



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR
CURSO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS**

ALEXANDRE RODRIGUES RIBEIRO

**RELAÇÃO ENTRE CARBONO, NITROGÊNIO E FÓSFORO PARA TRATAMENTO
AERÓBIO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE ÁCIDO CAPROICO.**

FORTALEZA

2017

ALEXANDRE RODRIGUES RIBEIRO

**RELAÇÃO ENTRE CARBONO, NITROGÊNIO E FÓSFORO PARA TRATAMENTO
AERÓBIO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE ÁCIDO CAPRÓICO.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Graduação em Ciências Ambientais
do Instituto de Ciências do Mar da Universidade
Federal do Ceará, como um dos requisitos para
obtenção do título de Cientista Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Tédde
Santaella

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

R367r Ribeiro, Alexandre Rodrigues.
RELAÇÃO ENTRE CARBONO, NITROGÊNIO E FÓSFORO PARA TRATAMENTO AERÓBIO DE
EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE ÁCIDO CAPROICO. / Alexandre Rodrigues Ribeiro. – 2017.
46 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do
Mar, Curso de Ciências Ambientais, Fortaleza, 2017.
Orientação: Profa. Dra. Sandra Tédde Santaella.

1. ácido hexanóico. 2. biodegradação aeróbia. 3. razões de nutrientes. . I. Título.

CDD 333.7

ALEXANDRE RODRIGUES RIBEIRO

**RAZÃO ENTRE CARBONO, NITROGÊNIO E FÓSFORO PARA TRATAMENTO
AERÓBIO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE ÁCIDO CAPRÓICO.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Graduação de Ciências Ambientais do
Instituto de Ciências do Mar da Universidade
Federal do Ceará, como um dos requisitos para
obtenção do título de Cientista Ambiental.

Orientador(a): Profa. Dra. Sandra Tédde
Santaella

Aprovado em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Sandra Tédde Santaella (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. . Dra. Maria do Socorro Vale
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. MSc. João Paulo Leite Félix
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

A Deus.

Aos meus pais, avós, minha força.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre guiar minha trajetória com muito amor, sendo minha força para tudo e me renovando em cada obstáculo enfrentado.

Aos meus familiares que sempre me trazem ânimo, até mesmo nos dias mais difíceis, para que consiga realizar minhas funções e realizar meus sonhos com muita alegria e amor. Que acreditou em mim e nos meus objetivos. Obrigado em especial a minha mãe, pai e minhas avós que por existirem me trazem felicidade plena, vocês são minha vida, minha força minha base.

À minha orientadora Sandra Santaella que sempre me orientou com carinho, observando todos os detalhes para que eu pudesse melhorar continuamente. Pela paciência todos esses anos e por muitas vezes ser mais que uma orientadora. Cresci muito sendo seu orientado. Muito obrigado.

À minha amiga de trabalho Juliana, por sempre colaborar na pesquisa, e pelos momentos bons e ruins que passamos que nos ajudaram a amadurecer acadêmica e pessoalmente. E pelo seu maravilhoso café, Juliana.

À minha amiga de trabalho Andreza, por passar comigo quase todos esses anos acadêmicos, momentos divertidos e outros nem tanto. Por aguentar a difícil pessoa que sou, e pela sua imensa ajuda neste trabalho. Foi bom poder contar com você.

Às minhas incríveis amigas que levarei para toda a vida. Line, Hort, Karol, Laryh, Marcy e Tici vocês são demais. Não sei o que seria dos dias sem o barulho de vocês por aquele instituto. Desde as risadas mais escandalosas da Laryh e da Line, passando pela palma da Karol e indo para a estranha risada da Marcy e Hort até chegar na inaudível, mas constante risada da Tici. Obrigado pelas idas aos cines, na semana. Por criarem inúmeros grupos de mensagens com as mesmas pessoas e por facilitar estes anos de faculdade. Pela amizade verdadeira de vocês. Por anos e aulas de campo inesquecíveis.

Ao meu amigo Tasso pela parceria todos estes anos, e por se tornar um dos meus melhores amigos, valeu por tudo, espero levar essa amizade para a vida toda.

À toda a coordenação do curso de Ciências Ambientais pelo apoio.

Aos professores participantes da banca examinadora Maria do Socorro Vale e João Paulo Leite Félix pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos professores do curso Ciências Ambientais, por todo aprendizado e conhecimento que me ofereceram nestes anos de graduação. E aos professores que me ensinaram em toda esta trajetória até a graduação. Aprender é algo maravilhoso, e tive a oportunidade de viver isso com uns dos melhores.

A todos os funcionários do Labomar.

Ao Laboratório de tratamento de efluentes e qualidade de água (Equal), que por muitos vezes se tornou minha primeira casa. Obrigado por dias cansativos, mas que valeram de muito aprendizado para minha vida social e acadêmica. Por ter me acolhido e me dado toda a base que eu necessitava para concluir meu trabalho, além de amigos que levarei para sempre. Lucas, Rennyer, Bruno, Patrícia, Paulo, Bia, João, Jordana e em especial para a Daniele que sempre que tinha tempo nos ajudou nas análises e tirou inúmeras dúvidas, sempre com muito carinho.

Ao Pesquisador Dr. Renato Leitão e a Embrapa pelas parcerias estabelecidas.

Aos amigos da turma de Ciências Ambientais 2014.1 que me trouxeram muita alegria e que com suas experiências me ensinaram a ser melhor e que existe muito mais do que um ponto de vista (olhar e ver holisticamente) e tornaram as aulas mais divertidas e dinâmicas.

À Universidade Federal do Ceará que tive muito orgulho e felicidade de entrar e de fazer parte.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa.

À professora Kamila Vieira pela oportunidade de trabalhar sendo seu monitor de economia ambiental, onde tive uma ótima experiência.

Meu agradecimento a todos que direta ou indiretamente ajudaram e permitiram esta conquista. Obrigado por acreditarem em mim e minha futura profissão. Sou grato eternamente.

“Todo aquele que se dedica ao estudo da ciência chega a convencer-se de que nas leis do Universo se manifesta um Espírito sumamente superior ao do homem, e perante o qual nós, com os nossos poderes limitados, devemos humilhar-nos.”

(Albert Einstein)

RESUMO

O efluente da produção anaeróbia do ácido hexanóico, produto empregado nos mais diversos setores econômicos e de alto valor agregado, gerado a partir da digestão anaeróbia, em reatores que utilizam o etanol e o ácido acético como substrato é ainda pouco estudado, havendo a necessidade de buscar formas técnicas mais eficientes para tratar esse efluente e minimizar impactos ambientais negativos ao meio ambiente e à saúde e bem-estar da população. Neste contexto, procurou-se determinar a melhor relação de nutrientes (nitrogênio e fósforo) associados ao carbono para a melhor eficiência na biodegradação aeróbia do efluente. Desta forma, o efluente foi caracterizado e, em seguida, foram montados seis reatores em batelada, sendo três duplicatas, em escala de bancada, aerados e com diferentes razões de carbono: nitrogênio: fósforo de 100:20:01; 100:10:1 e 100:05:01. Foram introduzidos nos reatores, 52,2 mL do lodo aclimatado (2500 mg SSV/L) e 247,8 mL de efluente bruto, totalizando um volume útil de 300 mL no reator. O tempo de detenção hidráulica foi de cinco dias e observou-se que as eficiências de remoção de matéria orgânica variaram entre 93% e 99%, notando-se que a relação 100:05:01 foi a melhor, neste trabalho, para a remoção de matéria orgânica.

Palavras-chave: ácido hexanóico; biodegradação aeróbia; razões de nutrientes.

ABSTRACT

The effluent from the anaerobic production of hexanoic acid, a product used in the most diverse economic sectors and with a high value added, generated from the anaerobic digestion in reactors that use ethanol and acetic acid as substrate is still little studied, and it is necessary to search for more efficient technical forms to treat this effluent and minimize negative impacts on the environment and on the health and well-being of the population. In this context, it was sought to determine the best nutrient (nitrogen and phosphorus) ratio associated with carbon for a better efficiency in the aerobic biodegradation of the effluent. Therefore, the effluent was characterized, and then it was assembled six batch reactors, being three replicates, in bench scale, aerated and with different carbon: nitrogen: phosphorus ratios of 100: 20: 1; 100: 10: 1 and 100: 5: 1. 52.2 mL of acclimated sludge (2500 mg SSV / L) and 247.8 mL of crude effluent were introduced into the reactors, totaling a useful volume of 300 mL in the reactor. The hydraulic detention time was of five days and it was observed that the efficiencies of organic matter removal varied between 93% and 99%, Noting that the ratio 100: 05: 01 was the best, in this work, for the removal of organic matter.

Keywords: hexanoic acid; aerobic biodegradation; nutrients ratio.

LISTA DE FIGURAS E EQUAÇÕES

Figura 1-	Ciclo biogeoquímico do nitrogênio simplificado	22
Figura 2-	Béqueres contendo os microrganismos cultivados separadamente de acordo com a origem, no EQUAL	27
Figura 3-	Imagem dos reatores montados para a remoção de matéria orgânica, analisando a influência dos nutrientes: nitrogênio e fósforo no EQUAL	30
Equação 1-	Nitrosação: a amônia é transformada em nitrito (NO_2^-)	21
Equação 2-	Nitratação: ocorre a transformação do íon nitrito em íon nitrato (NO_3^-)	21

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Eficiência da remoção de matéria orgânica do efluente da produção do ácido caproico em variados tempos de detenção hidráulica.....	32
Gráfico 2 - Eficiências de remoção da matéria orgânica e Concentrações de DQO (mg/L) determinadas na razão carbono, nitrogênio e fósforo (C:N:P) encontrada após adicionar 15 mL de melaço no efluente da produção anaeróbia de ácido caproico e dos reatores após cinco dias de tempo de detenção hidráulica.....	34
Gráfico 3 - Concentrações de ortofosfato (mg/L) determinadas nas razões carbono, nitrogênio e fósforo (C:N:P) do efluente da produção anaeróbia de ácido caproico e dos reatores após cinco dias de tempo de detenção hidráulica	35
Gráfico 4 - Concentrações de nitrato (mg/L) determinadas na razão carbono, nitrogênio e fósforo (C:N:P) do efluente da produção anaeróbia de ácido caproico e dos reatores após cinco dias de tempo de detenção hidráulica	36
Gráfico 5 - Concentração de Sólidos suspensos voláteis (mg/L) inserida na montagem dos reatores do efluente da produção anaeróbia de ácido caproico e concentrações e crescimento da biomassa dos reatores após cinco dias de tempo de detenção hidráulica	37
Gráfico 6 - Eficiências de remoção da matéria orgânica e Concentrações de DQO (mg/L) determinadas na razão carbono, nitrogênio e fósforo (C:N:P) encontrada após adicionar 15 mL de melaço no efluente da produção anaeróbia de ácido caproico e dos reatores após cinco dias de tempo de detenção hidráulica	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Métodos utilizados nas determinações dos parâmetros físico-químicos realizadas para caracterizar o efluente da produção de ácido caproico	26
Tabela 2 - Macronutrientes da solução de nutrientes utilizada para a alimentação diária dos microrganismo cultivados em laboratório	28
Tabela 3 - Micronutrientes da solução de nutrientes utilizada para a alimentação diária dos microrganismo cultivados em laboratório	28
Tabela 4 - Aclimação dos microrganismos ao efluente da produção anaeróbia de ácido caproico realizada, de forma gradativa, durante cinco dias, no EQUAL	29
Tabela 5 - Quantidade de ureia acrescentada na composição dos reatores do sistema aeróbio de tratamento de acordo com as relações entre os nutrientes carbono, nitrogênio e fósforo	31
Tabela 6 - Valores das determinações dos parâmetros analisados inicialmente no efluente da produção anaeróbia de ácido caproico (EB) e nos reatores R3, R2 e R1 após cinco dias de tempo de detenção hidráulica	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCM	Carboxila de cadeia média
DQO	Demanda química de oxigênio
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
EQUAL	Laboratório de Efluentes e Qualidade de Água
Labomar	Instituto de Ciências do Mar.
pH	Potencial de hidrogênio
SSV	Sólidos suspensos voláteis
NDS	Nitrificação e desnitrificação simultânea
COEMA	Conselho estadual do meio ambiente
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente
EB	Efluente bruto
R3	Reator 3
R2	Reator 2
R1	Reator 1

