



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
CAMPUS II - CAMPINA GRANDE**

**USO DA RESPIROMETRIA NA AVALIAÇÃO DA
INFLUÊNCIA DO pH NA CAPACIDADE ATIVA
DAS BACTÉRIAS NITRIFICANTES
ANDRÉA FAGUNDES FERREIRA**

CAMPINA GRANDE

ABRIL - 2002

**USO DA RESPIROMETRIA NA AVALIAÇÃO DA
INFLUENCIA DO pH NA CAPACIDADE ATIVA
DAS BACTÉRIAS NITRIFICANTES**

ANDRÉA FAGUNDES FERREIRA

Campina Grande-PB

Abril-2002

ANDRÉA FAGUNDES FERREIRA

**USO DA RESPIROMETRIA NA AVALIAÇÃO DA
INFLUENCIA DO pH NA CAPACIDADE ATIVA
DAS BACTÉRIAS NITRIFICANTES.**

Dissertação apresentada ao Curso de
Mestrado em Engenharia Civil da
Universidade Federal da Paraíba, em
cumprimento às exigências para obtenção
do grau de Mestre (M.Eng.)

Área de Concentração: RECURSOS HÍDRICOS

Sub-Área: ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

Orientador:

Prof. ADRIANUS CORNELIUS VAN HAANDEL

**Campina Grande-PB
Abril-2002**



Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Ferreira, Andréa Fagundes.

Uso da respirometria na avaliação da influência do pH na capacidade ativa das bactérias nitrificantes / Andréa Fagundes Ferreira; orientador, Adrianus van Haandel.- Campina Grande: [s. n.], 2002.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil, 2002.

1. Remoção de nitrogênio dos esgotos. 2. Bactérias nitrificantes. 3. Influência do pH. 4. Uso da Respirometria. I. Título.

USO DA RESPIROMETRIA NA AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO pH NA
CAPACIDADE ATIVA DAS BACTÉRIAS NITRIFICANTES

ANDRÉA FAGUNDS FERREIRA

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: ____ / ____ / ____

COMISSÃO EXAMINADORA:



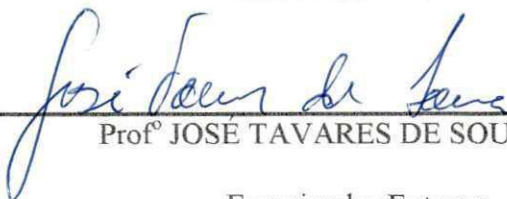
Prof^o ADRIANUS CORNELIUS VAN HAANDEL – Ph. D.

Orientador



Prof^o RUI DE OLIVEIRA – Ph. D.

Examinador Interno



Prof^o JOSÉ TAVARES DE SOUSA – Dr

Examinador Externo

Campina Grande – PB

Abril – 2002

**Dedico este trabalho a minha mãe Helena,
Cujos olhos me mostram a beleza do céu,
Cujas palavras me ensinam a língua dos anjos,
Cujas canções compartilham a música dos coros celestiais,
E cujo amor me aproxima, a cada dia, do rosto de Deus.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço muito especialmente ao meu Deus por ser tão maravilhoso e bondoso, me mostrando sempre que “ tudo é possível ao que crê (Marcos 9:23)”.

A meu pai que me ensinou os valores da vida e pelo encorajamento e amparo nos momentos difíceis.

A minha mãe pelo simples fato de existir e ser maravilhosa.

A minha irmã, que foi, durante estes dois anos, minha conselheira, minha amiga, minha relações públicas, minha office girl, etc.

A minha avó Ana Dias que foi chamada por Deus durante o meu Mestrado, mas que sempre haverá de me acompanhar.

Ao prof. Adrianus C. Van Haandel, que sempre me orientou, me compreendeu, foi meu amigo e me apoiou em todos os momentos da construção deste trabalho.

A amiga Adriana Guimarães Costa, por termos compartilhado tantos momentos de incertezas e alguns de alegria durante os dois anos de convivência.

Aos amigos do PROSAB - Campina Grande, pelo auxílio sempre presente.

Aos amigos do Mestrado, especialmente Josué, Dantas, Heline e Leonardo, com os quais dividi tantas dificuldades, e encontrei, muitas vezes, a palavra certa para cada momento.

À Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

Aos professores do Mestrado da área de Eng.Sanitária da UFPB, que me auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho e deram embasamento teórico, especialmente ao prof. Rui de Oliveira.

À CAPES, pela concessão da bolsa de auxílio, sem a qual eu não teria condições financeiras de participar do Mestrado nessa Universidade.

A realização desta pesquisa foi possível graças ao CNPq, que financiou o projeto “Aplicação da Respirometria no tratamento de águas resiuárias” (Processo Mr. 46.9501-00-6).

RESUMO

Inúmeros estudos vêm sendo desenvolvidos em sistemas de remoção de nutrientes, procurando, entre outros objetivos, conhecer o melhor ambiente para o desenvolvimento das bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*, responsáveis pelo processo de nitrificação. Desta forma, visando contribuir para a evolução dos sistemas aerados, onde ocorre a nitrificação, o presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de uma metodologia baseada na respirometria, que permita a determinação experimental da velocidade de reação das bactérias nitrificantes, mediante uma variação do pH do meio. Além disso, é pretendido ainda, conhecer a faixa de pH ideal para o desenvolvimento destas bactérias. A faixa de pH estudada foi de 5,0 a 8,5. A metodologia aplicada teve como base a respirometria, tendo os seguintes passos: (1) Um volume de 2 litros foi coletado do sistema mestre, sendo medida sua TCO (mg/l/h) até que essa alcançasse o valor endógeno; (2) O pH foi ajustado pela adição de HCl ou NaOH; (3) Adição de substrato para as bactérias *Nitrosomonas*, através de uma concentração de 10 mgN/l em NH_4Cl ; (4) A TCO era medida, até que esta alcançasse o valor endógeno do início do teste. O mesmo processo foi repetido, a partir de (2), para as bactérias *Nitrobacter*, sendo adicionado 10 mgN/l como NaNO_2 . Além da TCO foram realizados testes de pH, alcalinidade, amônia, nitrito e nitrato, em seis momentos de coleta, a fim de se confirmar a credibilidade do teste respirométrico. A metodologia aplicada no estudo demonstrou eficiência no monitoramento da velocidade oxidativa das nitrificantes, fornecendo resultados em tempo hábil para a correção de uma eventual introdução de pH indesejável para as nitrificantes no sistema de tratamento. Além disso, os resultados obtidos demonstram que a velocidade de reação das bactérias *Nitrobacter* foi, em média 25 % maior que a reação das *Nitrosomonas*. Em pH's ácidos, as nitrificantes têm sua capacidade oxidativa inibida, tendo alcançado taxas de crescimento de $0,12 \text{ d}^{-1}$ para as *Nitrosomonas*, e $0,18 \text{ d}^{-1}$ para as *Nitrobacter*. Nos pH neutros, foi observada a taxa máxima de crescimento dessas bactérias, com $0,6 \text{ d}^{-1}$ para as *Nitrosomonas* e $0,8 \text{ d}^{-1}$ para as *Nitrobacter*. Em pH's alcalinos, as *Nitrobacter* apresentaram maior sensibilidade, e as *Nitrosomonas* tiveram a capacidade oxidativa pouco reduzida. Desta forma, os resultados obtidos demonstram que a variação do pH influencia diretamente na atividade das bactérias nitrificantes, o que foi demonstrado pela variação da capacidade oxidativa e

da taxa de crescimento destas bactérias. Além disso, foi observado que em nenhum dos pH's estudados a atividade das nitrificantes foi inibida completamente, o que demonstra que, na faixa de pH estudada, as nitrificantes são capazes de oxidar, ainda que de forma limitada, o nitrogênio presente no sistema.

