

5/02

II SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

SALVADOR/BAHIA/BRASIL

26 a 29 de Agosto de 1986

Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos

e

Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental

INIBIÇÃO DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA POR AZOTO AMONÍACAL

Tratamento de Resíduos Industriais

ARMANDO C. DUARTE, S. SATHANANTHAN, L. M. ARROJA e A. HALL

Universidade de Aveiro, 3800 Aveiro, Portugal

RESUMO

Dois digestores anaeróbios de 27 litros cada, alimentados com substrato de CQD entre 12000 e 13000 mg l^{-1} , foram utilizados para demonstrar que concentrações de amoníaco superiores a 80 mg l^{-1} (expresso como N) causam inibição do processo de digestão anaeróbia independentemente do valor de pH.

Inibição do Processo de Digestão Anaeróbia por Azoto Amóniacal

A.C. Duarte, S. Sathananthan, L.M. Arroja, A. Hall

Universidade de Aveiro, 3800 Aveiro, Portugal

Introdução

O azoto amóniacal (N-Amón), normalmente entendido como sendo $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$, é um nutriente fundamental e um tampão de pH importante nos processos anaeróbios, podendo no entanto ser a causa da ruptura do processo para certas concentrações e condições de operação. McCarty e McKinney (1961) afirmaram que o pH tem um papel importante na inibição por N-Amón e que concentrações de amoníaco (NH_3) superiores a 150 mg l^{-1} causam toxicidade aguda e eventual ruptura do processo de digestão anaeróbia. Além disso McCarty (1964) indicou que concentrações de N-Amón na gama de 1500 a 3000 mg l^{-1} são inibidoras do crescimento de bactérias metanogénicas para valores de pH superiores a 7.6 e que, para concentrações superiores a 3000 mg l^{-1} , o ião amónio se tornava tóxico, independentemente do valor do pH. Hobson e Shaw (1976), investigando o efeito do N-Amón em culturas puras de *Methanobacterium formicium*, confirmaram os níveis tóxicos obtidos pelos investigadores anteriores.

Helbinger e Donnellan (1971) observaram a manifestação de efeitos tóxicos no processo de digestão de alta carga associada a concentrações de N-Amón entre 1700 e 1800 mg l^{-1} para valores de pH de 7.3 a 7.4 , embora uma aclimatização gradual resultasse num processo estável até concentrações de 2300 mg l^{-1} .

4

Ao estudarem a digestão de lamas provenientes do tratamento de efluentes domésticos, usando também digestores de alta carga, Zablatzky e Peterson (1986) observaram a ocorrência de inibição do processo por N-Amôn para concentrações entre 1300 e 1600 mg l^{-1} e valores de pH superiores a 7.2 enquanto que Albertson (1961) observou o mesmo tipo de efeitos para concentrações entre 1250 e 2000 mg l^{-1} , embora a correção de pH com HCl fomentasse a rápida recuperação do sistema.

A inibição por N-Amôn assume um significado especial e uma importância particular na digestão anaeróbia de resíduos agro-pecuários no qual pode limitar a carga máxima aplicável ao digestor. Schmid e Lipper (1969) observaram efeitos tóxicos em estudos laboratoriais de digestão anaeróbia de efluentes de porcilgas para cargas superiores a 3.2 kg de sólidos voláteis (SV)/($\text{m}^3 \times \text{dia}$). Sievers e Brune (1978) também estudaram a digestão anaeróbia de efluentes de porcilgas para diferentes razões carbono:azoto (C/N) e para cargas variando entre 1.1 e 4.0 kg SV/($\text{m}^3 \times \text{dia}$), verificando que a razão C/N ótima, correspondente à produção de metano máxima, se encontrava situada entre 15/1 e 20/1. Contudo, digestores operados a razões C/N superiores a 20/1 tendiam a tornar-se instáveis. A produção máxima de metano ocorreu a uma carga de 2.24 kg SV/($\text{m}^3 \times \text{dia}$) e C/N igual a 19/1. No entanto, por razões operacionais de estabilidade, é sugerida uma C/N de 16/1.

Van Velsen (1979) investigou a adaptação de microrganismos metanogênicos a diferentes ambientes físico-químicos tendo verificado que períodos de tempo consideráveis (20 a 40 dias) eram necessários para a aclimatização a concentrações de N-Amôn entre 1210 e 2360

mg^l⁻¹ na digestão anaeróbia de lamas provenientes do tratamento de efluentes domésticos.