Sumário

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo geral	17
2.2 Objetivos específicos	17
3. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	18
3.1 Produção de ácido caproico.....	18
3.2 Biodegradabilidade aeróbia	18
3.3 Macronutrientes: nitrogênio e fósforo.	20
3.4 Relação de nutrientes - C:N:P.....	23
4. MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1 Experimentos Prévios:	25
4.2 Otimização da Relação C:N:P	25
4.3 Caracterização do efluente da produção anaeróbia de ácido hexanóico.	26
4.4 Cultivo de microrganismos aeróbios.	26
4.5 Aclimação dos microrganismos ao efluente da produção do ácido caproico. ...	28
4.6 Montagem dos reatores.....	29
4.7 Desmontagem dos reatores e caracterização do conteúdo.....	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	39
7. CONCLUSÕES	40
REFERÊNCIAS	41

1. INTRODUÇÃO

A geração de efluentes líquidos é considerada um dos grandes problemas socioambientais gerados pelo avanço tecnológico, crescimento indiscriminado da população, associado ao processo de urbanização acelerado. Uma parte destes problemas está vinculada à falta de coleta e tratamento adequado para o lançamento destes resíduos líquidos no meio ambiente (LIMA;MACIEL; FELIPE, 2015).

Observou-se que os problemas, como as epidemias, não eram provenientes apenas de esgotos domésticos, tendo em vista que a geração de efluentes líquidos por indústrias apresentam diferentes potenciais degradadores ao meio ambiente, comprometendo também a saúde e o bem-estar da população (RESENDE; HELLER, 2002).

A crescente fabricação de novos produtos, a partir de um número cada vez maior de matérias primas, faz com que diferentes indústrias, como as têxteis e de tintas gerem efluentes danosos aos corpos hídricos por apresentarem carga orgânica elevada e outros poluentes (SOUZA; ZAMOURA, 2003). Dessa mesma forma, a produção anaeróbia de ácido caproico gera um efluente ainda desconhecido, que precisa ser tratado adequadamente (WASEWAR *et al.*, 2011).

O ácido caproico é um produto empregado nos mais diversos setores econômicos e de alto valor agregado (WASEWAR *et al.*, 2011). Uma das alternativas de produção de ácido caproico é sua geração a partir da cadeia produtiva da cana-de-açúcar por fermentação anaeróbia do melaço (AGLER *et al.*, 2012), tornando-o do ponto de vista econômico, um produto mais atrativo, tendo-se em vista que o Brasil é um grande produtor mundial de cana-de-açúcar (WASEWAR *et al.*, 2011).

O uso de resíduos orgânicos ricos em carbono, como a cana-de-açúcar, faz com que a fermentação anaeróbia (processo biológico que consiste na digestão da matéria orgânica carbonácea em ambiente anóxico, tendo como subprodutos gasosos gás carbônico (CO₂) e metano (CH₄) (KELLEHER *et al.*, 2000)), torne-se atraente não somente do ponto de vista econômico, mas também ambiental, considerando-se a necessidade de obter produtos economicamente viáveis, como o ácido caproico, produzidos a partir de efluentes menos danosos ao meio ambiente e com a possibilidade de mudança da produção química pela ação microbiológica (KIM *et al.*, 2012; FERRER *et al.*, 2014).

Neste contexto, uma vez que o efluente da produção anaeróbia de ácido caproico ainda é pouco estudado, há necessidade de buscar formas eficientes, dos pontos de vista técnico,

econômico e ambiental, para tratar esse efluente com objetivo de minimizar impactos ambientais adversos gerados à fauna, flora, além dos riscos à saúde e bem-estar da população.

Dado ao exposto, neste trabalho, pertencente a uma pesquisa maior, procurou-se determinar a melhor relação de nutrientes (nitrogênio e fósforo) associados ao carbono para a melhor eficiência de degradação da matéria orgânica do efluente da produção anaeróbia de ácido caproico.

Ademais, considera-se a necessidade de otimizar a quantidade desses macronutrientes para possibilitar o crescimento celular de microrganismos utilizados na biodegradação da matéria orgânica do efluente, através de estudos considerando os efeitos das limitações nutricionais e das quantidades excessivas destes macronutrientes sobre a eficiência de remoção de matéria orgânica no tratamento de efluente da produção anaeróbia de ácido caproico.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Definir a melhor relação entre carbono, nitrogênio e fósforo para melhorar a eficiência de remoção de matéria orgânica durante o tratamento biológico aeróbio do efluente da produção anaeróbia de ácido caproico.

2.2 Objetivos específicos

Para a redução de matéria orgânica do efluente da produção anaeróbia de ácido caproico:

- determinar o melhor tempo de detenção hidráulica;
- avaliar a influência dos nutrientes nitrogênio e fósforo;
- analisar parâmetros físico-químicos como: alcalinidade, pH, demanda química de oxigênio, sólidos suspensos voláteis, amônia, nitrato e ortofosfato em diferentes relações entre carbono, nitrogênio e fósforo.

3. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

3.1 Produção de ácido caproico.

Os ácidos graxos voláteis, também denominados de ácidos carboxílicos, são substâncias orgânicas compostas por um grupo carboxila ligado à cadeia de carbono principal, podendo conter até cinco átomos de carbono ligados à cadeia carboxílica (LIU *et al.*, 2014), como ácido acético, butírico e láctico; ou possuir de seis a dez átomos de carbono (GROOTSCHOLTEN *et al.*, 2014), como o ácido capróico e caprílico.

A produção de carboxilas de cadeia média (CCMs) é conhecida por gerar produtos finais de fermentação, sendo desejável ambientalmente a criação de um processo contínuo de CCMs, uma vez que neste há a sintetização de produtos químicos valiosos a partir de materiais de resíduos orgânicos. Assim, recentemente foi desenvolvido um processo de produção contínua de CCMs, com uma plataforma biotecnológica de ótimo futuro comercial (ANGENENT *et al.*, 2016).

O ácido hexanóico, carboxila de cadeia média, também conhecido como ácido caproico é aplicável em diversos setores comerciais, desde a agropecuária como aditivo para ração animal, agentes antimicrobianos, até em indústria de fabricação de produtos farmacêuticos, cosméticos, lubrificantes, borrachas e corantes. Além disso, existem novas pesquisas sendo desenvolvidas com intuito de converter este ácido em biocombustíveis líquidos (ANGENENT *et al.*, 2016).

Uma alternativa para geração deste ácido é a digestão anaeróbia, em reatores que utilizam subprodutos da cadeia produtiva da cana de açúcar, como o melaço, possibilitando a geração de produtos intermediários, como os álcoois e os ácidos orgânicos voláteis (AGLER *et al.*, 2012). Desta forma, Agler *et al.* (2012) realizaram em testes de batelada do processo de alongamento de cadeia de ácidos graxos a partir de fermentação anaeróbia de etanol e ácido acético.

Contudo, o processo de produção anaeróbia de ácido caproico gera um efluente potencialmente danoso ao meio ambiente que necessita de um tratamento adequado para minimizar possíveis efeitos adversos antes de ser disposto no ambiente, e uma alternativa é o tratamento biológico aeróbio.

3.2 Biodegradabilidade aeróbia

Nos sistemas de tratamento biológico há grande diversidade de espécies

microbianas que formam uma cadeia alimentar com interações nutricionais obrigatórias e facultativas que, em certas condições, resulta na estabilização da matéria orgânica poluente (MORAVIA, 2007). Além disso, para que seja possível a metabolização dos hidrocarbonetos e dos produtos intermediários da biodegradação, os microrganismos degradadores devem estar presentes em quantidades adequadas, as quais são muito variáveis dependendo das condições ambientais, dos sistemas de tratamento e das características dos efluentes (WISE *et al.*, 2003).

A biodegradação pode ocorrer por processo aeróbio, anaeróbio ou facultativo. Os principais benefícios dos sistemas biológicos de tratamento por processos aeróbios são: eficiência de degradação, simplicidade de operação, riscos reduzidos de emissões de odor e viabilidade econômica, sendo assim uma solução conveniente do ponto de vista técnico e ambiental (MORAVIA, 2007).

As finalidades do tratamento biológico de águas residuárias são a estabilização da matéria orgânica, a remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) e a remoção de sólidos coloidais não sedimentáveis. Esses objetivos são alcançados pela atividade de diversos microrganismos, principalmente bactérias. Ademais, do ponto de vista da função metabólica, há diferenças em relação ao crescimento biológico em cada um dos processos de biodegradação, que poderá ser suspenso ou aderido, e quanto ao fluxo que pode ser contínuo ou intermitente (METCALF e EDDY, 2003).

As matérias biodegradáveis são aquelas aptas à decomposição por microrganismos, podendo ser classificadas como rapidamente, moderadamente ou lentamente biodegradáveis, de acordo com a facilidade de degradação e, de forma indireta, com o estado físico dos compostos (MORAVIA, 2007).

Segundo Moravia (2007), durante a degradação biológica, a matéria orgânica é metabolizada por microrganismos, principalmente bactérias heterotróficas. A metabolização ocorre por reações bioquímicas de oxidação e fermentação em ambientes aeróbios ou anaeróbios.

Enquanto nos processos anaeróbios, substâncias como dióxido de carbono e sulfatos são usados como aceptores finais de elétrons, na oxidação aeróbia, os microrganismos utilizam oxigênio molecular. Os fatores que mais afetam o tratamento biológico são ambientais como, fonte e quantidade de microrganismos e condições físico-químicas do meio (concentração de oxigênio, temperatura e pH) (MORAVIA, 2007); parâmetros como a relação entre alimento e microrganismos (A/M), tempo de detenção hidráulica e temperaturas ótimas de crescimento dos microrganismos (METCALF e EDDY, 2003).

A pré-determinação do grau de biodegradabilidade pode prevenir problemas como

baixa eficiência, maus odores e altos custos de manutenção e de operação das estações de tratamento de efluentes. Assim, a avaliação da biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia auxilia no entendimento de sistemas de tratamento mais apropriados para uma condição exclusiva (MORAVIA, 2010).

Com relação aos compostos, aqueles com moléculas relativamente simples são biodegradados rapidamente, muitas vezes de forma direta pelas bactérias heterotróficas, enquanto os de moléculas maiores e mais complexas são degradados lentamente ou dificilmente, exigindo o procedimento de hidrólise. Há ainda os compostos recalcitrantes que resistem à degradação e tendem a persistir e serem acumulados no ambiente (MORAVIA, 2010; AMARAL, 2007).