Palavras-chave: Respirometria, Nitrificantes, pH.

ABSTRACT

Several studies related to nutrient removal have been developed with the objective to know the best environment for the development of the Nitrosomonas and Nitrobacter bacteria, which are responsible for the nitrification process. This way, seeking to contribute for the evolution of the aerated systems, where the nitrification occurs, the present work has the objective of developing a respirometry based methodology for the assessment of the nitrifying bacteria reaction rate by varying of the bulk pH. Besides, it is intended to know the ideal pH range for growth of these bacteria. The studied pH range was 5,0 to 8,5. The applied methodology had the following steps: (1) a volume of 2 litres of mixed liquor was collected from a existing pilot-scale Bardenpho treatment plant, and the oxygen utilising rate (OUR) was measured until it reached the endogenous value; (2) the pH was adjusted by the addition of HCl or NaOH; (3) addition of NH₄Cl (10mgN/L) as substratum; (4) OUR was measured, until it reached the same endogenous value of the beginning of the test. The same process was repeated, starting from (2), for the Nitrobacter bacteria, but NaNO₂ (10mgN/L) was added as substratum. Others analyses were accomplished such as: pH, alkalinity, ammonia, nitrite and nitrate, in six moments of each experiment run for confirming the credibility of the respirometry test. This work showed the effectiveness of the applied methodology in the oxidative rate monitoring of the nitrifying bacteria, since it can supply real-time data for the correction of an eventual introduction of undesirable pH in the treatment system. Besides, the obtained results showed that the reaction rate of the Nitrobacter was, on average, 25% larger than the reaction of the Nitrosomonas. In acid pH values, the nitrifying bacteria has its oxidative capacity inhibited, with growth rate of 0,12 d⁻¹ for Nitrosomonas, and 0,18 d⁻¹ for Nitrobacter. In neutral pH's values, the maximum

growth rate of those bacteria was 0,6 d-1 and 0,8 d-1 for Nitrosomonas and Nitrobacter respectively. In alkaline pH's value, Nitrobacter presented larger sensibility, and Nitrosomonas had hardly any variation in its oxidative capacity. Therefore, with the obtained results, it was shown that variations on the pH influence the activity of the nitrifying bacteria, what was demonstrated by the variation on the oxidative capacity and on the growth rate of these bacteria. Besides, it was observed that in none of the studied pH's values the activity of the nitrifying bacteria was completely inhibited, which showed that, in the this pH range, these bacteria are capable to oxidise, although in a limited way, the existent nitrogen.

Key word: Respirometry, Nitrifying bacteria, pH.

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2:

Tabela 2.1a- Valores experimentais da taxa específica máxima de crescimento de <i>Nitrosomonas</i>	16
Tabela 2.1b- Valores experimentais da constante de decaimento de <i>Nitrosomonas</i>	16
Tabela 2.1c- Valores experimentais da constante de meia saturação de amônia na equação de Monod para o crescimento de <i>Nitrosomonas</i>	16
Tabela 2.2- Cinética e estequiometria do processo de nitrificação em duas fases.....	18
Tabela 2.3- Comparação entre os dois princípios básicos da respirometria	30

CAPÍTULO 3:

Tabela 3.1- Parâmetros operacionais e físico-químicos do sistema utilizado.....	34
--	----

CAPÍTULO 4:

Tabela 4.1- TCO _{máx} obtidas nos testes respirométricos nos valores de pH's estudados.	50
Tabela 4.2- Valores de r_n das bactérias <i>Nitrosomonas</i> e <i>Nitrobacter</i> nos pH's estudados.....	57
Tabela 4.3- Variação da concentração da N_A em pH mantido ácido por 3 h.....	59

CAPÍTULO 5:

Tabela 5.1- Possíveis problemas e soluções operacionais do respirômetro	68
Tabela 5.2- Resultados de sólidos obtidos nos três reatores do sistema Bardenpho utilizado.....	70

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2:

Tabela 2.1a- Valores experimentais da taxa específica máxima de crescimento de <i>Nitrosomonas</i>	16
Tabela 2.1b- Valores experimentais da constante de decaimento de <i>Nitrosomonas</i>	16
Tabela 2.1c- Valores experimentais da constante de meia saturação de amônia na equação de Monod para o crescimento de <i>Nitrosomonas</i>	16
Tabela 2.2- Cinética e estequiometria do processo de nitrificação em duas fases.....	18
Tabela 2.3- Comparação entre os dois princípios básicos da respirometria	30

CAPÍTULO 3:

Tabela 3.1- Parâmetros operacionais e físico-químicos do sistema utilizado.....	34
--	----

CAPÍTULO 4:

Tabela 4.1- TCO _{máx} obtidas nos testes respirométricos nos valores de pH's estudados.	50
Tabela 4.2- Valores de r_n das bactérias <i>Nitrosomonas</i> e <i>Nitrobacter</i> nos pH's estudados.....	57
Tabela 4.3- Variação da concentração da N_A em pH mantido ácido por 3 h.....	59

CAPÍTULO 5:

Tabela 5.1- Possíveis problemas e soluções operacionais do respirômetro	68
Tabela 5.2- Resultados de sólidos obtidos nos três reatores do sistema Bardenpho utilizado.....	70

CAPÍTULO 3:

Figura 3.1- Figura esquemática do sistema Bardenpho utilizado.....	33
Figura 3.2- Sistema Bardenpho em escala piloto utilizado no estudo.....	34
Figura 3.3- Ilustração do material utilizado no teste respirométrico.....	38
Figura 3.4- Momentos de coleta de amostra e de adição do NH_4Cl e NaNO_2 , em uma batelada de 2 litros de lodo.....	38
Figura 3.5- Momentos de adição dos substratos NH_4Cl e NO_2 e Momentos de coleta de amostra para análises físico-químicas.....	39

CAPÍTULO 4:

Figura 4.1- Variação da TCO em pH 5,0.....	45
Figura 4.2- Variação da TCO em pH 5,5.....	45
Figura 4.3- Variação da TCO em pH 6,0.....	46
Figura 4.4- Variação da TCO em pH 6,5.....	46
Figura 4.5- Variação da TCO em pH 7,0.....	46
Figura 4.6- Variação da TCO em pH 7,5.....	47
Figura 4.7- Variação da TCO em pH 8,0.....	47
Figura 4.8- Variação da TCO em pH 8,5.....	47
Figura 4.9- Variação do nitrogênio nos momentos de coleta em pH 5,0.....	51
Figura 4.10- Variação do nitrogênio nos momentos de coleta em pH 5,5.....	52
Figura 4.11- Variação do nitrogênio nos momentos de coleta em pH 6,0.....	52
Figura 4.12 - Variação do nitrogênio nos momentos de coleta em pH 6,5.....	53
Figura 4.13- Variação do nitrogênio nos momentos de coleta em pH 7,0.....	53
Figura 5.14- Variação do nitrogênio nos momentos de coleta em pH 7,5.....	53
Figura 4.15- Variação do nitrogênio nos momentos de coleta em pH 8,0.....	54
Figura 4.16- Variação do nitrogênio nos momentos de coleta em pH 8,5.....	54
Figura 4.17 – Oxidação realizada pelas bactérias <i>Nitrosomonas</i> nos pH estudados.....	55
Figura 4.18 - Oxidação realizada pelas bactérias <i>Nitrosomonas</i> nos pH estudados.....	55
Figura 4.19- Taxa específica máxima de crescimento das <i>Nitrosomonas</i> e <i>Nitrobacter</i> nos pH estudados.....	58

