Normativa n. 11**, Suinocultura. Florianópolis, 2014. 37 p. Disponível em: <http://www.fatma.sc.gov.br/ck-finder/userfiles/arquivos/ins/11/IN%2011%20Suinocultura.pdf>. Acesso em: 24 nov. 2016.

FIGUEROA, M. et al. Is the CANON reactor an alternative for nitrogen removal from pre-treated swine slurry? **Biochemical Engineering Journal**, v. 65, 2012.

GALÍ, A. et al. Two ways to achieve an anammox influent from real reject water treatment at lab-scale: Partial SBR nitrification and SHARON process. **Process Biochemistry**, v. 42, n. 4, p. 715–720, 2007.

GALLOWAY, J. N. et al. **Transformation of the nitrogen cycle**: recent trends, questions, and potential solutions. *Science*, v. 320, n. 5878, p. 889–892, maio 2008.

GARCÍA-HORSMAN, J. A. et al. The superfamily of heme-copper respiratory oxidases. **Journal of bacteriology**, v. 176, n. 18, p. 5587–600, set. 1994.

GERARDI, M. H. **Nitrification and denitrification in the activated sludge process**. [s.l.]: John Wiley & Sons, 2002.

GILBERT, E. M. et al. Comparing different reactor configurations for Partial Nitrification/Anammox at low temperatures. **Water Research**, v. 81, p. 92–100, set. 2015.

GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, A.; GONZALEZ-LOPEZ, J. New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal : effect of protein and amino acids degradation. **Amino Acids**, v. 48, n. 5, p. 1123-1130, maio 2016.

GRADY, C. P. L. et al. **Biological wastewater treatment**. 3rd ed. [s.l.]: CRC Press, 2011.

HAUCK, M. et al. Removing nitrogen from wastewater with side stream anammox: What are the trade-offs between environmental impacts? Resources, **Conservation and Recycling**, v. 107, p. 212–219, fev. 2016.

HELLINGA, C. et al. The sharon process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. **Water Science and Technology**, v. 37, n. 9, p. 135–142, 1998.

HENZE, M. **Wastewater treatment: biological and chemical processes**. [s.l.]: Springer, 2010.

HER, J. J.; HUANG, J. S. Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough. **Bioresource Technology**, v. 54, n. 1, p. 45–51, 1995.

HOCKING, M. B. Ammonia, nitric acid and their derivatives. In: HOCKING, M. B. **Modern chemical technology and emission control**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1985. p. 205–233.

HOOVER, A. B. et al. Enzymology of the oxidation of ammonia to nitrate by bacteria. **Antonie van Leeuwenhoek**, v. 71, p. 59–67, 1997.

HORSTKOTTE, G. A. et al. Full-Scale testing of a water reclamation system. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, v. 46, n. 1 p. 181-197, 1974.

HU, Z. et al. Metagenome analysis of a complex community reveals the metabolic blueprint of anammox bacterium “candidatus jettienia asiatica”. **Frontiers in Microbiology**, v. 3, p. 366, 2012.

ISAKA, K. et al. Growth characteristic of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria in an anaerobic biological filtrated reactor. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 70, n. 1, p. 47–52, 2006.

JERIS, J. S.; OWENS, R. W. Pilot-scale, high-rate biological denitrification. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, v. 47, n. 8, p. 2043-2047, aug. 1975.

JETTEN, M. S. M. et al. Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation (‘anammox’) process. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 12, n. 3, p. 283–288, 2001.

JETTEN, M. S. M. et al. Biochemistry and molecular biology of anammox bacteria. **Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology**, v. 44, n. 2–3, p. 65–84, 2009.

KARTAL, B. et al. Molecular mechanism of anaerobic ammonium oxidation. **Nature**, v. 479, n. 7371, p. 127–130, 2011.

KHIN, T.; ANNACHHATRE, A. P. Novel microbial nitrogen removal processes. **Biotechnology Advances**, v. 22, n. 7, p. 519–532, set. 2004.

KISHIDA, N. et al. Effect of C/N ratio on nitrous oxide emission from swine wastewater treatment process. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 5–6, 2004.

KLOTZ, M. G.; STEIN, L. Y. Nitrifier genomics and evolution of the nitrogen cycle. **FEMS microbiology letters**, v. 278, n. 2, p. 146–56, jan. 2008.

KNOBELOCH, L. et al. Blue babies and nitrate-contaminated well water. **Environmental health perspectives**, v. 108, n. 7, p. 675–8, jul. 2000.

LACKNER, S. et al. Full-scale partial nitrification/anammox experiences – An application survey. **Water Research**, v. 55, p. 292–303, maio 2014.

LAURENI, M. et al. Mainstream partial nitritation and anammox: long-term process stability and effluent quality at low temperatures. **Water Research**, v. 101, p. 628–639, 2016.

LEIX, C. et al. Strategies for enhanced deammonification performance and reduced nitrous oxide emissions of experiment (DoE) nitrogen removal Nitrous oxide (N₂O) emissions N₂O mitigation strategies Single-stage deammonification. **Bioresource Technology**, v. 236, p. 174–185, 2017.

LOTTI, T. et al. Pilot-scale evaluation of anammox-based mainstream nitrogen removal from municipal wastewater. **Environmental Technology**, v. 36, n. 9, p. 1167–1177, 3 maio 2015.

MAGRÍ, A. et al. Partial nitritation of swine wastewater in view of its coupling with the anammox process. **Journal of Environment Quality**, v. 41, n. 6, p. 1989-2000, 2012.

MENDONÇA, L. C. **Microbiologia e cinética de sistemas de lodos ativados como pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio de leito expandido**. 2002. 240 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

MILLER, D. N.; VAREL, V. H. Swine manure composition affects the biochemical origins, composition, and accumulation of odorous compounds. **Journal of Animal Science**, v. 81, n. 9, p. 2131–2138, 2003.

MOIR, J. W. B.; WOOD, N. J. Nitrate and nitrite transport in bacteria. **Cellular and Molecular Life Sciences**, v. 58, n. 2, p. 215–224, fev. 2001.

MULDER, A. et al. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor *Fems Microbiology Ecology*, 1995. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1574-6941.1995.tb00281.x>>. Acesso em: 20 fev. 2019.