Para se avaliar a medida de matéria orgânica presente em um efluente líquido, por exemplo, utiliza-se o método da demanda química de oxigênio (DQO) que, de maneira indireta, mede a quantidade de oxigênio equivalente ao necessário para a oxidação do material orgânico presente no efluente, de fácil ou difícil degradação, utilizando-se um agente oxidante forte. Diferentemente, a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) é uma medida indireta de matéria orgânica biodegradável, através da quantidade de oxigênio utilizado pelos microrganismos para a degradação orgânica. Desta forma, quanto mais próximos forem os valores de DBO e de DQO, mais biodegradável será o efluente (NUVOLARI *et al.*, 2003).

3.3 Macronutrientes: nitrogênio e fósforo.

A presença de nutrientes nitrogênio e fósforo pode contribuir para acelerar ou estimular a biodegradação. O nitrogênio é necessário na biossíntese de proteínas e ácidos nucleicos pelos microrganismos. O fósforo desempenha papel central no processo de transferência de energia no interior da célula e é um elemento essencial dos ácidos nucleicos, dos fosfolipídios que constituem as membranas celulares (TONINI; REZENDE; GRATIVO, 2010).

Segundo Metcalf e Eddy (2016), o nitrogênio apresenta várias formas como: NH_3 ; N_2 ; N_2O ; NO ; N_2O_3 ; NO_2 ; N_2O_5 , com diversos estados de oxidação, que podem ser alterados devido às atividades metabólicas de organismos vivos. Primariamente, o nitrogênio presente no efluente bruto está combinado com matéria proteínica e ureia, e bactérias heterotróficas utilizam rapidamente proteínas e aminoácidos da matéria orgânica morta do efluente, transformando o excesso de nitrogênio em amônia (NH_3), processo denominado de amonificação, como produto da decomposição.

Existem desvantagens quanto ao uso da ureia, como fonte de nitrogênio, como o rápido processo de hidrólise que ocorre devido à ação da enzima uréase, produzida pelos microrganismos presentes no efluente, hidrolisando a ureia entre dois e três dias de ação da biodegradação. Desta forma, há grandes perdas de nitrogênio na forma orgânica, que é bastante instável (REYNOLDS e WOLF, 1987).

A maior parte da amônia é oxidada a nitrito (NO_2^-), forma de nitrogênio relativamente instável, como resíduos nitrogenados que, por sua vez, são liberados para o meio ambiente ou facilmente oxidados a nitrato por bactérias denominadas nitrificantes, como as nitrossomonas e nitrosococcus como na figura 1. A conversão dos íons amônio em nitrito e nitrato é feita em duas etapas e é conhecida por nitrificação (SILVA JUNIOR; SASSON, 2011):

1º etapa:

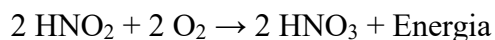
Equação 1: Nitrosação: a amônia é transformada em nitrito (NO_2^-):



Fonte: (SILVA JUNIOR; SASSON, 2011)

2º etapa:

Equação 2: Nitratação: ocorre a transformação do íon nitrito em íon nitrato (NO_3^-):



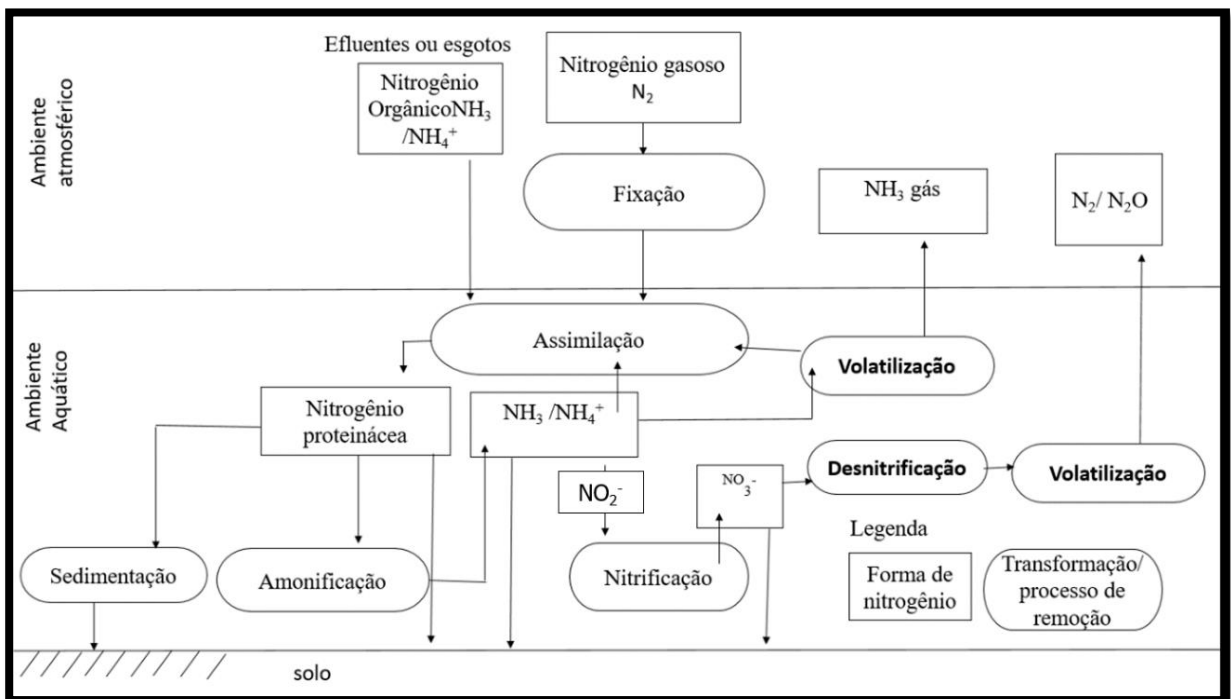
Fonte: (SILVA JUNIOR; SASSON, 2011)

A energia liberada nestes processos é utilizada pelas bactérias nitrificantes para sintetizar substâncias orgânicas e, os produtos nitrogenados dos organismos são devolvidos ao ambiente pela excreção ou morte das bactérias. Os excretas nitrogenados eliminados para o ambiente, como ureia e ácido úrico, são transformados por microrganismos decompositores em amônia que pode ser aproveitada pelas bactérias nitrificantes ou ser transformada em N_2 livre (SILVA JUNIOR; SASSON, 2011).

Segundo Silva Junior; Sasson (2011), o processo de devolução de nitrogênio para a atmosfera, desnitrificação, geralmente, é realizado por bactérias desnitrificantes, sendo necessário para que não ocorra aumento excessivo da concentração de nitrato no ambiente.

A quantidade relativa de amônia, forma não oxidada de nitrogênio, presente no efluente pode indicar a idade das águas residuárias. Em um ambiente aeróbio, bactérias podem oxidar amônia a nitrito e a nitrato. Desta forma, assim que um efluente é gerado, encontra-se uma concentração mais elevada das formas reduzidas de nitrogênio, como a amônia, e à medida que os microrganismos utilizam este nutriente em seus processos metabólicos para a biodegradação da matéria orgânica a concentração de nitrato vai aumentando até indicar que o efluente foi estabilizado em relação à demanda de oxigênio (METCALF e EDDY, 2016)

Figura 1: Ciclo biogeoquímico do nitrogênio simplificado.



Fonte: Adaptada de METCALF e EDDY, 2016.

Assim como o nitrogênio, o fósforo (P), por ser essencial para o metabolismo celular, é um dos principais nutrientes para os processos biológicos. Esse elemento aparece em águas naturais, principalmente devido às descargas de esgotos domésticos. Nestes, os detergentes superfosfatados utilizados domesticamente em excesso são a principal fonte, há também o material fecal, que é rico em proteínas (METCALF e EDDY, 1991).

O ciclo biogeoquímico do fósforo é mais simples, em relação ao do nitrogênio porque este elemento não é encontrado na atmosfera e, em vez disso, é constituinte de rochas da crosta terrestre. Por esse motivo, seu ciclo não é classificado como atmosférico (METCALF e EDDY, 2016).

Alguns efluentes industriais contêm fósforo em quantidades excessivas, como os de indústrias de fertilizantes, pesticidas, químicas em geral, frigoríficos e laticínios. Devido à aplicação de fertilizante no solo, as águas drenadas, tanto em áreas agrícolas como em áreas urbanas, podem conter bastante. (METCALF e EDDY, 1991).

O fósforo está presente nos efluentes de diferentes formas. Os polifosfatos ou fosfatos condensados são polímeros de ortofosfatos e sofrem hidrólise, convertendo-se muito lentamente em ortofosfatos. Os fosfatos orgânicos são a forma em que o fósforo compõe moléculas orgânicas. Os ortofosfatos, por outro lado, são representados pelos radicais PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- que se combinam com cátions formando sais inorgânicos nas águas (METCALF e EDDY, 2016).

De acordo com Sant' Anna Junior (2013), em relação às células vivas, uma função importante dos grupos fosfato é sua atuação como estoque de energia. Essa energia é armazenada em ligações químicas de moléculas de adenosina trifosfato (ATP), a partir do metabolismo (ou quebra) das moléculas de glicídios (processo que gera energia). Essa energia armazenada pode então ser transferida para a realização de qualquer processo celular. Esses mesmos grupos fosfato também são capazes de ativar e desativar enzimas celulares que catalisam diversas reações químicas.

Na respiração aeróbia as moléculas de substrato são oxidadas a CO_2 tendo-se o oxigênio molecular comoceptor final no sistema de transporte de elétrons. No transporte de elétrons há produção de ATP. As reações que ocorrem na cadeia de transporte de elétrons geram um estado energizado da membrana celular. O fósforo também é muito importante para a formação de moléculas denominadas de fosfolipídios, maiores componentes da membrana celular (SANT'ANNA JUNIOR, 2013).

Ademais, o carbono é o componente básico requisitado para o desenvolvimento dos seres vivos; o nitrogênio é indispensável para a formação de aminoácidos que compõem as proteínas e, o fósforo é essencial para a produção de ácidos nucleicos, para os fosfolipídios, elementos da membrana celular (TORTORA; SUNKE; CASE, 2000).

3.4 Relação de nutrientes - C:N:P

Em sistemas de tratamento biológico de efluentes industriais, pode haver necessidade de aporte de macronutrientes (N e P). Fórmulas empíricas estão disponíveis para o cálculo destas inserções, entretanto a experiência consolidada em campo é fundamental para aprimorar e refinar o valor dos aportes efetivamente necessário. Diante disto, é comum o

estabelecimento de valores de referências para nitrogênio e fósforo, com base na concentração de matéria orgânica a ser tratada. Assim, a verificação das exigências nutricionais, parece ser o caminho mais correto para evitar prejuízos ao processo por falta ou excesso de nutrientes (SANT'ANNA JUNIOR, 2013).

Para o tratamento de efluentes, a melhor proporção entre carbono e os macronutrientes nitrogênio e fósforo (C:N:P) é essencial e precisa estar equilibrada para possibilitar o crescimento celular sem limitações nutricionais, tendo em vista que as necessidades de nutrientes das populações microbiológicas são comumente estabelecidas empiricamente a partir da composição química das células microbianas (VON SPERLING, 2006).