Figura 4.20- Respirograma de oxidação da N_a após 3 horas de pH 5,0 na batelada de lodo nitrificante.....	60
Figura 4.21- Variação do pH (a) em pH 5,0 e 5,5 e (b) em pH 6,0 e 6,5.....	61
Figura 4.22- Variação do pH (a) em pH 7,0 e 7,5 e (b) em pH 8,0 e 8,5.....	62
Figura 4.23- Variação da alcalinidade nos pH de 5,0 a 6,5.....	63
Figura 4.24- Variação da alcalinidade nos pH de 7,0 a 8,5.....	63

CAPÍTULO 5:

Figura 5.1- Determinação do tempo de relaxação	65
Figura 5.2- Taxa de Consumo de Oxigênio (TCO) obtida (a) respirometricamente e (b) manualmente.....	67

Figura 4.20- Respirograma de oxidação da N_a após 3 horas de pH 5,0 na batelada de lodo nitrificante.....	60
Figura 4.21- Variação do pH (a) em pH 5,0 e 5,5 e (b) em pH 6,0 e 6,5.....	61
Figura 4.22- Variação do pH (a) em pH 7,0 e 7,5 e (b) em pH 8,0 e 8,5.....	62
Figura 4.23- Variação da alcalinidade nos pH de 5,0 a 6,5.....	63
Figura 4.24- Variação da alcalinidade nos pH de 7,0 a 8,5.....	63

CAPÍTULO 5:

Figura 5.1- Determinação do tempo de relaxação	65
Figura 5.2- Taxa de Consumo de Oxigênio (TCO) obtida (a) respirometricamente e (b) manualmente.....	67

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. O NITROGÊNIO NO ESGOTO MUNICIPAL.....	4
2.2. REMOÇÃO BIOLÓGICA DO NITROGÊNIO	5
2.2.1. Assimilação e amonificação do Nitrogênio	5
2.2.2. Nitrificação	5
2.2.3. Desnitrificação	6
2.3. ESTEQUIOMETRIA DAS REAÇÕES DO MATERIAL NITROGENADO	7
2.3.1. Consumo e recuperação do oxigênio	7
2.3.2. Variação da alcalinidade	8
2.3.3. Variação do pH	10
2.4. CINÉTICA DO PROCESSO DE NITRIFICAÇÃO	11
2.4.1. Cinética de crescimento específico das bactérias nitrificantes	12
2.4.2. Influência do pH sobre a taxa máxima de crescimento das bactérias nitrificantes	12
2.5. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA TAXA ESPECÍFICA MÁXIMA DE CRESCIMENTO DAS NITRIFICANTES	19
2.5.1. Método Clássico	19
2.5.2. Método desenvolvido por van Haandel e Marais (1999)	20
2.5.3. Método Respirométrico	21
2.6. RESPIROMETRIA	21
2.6.1. Tipos de respirômetros	22
2.6.2. Princípio respirométrico	25
2.7. USO DA RESPIROMETRIA NA DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS CONSTANTES CINÉTICAS EM SISTEMAS DE LODO ATIVADO.....	30

2.7.1. Taxa máxima de nitrificação (r_n)	30
2.7.2. Constante de meia saturação (K_n)	31
2.7.3. Taxa máxima de crescimento específico das bactérias nitrificantes (μ_m)	32
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	33
3.1. INTRODUÇÃO	33
3.2. CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA BARDENPHO UTILIZADO	33
3.3. ESCALA DE VARIAÇÃO DE pH ESTUDADA	35
3.4. RESPIRÔMETRO UTILIZADO	35
3.5. DESCRIÇÃO DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS.....	36
3.5.1. Coleta do licor misto no sistema Bardenpho.....	36
3.5.2. Preparação da amostra.....	36
3.5.3. Leitura da TCO e ajuste do pH.....	37
3.5.4. Estimativa da cinética de oxidação da amônia (N_a).....	37
3.5.5. Estimativa da cinética de oxidação do nitrito (N_{ni}).....	37
3.6. MOMENTOS DE COLETA	38
3.7. PARÂMETROS ESTUDADOS	39
3.7.1. Taxa de Consumo de Oxigênio (TCO)	39
3.7.2. Potencial Hidrogeniônico	40
3.7.3. Alcalinidade	40
3.7.4. Nitrogênio (Amoniacal, Nitrito e Nitrato)	41
3.8. VERIFICAÇÃO DA CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO DAS BACTÉRIAS NITRIFICANTES, APÓS SUA INIBIÇÃO EM pH ÁCIDO	41
3.9. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SUBSTRATO OXIDADA.....	42
4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	44
4.1. INTRODUÇÃO	44
4.2. PERFÍS DO CONSUMO DE OD EM UMA BATELADA DE LODO NITRIFICANTE	45
4.3. INFLUÊNCIA DA ATIVIDADE DAS BACTÉRIAS NITRIFICANTES SOBRE O NITROGÊNIO DA BATELADA DE LODO	50

4.4. TAXA ESPECÍFICA MÁXIMA DE CRESCIMENTO DAS BACTÉRIAS NITRIFICANTES (μ_m)	56
4.5. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO DAS <i>NITROSOMONAS</i> EM pH MANTIDO ÁCIDO DURANTE 3 HORAS	59
4.6. INFLUÊNCIA DA ATIVIDADE DAS BACTÉRIAS NITRIFICANTES SOBRE O pH DO SISTEMA	60
4.7. INFLUÊNCIA DA ATIVIDADE DAS BACTÉRIAS NITRIFICANTES NA ALCALINIDADE DO SISTEMA.....	62
5. DISCUSSÃO	64
5.1. UTILIZAÇÃO DO RESPIRÔMETRO V.3.1 DA BELUGA®	64
5.1.a) Influência do efeito da relaxação na determinação respirométrica da TCO.....	64
5.1.b) Determinação manual da TCO do licor miso coletado do sistema Berdenpho utilizado.....	66
5.1.c) problemas verificados na operação do respirômetro.....	67
5.2. ESCOLHA DO REATOR DO SISTEMA BARDENPHO A SER UTILIZADO PARA COLETA DE LICOR MISTO.....	69
5.3. MOMENTOS DE COLETA ESTABELECIDOS.....	70
5.4. METODOLOGIA ANALÍTICA ADOTADA COMO APOIO À RESPIROMETRIA.....	71
6. CONCLUSÕES	73
7. SUGESTÕES	74
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
ANEXO 1.....	i
ANEXO 2	vii