PARK, S.-M. et al. Biological nitrogen removal using bio-sorbed internal organic carbon from piggery wastewater in a post-denitrification MLE process. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 5–6, 2004.

REINO, C. et al. Kinetic and microbiological characterization of aerobic granules performing partial nitrification of a low-strength wastewater at 10°C. **Water Research**, v. 101, p. 147–156, 2016.

RICHARDSON, D. J.; VAN SPANNING, R. J. M.; FERGUSON, S. J. The prokaryotic nitrate reductases. In: BOTHE, H.; FERGUSON, S. J.; NEWTON, W. E. (Ed.). **Biology of the nitrogen cycle**. [s.l.]: Elsevier, 2007. p. 21–35.

RICO, C. et al. Anaerobic digestion of the liquid fraction of dairy manure in pilot plant for biogas production: Residual methane yield of digestate. **Waste Management**, v. 31, n. 9–10, p. 2167–2173, set. 2011.

RUIZ, G. et al. Nitrification-denitrification via nitrite accumulation for nitrogen removal from wastewaters. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 2, p. 330–335, 2006.

SADEQ, M. et al. Drinking water nitrate and prevalence of methemoglobinemia among infants and children aged 1–7 years in Moroccan areas. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 211, n. 5–6, p. 546–554, 2008.

SCHEIBLE, O. K. et al. **Manual: Nitrogen Control**. [s.l.] Environmental Protection Agency, 1993.

SCHEEREN, M. B.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; DRESSLER, VALDERI L. O processo ANAMMOX como alternativa para tratamento de águas residuárias, contendo alta concentração de nitrogênio. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, p. 1289–1297, 2011.

SPANNING, R. J. M. VAN; RICHARDSON, D. J.; FERGUSON, S. J. Introduction to the Biochemistry and Molecular Biology of Denitrification. In: BOTHE, H.; FERGUSON, S. J.; NEWTON, W. E. (Ed.). **Biology of the nitrogen cycle**. [s.l.]: Elsevier, 2007. p. 3–20.

STROUS, M. et al. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 50, p. 589–596, 1998.

TANG, C. J. et al. Performance of high-loaded ANAMMOX UASB reactors containing granular sludge. **Water Research**, v. 45, n. 1, p. 135–144, 2011.

TCHOBANOGLIOUS, G. et al. **Wastewater engineering**: treatment and reuse. 4th ed. New York: Ed. McGraw Hill USA, 2003. 1819 p.

THIRD, K. A et al. The CANON system (completely autotrophic nitrogen-removal over nitrite) under ammonium limitation: interaction and competition between three groups of bacteria. **Systematic and applied microbiology**, v. 24, n. 4, p. 588–596, 2001.

VAN DER STAR, W. R. L. et al. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale anammox reactor in rotterdam. **Water Research**, v. 41, n. 18, p. 4149–4163, 2007.

VAN RIJN, J.; TAL, Y.; SCHREIER, H. J. Denitrification in recirculating systems: Theory and applications. **Aquacultural Engineering**, v. 34, n. 3, p. 364–376, maio 2006.

VELHO, V. F. et al. Effect of COD/N ratio on N₂O production during nitrogen removal by aerobic granular sludge. **Water Science and Technology**, v. 76, n. 12, p. 3452–3460, dez. 2017.

VEYS, P. et al. Performance analysis and optimization of autotrophic nitrogen removal in different reactor configurations: a modelling study. **Environmental technology**, v. 31, n. 12, p. 1311–1324, 2010.

VOLCKE, E. I. P. et al. Coupling the SHARON process with anammox: model-based scenario analysis with focus on operating costs. **Water Science and Technology**, v. 52, n. 4, p. 107–115, 2005.

WANG, Z. et al. Gene expression and biomarker discovery of anammox bacteria in different reactors. **Biochemical Engineering Journal**, v. 115, p. 108–114, 2016.

WETT, B. et al. Key parameters for control of DEMON deammonification process. **Water Practice**, v. 1, n. 5, p. 1–12, 2007.

WETT, B. et al. Expanding DEMON sidestream deammonification technology towards mainstream application. **Water Environment Research**, v. 87, n. 12, p. 2084–2089, 2015.

WIESMANN, U.; CHOI, I.; DOMBROWSKI, E. **Fundamentals of biological wastewater treatment**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

WRAGE, N. et al. Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 33, n. 12–13, p. 1723–1732, out. 2001.

YAMAMOTO, T. et al. Novel partial nitritation treatment for anaerobic digestion liquor of swine wastewater using swim-bed technology. **Journal of bioscience and bioengineering**, v. 102, n. 6, p. 497–503, 2006.

YAMAMOTO, T. et al. Partial nitritation and anammox of a livestock manure digester liquor and analysis of its microbial community. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2342–2347, 2011.

YANG, S.; YANG, F. Nitrogen removal via short-cut simultaneous nitrification and denitrification in an intermittently aerated moving bed membrane bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 195, p. 318–323, 2011.

YE, R. W.; THOMAS, S. M. Microbial nitrogen cycles: physiology, genomics and applications. **Current Opinion in Microbiology**, v. 4, n. 3, p. 307–312, 2001.

YOON, S. et al. Denitrification versus respiratory ammonification: environmental controls of two competing dissimilatory $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ reduction pathways in *Shewanella loihica* strain PV-4. **The ISME Journal**, v. 9, n. 5, p. 1093–1104, maio 2015.

ZIEMER, C. J. et al. Dietary protein and cellulose effects on chemical and microbial characteristics of swine feces and stored manure. **Journal of Environment Quality**, v. 38, n. 5, p. 2138, 2009.

ZHU, G; PENG, Y.; LI, B.; GUO, J.; YANG, Q.; WANG, S. Biological removal of nitrogen from wastewater. **Reviews Environmental Contamination and Toxicology**, v.192, p.159-195, 2008.

Capítulo VII

TRATAMENTO DO DIGESTATO Remoção de Fósforo

Fabiane Goldschmidt Antes

Marcelo Bortoli

Airton Kunz

Introdução

Apesar dos problemas ambientais decorrentes da presença de elevadas concentrações de fósforo, este elemento é um dos principais constituintes dos fertilizantes usados na agricultura. A maior parte do fósforo utilizado é proveniente de depósitos naturais em minas de rochas fosfáticas. Porém, estes depósitos estão localizados apenas em algumas regiões do planeta. No caso do Brasil, devido ao grande aumento de áreas agrícolas nas últimas décadas, a demanda por fertilizantes fosforados aumentou bastante e atualmente cerca de 60% do P inorgânico utilizado é importado (Associação Nacional para Difusão de Adubos, 2018).