A presença de outros elementos, como o ferro, também é necessária para o crescimento microbiológico, porém nitrogênio e fósforo são, usualmente, os nutrientes mais importantes pois necessitados em quantidades maiores que os elementos para desempenharem suas funções. Ademais, o nitrogênio é um bloco construtivo básico para a produção de proteínas, desta forma, faz-se necessário estabelecer empiricamente a quantidade de nitrogênio para avaliar a tratabilidade do efluente por processos biológicos. Quantidades insuficientes de nitrogênio podem exigir o acréscimo de macronutrientes para tornar o efluente tratável e o excesso pode causar problemas na eficiência de remoção do substrato ocasionando danos ao meio ambiente quando o efluente for despejado (METCALF e EDDY, 2016).

Segundo Kato e Piveli (2006), em reatores biológicos de tratamento de efluentes, o que determina a concentração de nitrogênio necessária para melhor remoção de matéria orgânica é a quantidade de nitrogênio total Kjeldahl (NTK). Nitrogênio total Kjeldahl é a soma do nitrogênio orgânico com o amoniacal. Sua importância como parâmetro a ser determinado no tratamento do efluente deve-se ao fato do nitrogênio estar presente na forma orgânica, como em proteínas e aminoácidos, e na forma amoniacal, por causa da hidrólise da ureia na água, e os microrganismos assimilam o nitrogênio orgânico e amoniacal, formas reduzidas, do nitrogênio para a decomposição da matéria orgânica.

Nos ambientes aquáticos naturais, tanto fósforo como nitrogênio, podem atuar como fator limitante para produção primária, ocasionando modificações nas propriedades físicas, químicas e biológicas do corpo hídrico. Além disso, por serem nutrientes para processos biológicos, excesso de nitrogênio e de fósforo, em esgotos sanitários e efluentes industriais, pode levar à eutrofização e, conseqüentemente, a perdas na produtividade e biodiversidade de corpos aquáticos (LAMPARELLI, 2004).

Portanto, existem diferentes razões entre carbono, nitrogênio e fósforo listadas como ótimas e ideais para favorecer o crescimento microbiano em diferentes ambientes e condições. Segundo Najafpour (2015), a proporção C:N:P, para o processo de tratamento biológico aeróbio, deve variar entre 100:05:01 e 100:20:01, com base na determinação de DBO_5 como índice para compostos orgânicos.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Experimentos prévios:

Este trabalho é a etapa final de uma pesquisa maior realizada no laboratório de Efluentes e Qualidade de Água com intuito de avaliar a influência de alguns parâmetros na eficiência de remoção aeróbia de matéria orgânica.

Desta forma, antes de analisar a melhor relação entre carbono, nitrogênio e fósforo na eficiência de remoção, realizem-se experimentos prévios que verificaram, sequencialmente, o tempo de detenção hidráulica mais adequado, parâmetro técnico operacional, em seguida, a melhor diluição de efluente bruto, como também, a melhor concentração de sólidos suspensos voláteis, para melhor eficiência de remoção de matéria orgânica aeróbia do efluente de produção anaeróbia de ácido hexanoico.

Tendo em vista que foram montados reatores aeróbios para o tratamento do efluente da produção de ácido caproico, os resultados dos experimentos prévios foram: tempo de detenção hidráulica de cinco dias, concentração de sólidos suspensos voláteis de 2500 mg/L, e 100% de efluente. Desta forma, esta pesquisa foi realizada com efluente bruto, em cinco dias e com inoculação de microrganismos de 2500 mg SSV/L.

4.2 Otimização da relação C:N:P

Com base nas relações C:N:P – 100:5:1; 100:10:1; 100:20:1, de Najafpour (2015), a razão entre carbono e fósforo considerada adequada para a otimização de tratamento de efluentes é fixa, com um valor de 100:1.

Essa razão é mantida para permitir o crescimento celular sem limitações nutricionais, sendo necessário em alguns casos adicionar artificialmente fonte de fósforo no efluente, e em outras ocasiões remover quantidades excessivas deste nutriente, a fim de se evitar eutrofização das águas naturais, considerando que o fósforo pode ser nutriente limitante no meio natural (RIBEIRO,2007).

Assim, com o propósito de manter, primeiramente, esta razão fixa, foi realizada a determinação da concentração de ortofosfato e DQO (carbono) do efluente da produção de ácido caproico.

A partir dos resultados das concentrações de carbono e fósforo foi necessário acrescentar 15 mL de melação no efluente, como fonte de carbono para obter a razão 100:1 entre carbono e fósforo, respectivamente.

Em seguida, foi realizada a caracterização do efluente e após esta etapa foram acrescentadas as concentrações necessárias de ureia comercial (fonte de nitrogênio) em diferentes proporções, no efluente da produção de ácido caproico, para obtenção das várias razões a serem analisadas.

4.3 Caracterização do efluente da produção anaeróbia de ácido hexanóico.

Para determinar a concentração de matéria orgânica no efluente, determinou-se demanda química de oxigênio (DQO). Além disso, determinou-se os parâmetros: pH, alcalinidade, sólidos suspensos voláteis nitrato, amônia e ortofosfato conforme métodos apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Métodos utilizados nas determinações dos parâmetros físico-químicos realizadas para caracterizar o efluente da produção de ácido caproico.

<i>Determinação</i>	<i>Método</i>	<i>Referência</i>
<i>Alcalinidade</i>	Titulométrico	2320-B, Eaton <i>et al.</i> (2012)
<i>Amônia</i>	Destilação preliminar	4500- NH ₃ B, Eaton <i>et al.</i> (2012)
<i>DQO</i>	Refluxo fechado	5220 D, Eaton <i>et al.</i> (2012)
<i>Nitrato</i>	Salicilato	Rodier (1975)
<i>Ortofosfato</i>	Ácido ascórbico	4500-P E, Eaton <i>et al.</i> (2012)
<i>pH</i>	Potenciométrico	4500-H+B, Eaton <i>et al.</i> (2012)
<i>SSV</i>	Gravimétrico	2540D; E, Eaton <i>et al.</i> (2012)

Fonte: Elaboração própria

4.4 Cultivo de microrganismos aeróbios.

Os microrganismos utilizados nesta pesquisa foram oriundos de dois lodos diferentes, um proveniente de uma estação de tratamento por sistemas de lodos ativados de uma cervejaria e o outro de um reator que tratava glicerol residual em escala de bancada.

Os microrganismos passaram a ser cultivados, ao mesmo tempo, porém separadamente, em dois béqueres contendo um litro de lodo, cada (Figura 2), no laboratório de Efluentes e Qualidade de Água (EQUAL) do Instituto de Ciências do Mar (Labomar) da Universidade Federal do Ceará (UFC). No béquer 1 encontravam-se os microrganismos da estação de tratamento por sistemas de lodos ativados de uma cervejaria e no béquer 2 os microrganismos do reator que tratava glicerol residual em escala de bancada.

Figura 2: Béqueres contendo os microrganismos cultivados separadamente de acordo com a origem, no EQUAL.



Fonte: Elaboração própria.

Estes microrganismos eram mantidos em pH 7.0 e alimentados diariamente com um grama por litro de glicose e um mililitro de uma solução de nutrientes que contém macro nutrientes e micronutrientes listados nas tabelas 2 e 3.

Tabela 2: Macronutrientes da solução de nutrientes utilizada para a alimentação diária dos microrganismo cultivados em laboratório.

Macro nutrientes	Quantidade (mg/L)	Fórmula molecular
Cloreto de amônio	121,445	NH ₄ Cl
Cloreto de cálcio	69,063	CaCl ₂ H ₂ O
Cloreto de ferro	46,800	FeCl ₂ .4H ₂ O
Fosfato de potássio dibásico	29,063	K ₂ HPO ₄
Sulfato de magnésio	25,208	MgSO ₄ .7H ₂ O

Fonte: Adaptado de Diez et al: (2005); Kim *et al.* (2003) e Zenaits *et al.* (2002)

Tabela 3: Micronutrientes da solução de nutrientes utilizada para a alimentação diária dos microrganismo cultivados em laboratório.

Micronutrientes	Quantidade (mg/L)	Fórmula molecular
Ácido bórico	0,649	H ₃ BO ₃
Cloreto de Alumínio	3,962	AlCl ₃ .6H ₂ O
Cloreto de cobalto	8,949	CoCl ₂ .6H ₂ O
Cloreto de cobre	0,183	CuCl ₂ .2H ₂ O
Cloreto de níquel	0,460	NiCl ₂ .6H ₂ O
Cloreto de zinco	0,237	ZnCl ₂
EDTA	2,273	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈
Extrato de levedura	7,353	-
Molibdato de amônio P.A	8,392	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O
Selênio	0,757	Na ₂ SeO ₃ .5H ₂ O
Tetracloro de manganês	4,095	MnCl ₂ .4H ₂ O

Fonte: Adaptado de Diez et al: (2005); Kim *et al.* (2003) e Zenaits *et al.* (2002)

4.5 Aclimação dos microrganismos ao efluente da produção do ácido caproico.

A aclimação é uma etapa de adaptação dos microrganismos a um novo substrato (Cordi *et al.*, 2008), no caso deste trabalho, o efluente da produção de ácido caproico, sendo necessário adaptar a biomassa de forma gradativa para que não ocorra a interrupção dos processos biológicos do lodo.

Durante a aclimação ocorre a seleção e multiplicação dos microrganismos que são aptos à biodegradação dos novos compostos orgânicos. Desta forma, com a aclimação prévia, aumenta-se a capacidade do lodo para degradação em um sistema de tratamento (Cordi *et al.*, 2008).

Neste contexto, retiraram-se 300 mL de cada lodo cultivado no laboratório e estes foram misturados em um béquer, formando um volume de 600 mL. Desta forma, as proporções da alimentação da aclimação foram feitas a partir deste volume de 600 mL de lodo.

Por fim, neste trabalho, foi realizado um procedimento de adaptação dos microrganismos ao efluente da produção anaeróbia de ácido caproico, de forma que houve a substituição gradativa, diária, de glicose, fonte primária de carbono, utilizada na alimentação dos microrganismos. Nesta pesquisa, o tempo de aclimação foi de cinco dias, ou seja, em cinco dias os microrganismos já estavam adaptados a 100% de efluente de acordo com a tabela 4.

Em todos os dias de aclimação foram determinadas as concentrações de sólidos suspensos voláteis do lodo, com propósito de observar se houve aumento ou redução na concentração dos microrganismos, e para que a concentração do último dia fosse usado para se determinar o volume de lodo aclimatado a se colocar na montagem dos reatores.

Tabela 4: Aclimação dos microrganismos ao efluente da produção anaeróbia de ácido caproico realizada, de forma gradativa, durante cinco dias, no EQUAL.

Tempo (dia)	Glicose (g)	Glicose (%)	Efluente (g/L)	Efluente (%)
1°	0,54	90	0,83	10
2°	0,45	75	2,08	25
3°	0,30	50	4,17	50
4°	0,15	25	6,25	75
5°	0	0	8,34	100

Fonte: Elaboração própria

4.6 Montagem dos reatores

Os biorreatores aeróbios são sistemas fechados, com diferentes configurações, que favorecem a biodegradação dos poluentes, e absorção de nutrientes e oxigênio, facilitando a aclimação, o desenvolvimento dos microrganismos e otimizando o tempo de degradação (Cerqueira, *et al.*, 2011).

Desta maneira, foram montados três reatores em duplicata, num total de seis reatores, no EQUAL (LABOMAR, UFC), usando garrafas âmbar e aeradores de aquário, como na figura 4, nos quais foram inseridos o efluente da produção anaeróbia de ácido caproico e o lodo aclimatado dos microrganismos cultivados no laboratório e, assim, determinou-se a melhor relação entre carbono, nitrogênio e fósforo para remoção de matéria orgânica do efluente.