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- (dX_n/dt) = taxa de variação da concentração de *Nitrosomonas* ($\text{mgSVS.l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)
 $(dX_n/dt)_c$ = taxa de crescimento das *Nitrosomonas* ($\text{mgSVS.l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)
 $(dX_n/dt)_d$ = taxa de decaimento das *Nitrosomonas* ($\text{mgSVS.l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)
 μ_m = taxa específica máxima de crescimento das autótrofas (d^{-1})
 μ = taxa específica de crescimento das autótrofas (d^{-1})
 Alc_a = alcalinidade afluyente
 b_n = constante de decaimento de *Nitrosomonas* (d^{-1})
 f_n = fração de nitrogênio no lodo volátil = $0,1 \text{ gN} \cdot \text{g}^{-1} \text{SVS}$
 k^*_1 = constante de dissociação real de CO_2 (base molar)
 k^*_2 = constante de dissociação real de bicarbonato (base molar)
 k^*_w = constante de dissociação real da água (base molar)
 k_{la} = constante de transferência (h^{-1})
 K_n = constante de meia saturação de Monod (mg N.l^{-1})
 k_p = constante do controlador proporcional
 MS_{Nd} = fluxo de nitrogênio desnitrificado (mgN.d^{-1}).
 $\text{MS}_{\text{Nd}k}$ = fluxo de nitrogênio desnitrificado no reator anóxico “k” (mgN.d^{-1})
 MS_{Ni} = fluxo de material nitrogenado no lodo de excesso (mgN.d^{-1})
 MS_{Nta} = fluxo de material nitrogenado no afluyente (mgN.d^{-1})
 MS_{Nte} = fluxo de material nitrogenado no efluente (mgN.d^{-1})
 MX_v = Massa de lodo volátil no sistema (gSVS)
 N_o = concentração de nitrogênio orgânico (mgN.l^{-1})
 N_{oa} = concentração do nitrogênio orgânico afluyente (mgN.l^{-1})
 N_{oe} = concentração do nitrogênio orgânico efluente (mgN.l^{-1})
 $\text{OD}(t)$ = concentração de OD no tempo (t) (mgO.l^{-1})
 OD_{ref} = concentração de OD que serve de referência (mgO.l^{-1})
 OD_s = concentração de saturação de OD (mg.l^{-1})
 q = vazão de descarga do lodo de excesso ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)
 Q_k = vazão que passa pelo reator “k” ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)
 r_{Na} = Taxa de variação da concentração de amônia devido à nitrificação (mg.l.d^{-1})

- $r_{n(\text{nitrob})}$ = Taxa de nitrificação das bactérias *Nitrobacter* (mg.l.d^{-1})
 $r_{n(\text{nitros})}$ = Taxa de nitrificação das bactérias *Nitrosomonas* (mg.l.d^{-1})
 r_{Nn} = Taxa de variação da concentração de nitrato devido a nitrificação (mg.l.d^{-1})
 r_{alc} = Taxa de variação da alcalinidade devido a nitrificação (mg.l.d^{-1})
 R_h = tempo de permanência (d)
 R_s = idade de lodo (d)
 N_c = concentração de amônia nitrificada no sistema (mgN.l^{-1})
 N_a = concentração de nitrogênio amoniacal (mgN.l^{-1})
 N_{ka} = concentração de TKN no afluente (mgN.l^{-1})
 N_{ke} = concentração de TKN no efluente (mgN.l^{-1})
 N_i = concentração de TKN no lodo de excesso (mgN.l^{-1})
 N_n = concentração de nitrogênio nítrico (mgN.l^{-1})
 N_{na} = concentração de nitrogênio nítrico afluente (mgN.l^{-1})
 N_{ne} = concentração de nitrogênio nítrico no efluente (mgN.l^{-1})
 N_D = concentração de nitrogênio dissolvido
 T = tempo do ciclo, que envolve o período com aeração e o período sem aeração(s)
 t = tempo em que há aeração (s)
 TCO_n = Taxa de consumo de oxigênio devido a nitrificação ($\text{mgO.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$)
 $u(t)$ = valor médio da taxa de transferência de oxigênio (h^{-1})
 V_r = volume do reator (m^3)
 X_n = concentração das autótrofas (mgSVS.l^{-1})
 X_v = concentração de lodo volátil (mgSVS.l^{-1})
 Y_A = coeficiente de rendimento das autótrofas ($\text{mg N.l}^{-1} \text{d}^{-1}$)

1. INTRODUÇÃO

Os sistemas de tratamento de esgotos sanitários tem passado, ao longo dos anos, por transformações que vêm resultando em sistemas cada vez mais econômicos e eficientes. Historicamente, o tratamento primário foi o pioneiro, quando foi observado que os sólidos em suspensão poderiam ser removidos por simples decantação. Porém, com o passar dos anos e crescimento populacional, o aumento da eficiência dos sistemas de tratamento dos esgotos municipais tornou-se imprescindível, sendo desenvolvidos os sistemas secundários de tratamento, os quais utilizam mecanismos biológicos para a remoção do material orgânico.

O tratamento secundário é hoje realizado por diversos sistemas, como os sistemas de lodos ativados, lagoas de estabilização, reatores UASB e sistemas de disposição no solo, os quais, apesar de sua modernização, não são suficientes para que sejam alcançados todos os objetivos do tratamento dos esgotos, que visa a preservação dos corpos aquáticos receptores, e, prover a saúde pública preventiva. Além do material orgânico, também os organismos patogênicos e nutrientes (especialmente nitrogênio e fósforo) necessitam ser removidos dos esgotos domésticos, já que o excesso desses nutrientes provoca a super fertilização das águas, e, conseqüentemente, o desequilíbrio de sua biota. Desta forma, foram desenvolvidos os sistemas de tratamento terciário, a fim de tornar o efluente de uma estação de tratamento de esgotos cada vez menos prejudicial, do ponto de vista sanitário e ambiental.

A remoção dos nutrientes dos esgotos é um processo de tratamento considerado recente, sendo desenvolvido a partir da década de 60. Hoje, estes sistemas são objeto de inúmeros estudos. Os sistemas de remoção biológica do nitrogênio foram os primeiros, sendo a remoção do fósforo inicialmente realizada através de precipitação química.

Entre os sistemas de remoção biológica do nitrogênio, o Bardenpho é um dos mais utilizados. Estes são compostos por reatores aeróbios e anóxicos, onde ocorre a remoção do nitrogênio através da nitrificação e desnitrificação, respectivamente. O entendimento do processo de remoção de nitrogênio nesse sistema é ainda bastante estudado, com objetivo principal de ser conhecido o melhor ambiente para o desenvolvimento das bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*, responsáveis pela nitrificação. Estudos já realizados comprovam que o controle de parâmetros como pH,

temperatura e oxigênio dissolvido são primordiais para o desenvolvimento das bactérias nitrificantes, no entanto, poucos são os conhecimentos da forma com que cada um desses parâmetros influencia para a formação de um ambiente capaz de otimizar a atividade dessas bactérias.