A aplicação direta de digestato no solo pode ser feita para aproveitar o potencial fertilizante desta fração, rica em nitrogênio, fósforo e potássio. Em relação ao fósforo, Bachmann e colaboradores (2016) compararam o uso de digestato com efluente não tratado e fertilizante comercial e observaram que houve uma maior absorção de P pelas plantas avaliadas (milho, amaranto e sorgo) a partir do digestato do que dos

demais fertilizantes. Entretanto, o custo envolvido com o transporte do digestato até a lavoura dificulta o seu uso direto. Por isso, a conversão deste nutriente em uma forma sólida seguida da separação do digestato pode ser vantajosa, pois reduz significativamente o volume a ser transportado. Sendo assim, a remoção de fósforo do digestato para posterior utilização como fertilizante, chamado de fertilizante de segunda geração, apresenta-se como uma solução sustentável (Withers et al., 2018).

Os processos para remoção de fósforo podem ser classificados em químicos, físicos e biológicos. Em quase todos os processos, o fósforo removido é convertido em uma fração sólida, cuja pureza em teor de P depende do processo utilizado e também da composição do efluente que é tratado.

Os principais processos utilizados para a remoção de fósforo de digestato estão resumidos na Tabela 1, onde são comparadas as principais características de cada um.

Tabela 1. Comparação entre os principais processos utilizados para a remoção de fósforo de digestato.

Tratamento	pH ótimo	Vantagens	Desvantagens
Cristalização			
Cal	> 9,0	<ul style="list-style-type: none"> • Relativamente barato • Permite recuperação de P para uso como fertilizante ou na indústria • Permite inativação de patógenos (Viancelli et al., 2015) 	<ul style="list-style-type: none"> • Requer pH elevado • Pode ser necessária etapa adicional de neutralização • Volume de lodo gerado relativamente elevado
Estruvita	7,5 – 9,0	<ul style="list-style-type: none"> • Remoção simultânea de N e P 	<ul style="list-style-type: none"> • Adição de Mg normalmente é necessária
Fe	> 7,0	<ul style="list-style-type: none"> • Relativamente barato • Efetivo na precipitação de P 	<ul style="list-style-type: none"> • Precipitado inadequado para uso como fertilizante
Al	> 6,3	<ul style="list-style-type: none"> • Efetivo na precipitação de P • Em pH 6, processo biológico pode ser combinado com precipitação com Al 	<ul style="list-style-type: none"> • Processo caro • Precipitado inadequado para uso como fertilizante
Processos físicos			
		<ul style="list-style-type: none"> • Boa eficiência de remoção de P 	<ul style="list-style-type: none"> • Uso como fertilizante pouco estudado • Processo caro

Continua...

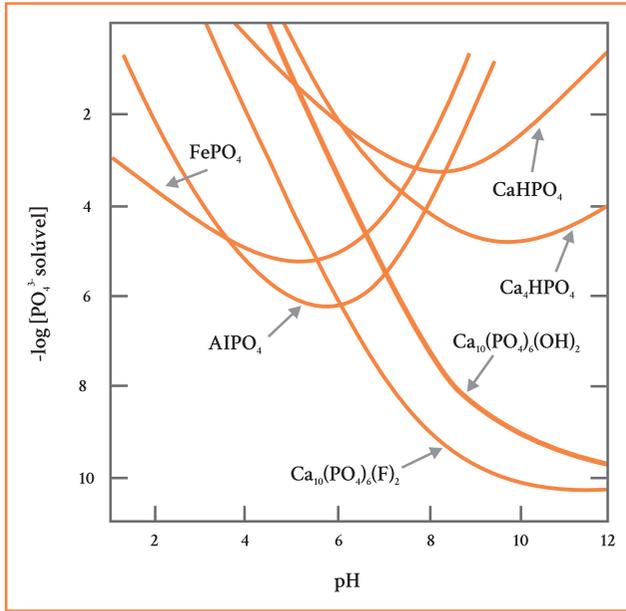
Tabela 1. Continuação...

Tratamento	pH ótimo	Vantagens	Desvantagens
EBPR			
do inglês <i>Enhanced Biological Phosphorus Removal</i>		<ul style="list-style-type: none"> • Pode ser usado em combinação com processos de cristalização (estruvita e cal) • Processo sustentável • Requer pouca ou nenhuma adição de produtos químicos 	<ul style="list-style-type: none"> • Requer maior controle das condições operacionais em comparação aos demais processos • Complexidade das instalações • Requer maior espaço físico

Os processos químicos são os mais adequados para a remoção e recuperação de fósforo a partir do digestato devido ao baixo custo, facilidade de instalação e operação e alta eficiência (Peng et al., 2018). Os mais utilizados são os processos de precipitação na forma de fosfato de cálcio e estruvita. Alguns processos de precipitação utilizam sais de ferro e alumínio (Raptopoulou et al., 2016). Processos biológicos, também conhecidos como EBPR (do inglês *Enhanced Biological Phosphorus Removal*), são os mais adequados para a recuperação de fósforo do ponto de vista da sustentabilidade do processo, embora a maior complexidade e dificuldades operacionais dificultem a sua utilização (Enhanced..., 2005). Os processos físicos, em geral, apresentam boa eficiência de remoção de fósforo, embora os custos dos processos normalmente sejam elevados.

Remoção de fósforo por processos químicos

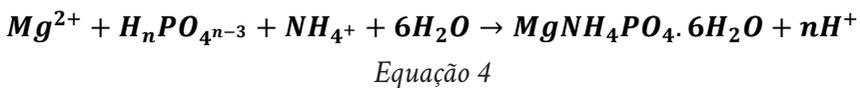
A maior parte do fósforo presente no digestato se encontra na forma química de ortofosfato solúvel. Os ortofosfatos formam compostos insolúveis com metais como cálcio, magnésio, ferro e alumínio, permitindo a ocorrência de reações de cristalização em água. Estas reações de cristalização são dependentes do pH, conforme pode ser observado na Figura 1 (Stumm and Morgan, 1996). Assim, o ajuste do pH do processo é fundamental para a obtenção de maiores eficiências de remoção de P.