Figura 3: Imagem dos reatores montados para a remoção de matéria orgânica, analisando a influência dos nutrientes: nitrogênio e fósforo no EQUAL.



Fonte: Elaboração própria.

Após a determinação das concentrações de DQO (carbono), ortofosfato (fósforo) e amônia (nitrogênio) durante a caracterização do efluente da produção de ácido caproico, foram estabelecidas três diferentes razões entre carbono, nitrogênio e fósforo para a montagem dos seis reatores.

Em seguida, foram introduzidos nos reatores, 52,2 mL do lodo aclimatado anteriormente, correspondendo a 2500 mg SSV/L, e 247,8 mL de efluente bruto, totalizando um volume útil de 300 mL no reator.

A hidrólise é um dos processos de digestão anaeróbia que transforma compostos orgânicos complexos em elementos mais simples (SWEYGERS; DEWIL; APPELS, 2017), sendo assim, no efluente analisado considerou-se que nitrogênio orgânico foi transformado em outras formas de nitrogênio, como o amoniacal, pelos processos de hidrólise e amonificação.

Desta maneira, determinou-se a concentração de nitrogênio amoniacal, que era inferior ou igual a 5 mg/L, limite inferior de detecção do método de destilação usado para determinar a concentração de amônia e, portanto, adicionou-se ureia no efluente da produção de ácido caproico, como fonte de nitrogênio.

Considerando a pureza da ureia usada (99,98%), calcularam-se diferentes proporções para cada reator, de acordo com a concentração pré-estabelecida e fixa de carbono (DQO) adicionada nos reatores. Desta forma, as relações C: N: P, foram: 100: 20: 1; 100:10:01 e 100:05:01 (tabela 5).

Tabela 5: Quantidade de ureia acrescentada na composição dos reatores do sistema aeróbio de tratamento de acordo com as relações entre os nutrientes carbono, nitrogênio e fósforo.

Razões C:N:P nos reatores	Reatores	Quantidade de ureia adicionada (mg)	Concentração de ureia adicionada (mg/L)
100:20:01	R3	643,871	2.146,236
100:10:01	R2	321,935	1.073,118
100:05:01	R1	169,968	536,559

Fonte: Elaboração própria

4.7 Desmontagem dos reatores e caracterização do conteúdo.

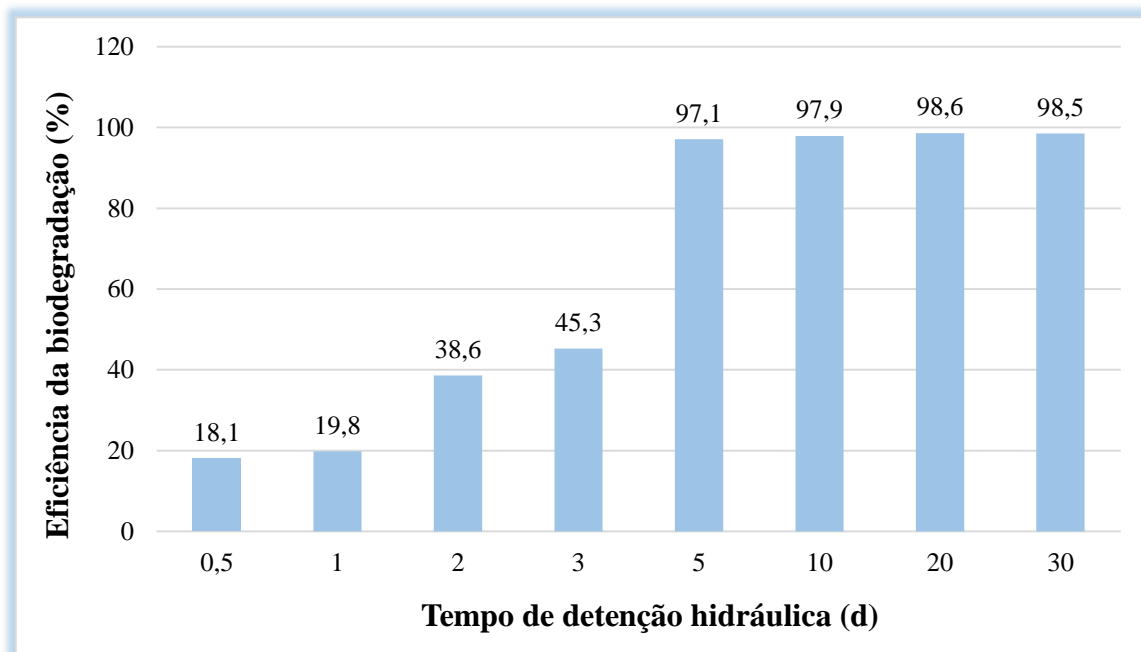
Após cinco dias os reatores foram desmontados e seu conteúdo foi analisado determinando-se: DQO, amônia, nitrato, ortofosfato, pH e alcalinidade, segundo os mesmos métodos usados na caracterização do efluente do reator anaeróbio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das determinações que serão apresentados a seguir são médias aritméticas dos valores das duplicatas de cada reator. Assim, os dois reatores de relação C:N:P de 100:20: 01 (representado como R3), apresentarão apenas um resultado, e da mesma forma para os reatores com razões 100:10:01 e 100:05:01 (representados, respectivamente como R2 e R1). Além disso, os valores do efluente bruto analisados na caracterização serão representados por EB.

O gráfico 1 apresenta as eficiências da biodegradação aeróbia da matéria orgânica presente no efluente da produção anaeróbia de ácido caproico em diferentes tempos de detenção hidráulica, sendo este parâmetro técnico e operacional, fundamental para as etapas que se seguiram.

Gráfico 1: Eficiência da remoção de matéria orgânica do efluente da produção do ácido caproico em variados tempos de detenção hidráulica.



Fonte: Elaboração própria

A maior variação da eficiência ocorreu do dia três para o dia cinco, e após o quinto dia as variações foram muito reduzidas, mostrando que a permanência dos reatores funcionando após este dia, praticamente não alterou a remoção de matéria orgânica do efluente.

Desta forma, o melhor tempo de detenção hidráulica para as etapas que se seguiram na pesquisa foi o de cinco dias.

Na caracterização inicial, a DQO do efluente da produção anaeróbia de ácido caproico era 9.187 mg/L. Porém, essa concentração foi alterada para 13.953 mg/L após a adição de 15 mL de meloço para modificar a relação entre a matéria orgânica e os nutrientes nitrogênio e fósforo, no efluente.

Após a adição de meloço ao efluente o pH foi de 5,3, a alcalinidade igual a 19,2 mg CaCO₃/L, e a concentração de sólidos suspensos voláteis foi 1.387 mg SSV/L.

O valor inicial de nitrogênio amoniacal foi inferior ao limite de detecção do método (5 mg/L) e as concentrações de nitrato e ortofosfato foram 507 mg/L e 141 mg/L, respectivamente.

Por fim, analisando as concentrações de DQO; nitrogênio amoniacal e ortofosfato, após adição de meloço, encontrou-se a relação aproximada entre carbono, nitrogênio e fósforo de: C:N:P - **100:<05:01**, diferente da razão que inicialmente era de aproximadamente: C:N:P - **67:<05:01**.

Os valores encontrados nas determinações dos parâmetros analisados tanto na caracterização do efluente bruto (EB) da produção anaeróbia de ácido caproico após a adição de 15 mL de melaço, como na desmontagem dos reatores R3, R2 e R1 após cinco dias de tempo de detenção hidráulica estão presente na tabela 6.

Tabela 6: Valores das determinações dos parâmetros analisados inicialmente no efluente da produção anaeróbia de ácido caproico (EB) e nos reatores R3, R2 e R1 após cinco dias de tempo de detenção hidráulica.

Determinações	EB	R3	R2	R1
<i>Alcalinidade (mg CaCO₃/L)</i>	19,2	29,8	44,0	33,2
<i>pH</i>	5,33	7,83	7,88	8,25
<i>Ortofosfato (mg/L)</i>	141,3	2,5	3,2	4,2
<i>Amônia (mg/L)</i>	(≤) 05	(≤) 05	(≤) 05	(≤) 05
<i>Nitrato (mg/L)</i>	506,5	514,5	453,8	443,8
<i>SSV (mg/L)</i>	2500 *	5478	7956	8667
<i>DQO (mg/L)</i>	13.953	980	613	113

*Valor acrescentado de SSV para a montagem de todos os reatores

Elaboração própria

O pH não variou significativamente após a alteração da relação C:N:P, variando de 7,83 a 8,25 para as três razões de nutrientes analisadas nos reatores e, segundo a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 430/11 permaneceu dentro da faixa de pH permitida para lançamento de efluentes em corpos hídricos (entre 5,00 e 9,00).

Além disso, segundo Santos (2014), a faixa ótima de pH para os microrganismos para o processo de nitrificação é 7,50 – 9,00, sendo que em valores inferiores a 6,8 a velocidade do processo diminui consideravelmente. De acordo com Van Haandel e Marais (1999), a faixa ideal para que ocorra a desnitrificação é 6,50 – 8,00, e valores de pH inferiores a 6,00 e superiores a 9,00 diminuem a atividade dos microrganismos desnitrificantes.

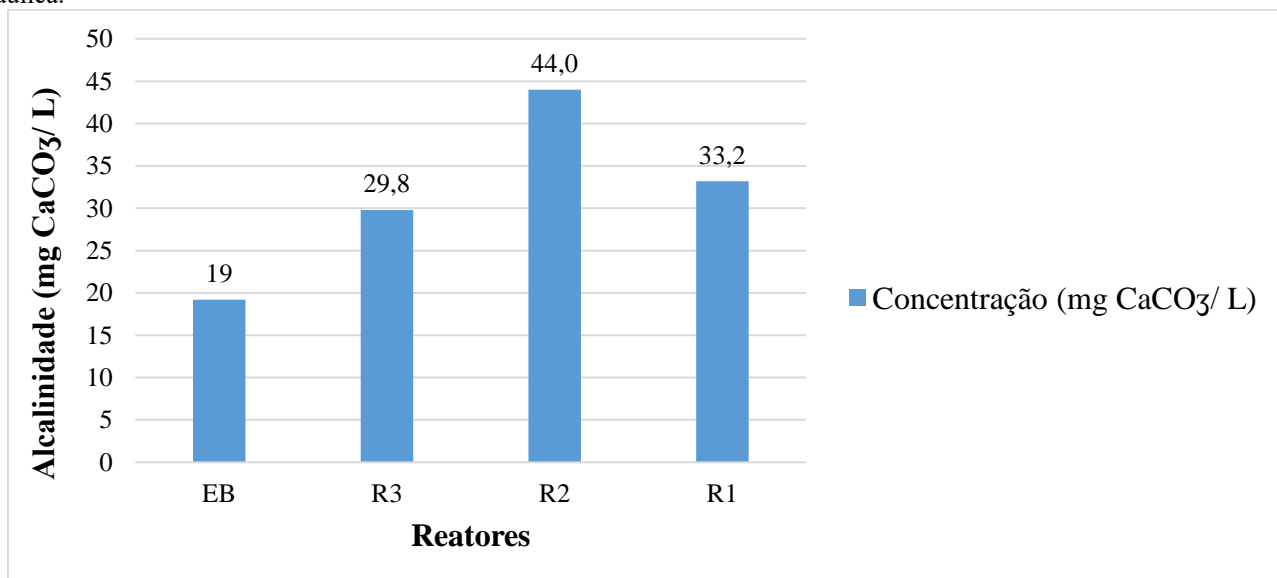
Desta forma, nota-se que os valores de pH estavam contidos nas faixas esperadas para aos supostos processos ocorridos nos reatores aeróbios analisados.