A teoria de lodos ativados mostra que o conhecimento da cinética básica do processo de nitrificação é de primordial importância. Todavia, a experiência mostra que as constantes cinéticas desse processo variam grandemente de uma água residuária para a outra, mesmo quando estas são do mesmo gênero, como por exemplo esgoto doméstico. Desta forma, o presente estudo visa avaliar a influência do pH sobre a cinética de bactérias nitrificantes em sistemas Bardenpho, utilizando a respirometria como principal instrumento, e tem como objetivos específicos:

- (1) Desenvolver uma metodologia, baseada na respirometria, que permita a determinação experimental da velocidade de reação das bactérias nitrificantes, para diferentes valores de pH do meio;
- (2) Estudar a influência do pH na capacidade oxidativa das bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*, em sistemas aerados de remoção do nitrogênio;
- (3) Conhecer a faixa de pH ideal para o desenvolvimento das bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*;
- (4) Observar a confiabilidade da respirometria no monitoramento da atividade das nitrificantes;
- (5) Avaliar a capacidade de recuperação das nitrificantes após exposição prolongada a um valor de pH baixo.

Este estudo é constituído por 8 capítulos. No Capítulo 2 está a base teórica para o desenvolvimento do trabalho, no qual são apresentadas as principais formas do nitrogênio dos esgotos domésticos, as fases da sua remoção biológica, o balanço de massa do material nitrogenado, a estequiometria das reações do material nitrogenado, expressões para a cinética do processo de nitrificação, os princípios de determinação experimental do material nitrogenado, uma seção sobre respirometria, onde são apresentados alguns respirômetros existentes, o princípio da respirometria, e finalmente, é apresentada a aplicação da respirometria na determinação das constantes cinéticas da nitrificação.

A metodologia aplicada está apresentada no Capítulo 3, sendo descritos o sistema Bardenpho utilizado, a escala de variação do pH estudada, o respirômetro e o

método utilizado para a investigação experimental, a descrição do teste respirométrico, os momentos em que foram coletadas amostras para análise dos parâmetros estudados, a citação destes parâmetros que serviram como auxílio para a interpretação dos resultados respirométricos e o desenvolvimento de um estudo auxiliar para a verificação da capacidade de recuperação das bactérias nitrificantes após sua inibição em pH ácido.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos em cada pH estudado, sendo analisados na tentativa de se relacionar a variação do pH do sistema com a capacidade de oxidação do nitrogênio pelas bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* e com a taxa específica máxima de crescimento destas bactérias.

No Capítulo 5 são discutidas as principais características deste estudo, como a aplicabilidade da respirometria nesta área e do método desenvolvido.

Nos Capítulos 6 e 7 são apresentadas, respectivamente, as conclusões obtidas com o desenvolvimento deste estudo e feitas algumas sugestões de apoio ao desenvolvimento de novos estudos com a temática aqui abordada.

No Capítulo 8 são listadas as referências bibliográficas deste estudo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O NITROGÊNIO NO ESGOTO SANITÁRIO

Nos esgotos sanitários, o nitrogênio é proveniente principalmente da urina e do alimento ingerido (van der Wijst e Groot, 1998), sendo encontrado principalmente na forma amoniacal (N_a) e orgânica (N_o), prevalecendo entre estes a forma amoniacal (Henze et al., 1987, 1996). O N_o pode ser encontrado em quatro sub-frações, sendo estas as frações inerte solúvel e particulada (S_{NI} e X_{NI}) e facilmente biodegradável solúvel e lentamente biodegradável particulada (S_{ND} e X_{ND}) (Henze et al., 1987, 1996). Tal fração do nitrogênio é decomposto em alta taxa a N_a pelos processos de hidrólise e amonificação, sendo, desta forma, de difícil determinação. As frações N_{ni} e N_n são geralmente insignificantes nos efluentes domésticos. Elevadas concentrações (acima de $0,5-1 \text{ gN/m}^3$) podem indicar elevados volumes de descargas industriais ou ainda grande quantidade de resíduos sólidos (Henze et al., 1999).

Apesar de o nitrogênio ser um nutriente essencial ao desenvolvimento da vida aquática, este, em excesso, é capaz de causar o desequilíbrio da biota, resultando na superpopulação algal, refletindo em inúmeras consequências ao corpo aquático. Além disso, o nitrogênio pode causar prejuízos ao próprio sistema de tratamento dos esgotos, não somente no aspecto operacional como econômico, já que, no processo de nitrificação estima-se que o oxigênio requerido seja aproximadamente a metade do oxigênio consumido na oxidação do material orgânico, havendo, no processo de desnitrificação, a recuperação de parte deste oxigênio (van Haandel e Marais, 1999).

A necessidade de remoção do nitrogênio advindo dos esgotos tem sido cada vez mais focalizada, e novos métodos de remoção desse nutriente vem surgindo ao longo dos anos. Os sistemas de lodo ativado têm sido os grandes precursores da remoção biológica do nitrogênio, evoluindo de sua função inicial de remoção do material carbonáceo para a remoção do nitrogênio, tendo também aplicabilidade na remoção do fósforo.

2.2. REMOÇÃO BIOLÓGICA DO NITROGÊNIO

Os compostos nitrogenados do esgoto podem passar por numerosas conversões no sistema de tratamento de esgotos. Nos sistemas convencionais de tratamento biológico, a assimilação e a conversão a nitrogênio gasoso ocorrem em duas etapas, sendo estas a nitrificação e desnitrificação, descritas a seguir.

2.2.1. Assimilação e amonificação do nitrogênio

A assimilação é o processo em que a N_a é utilizada para a síntese do material celular. Nos casos em que a N_a seja limitante, as frações de N_{ni} e N_n podem também ser utilizadas para a assimilação, após a sua redução para N_a (Metcalf & Eddy, 1991).

A remoção total do nitrogênio via assimilação depende da proporção entre matéria orgânica e matéria nitrogenada e da idade do lodo no sistema de tratamento. Em sistemas de alta taxa, a assimilação do nitrogênio também ocorre em alta, especialmente nos casos em que o esgoto afluyente é bastante concentrado, em relação ao material orgânico e nitrogênio (Kujawa-Roeleveld, 2000). Nos sistemas de tratamento de esgoto doméstico, a remoção do nitrogênio devido à assimilação alcança uma porcentagem entre 8 e 30 % (van Haandel et al., 1981b, 1989).

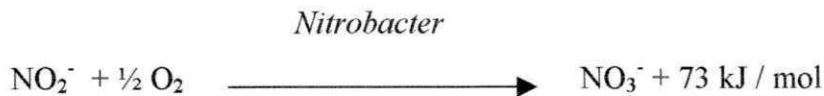
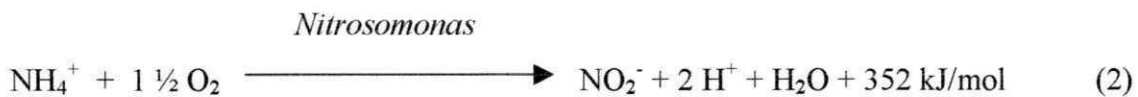
A reação de assimilação do nitrogênio ocorre em um processo inverso a amonificação, em que o N_o é convertido a N_a (Equação (1)).