Perkin et all. (1983a,b) demonstraram que a inibição por N-Amom é reversível, ou seja, mesmo para concentrações de 24000 mg^l⁻¹, uma vez removido o sobrenadante contendo N-Amom o sistema recuperava rapidamente. Além disso, verificaram que os efeitos tóxicos e a recuperação são extremamente dependentes não só da concentração mas também do tempo de exposição dos microorganismos ao tóxico e ainda do tipo de crescimento (fixo ou suspenso) dos mesmos.

Objectivos, materiais e método

O principal objectivo deste estudo foi a determinação laboratorial a valores de pH 7.0 e 7.5, da forma química de N-Amom que causa inibição no processo de digestão anaeróbia. O trabalho foi realizado após um mês de operação para aclimatização dos microorganismos ao substrato utilizado sendo NH₄Cl o reagente seleccionado para estudar o efeito inibidor uma vez que o Cl⁻ é um dos iões relativamente menos tóxicos (McCarty, 1961).

Para estudar os efeitos da inibição foram utilizados dois digestores de 27 l. alimentados com um substrato preparado laboratorialmente com a composição descrita na tabela 1 e Carência Química de Oxigénio (CQO) de 12000 a 13000 mg^l⁻¹. A inibição foi avaliada através do volume de metano produzido, o qual se considerou ser um parâmetro indicador suficientemente sensível a variações da actividade metanogénica.

Tabela 1: Composição química do substrato alimentado aos digestores

Composto	Quantidade (g)
Ortofosfato de potássio	8
Bicarbonato de sódio	8
Bicarbonato de amônio	20
Cloreto de cobalto	Um cristal
Cloreto de potássio	2
Sulfato de magnésio	2
Cloreto férrico	1
Cloreto de cálcio	2

Fonte de carbono orgânico:

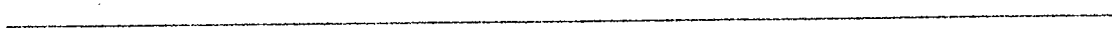
Digestor 1

Glucose	160
Peptona	48
Lab Lemco	32

Digestor 2

Glucose	260
---------------	-----

Obs.: As quantidades acima referidas foram diluídas a 20 l de água destilada.



As unidades laboratoriais utilizadas para este estudo foram já descritas anteriormente (Duarte, 1981) e consistem essencialmente em:

1. Reservatório de alimentação com volume de 20 l do qual é bombado o influente para os digestores por meio de uma bomba peristáltica.
2. Digestores com 27 l de volume nominal e um volume de líquido de 24 l.
3. Banho de água mantido a 35°C e no qual os digestores se encontram imersos.
4. Sedimentadores com remoção contínua de lama e de sobrenadante sendo a lama recirculada para os digestores.

As cargas aplicadas aos dois digestores laboratoriais foram mantidas a 3 kg CQO/kg SSV/dia através de um caudal de alimentação próximo de 2 l/dia. Foi mantida em ambos os digestores, após estabilização, uma concentração de sólidos suspensos entre 5000 e 10000 mg l⁻¹ durante todo o decurso da experiência.

A operação e o controle dos digestores foram efectuados através de diversos parâmetros físico-químicos com frequências de amostragem variáveis conforme se indica na tabela 2. O pH foi ajustado com KOH, NaOH e HCl tendo-se o devido cuidado para que as concentrações de Na⁺ e K⁺ não excedessem níveis inibidores (McCarty, 1964).

Tabela 2. Parâmetros físico-químicas de caracterização dos digestores

Amostragem	Diária	Tri-semanal	Semanal
Parâmetro			
Produção total de gás	x		
Razão CO ₂ /CH ₄ no gás	x		
pH do efluente do digestor	x		
Acidos voláteis (C ₂ -C ₁₅)	x		
Caudal	x		
Sólidos suspensos		x	
Sólidos suspensos voláteis		x	
Azoto amoniacal		x	
Azoto orgânico		x	
CQO (filt. e não filt.)		x	
Alcalinidade			x
Carbono orgânico total			x
Carência bloq. de oxigênio			x

Resultados e discussão

A primeira fase da experiência constou em verificar se o limite de 3000 mg l⁻¹, indicado por McCarty (1964), era realmente o valor máximo de N-Amon que seria possível ter na operação de um digestor sem causar

problemas de estabilidade. Após 62 dias de operação com adições crescentes de NH_4Cl foram atingidas as concentrações de 3180 mg l^{-1} de N-Amon no digestor 1 e 2928 mg l^{-1} no digestor 2 sem haver qualquer indicação de inibição. A concentração de ácidos voláteis permaneceu a 41 e 40 mg l^{-1} como acético e a produção de metano a 6 l/dia e 7 l/dia nos digestores 1 e 2 respectivamente. A concentração calculada de NH_3 era de 55 mg l^{-1} e 21 mg l^{-1} para os digestores 1 e 2 atendendo a que os valores de pH eram 7.2 e 6.8 , respectivamente.