Em reatores biológicos aquosos, a alcalinidade e dióxido de carbono podem manter o equilíbrio de pH na faixa de 5,00 a 8,00. Além disso, a produção e o consumo de alcalinidade pode está diretamente ligada aos supostos processos de desnitrificação e nitrificação simultâneas, explicado posteriormente (FERREIRA, 2000).

Neste contexto, pode-se notar que na caracterização do efluente e no R3 a concentração de nitrato estava mais elevada que nos reatores R2 e R1 e a alcalinidade encontrava-se menor, pois pode ter acontecido um consumo maior que a produção de CaCO₃

em função da oxidação da amônia. Entretanto, nos reatores R2 e R1, a concentração de nitrato foi menor que nos outros reatores e a alcalinidade foi maior, supostamente devido à produção maior que o consumo de CaCO_3 na redução de nitrato a nitrogênio gasoso (FERREIRA, 2000).

Gráfico 2: Concentrações de alcalinidade (mgCaCO_3/L) determinada na razão carbono, nitrogênio e fósforo (C:N:P) do efluente da produção anaeróbia de ácido caproico e dos reatores após cinco dias de tempo de detenção hidráulica.



Elaboração própria

Segundo a resolução brasileira 430/2011 do CONAMA, a amônia é uma substância tóxica bastante restritiva à vida dos peixes, sendo que muitas espécies não suportam concentrações acima de 5 mg/L. Além disso, o valor máximo permitido para nitrogênio amoniacal total no lançamento de efluentes é de 20,0 mg N/L. Sendo assim, todas as amostras do efluente tinham concentração de nitrogênio amoniacal inferior ao limite de detecção do método (5 mg/L), antes e após o tratamento, estando dentro do valor permitido pela legislação para disposição do efluente em corpos hídricos.

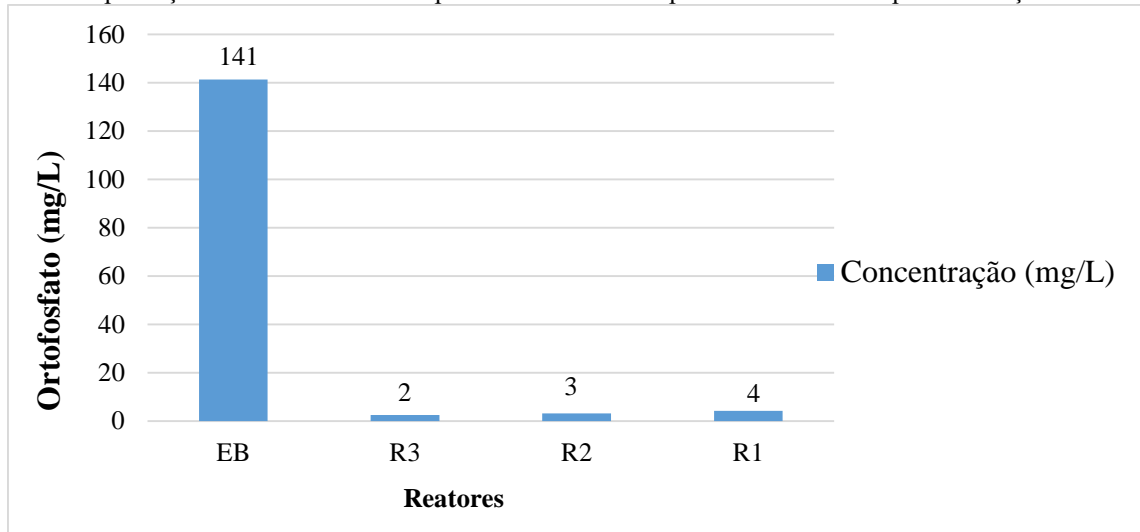
Tanto a resolução nacional como a estadual (CONAMA 430/2011 e COEMA 2/2017, respectivamente), não apresentam concentrações máximas de ortofosfato nos efluentes para disposição em corpos hídricos.

As concentrações deste macronutriente nos reatores analisados após cinco dias foram bastante reduzidas, como mostrado no gráfico 3. A eficiência de remoção de ortofosfato variou entre aproximadamente 97% e 98%, com relação ao valor inicial de ortofosfato no efluente da produção de ácido hexanoico, mostrado na tabela 6.

A elevada remoção de ortofosfato pode ser explicada pelo fato de o fósforo, segundo Suttle (2010), ser um elemento essencial para a regulação do metabolismo celular, fornecendo fosfatos para a geração de energia (ATP) e para a síntese de ácidos nucleicos, fosfolipídios da

membrana celular. Além disso, este elemento é assimilado somente na forma de ortofosfato (PO_4^{3-}) (PELCZAR *et al.*, 1996).

Gráfico 3: Concentrações de ortofosfato (mg/L) determinadas nas razões carbono, nitrogênio e fósforo (C:N:P) do efluente da produção anaeróbia de ácido caproico e dos reatores após cinco dias de tempo de detenção hidráulica.



Elaboração própria

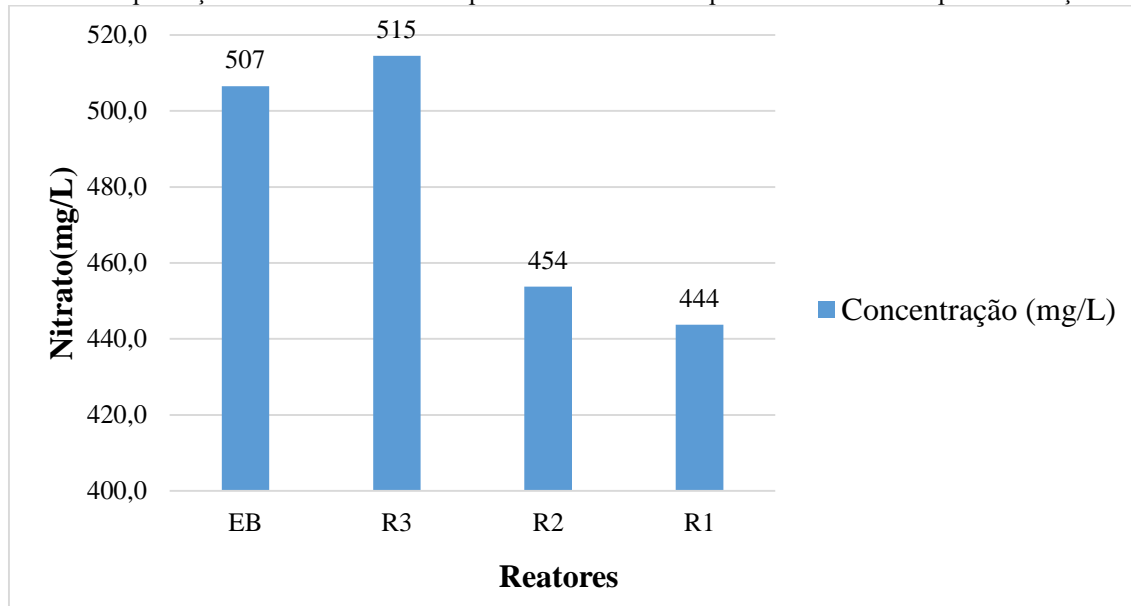
As concentrações elevadas de nitrito e nitrato nas águas e em alimentos e sua consequente ingestão possuem efeitos tóxicos, como a doença chamada metahemoglobinemia, consequente redução do transporte de oxigênio pelo sangue do indivíduo (GUERREIRO *et al.*, 2012). Além disso, as altas concentrações de nitrato e nitrito aumentam a ocorrência de câncer estomacal (CHAMANDOOST; MORADI; HOSSEINIC, 2016).

O nitrato não está classificado nos padrões que estabelecem os valores máximos permitidos para o lançamento de efluentes, na Resolução nº 430/2011 do CONAMA, logo não é possível avaliá-lo e dizer se está na faixa aceitável de concentrações. Porém, segundo a resolução estadual do Conselho Estadual do Meio Ambiente (COEMA) nº 2/2017, o valor máximo permitido para lançamento de efluentes em corpos hídricos do estado do Ceará é 10 mg NO_3^-/L e, portanto, as concentrações de nitrato antes e após a biodegradação aeróbia realizada em cinco dias, encontram-se muito acima do valor permitido.

A nitrificação consiste na oxidação de amônia a nitrato por bactérias nitrificantes. O aumento da quantidade de nitrato no reator R3 pode ser explicado pelo processo de amonificação seguido de nitrificação. Estes processos foram favorecidos pelas condições aeróbias e pela presença de nitrogênio amoniacal (FERREIRA, 2000), adicionado no sistema pela amonificação do nitrogênio orgânico (ureia). Entretanto, as concentrações de nitrato nos reatores R2 E R1 foram reduzidas comparando-as com à concentração de NO_3^- observada no

EB, como no gráfico 4.

Gráfico 4: Concentrações de nitrato (mg/L) determinadas na razão carbono, nitrogênio e fósforo (C:N:P) do efluente da produção anaeróbia de ácido caproico e dos reatores após cinco dias de tempo de detenção hidráulica.



Elaboração própria

Esta redução pode ser explicada pela desnitrificação ocorrida ao mesmo tempo que a nitrificação. Este fenômeno chamado de nitrificação e desnitrificação simultâneas (NDS) pode acontecer à medida que ocorre o crescimento dos flocos, dificultando a entrada de oxigênio em seu interior e, podendo criar um gradiente de concentração de oxigênio no biofilme e, conseqüentemente, estabelecendo condições aeróbias e anóxicas simultâneas no mesmo reator e permitindo que os microrganismos nitrificantes e desnitrificantes realizem suas atividades associadamente (LIU *et al.*, 2010; SEIFI e FAZAELIPOOR, 2012).

Além disso, alguns microrganismos desnitrificantes conseguem realizar suas atividades independentemente da quantidade de oxigênio dissolvido no meio (PATUREAU *et al.*, 2000; GUPTA, 1997).

Partindo deste contexto, infere-se que supostamente houve o processo de desnitrificação e nitrificação simultânea e, que porém, no reator R3, no qual a quantidade de nitrogênio orgânico adicionado foi mais elevado que nos demais reatores de razões diferentes, não foi o suficiente para que a concentração de nitrato ficasse inferior à concentração de NO_3^- da caracterização.