2.2.2. Nitrificação

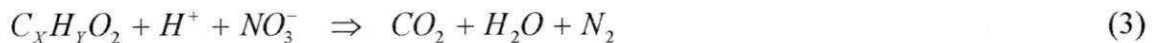
A nitrificação é um dos processos necessários para a remoção biológica dos compostos nitrogenados presentes no esgoto. Esta, por sua vez, ocorre em duas fases, inicialmente a N_a , presente no afluyente e formada pela hidrólise e amonificação do N_o , é oxidada a N_{ni} e esse, em uma segunda fase, é oxidado a N_n (Equação (2)). As bactérias nitrificantes são organismos classificados como autotróficos (Halling-Sorensen e

Jorgensen, 1993) e aeróbios obrigatórios, e necessitam de uma reação para gerar a energia utilizada para a manutenção e crescimento celular. Não existem relatos de organismos capazes de realizar todo o processo de nitrificação (van Loosdrecht e Jetten, 1998), sendo a oxidação da N_a geralmente atribuída às bactérias *Nitrosomonas europaea* e a oxidação do N_{ni} pelas *Nitrobacter agilis* (Halling-Sorensen and Jorgensen, 1993). Burrell et al. (1999), citou a bactéria *Nitrospira phylum* como o principal microrganismo responsável pela oxidação do N_{ni} para N_n .



2.2.3. Desnitrificação

A segunda etapa da remoção do nitrogênio constitui a desnitrificação, ocorrendo a redução do N_n ou N_{ni} a nitrogênio gasoso (N_2), como uma consequência das reações de redox para obtenção de energia do material orgânico. Sendo considerada a fórmula do material orgânico como sendo $C_xH_yO_z$ a Equação (3) apresenta a reação de desnitrificação.



Nos esgotos domésticos, a concentração de nitrogênio total (N_t) é de aproximadamente 40 a 60 mg/l, o que corresponde a uma fração de, em média 0,06 a 0,12 da DQO (van Haandel e Marais, 1999).

2.3.1. Consumo e recuperação do oxigênio

A nitrificação do material nitrogenado oriundo do esgoto doméstico é um processo em que o consumo de oxigênio representa uma grande desvantagem. Como pode ser observado na Figura 2.1, na oxidação realizada pelas *Nitrosomonas* o número de oxidação do nitrogênio aumenta de (-3) para (+5), representando portanto a transferência de 8 elétrons. Por outro lado, o oxigênio é reduzido de (0) para (-2), o que representa a necessidade de quatro átomos de oxigênio para a oxidação de 1 mol de N_a para N_n . Desta forma, a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação de 1 mol de nitrogênio é igual a:

$$4 \cdot 16 / 14 = 4,57 \text{ mgO}_2 \cdot \text{mgN}^{-1}$$

Por outro lado, no processo de desnitrificação, no qual o nitrato é reduzido a nitrogênio molecular, há a recuperação de 5 elétrons, o que corresponde a :

$$5/8 \cdot 4,57 = 2,86 \text{ mgO}_2 \cdot \text{mgN}^{-1}$$

Apesar de uma parte do oxigênio requerido para a nitrificação ser recuperado na desnitrificação, uma demanda de $1,71 \text{ mgO} \cdot \text{mgN}^{-1}$ é consumida, o que é convertido em custo para a manutenção do sistema de lodo ativado.

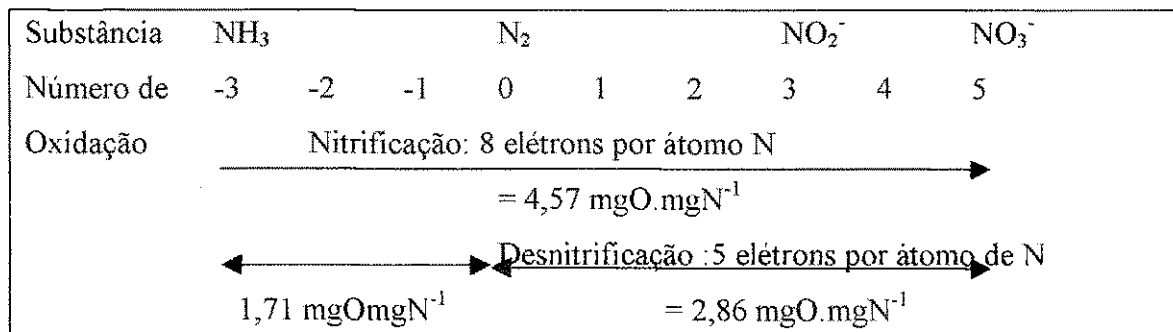


Figura 2.1- Variação do número de oxidação de nitrogênio nos processos de nitrificação e desnitrificação (van Haandel e Marais, 1999).

Considerando a estequiometria da nitrificação devido a ação das bactérias *Nitrobacter*, a Figura 2.1. mostra que na oxidação de N_{ni} a N_n , o número de oxidação

passa de (3) para (5), havendo portanto a transferência de 2 elétrons. Dessa forma, a massa de oxigênio demandada é calculada por:

$$2/8 * 4,57 = 1,14 \text{ mgO}_2 \cdot \text{mgN}^{-1}$$

2.3.2. Variação da alcalinidade

A relação estequiométrica da variação da alcalinidade no processo de remoção do nitrogênio pode ser observada nas Equações de (1) a (3), as quais representam respectivamente a amonificação, em que para cada mol de N_a produzido há consumo de 1 mol de H^+ , a nitrificação, que produz 2 moles de H^+ por mol de N_n produzido, e a desnitrificação em que há o consumo de 1 mol de H^+ por mol de N_n oxidado. Sabendo que 1 mol de H^+ equivale a um consumo de alcalinidade de 50 g $CaCO_3$, pode ser considerado que nos três processos de remoção convencional de nitrogênio a variação da alcalinidade ocorre como apresentado a seguir:

$$(a) \text{ Amonificação: } (\Delta Alc/\Delta N)_{NH} = 50/14 = 3,57 \text{ mg } CaCO_3 \cdot \text{mgN}^{-1} \quad (4a)$$

$$(b) \text{ Nitrificação: } (\Delta Alc/\Delta N)_N = - 100/14 = - 7,14 \text{ mg } CaCO_3 \cdot \text{mgN}^{-1} \quad (4b)$$

$$(c) \text{ Desnitrificação: } (\Delta Alc/\Delta N)_d = 50/14 = 3,57 \text{ mg } CaCO_3 \cdot \text{mgN}^{-1} \quad (4c)$$

Já que a concentração do N_o no esgoto doméstico é baixa, a variação da alcalinidade devido a amonificação também é mínima, podendo ser em alguns sistemas estequiometricamente desconsiderada. A determinação da variação da alcalinidade devido a amonificação é dada por:

$$\Delta N_{am} = N_{oa} - N_{oe} - N_i \quad (5)$$

Onde:

ΔN_{am} = concentração de nitrogênio amonificado no sistema de lodo ativado ($\text{mgN} \cdot \text{l}^{-1}$ de efluente)

N_{oa} = concentração do nitrogênio orgânico afluente ($\text{mgN} \cdot \text{l}^{-1}$)

N_{oe} = concentração do nitrogênio orgânico efluente ($\text{mgN} \cdot \text{l}^{-1}$)

N_l = concentração de TKN no lodo de excesso (mgN.l^{-1}).

$$\Delta \text{Alc}_{\text{am}} = 3,57. \Delta N_{\text{am}} = 3,57 (N_{\text{oa}} - N_{\text{oe}} - N_l) \quad (6)$$