Fonte: Stumm and Morgan (1996).

Figura 1. Diagrama de solubilidade dos fosfatos de Fe, Al e Ca em função do pH.

Os principais processos de cristalização utilizados para remoção de fósforo de digestato são a reação com cálcio em pH alcalino e a formação de estruvita, conforme as reações a seguir:



Onde:

n = 1, 2, 3, etc. corresponde ao pH da solução

Remoção de fósforo através da precipitação com Ca

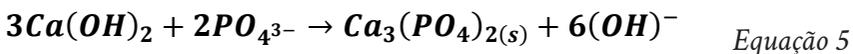
A remoção de fósforo com compostos de cálcio é um processo de custo relativamente baixo e pode ser implantado sem muitas dificuldades, utilizando cal hidratada como suprimento de cálcio. Além disso, o lodo gerado possui potencial utilização como fertilizante (Melia et al., 2017). Além da remoção de P, o uso da cal hidratada também atua na clarificação do efluente se este possuir material particulado passível de coagulação/floculação.

O tratamento com cal hidratada consiste na adição de um volume solução de Ca(OH)_2 necessário para a precipitação do P (ortofosfatos). De acordo com o trabalho de Fernandes (Fernandes et al., 2012), a eficiência de remoção de fósforo é superior a 90% com a adição de solução de Ca(OH)_2 até pH 8,5 e superior a 96% em pH 9. Neste trabalho, o tratamento com cal hidratada foi aplicado ao efluente que passou por um processo de digestão anaeróbia em reator UASB, seguido de tratamento em reator de nitrificação. O tratamento com a adição de cal hidratada é vantajoso, pois permite a remoção satisfatória de fósforo e não é necessário o ajuste de pH do efluente final. Cabe destacar que este efluente possui características que permitem o seu uso para, por exemplo, limpeza de instalações e irrigação (água de reúso).

Outra vantagem do uso da precipitação com cal hidratada para remoção de fósforo é a inativação de patógenos, que ocorre devido à elevação do pH. Este efeito foi demonstrado por Viancelli et al (2015), que observaram a inativação total de *E. coli*, *Salmonella*, e *P. circovirus* tipo 2 em pH 10.

Interferentes no processo de remoção de fósforo com cal hidratada

Considerando que o P se encontra na forma de ortofosfato e de acordo com a reação a seguir:

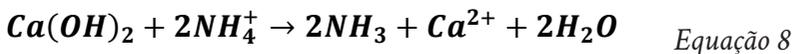


Percebe-se que são necessários 3 mols de Ca^{2+} para 2 mols de PO_4^{3-} , ou seja, uma razão Ca/P de 1,5. A reação do Ca com o PO_4^{3-} pode levar à formação de diversos compostos, entre os quais se pode citar em ordem crescente de solubilidade, a hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$], fosfato tricálcico [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$], fosfato octacálcico [$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], fosfato dicálcico [CaHPO_4] e hidrogeno fosfato de cálcio dihidratado [$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]. Além da formação destes compostos com estrutura cristalina, um composto amorfo pode ser formado, que é conhecido como fosfato de cálcio amorfo (de fórmula aproximada $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), similar ao fosfato tricálcico. Para todos estes compostos, a razão molar Ca/P varia de 1,3 a 2. Entretanto, o digestato normalmente possui elevada alcalinidade devido, principalmente, aos íons carbonato e bicarbonato. Estes íons também reagem com Ca^{2+} conforme demonstrado nas reações a seguir, causando um consumo maior de cal hidratada do que o calculado pela razão molar Ca/P:



A constante do produto de solubilidade (k_{ps}) da reação de precipitação do CaCO_3 ($k_{ps} = 3,36 \times 10^{-9}$) é maior que o k_{ps} da reação de precipitação do $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($k_{ps} = 2,07 \times 10^{-33}$), ou seja, sob este aspecto, poderia se admitir que a precipitação do íon carbonato somente ocorreria após a precipitação total do PO_4^{3-} . Entretanto, sabe-se que a reação entre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e bicarbonato é completa acima de pH 9,5 enquanto que a reação entre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e PO_4^{3-} inicia acima de pH 7 e é muito lenta abaixo de pH 9. Portanto, uma vez que em tratamentos que utilizam cal hidratada para remoção de P é necessária a adição de cal até pH superior a 9, ocorre concomitantemente a precipitação dos íons carbonato e bicarbonato.

A presença de amônia, que também ocorre no digestato, é outro fator que causa um aumento no consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Os íons NH_4^+ reagem com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ conforme a reação:



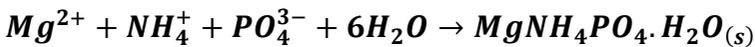
Com isso, quantidade maior de cal é necessária para elevar o pH até a completa reação de precipitação dos ortofosfatos (Szogi; Vanotti, 2009).

Além disso, elevada concentração de carbono no digestato causa a coprecipitação de parte da matéria orgânica, diminuindo a pureza do lodo e, conseqüentemente, o seu valor agregado para reúso como fertilizante ou outros.

Tendo em vista as interferências de alcalinidade, amônia e matéria orgânica, recomenda-se que o processo de remoção de fósforo do digestato utilizando precipitação com cal hidratada seja implantado após um processo de remoção de nitrogênio amoniacal, especialmente se neste processo também ocorrer o consumo de alcalinidade (Vanotti et al., 2003).

Remoção de fósforo através de formação de estruvita

A precipitação de fósforo na forma de estruvita ocorre quando as concentrações das espécies químicas Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} existirem na razão molar 1:1:1 e excederem a constante do produto de solubilidade, respectivamente (Peng et al., 2018). A cristalização da estruvita apresenta baixo teor de impurezas, o que é importante para a recuperação e reúso do fósforo (Zhou et al., 2015). Este processo ocorre quando a concentração de PO_4^{3-} está entre 100 e 200 $mg L^{-1}$ e pH acima de 7,5. Como pode ser observado, neste caso ocorre a remoção simultânea de fósforo e amônia, o que pode ser vantajoso para alguns tipos de efluentes.