A operação dos digestores durante os 4 meses seguintes permitiu a obtenção dos resultados apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Resultados do estudo de inibição por N-Amon a pH 7.0 e 7.5

		pH = 7.0		pH = 7.5	
		Inibição	Ruptura	Inibição	Ruptura
Azoto Amoniacal (mg l^{-1})	Dig. 1	7840	12276	2923	5603
	Dig. 2	7373	11773	2430	6389
Amoníaco (mg l^{-1})	Dig. 1	87	104	80	98
	Dig. 2	52	73	83	88
Azoto orgânico (mg l^{-1})	Dig. 1	162	194	112	162
	Dig. 2	128	172	92	118

Na coluna "inibição" indicam-se os resultados referentes á ocasião em que pela primeira vez se observou um aumento de concentração em ácidos voláteis simultâneamente com um decréscimo na produção de metano, enquanto na coluna "ruptura" são apresentados os resultados referentes às condições observadas quando a actividade metanogénica foi completamente interrompida.

Os resultados demonstram que os digestores podem ser operados a concentrações de N-Amon superiores a 7000 mg l^{-1} e pH 7.0 sem se observar inibição. No entanto durante a operação a pH 7.5 verifica-se que ocorre inibição entre 2000 e 3000 mg l^{-1} . A inconsistência destes resultados indica claramente que a concentração total de N-Amon não pode ser a causa da inibição. Ao calcular a concentração de NH_3 verifica-se que ocorreu inibição e posterior ruptura do processo metanogénico quando a concentração excedeu aproximadamente 80 e 90 mg l^{-1} . Esta observação prova conclusivamente que o amoníaco é a causa da inibição e não a concentração total de N-Amon.

Conclusões

1. A forma química de N-Amon que pode causar inibição do processo de digestão anaeróbia é a forma não ionizada, isto é, o amoníaco.
2. O limite 3000 mg l^{-1} frequentemente citado na literatura foi demonstrado ser válido apenas em condições particulares de pH.
3. Concentrações de amoníaco superiores a 80 mg l^{-1} causam inibição da metanogenese.

4. Como a concentração de amoníaco no digestor é dependente do pH valores de pH ligeiramente inferiores a 7.0 são mais apropriados para uma digestão anaeróbia de resíduos com alto teor de N-Amon, sem no entanto descurar o controlo da inibição por ácidos voláteis.

Referências

- Albertson, O.E. (1961) J. Water Pollut. Control Fed., 33, 978
- Duarte, A.C. (1981) Ph.D. Thesis. "Studies on Inhibition Modelling in Anaerobic Digestion". University of Newcastle-upon-Tyne (England)
- Hobson, P.N. e Shaw, B.J. (1976) Water Research, 10, 849
- McCarty, P.L. e McKinney, R.E. (1961) J. Water Pollut. Control Fed., 33, 399
- Melbinger, N.R. e Donnellan, J. (1971) J. Water Pollut. Control Fed., 43, 1658
- Perkin, G.F., Speece, R.E., Yang, C.H.J. e Kocher, W.M. (1983a) J. Water Pollut. Control Fed., 55, 44
- Parkin, G.F. e Speece, R.E. (1983b) Wat. Sci. Tech., 15, 261
- Schmid, L.A. e Lipper, R.I., (1969) "Swine Wastes. Characterization and Anaerobic Digestion", Cornell University, Proceedings "Agricultural Waste Management", U.S.A.
- Sievers, D.M. e Brune, D.E. (1978) Transactions of the American Soc. of Agricultural Engineers, 21, 573
- Van Velsen, A.F.M. (1979) Water Research, 13, 995
- Zablitzky, H.R. e Peterson, S.A. (1968) J. Water Pollut. Control Fed., 40, 581