O processo de nitrificação, por outro lado, representa uma perda de alcalinidade que pode ser calculada através da concentração de amônia nitrificada, a qual é determinada por:

$$N_c = N_{ka} - N_{ke} - N_l \quad (7)$$

Onde:

N_c = concentração de amônia nitrificada no sistema (mgN.l^{-1})

N_{ka} = concentração de TKN no afluente (mgN.l^{-1})

N_{ke} = concentração de TKN no efluente (mgN.l^{-1})

Desta forma, a variação da alcalinidade devido ao processo de nitrificação é expressa como:

$$\Delta \text{Alc}_n = - 7,14 N_c = - 7,14 (N_{ka} - N_{ke} - N_l) \quad (8)$$

Semelhante à nitrificação, a variação da alcalinidade no processo de desnitrificação também depende da concentração de nitrato removido no sistema, a qual é dada por:

$$\Delta N_d = N_{na} + N_c - N_{ne} \quad (9)$$

Onde:

N_{na} = concentração de nitrogênio nítrico afluente (mgN.l^{-1})

N_{ne} = concentração de nitrogênio nítrico no efluente (mgN.l^{-1})

$$\Delta \text{Alc}_d = 3,57 \Delta N_d = 3,57 (N_{na} + N_{ka} - N_{ke} - N_l - N_{ne}) \quad (10)$$

As frações de nitrogênio necessárias ao emprego das Equações (8) e (10) são obtidas analiticamente, permitindo assim a determinação teórica da alcalinidade no sistema de lodo ativado, devido à remoção de nitrogênio.

De acordo com van Haandel e Marais (1999), a relação entre a variação teórica da alcalinidade devido a remoção do nitrogênio afluente, e a variação experimental é considerada bastante satisfatória, como pode ser observado na Figura 2.2, sendo as condições operacionais do experimento variadas.

Desta forma, pode ser considerado que o efeito sobre a alcalinidade em sistemas de lodo ativado é devido, principalmente, aos processos de remoção do nitrogênio (van Haandel e Marais, 1999).

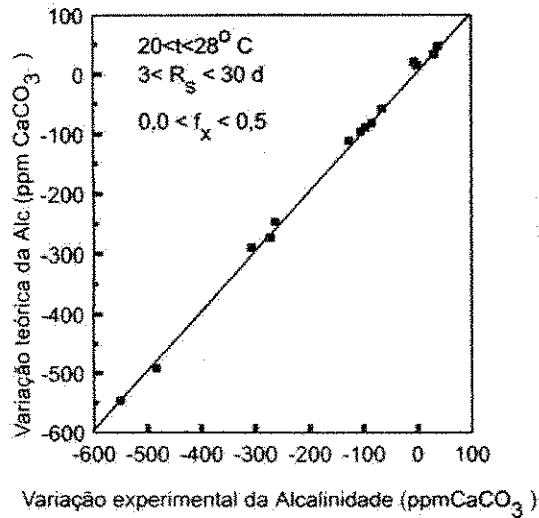


Figura 2.2- Variação teórica da alcalinidade versus variação experimental para diferentes sistemas de lodo ativado (van Haandel e Marais, 1999).

2.3.3. Variação do pH

A variação do pH no sistema tem relação direta com a alcalinidade, a qual é devida principalmente ao sistema carbônico (Loewenthal e Marais, 1976). A Equação (11) relaciona os valores de pH e alcalinidade, os quais são, por sua vez, relacionados à concentração do dióxido de carbono presente no licor misto.

$$\text{Alc} = [\text{CO}_2] 10^{\text{pH} - \text{pK}^*1} (1 + 2 \cdot 10^{\text{pH} - \text{pK}^*2}) + 10^{\text{pH} - \text{pK}^*W} - 10^{-\text{pK}} \quad (11)$$

Onde:

k^*1 = constante de dissociação real de CO_2 (base molar)

k^*2 = constante de dissociação real de bicarbonato (base molar)

k^*w = constante de dissociação real da água (base molar)

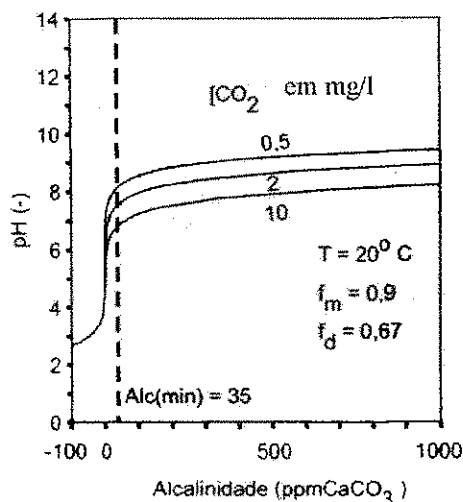


Figura 2.3- Variação do pH em função da alcalinidade (van Haandel e Marais, 1999).

A Figura 2.3 relaciona a variação do pH com a alcalinidade, para uma $[CO_2]$ variando entre $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ e 10 mg.l^{-1} , a qual demonstra que para uma concentração da alcalinidade acima de 35 ppm CaCO_3 o pH não varia consideravelmente, no entanto, para alcalinidades abaixo dessa concentração, há variação do pH com a alcalinidade, acarretando assim em prejuízo para o sistema. Considerando a relação entre a alcalinidade e o pH apresentados na Figura 2.3, para o bom funcionamento do sistema de lodo ativado, a alcalinidade deve ser dada como (van Haandel e Marais, 1999):

$$\Delta Alc_t = Alc_c - Alc_a = 35 - Alc_a = 3,57 (\Delta N_a - \Delta N_n)$$

Ou:

$$Alc_a > 3,57 (\Delta N_n - \Delta N_a + 10) \quad (12)$$

Onde:

Alc_a = alcalinidade afluenta

2.4. CINÉTICA DO PROCESSO DE NITRIFICAÇÃO

A nitrificação é considerada por muitos autores (van Haandel e Marais (1999), Henze et al. (1987, 1996), Vanrolleghem, et al. (1999)) como sendo um processo de uma fase apenas (nitrificação da N_a para N_n), no entanto, Kujawa-Roeleveld (2000) verificou, utilizando técnicas respirométricas, que apesar de a taxa de oxidação do N_{ni}

poder ser substancialmente maior que a taxa de oxidação da N_a , a não consideração da segunda fase do processo de nitrificação (oxidação do N_{ni} a N_n) pode acarretar em significativos erros na estimativa desse processo, como pode ser observado pela Figura 2.4, no respirograma de oxidação da amônia ocorre a formação de uma cauda atribuída à oxidação do nitrito. Além disso, a Figura 2.4 apresenta ainda o erro devido à não consideração da taxa de oxidação devido a oxidação do N_{ni} a N_n . Tal modelo de consideração das duas fases da nitrificação é proposto por Brouwer e Klapwijk, 1995, e defendido atualmente por vários autores.