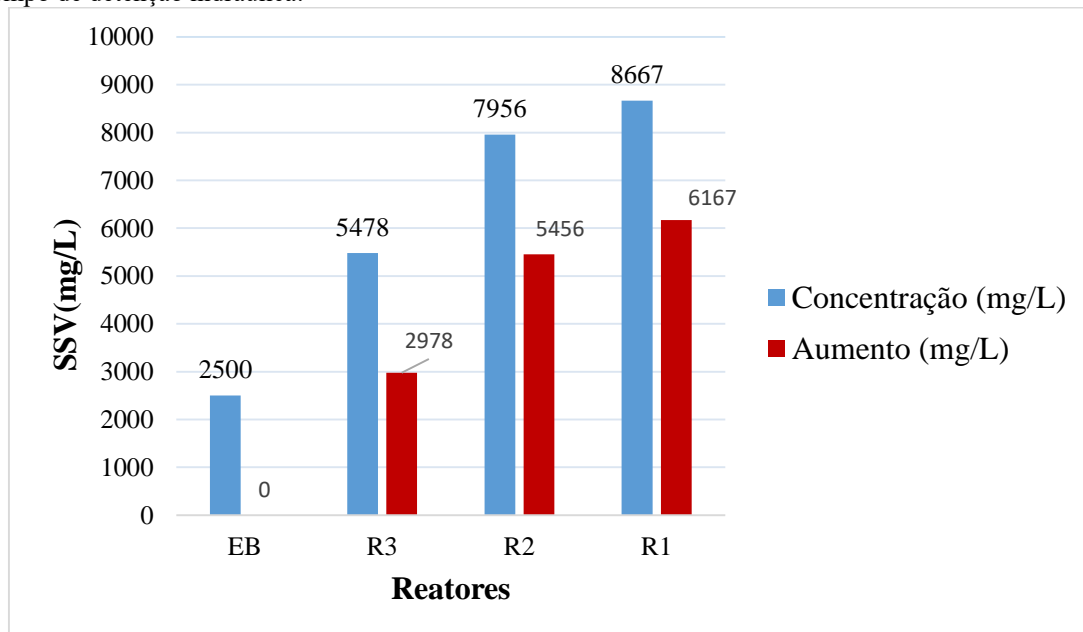
A determinação da concentração dos sólidos suspensos voláteis (SSV) serve para estimar a concentração de microrganismos no reator, e para que se possa medir o crescimento destes durante a biodegradação, sendo necessária a verificação da concentração de SSV antes e

após o tratamento biológico (AQUINO *et al.*, 2007).

No gráfico 5, as concentrações de SSV, nos reatores, após cinco dias, variaram entre 5.478 e 8.667 mg/L, e ficou evidente o crescimento da biomassa, com relação a concentração inicial nos reatores de 2.500 mg/L. Além disso, nota-se quanto menor foi a quantidade de nitrogênio adicionado nos reatores, na forma orgânica, maior foi o crescimento microbiano.

Segundo Silva Junior (2011), no processo de nitrificação, os microrganismos utilizam o oxigênio dissolvido no meio para a produção de nitrato (NO_3^-), podendo ocasionar a depleção deste oxigênio e, conseqüentemente, levar os organismos aeróbios a morte. Desta forma, pode-se verificar que no reator R3 que possui mais nitrato a concentração de microrganismos e o seu aumento após cinco dias de biodegradação do efluente foram menores que no reator R1, onde a concentração de nitrato é menor no último dia de remoção de matéria orgânica.

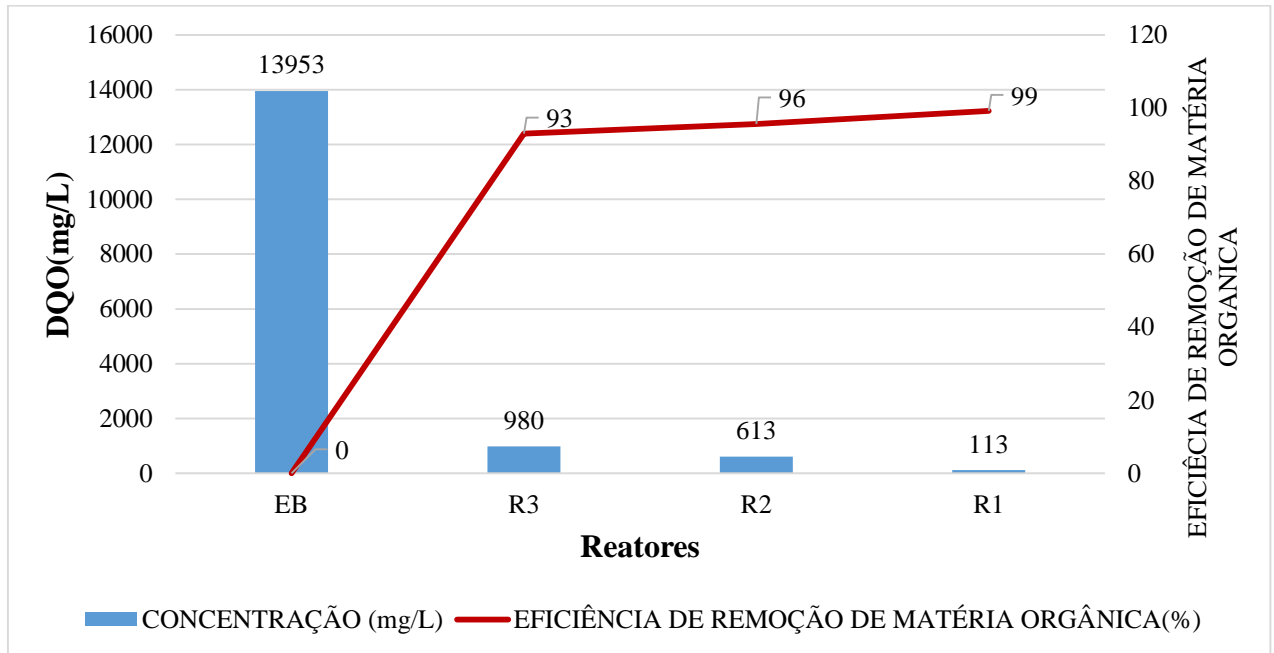
Gráfico 5: Concentração de Sólidos suspensos voláteis (mg/L) inserida na montagem dos reatores do efluente da produção anaeróbia de ácido caproico e concentrações e crescimento da biomassa dos reatores após cinco dias de tempo de detenção hidráulica.



Elaboração própria

A demanda química de oxigênio no efluente bruto após o tratamento biológico nos reatores, em cinco dias, variou entre 980 mg/L e 133 mg/L, como mostrado no gráfico 6, sendo que as eficiências de remoção de matéria orgânica foram de aproximadamente 93%, 95,5% e 99%, para, respectivamente, os reatores R3, R2 e R1.

Gráfico 6: Eficiências de remoção da matéria orgânica e concentrações de DQO (mg/L) determinadas nos reatores R3, R2 e R1 após adicionar 15 mL de meloço no efluente da produção anaeróbica de ácido caproico e dos reatores após cinco dias de tempo de detenção hidráulica.



Elaboração própria

Com base na resolução COEMA nº 2 de 2017, que define a concentração máxima de 200 mg DQO/L para que um efluente não sanitário seja lançado em um corpo hídrico, pode-se inferir que a DQO do efluente bruto, da produção anaeróbica de ácido caproico, com e sem adição de meloço, 13.953 e 9.187mg/L, respectivamente, são elevadas, portanto, o efluente precisa ser tratado antes de ser lançado.

Além disso, observou-se que após a biodegradação de cinco dias nas variadas razões C:N:P dos diferentes reatores montados, somente na razão C:N:P - 100:05:01 é que o valor da concentração da DQO, de 133 mg/L, se adequa às exigências para o lançamento de efluente não sanitário em um corpo hídrico, de acordo com as exigências da resolução COEMA nº 2 de 2017. Porém, nos reatores R3 e R2 com as concentrações 980 mg/L e 613 mg/L não se adequam às exigências previstas.

Segundo a teoria dos nutrientes limitantes, diferentes razões de nutrientes estabelecem diferentes comunidades microbiológicas que quando usadas para biodegradação de efluentes resultam em distintas taxas de remoção de matéria orgânica e outros compostos (SMITH, 2002).

Os microrganismos utilizam carbono, nitrogênio e fósforo para crescimento, reprodução e respiração (SILVA, MELO E SOUZA, 2009). Neste contexto, as diferentes eficiências de biodegradação nos reatores podem ser explicadas devido à mudança nas relações

C:N:P, e a relação ideal para remoção aeróbia da matéria orgânica do efluente da produção anaeróbia de ácido caproico é 100:05:01, como preconizado na literatura para outros efluentes, Ratsak, Maarsen e Kooijman (1996), Wijekoon, Visvanathan e Abeynayaka (2011), Shahi *et al.* (2016), Karamalidis *et al.* (2010).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O melhor TDH, levando em consideração a eficiência de remoção da matéria orgânica, encontrado foi de cinco dias de reação dos processos de biodegradação, nos reatores montados em bateladas, em uma etapa anterior a este trabalho. Torna-se interessante uma nova análise da mesma faixa de TDHs para as novas condições encontradas na pesquisa, visando diminuir o tempo de detenção hidráulica mantendo uma ótima eficiência de remoção de matéria orgânica.

Nos reatores com razão C:N:P - 100:5:1 (R1), o pH permaneceu numa faixa dentro da permitida na legislação, a eficiência de remoção de ortofosfato foi alta (aproximadamente 97%), ocorreu um maior aumento e concentração de microrganismo, mostrando-se a melhor relação de nutrientes carbono, nitrogênio e fósforo entres as três analisadas e, conseqüentemente levando à uma maior eficiência de remoção de matéria orgânica do efluente analisado.

Nos reatores R2 e R3, os valores de pH também permaneceram dentro do permitido na legislação, a remoção de ortofosfato foi alta (aproximadamente 98%) à medida que a adição de nitrogênio orgânico é maior, observa-se uma maior concentração de nitrato; o consumo de CaCO_3 e a diminuição da alcalinidade, devido ao processo de nitrificação; a diminuição do aumento e concentração de microrganismos e, conseqüentemente, uma menor eficiência de remoção de matéria orgânica do efluente da produção de ácido hexanoico.

A melhor relação carbono, nitrogênio e fósforo, para a melhor remoção de matéria orgânica (99%) e para atender a legislação estadual foi a de 100:5:1, preconizada na literatura como relação C:N:P ideal para o tratamento biológico aeróbio,

Devido à elevada concentração de nitrato no efluente bruto e em todos os reatores, tanto o efluente bruto como o tratado na biodegradação aeróbia, promovida em cinco dias, não atendem a concentração mínima para que sejam despejados em um corpo hídrico, segundo a legislação estadual, tornando-se necessária a continuidade da pesquisa para promover a desnitrificação em condições mais adequadas para o processo.

6. CONCLUSÕES

Com a realização deste trabalho pôde-se concluir que:

- o melhor TDH para a melhor eficiência de biodegradação aeróbia foi o de cinco dias.

- a concentração de ortofosfato nas diferentes relações C:N:P foram reduzidas em percentuais entre 97% e 98%, não havendo grandes variações entre a eficiência de remoção de ortofosfato entre as razões.

- alcalinidade variou conforme o suposto processo de nitrificação e desnitrificação simultânea, aumentando onde a produção de CaCO_3 foi realizada pela oxidação de amônia, e diminuindo onde ocorreu o consumo de CaCO_3 através da suposta conversão de nitrato a nitrogênio gasoso.

- os valores de pH estiveram entre 7,3 e 8,3, faixa ótima para os processos de nitrificação e desnitrificação que supostamente ocorreram simultaneamente nos reatores durante o período de degradação orgânica.

- supostamente as concentrações de nitrato nos reatores R2 e R1, menores que no R3 e na caracterização do efluente, foram devido ao processo de desnitrificação, no interior dos flocos, no decorrer de biodegradação aeróbia, com TDH de cinco dias.

- os reatores com a relação C:N:P - 100:5:1 foram onde ocorreu uma ótima remoção de ortofosfato, a melhor remoção de matéria orgânica e nitrato, um maior aumento e uma maior concentração de microrganismos em um TDH de cinco dias. Porém, a concentração de nitrato ainda é muito acima da permitida na legislação nacional e estadual.

REFERÊNCIAS

ANGENENT, L. T. *et al.* Chain Elongation with Reactor Microbiomes: Open-Culture Biotechnology to Produce Biochemicals. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 6, p. 2796–2810, 2016.