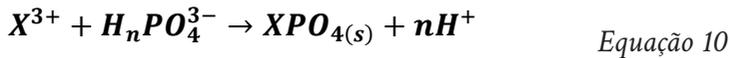
Equação 9

Na maioria dos efluentes, a concentração de Mg^{2+} é inferior ao necessário para a cristalização da estruvita e, por isso, é necessária a sua adição, o que normalmente é feito pela adição de cloreto de magnésio.

A estruvita pode também precipitar, de maneira indesejada, nas linhas que transportam o digestato, podendo levar até a sua obstrução conforme pode ser observado na Figura 12 do Capítulo III. Para evitar que isso aconteça, não é recomendável que o efluente permaneça parado na linha de transporte. Para sua remoção, uma lavagem em meio ácido (ex.: ácido muriático) contribuirá para sua solubilização e conseqüente desobstrução.

Remoção de fósforo através de cristalização com íons Fe e Al

Os íons Fe^{3+} e Al^{3+} reagem com fosfato para formar $FePO_4$ e $AlPO_4$, conforme mostrado na equação a seguir:



Onde:

$X = Al^{3+}$ ou Fe^{3+}

Compostos de ferro e alumínio são amplamente utilizados no tratamento de efluentes, por suas propriedades como floculantes para a remoção de material particulado por coagulação/floculação. No caso dos fosfatos, após a reação de precipitação, a separação das fases é feita depois floculação e sedimentação. A eficiência de remoção de fósforo obtida com o uso de Fe ou Al é considerada alta. Normalmente, são empregados sulfato ou cloreto de ferro ou alumínio. Outra vantagem do uso de Fe e Al na remoção de fósforo é a ampla faixa de aplicação, uma vez que a precipitação ocorre em qualquer faixa de concentração de fósforo, diferente do que ocorre no processo de formação de estruvita.

O Fe^{3+} tem sido mais utilizado devido ao menor custo. O pH ideal para o uso de íons Fe^{3+} é acima de 7. A característica coloidal do $FePO_4$ requer um excesso de Fe^{3+} para a formação do precipitado coloidal que, por sua vez, irá agregar outros coloides de $FePO_4$ e adsorver outras espécies químicas de P (Loehr et al., 1973).

No caso do uso de Al^{3+} , embora o pH ideal para a reação de formação do AlPO_4 seja em torno de 6,3, resultados satisfatórios são reportados até pH 7,5, o que em muitos casos evita a necessidade de fazer a adequação do pH do digestato previamente ao tratamento.

A principal desvantagem da precipitação de fósforo com Fe ou Al está relacionada com a possibilidade de reúso do fósforo. Os compostos formados não são adequados para uso como fertilizante, pois impedem a solubilização do fósforo no solo, tornando-o indisponível para as plantas. O uso de tanino, um polímero natural, como auxiliar de coagulação, pode aumentar a velocidade de sedimentação dos precipitados e ainda possibilitar o reúso do lodo gerado como fertilizante (Zhou et al., 2008).

Tipos de reatores usados em processos de remoção de química de fósforo

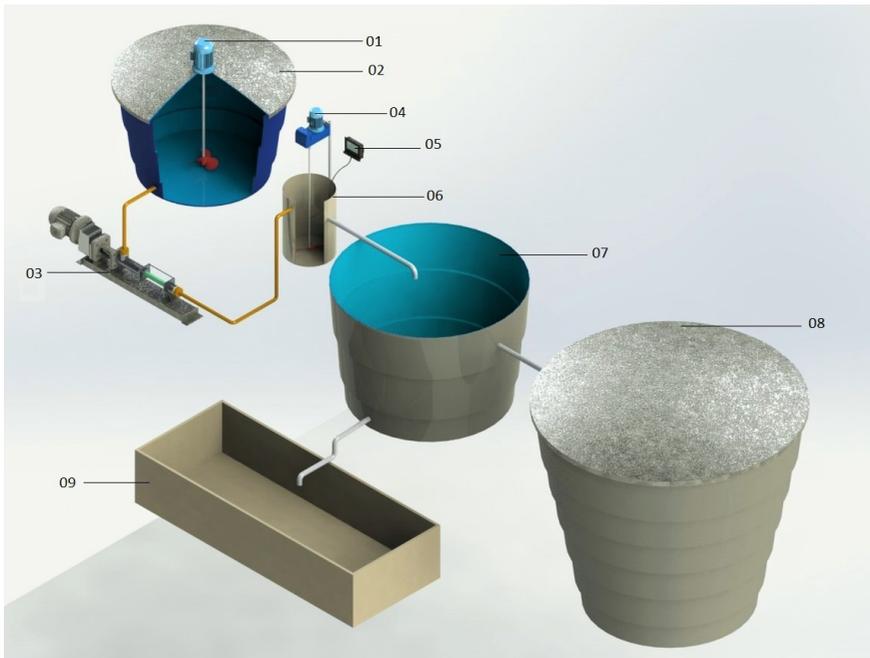
As reações de cristalização de ortofosfato com íons metálicos ocorrem rapidamente e, por isso, normalmente são utilizados reatores de mistura rápida, contínuos ou em batelada, equipados com sistema de agitação.

O tempo de mistura é bastante reduzido em função da velocidade de reação, no entanto, é importante assegurar que ocorra a homogeneização completa. Portanto, atribui-se que o tempo de retenção hidráulica de um minuto é suficiente para que a mistura entre o efluente a ser tratado e a solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ seja realizada.

Para cristalização com cal hidratada, o volume de reagente adicionado pode ser determinado através do controle do pH (Fernandes et al., 2012; Vanotti et al., 2009), ou seja, mantendo-se o pH acima de 9, ocorrerá a cristalização e conseqüentemente a precipitação.

Apesar do pH ser o principal parâmetro de controle, Suzin (2016), demonstrou que utilizando $7,3 \text{ mL.L}^{-1}$ de solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a 10% (m/v), em efluente de um reator nitrificante com alcalinidade abaixo de 300 mg.L^{-1} de CaCO_2 , foi possível manter a remoção de fósforo acima de 90%. Portanto, com segurança, pode-se indicar para efluentes com baixa alcalinidade e amônia a injeção de 8 mL de solução por litro de efluente a ser tratado.

A separação das fases (lodo e sobrenadante) pode ser feita em uma unidade de mistura lenta, ou ainda, um decantador, que pode ser instalado após a unidade de mistura rápida, como mostrado na Figura 2. Estudos apontam que três horas de tempo de retenção hidráulica nessa etapa são suficientes para a precipitação do fósforo e eliminação de diversos patógenos que porventura possam estar presentes no efluente (Viancelli et al., 2015; Suzin, 2016).



Fonte: Adaptado de Suzin (2016).

Figura 2. Representação esquemática de um sistema para remoção de fósforo. 1 e 4: agitador mecânico; 2: tanque de preparo de solução de Ca(OH)_2 ; 3: bomba dosadora de Ca(OH)_2 ; 5: controlador de pH; 6: unidade de mistura rápida; 7: decantador; 8: reservatório de água de reúso; 9: leito de secagem do lodo.

Estudo de caso: dimensionamento de um sistema de remoção de fósforo por precipitação química

Um biodigestor do tipo lagoa coberta (BLC) é alimentado com vazão de $220 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ sendo descartados $8 \text{ m}^3 \text{ lodo} \cdot \text{d}^{-1}$. O digestato é tratado pelo processo de nitrificação/desnitrificação, de onde são descartados $6 \text{ m}^3 \text{ lodo} \cdot \text{d}^{-1}$. O efluente do processo de remoção de nitrogênio deverá ser encaminhado para um sistema de remoção de fósforo por precipitação química, através da adição de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Admitindo-se que o BLC tenha eficiência de 86% de remoção de fósforo total e a nitrificação/desnitrificação tenha eficiência de remoção de fósforo de 75%, dimensione um sistema de remoção de fósforo como o apresentado na Figura 3. Considere que na alimentação do BLC a concentração de fósforo total seja de $1,33 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ e a concentração de alcalinidade e nitrogênio amoniacal na saída do sistema de nitrificação/desnitrificação sejam desprezíveis, calcule a demanda de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (admitindo-se 90% de pureza) em $\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$, para que a eficiência de remoção de fósforo seja de 90% no módulo de remoção de fósforo.

Inicialmente, é necessário determinar a concentração de fósforo total (P) na saída do sistema de nitrificação/desnitrificação. Sendo assim, primeiramente, estima-se a concentração de fósforo na saída do biodigestor, considerando-se que 86% do P é naturalmente transferido para o lodo do BLC.

$$[P]_{\text{saída-bio}} = [P]_{\text{entrada-bio}} - ([P]_{\text{entrada-bio}} \cdot Ef_{\text{remoção P-bio}}) \quad \text{Equação 11}$$

$$[P]_{\text{saída-bio}} = 1,33 \frac{\text{g}}{\text{L}} - \left(1,33 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 0,86 \right)$$

$$[P]_{\text{saída-bio}} = 0,186 \frac{\text{g}}{\text{L}} = 0,186 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Considerando-se que a concentração de fósforo total na saída do biodigestor é igual à concentração na entrada do sistema de nitrificação/desnitrificação.

$$[P]_{\text{saída-bio}} = [P]_{\text{entrada-nit-dent}} \quad \text{Equação 12}$$

$$[P]_{\text{entrada-nit-dent}} = 0,186 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

Considerando-se a eficiência de remoção de fósforo total de 75% no sistema de nitrificação/desnitrificação, calcula-se a concentração na saída do sistema de nitrificação/desnitrificação.

$$[P]_{\text{saída-nit-desnit}} = [P]_{\text{entrada-nit-dent}} - ([P]_{\text{entrada-nit-desnit}} \cdot Ef_{\text{remoção P-nit-desnit}})$$

$$\text{Equação 13}$$

$$[P]_{\text{saída-nit-desnit}} = 0,186 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} - \left(0,186 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \cdot 0,75\right)$$

$$[P]_{\text{saída-nit-desnit}} = 0,186 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} - \left(0,186 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \cdot 0,75\right)$$

$$[P]_{\text{saída-nit-desnit}} = 0,0466 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 1000$$

$$[P]_{\text{saída-nit-desnit}} = 46,6 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

A partir da concentração de fósforo total na saída do sistema de nitrificação/desnitrificação, baseando-se na eficiência de remoção de fósforo do sistema de remoção de 90%, podemos estimar a concentração final de fósforo total.

$$[P]_{\text{final}} = 46,6 \frac{\text{mg}}{\text{L}} - \left(46,6 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 0,90\right)$$

$$[P]_{\text{final}} = 4,66 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Para o cálculo do volume da unidade de mistura rápida e do decantador, utiliza-se a vazão de saída do sistema de nitrificação/desnitrificação e o TRH de um minuto para a unidade de mistura rápida e de seis horas para o decantador. Para isso, necessita-se conhecer a vazão de saída do sistema de nitrificação/desnitrificação.

$$Q_{saída-bio} = Q_{entrada-bio} - Q_{descarte\ de\ lodo\ bio}$$

Equação 14

$$Q_{saída-bio} = 220 \frac{m^3}{d} - 8 \frac{m^3}{d}$$

$$Q_{saída-bio} = 212 \frac{m^3}{d}$$

$$Q_{entrada-nit-desnit} = Q_{saída-bio}$$

$$Q_{saída-nit-desnit} = Q_{entrada-nit-desnit} - Q_{descarte\ de\ lodo\ nit-desnit}$$

$$Q_{saída-nit-desnit} = 212 \frac{m^3}{d} - 6 \frac{m^3}{d}$$

$$Q_{saída-nit-desnit} = 206 \frac{m^3}{d}$$

$$Q_{saída-nit-desnit} = Q_{entrada-remoção\ P}$$

$$Volume\ unidade\ de\ mistura\ rápida\ (m^3) = Q_{entrada-remoção\ P} \cdot TRH_{mistura\ rápida}$$