AGLER, M. T. *et al.* Chain elongation with reactor microbiomes: upgrading dilute ethanol to medium-chain carboxylates. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 8, p. 8189, doi: 10.1039/c2ee22101b, 2012.

AMARAL, Mirian Cristina Santos. Caracterização de lixiviados empregando parâmetros coletivos e identificação de compostos orgânicos. 2007. 231 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente Recursos) – Programa de pós- Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Minas Gerais, MG, 2007.

AQUINO, Sérgio F. *et al.* Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s.l.], v. 12, n. 2, p.192-201. Fap UNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522007000200010>, jun. 2007.

BRASIL. CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n°. 430 de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, completamente e altera a resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, 2011.

CHAMANDOOST, Sajad; MORADI, Mohammad Fateh; HOSSEINIC, Mir-jamal. A Review of Nitrate and Nitrite Toxicity in Foods. **Journal Of Human, Environment, And Health Promotion**. Zanjan, p. 80-86. nov. 2016.

CORDI, L. *et al.* MONTAGEM, PARTIDA E OPERAÇÃO DE UM SISTEMA DE LODOS ATIVADOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES: PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E BIOLÓGICOS. **Engenharia Ambiental**, v. 5, p. 97–115, 2008.

DIEZ, M. C.; POULEURS, D.; NAVIA, R.; VIDAL, G. Effect of EDTA and Fe-EDTA complex concentration on TCF Kraft mill effluent degradability. Batch and continuous treatments. **Water Research**, v. 39, p. 3239-3246, 2005.

EATON, A. D., L. S. *et al.* **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Centennial edition. Washington DC: American Public Health Association. 1368 p., 2012.

ENVIRON, E. *et al.* Environmental Science Chain elongation with reactor microbiomes : upgrading dilute ethanol to medium-chain carboxylates. **Energy & Environmental Science**, 5, 8189–8192. <http://doi.org/10.1039/c2ee22101b>, 2012.

FERREIRA, E. Cinética química e fundamentos dos processos de nitrificação e desnitrificação biológica. In: **CONGRESSO INTERAMERICANO DE**

ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27, 2000, Porto Alegre. Anais. Rio de Janeiro: ABES, 2000.

FERRER, P. *et al.* The use of agricultural substrates to improve methane yield in anaerobic co-digestion with pig slurry : Effect of substrate type and inclusion level. **Waste Management**, v. 34, n. 1, p. 196–203, doi:10.1016/j.wasman.2013.10.010, 2014.

GUERREIRO, R.S.; SÁ, M.T.; RODRIGUES, L.A.P. Avaliação do teor de nitrito e nitrato em alimentos cárneos comercializados em Salvador. **Revista Internacional de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade**, v. 5, n. 1, p. 77-91, 2012.

GROOTSCHOLTEN, T. I. M. *et al.* Two-stage medium chain fatty acid (MCFA) production from municipal solid waste and ethanol. **Applied Energy**, v. 116, p. 223–229, 2014.

GUPTA, A. B.; Thiosphaerapantotropha: a sulphur bacterium capable of simultaneous heterotrophic nitrification and aerobic denitrification. **Enzyme and Technology**, 21, pp. 589-595, 1997.

KARAMALIDIS, A.k. *et al.* Laboratory scale bioremediation of petroleum-contaminated soil by indigenous microorganisms and added *Pseudomonas aeruginosa* strain Spet. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 101, n. 16, p.6545-6552, Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.055>. Ago, 2010.

KATO, Mario Takayuki; PIVELI, Roque Passos. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**. São Paulo: Abes-associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 285 p., 2006.

KIM, H. *et al.* Effect of fermentation conditions on biohydrogen production from lipid-rich food material. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 20, p. 15062–15069, doi:10.1016/j.ijhydene.2012.07.104, 2012.

KIM, H.; PAGILLA, K. o R. Competitive growth of “*Gordonia*” and “*Acinetobacter*” in continuous flow aerobic and anaerobic/aerobic reactors. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 95, n. 6, p. 577-582, 2003.

LAMPARELLI, M. C. **Grau de trofia d’água do estado de São Paulo: Avaliação dos Métodos de Monitoramento**. 2004. 191 f. Tese (Doutorado em Ecossistemas Terrestre e Aquáticos) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

LIMA ,B. A.; MACIEL, C.; FELIPE, J. A. OS PROBLEMAS DE SANEAMENTO E SEUS IMPACTOS SOBRE A SAÚDE PÚBLICA DO MUNICÍPIO DE DONA INÊS / PB. **OKARA: Geografia em debate**, v. 9, p. 524–541, 2015.

LIU, Y. *et al.* Study of operational conditions of simultaneous nitrification and desnitrification in a Carrousel oxidation ditch for domestic wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v.101, n. 3, p. 901 – 6, fev. 2010.

LIU, Y. *et al.* Short chain fatty acids accumulation and microbial community succession during ultrasonic-pretreated sludge anaerobic fermentation process: Effect of alkaline adjustment. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 94, p. 128–133, out.

2014.

METCALF, Leonard; EDDY, Harrison P. **Tratamento de efluente e recuperação de recursos**. 5. Ed. Amgh, 2008 p., 2016.

METCALF, Leonard; EDDY, Harrison P. **Waste Engineering**, NY, McGraw Hill, th. ed. 1334 p., 2003.

MORAVIA, W. G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2010.

MORAVIA, Wagner Guadagnin. **Estudos de caracterização, tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por lagoas**. 2007. 161 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Programa de Pós- Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, MG, 2007.

NAJAFPOUR, Ghasem. **Biochemical Engineering and Biotechnology**. 2ª. Ed. Arkansas. Elsevier Science, 668 p., 2015.

NUVOLARI, Ariovaldo *et al.* Esgoto sanitário: Coleta, transporte, tratamento e reuso agrícola. São Paulo: Edgard Blucher, SAWYER, C.N., Mc CARTY, p.l. (1978). **Chemistry for environmental engineering**. 3ª ed. New York, McGraw-Hill, Inc. 532p., 2003.

PATUREAU, D. *et al.* Effect of dissolved oxygen and carbon-nitrogen loads on denitrification by an aerobic 120 consortium. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 54, pp. 535-542. 2000.

PELCZAR, Michael Joseph; CHAN, Eddie Chin Sun; KRIEG, Noel R. **Microbiologia: conceitos e aplicações**. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 2v., 1997.

RATSAK, C.h.; MAARSEN, K.a.; KOOIJMAN, S.a.l.m.. Effects of protozoa on carbon mineralization in activated sludge. **Water Research**, [s.l.], v. 30, n. 1, p.1-12. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00096-4](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(95)00096-4). jan, 1996.

RESENDE, S. C.; HELLER L. **O saneamento no Brasil: políticas e interfaces**. Belo Horizonte: UFMG - Escola de Engenharia, 310 p., 2002.

REYNOLDS, C.M. & WOLF, D.C. **Effects of soil moisture and air relative humidity on ammonia volatilization from surfaces-applied urea**. *Soil Sci.*, 143:144-152, 1987.

RIBEIRO, I. V. A. S. **Estudo do estado trófico do reservatório Acarape do Meio mediante a determinação de indicadores de qualidade de água**. 2007. 194 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

RODIER, J. **L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux residuels, eaux de mer**. 5. ed. Paris: Dunod, 692 p., 1975.

SANT' ANNA JUNIOR, Geraldo Lippel. **Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações**. 2.ed. Rio de Janeiro, 424 p., 2013.

SANTOS, Carla Heloísa Diniz dos. **Influência da relação carbono/nitrogênio e da fonte de carbono no processo de nitrificação desnitrificação simultânea em reator de leito estruturado**. 2014. 144 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Hidráulica e Saneamento, Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

SEIFI, Mohammad; FAZAELIPOOR, Mohammad Hassan. Modeling simultaneous nitrification and denitrification (SND) in a fluidized bed biofilm reactor. **Applied Mathematical Modelling**, [s.l.], v. 36, n. 11, p.5603-5613.Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apm.2012.01.004>, nov. 2012.

SHAHI, Aiyoub *et al.* Evaluation of microbial population and functional genes during the bioremediation of petroleum-contaminated soil as an effective monitoring approach. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [s.l.], v. 125, p.153-160, Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.11.029>. Mar, 2016.

SILVA JUNIOR, Cesar da; SASSON, Sezar. **Biologia**. 5. ed. Santana de Parnaíba: Saraiva, 816 p. 1 v., 2011.

SILVA JUNIOR, Francisco das Chagas Gomes da. **Sistema combinado anaeróbio-aeróbio para remoção de nitrogênio e DQO de efluente petroquímico**. 2011. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Hidráulica e Saneamento, Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

SILVA, Francielen Kuball; EYNG, Jonathan. O tratamento de águas residuais de indústria de laticínios: um estudo comparativo entre os métodos de tratamento com biofiltro e com sistema convencional de lagoas. **Gestão e Sustentabilidade Ambiental**, Florianópolis, v. 1, n. 2, p.4-22, 05 mar. 2013.

SILVA, M. A.; MELO, R. e SOUZA, R. R. **Biodegradação de resíduos agrícolas como alternativa à redução de riscos ambientais no semi-árido sergipano**.Endereço:http://www.anppas.org.br/encontro_anual/encontro2/GT/GT05/silva_ma_e_outros.pdf Acesso em:23/06/2017, 2009.

SMITH, V. H. Effects of Resource Supplies on the Structure and Function of Microbiological Communities. **Antonie van Leeuwenhoek**, v. 81, p. 99-106. 2002.

SOUZA, C.R.L; ZAMOURA, P.P. Degradação de corantes rativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v.28, n.2, p. 226-228, 2005.

SUTTLE, N.F. **The mineral nutrition of livestock**. 4.ed. Wallingford, UK: CABI International, 579p., 2010.

SWEYGERS, Nick; DEWIL, Raf; APPELS, Lise. Production of Levulinic Acid and Furfural by Microwave-Assisted Hydrolysis from Model Compounds: Effect of Temperature, Acid Concentration and Reaction Time. **Waste And Biomass Valorization**, [s.l.], Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s12649-016-9797-5>, 9 Jan.

2017.

TONINI, R.M.C.W., REZENDE, C.E., GRATIVO, A.D. Degradação e biorremediação de compostos do petróleo por bactérias: **Revisão. Oecol. Aust.** **14,4**,: 1027-1035, 2010.

TORTORA, G.; SUNKE, B.R.; CASE, C. L. **Microbiologia. Porto Alegre: Artmed**, 6 ed., 2000.

VAN HAANDEL, A.C.; MARAIS, G. **O comportamento dos sistemas de lodos ativados – teorias e aplicações para projetos e operações.** Universidade Federal da Paraíba, 488 p., 1999.

VON SPERLING, M., **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos: princípios do tratamento biológico de águas residuárias.** 4. Ed. Belo Horizonte: UFMG, p.452., 2006.

WASEWAR, K. L. e SHENDE, D. Z. Extraction of Caproic Acid Using Tri- n butyl Phosphate in Benzene and Toluene. **Journal of Chemical & Engineering**, p. 4121–4125, 2011.

WIJEKOON, Kaushalya C.; VISVANATHAN, Chettiyappan; ABEYNAYAKA, Amila. Effect of organic loading rate on VFA production, organic matter removal and microbial activity of a two-stage thermophilic anaerobic membrane bioreactor. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 102, n. 9, p.5353-5360. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.081>, maio, 2011