Equação 15

$$Volume\ unidade\ de\ mistura\ rápida\ (m^3) = 206 \frac{m^3}{d} \cdot 1\ min$$

$$Volume\ unidade\ de\ mistura\ rápida\ (m^3) = 206 \frac{m^3}{d} \cdot \min \cdot \frac{1\ d}{1440\ min} \cdot \frac{1000\ L}{m^3}$$

$$Volume\ unidade\ de\ mistura\ rápida\ (m^3) = 143\ L$$

$$Volume\ decantador\ (m^3) = Q_{entrada-remoção\ P} \cdot TRH_{decantador}$$

Equação 16

$$\text{Volume decantador (m}^3\text{)} = 206 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \cdot 6 \text{ h} \cdot \frac{1 \text{ d}}{24 \text{ h}}$$

$$\text{Volume decantador (m}^3\text{)} = 51,5 \text{ m}^3$$

A dosagem de cal hidratada é função da estequiometria da reação entre os íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} para formação do $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Sendo assim, 3 mols de Ca^{2+} são necessários para precipitar 2 mols de PO_4^{3-} . Como estamos trabalhando com a concentração de P e não do íon ortofosfato, levando-se em consideração as massas atômicas destas espécies químicas, temos que 3 mols $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 222 \text{ g}$ e 2 mols P = 62 g. Pode-se calcular a dosagem de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 10% (m/v) (equivalente a 100 g L^{-1}):

$$\text{Dosagem de Ca(OH)}_2 \left(\frac{\text{L}}{\text{m}^3} \right) = \left(\frac{\frac{\text{massa 3 mols Ca(OH)}_2 \cdot [\text{P efluente}]}{\text{massa 2 mols P}}}{100 \frac{\text{g}}{\text{L}}} \right) \cdot 1000 \text{ L}$$

Equação 17

$$\text{Dosagem de Ca(OH)}_2 \left(\frac{\text{L}}{\text{m}^3} \right) = \left(\frac{\frac{222 \text{ g} \cdot 0,0466 \text{ g}}{62 \text{ g}}}{100 \frac{\text{g}}{\text{L}}} \right) \cdot 1000 \text{ L}$$

$$\text{Dosagem de Ca(OH)}_2 \left(\frac{\text{L}}{\text{m}^3} \right) = 1,7 \frac{\text{L}}{\text{m}^3}$$

Conhecendo-se a dosagem de cal, é possível calcular a necessidade diária de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, considerando-se a pureza do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de 90%.

$$\text{Necessidade diária Ca(OH)}_2 \left(\frac{\text{Kg}}{\text{d}} \right) = \frac{Q_{\text{entrada-remoção P}} \cdot [\text{solução}] \cdot \text{dosagem}}{\text{pureza}}$$

Equação 18

$$\text{Necessidade diária Ca(OH)}_2 \left(\frac{\text{kg}}{\text{d}} \right) = \frac{206 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \cdot 10\% \cdot 1,7 \frac{\text{L}}{\text{m}^3}}{0,9}$$

$$\text{Necessidade diária Ca(OH)}_2 \left(\frac{\text{kg}}{\text{d}} \right) = \frac{206 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \cdot 100 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 1,7 \frac{\text{L}}{\text{m}^3} \cdot \frac{\text{m}^3}{1000 \text{ L}}}{0,9}$$

$$\text{Necessidade diária Ca(OH)}_2 \left(\frac{\text{kg}}{\text{d}} \right) = 38,91 \frac{\text{kg}}{\text{d}}$$

Remoção de fósforo por processos físicos

Alguns processos físicos têm sido estudados para a remoção de fósforo. Os principais são uso de membranas (Bolzonella et al., 2018), eletrodialise e processos de adsorção (Kunaschk et al., 2015). Entretanto, apesar da boa eficiência na remoção de fósforo, o custo elevado destes processos ainda limita uma aplicação em escala real.

Captura e recuperação de fósforo com biochar também tem sido estudado (Shepherd et al., 2017). Neste caso, a adsorção de fósforo se dá pela interação com Fe ou Mg. Embora a possibilidade de reúso do material adsorvido seja sugerida, não se tem informação sobre a biodisponibilidade do fósforo.

Bolzonella e colaboradores (Bolzonella et al., 2018) comparam diferentes sistemas de recuperação de nutrientes (P e N) utilizados em escala comercial no norte da Itália, os quais combinam processos físicos e químicos: secagem seguida de recuperação ácida, *stripping* seguido de recuperação ácida e separação por membrana. Neste estudo, observaram que o uso de membranas permite a obtenção de um efluente líquido de alta pureza (água de reúso), embora seja o tratamento de maior custo entre os estudados. Tanto no tratamento com membranas como no *stripping*, o digestato passa inicialmente por um processo de centrifugação e a maior parte do fósforo permanece na fração sólida nesta etapa. Nos processos de secagem e *stripping*, o resíduo sólido passa por um tratamento ácido para recuperação de nitrogênio na forma de sulfato de amônio. Na secagem, o digestato é submetido por um processo de evaporação de água.

Remoção de fósforo por processos biológicos

A remoção biológica de fósforo é feita por microrganismos ou alguns tipos de plantas aquáticas. O processo conhecido como EBP, vem sendo utilizado para a recuperação de fósforo, principalmente em efluentes de esgoto sanitário. Este processo consiste da bioacumulação intracelular de polifosfatos por organismos acumuladores de fosfato (processos de assimilação e desassimilação) em condições aeróbias e anaeróbias. Na fase anaeróbia, as bactérias assimilam ácidos graxos voláteis, os quais são armazenados como polihydroxialcanoatos e em seguida metabolizados na fase aeróbia para fornecer a energia necessária para o processo de acumulação de fosfato. Além de bactérias, microalgas também tem sido investigadas pela capacidade de assimilação de fosfato (Melia et al., 2017). O processo EBPR também têm sido utilizado para concentrar o fósforo no lodo para posterior tratamento químico para cristalização de estruvita, no caso de efluentes com concentrações mais baixas de fósforo. Sabe-se que para a cristalização de estruvita, a concentração de P deve ser entre 100 e 200 mg.L⁻¹.

Os microrganismos acumuladores de fosfato são heterotróficos, por isso, para o sucesso operacional de um sistema de tratamento que utiliza o processo EBPR, é necessária uma quantidade suficiente de carbono biodisponível. A disponibilidade de um aceptor de elétrons, que pode ser nitrato ou oxigênio, é outro fator determinante para o processo. Além disso, também é importante a presença de cátions como magnésio e potássio para facilitar a assimilação e desassimilação do fosfato pelos microrganismos. Na fase anaeróbia ocorre a liberação de fósforo, juntamente com cátions magnésio e potássio, enquanto que na fase aeróbia ocorre a assimilação destas espécies químicas.

Referências

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. Estatísticas. macroindicadores. São Paulo, SP, 2018. Disponível em: http://anda.org.br/wp-content/uploads/2018/10/Principais_Indicadores_2018.pdf. Acesso em: 20 fev. 2019.

BACHMANN, S.; UPTMOOR, R.; EICHLER-LÖBERMANN, B. Phosphorus distribution and availability in untreated and mechanically separated biogas digestates. **Scientia Agricola**, v. 73, n. 1, p. 9–17, 2016. DOI: 10.1590/0103-9016-2015-0069.

BOLZONELLA, D., FATONE, F., GOTTARDO, M., FRISON, N., 2017. Nutrients recovery from anaerobic digestate of agro-waste: Techno-economic assessment of full scale applications. **Journal of Environmental Management**, v. 216, p. 111–119, jun. 2018. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.08.026.

ENHANCED biological phosphorus removal. In: WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Biological nutrient removal (bnr) operation in wastewater treatment plants**. New York: Mc Graw Hill, 2005. (WEF Manual of Practice, 30) p. 105–157.

FERNANDES, G. W.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; SZOGI, A.; VANOTTI, M.; FLORES, E. A. de; DRESSLER, V. L. Chemical phosphorus removal: a clean strategy for piggery wastewater management in Brazil. **Environmental Technology**, v. 33, n. 14, p. 1-7, 2012. DOI: 10.1080/09593330.2011.642896.

KUNASCHK, M., SCHMALZ, V., DIETRICH, N., DITTMAR, T., WORCH, E., 2015. Novel regeneration method for phosphate loaded granular ferric (hydr)oxide - A contribution to phosphorus recycling. **Water Research**. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.01.001>.

LOEHR, R. C.; PRAKASAM, T. B. S.; SRINATH, E. G.; YOO, Y. D. 1973. **Development and demonstration nutrient removal from animal wastes**. Washington, DC: Environmental Protection Agency, 1973.

MELIA, P. M.; CUNDY, A. B.; SOHI, S. P.; HOODA, P. S.; BUSQUETS, R. Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater. **Chemosphere**, v. 186, p. 381–395, 2017. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.07.089

PENG, L.; DAI, H.; WU, Y.; PENG, Y.; LU, X. A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 768–781, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.098.

RAPTOPOULOU, C.; KALAITZIDOU, K.; TOLKOU, A.; PALASANTZA, P. A.; MITRAKAS, M.; ZOUBOULIS, A. Phosphate removal from effluent of secondary wastewater treatment: characterization of recovered precipitates and potential re-use as fertilizer. **Waste and Biomass Valorization**, v. 7, n. 4, p. 851,860, 2016. DOI: 10.1007/s12649-016-9516-2.

SHEPHERD, J. G.; JOSEPH, S.; SOHI, S. P.; HEAL, K. V. Biochar and enhanced phosphate capture: mapping mechanisms to functional properties. **Chemosphere**, v. 179, p. 57–74, 2017. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.123.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters, 3rd ed. [s.l.]: Wiley Interscience, 1996.

SUZIN, L. **Remoção química de fósforo de efluente suinícola: implicações da qualidade do efluente sobre a eficiência do processo**. 2016. 51 f. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2016.

SZOZI, A. A.; VANOTTI, M. B. Removal of phosphorus from livestock effluents. **Journal of Environmental Quality**, v. 38, p. 576–586, 2009. DOI: 10.2134/jeq2007.0641.

VANOTTI, M. B.; SZOZI, A. A.; HUNT, P. G. Extraction of soluble phosphorus from swine wastewater. *Transactions of ASAE*, v. 46, p. 1665–1674, 2003.

VANOTTI, M. B.; SZOZI, A. A.; MILLNER, P. D.; LOUGHRIN, J. H. Development of a second-generation environmentally superior technology for treatment of swine manure in the USA. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5406–5416, 2009. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.02.019.

VIANCELLI, A.; KUNZ, A.; FONGARO, G.; KICH, J. D.; BARARDI, C. R. M.; SUZIN, L. Pathogen inactivation and the chemical removal of phosphorus from swine wastewater. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 226, p. 263-271, 2015. DOI: 10.1007/s11270-015-2476-5.

WITHERS, P. J. A.; RODRIGUES, M.; SOLTANGHEISI, A.; CARVALHO, T. S. de; GUILHERME, L. R. G.; BENITES, V. D. M.; GATIBONI, L. C.; DE SOUSA, D. M. G.; NUNES, R. D. S.; ROSOLEM, C. A.; ANDREOTE, F. D.; OLIVEIRA, A. DE; COUTINHO, E. L. M.; PAVINATO, P. S. Transitions to sustainable management of phosphorus in brazilian agriculture. **Scientific Reports**, v. 8, p. 1–13, 2018. DOI: 10.1038/s41598-018-20887-z.

ZHOU, Y.; XING, X. H.; LIU, Z.; CUI, L.; YU, A.; FENG, Q.; YANG, H. Enhanced coagulation of ferric chloride aided by tannic acid for phosphorus removal from wastewater. **Chemosphere**, v. 72, p. 290–298, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.02.028.

ZHOU, Z.; HU, D.; REN, W.; ZHAO, Y.; JIANG, L. M.; WANG, L. Effect of humic substances on phosphorus removal by struvite precipitation. **Chemosphere**, v. 141, p. 94–99, 2015. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.06.089.

Impressão e acabamento
Gráfica Sul Oeste



Suínos e Aves

A gestão e o tratamento de efluentes líquidos com altas concentrações de matéria orgânica e nutrientes requerem uma abordagem diferenciada devido as suas peculiaridades que muitas vezes não se revelam em outros efluentes. O grande desafio tecnológico que se impõe é a combinação de processos para mitigação dos impactos ambientais e estratégias para agregação de valor a estes efluentes. Neste sentido, este livro aborda de maneira imbricada os processos e práticas envolvendo a digestão anaeróbia, a purificação do biogás e o uso agrícola do digestato. Para situações em que a valoração agrônômica do digestato não é possível, a remoção de nitrogênio e fósforo é apresentada e discutida em detalhes, considerando-se as especificidades do seu tratamento. Esta obra reúne o conhecimento acumulado por mais de uma década pela Embrapa e sua rede de parceiros no desenvolvimento de práticas e processos adaptáveis às condições tropicais.

Apoio financeiro



MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO



PÁTRIA AMADA
BRASIL
GOVERNO FEDERAL