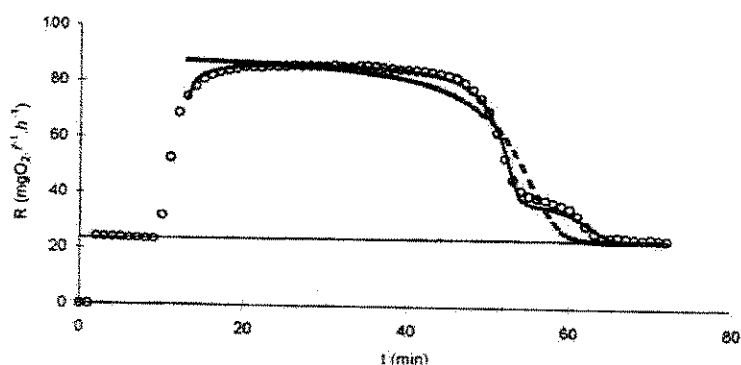


Figura 2.4- Respirograma de SO_2 da amônia (o) com a formação da “cauda do nitrito”, comparando o modelo de uma fase (por ex., ASM1) e o modelo de duas fases da nitrificação de Brouwer e Klapwijk, 1995 (Kujawa-Roeleveld, 2000).

2.4.1. Cinética de crescimento específico das bactérias nitrificantes

A cinética de nitrificação proposta por Downing et al. (1964), e descrita por van Haandel e Marais (1999) será aqui apresentada com algumas adaptações, sendo consideradas as duas fases do processo.

Downing et al. (1964) utilizou a equação de Monod, onde:

$$(dX_n/dt) = (dX_n/dt)_c + (dX_n/dt)_d$$

com

$$(dX_n/dt)_c = r_n / Y_A = \mu X_n = \mu_m X_n N_a / (N_a + K_n) \quad (13a)$$

e

$$(dX_n/dt)_d = -bnX_n \quad (13b)$$

No estado estacionário o crescimento líquido das bactérias é igual a taxa de descarga de lodo que por sua vez pode ser expressa como:

$$(dX_n/dt)_l = (dX_n/dt)_c - (dX_n/dt)_d = \mu_m X_n Na / (Na + K_n) - b_n X_n = X_n / R_s$$

onde

X_n = concentração das autótrofas (mgSVS.l⁻¹)

(dX_n/dt) = taxa de variação da concentração de *Nitrosomonas* (mgSVS.l⁻¹.d⁻¹)
= taxa de crescimento líquido

$(dX_n/dt)_c$ = taxa de crescimento das *Nitrosomonas* (mgSVS.l⁻¹.d⁻¹)
= taxa de crescimento bruto

$(dX_n/dt)_d$ = taxa de decaimento das *Nitrosomonas* (mgSVS.l⁻¹.d⁻¹)

μ = taxa específica de crescimento das autótrofas (d⁻¹)

μ_m = taxa específica máxima de crescimento das autótrofas (d⁻¹)

b_n = constante de decaimento de *Nitrosomonas* (d⁻¹)

K_n = constante de meia saturação de Monod (mg N.l⁻¹)

Y_A = coeficiente de rendimento das autótrofas r_n (mg N.l⁻¹.d⁻¹)

R_s = idade de lodo do sistema (d)

Desta forma, a taxa de crescimento das nitrificantes pode ser calculada como:

$$\mu_m = \frac{Y_A * r_{n-máx}}{X_n} \quad (14)$$

Por outro lado, como pode ser observado no balanço estequiométrico na Seção 2.3, a nitrificação de 1 mg N-NH₄⁺/l, pelas bactérias *Nitrosomonas* resulta em:

- Produção de nitrato: 1mg N/l;
- Consumo de oxigênio: 64/14 = 4,57 mg/l de O₂;
- Consumo de alcalinidade: 100/14 = 7,14 mg/l de CaCO₃

Semelhantemente, a estequiometria devido a ação das bactérias *Nitrobacter* é dada por:

- Consumo de oxigênio: 16/14 = 1,14 mg/l de O₂;
- Consumo de alcalinidade: como pode ser observado na Equação (2), o consumo de alcalinidade no sistema (pela liberação do íon H⁺) na nitrificação ocorre devido

apenas a primeira fase do processo, não havendo, portanto, a variação da alcalinidade na oxidação N_{ni} e N_n .

Assim, podem ser consideradas as expressões a seguir:

$$r_n = -r_{Na} \quad (15a)$$

$$r_n = r_{Nn} \quad (15b)$$

$$r_{n(\text{nitros})} = TCO_n / 4,57 \quad (15c)$$

$$r_n = -r_{alc} / 7,14 \quad (15d)$$

$$r_{n(\text{nitrob})} = TCO_n / 1,14 \quad (15e)$$

Onde,

$r_{n(\text{nitros})}$ = Taxa de nitrificação das bactérias *Nitrosomonas* = taxa de oxidação de amônia (mg/l/d).

$r_{n(\text{nitrob})}$ = Taxa de nitrificação das bactérias *Nitrobacter* (mg/l/d).

r_{Na} = Taxa de variação da concentração de amônia devido à nitrificação

r_{Nn} = Taxa de variação da concentração de nitrato devido a nitrificação

TCO_n = Taxa de consumo de oxigênio devido à nitrificação

r_{alc} = Taxa de variação da alcalinidade devido à nitrificação

Sendo a concentração de *Nitrosomonas* calculada a partir da Equação (13a) tem-se:

$$X_n = \frac{Y_A * R_s}{(1 + b_n R_s) * N_c / R_h} \quad (16)$$

Onde,

R_s = idade de lodo (d)

R_h = tempo de permanência hidráulica (d)

N_c = concentração de amônia nitrificada (mg.l^{-1} afluente)

No cálculo da concentração residual da amônia em um sistema de lodo ativado completamente misturado e operando sob condições estacionárias, é utilizada a equação de Downing et al. (1964), sendo considerado que não há variação da massa de nitrificantes, pois a taxa de crescimento líquida é igual à taxa de descarga do lodo de excesso, considerando ainda que o lodo é retirado continuamente do sistema. Desta forma, tem-se:

$$(dX_n/dt) = 0 = (dX_n/dt)_c + (dX_n/dt)_d + (dX_n/dt)_e \quad (17)$$

Sendo as taxas de crescimento e de decaimento das *Nitrosomonas* dadas pelas Equações (13a) e (13b), respectivamente. A taxa de variação da concentração de *Nitrosomonas* devido à descarga de lodo $(dX_n/dt)_e$ pode ser expressa através da definição da idade de lodo:

$$R_s = (\text{massa de lodo ativo})/(\text{taxa de descarga de lodo ativo}) = V_r X_n / (V_r (-dX_n/dt)_e)$$

Portanto:

$$(dX_n/dt)_e = -X_n/R_s \quad (18)$$

Substituindo-se as Equações (13a), (13b) e (18) na Equação (17), vem:

$$\begin{aligned} (dX_n/dt) = 0 &= \mu_m \cdot X_n N_a / (N_a + K_n) - b_n X_n - X_n/R_s \\ &= \mu_m \cdot N_a / (N_a + K_n) - b_n - 1/R_s \end{aligned}$$

ou

$$N_a = K_n (b_n + 1/R_s) / [\mu_m - (b_n + 1/R_s)] \quad (19)$$

Através da Equação (19) é obtida a concentração da amônia no licor misto em um sistema de lodo ativado completamente misturado, e portanto também no efluente. Como pode ser observado, essa concentração residual depende das três constantes cinéticas μ_m , K_n e b_n e de uma variável do processo R_s , e portanto é totalmente independente de sua concentração inicial.

Após o desenvolvimento da cinética das nitrificantes realizado por Dowling et al., foram realizados vários estudos a fim de se determinar experimentalmente as constantes cinéticas de nitrificação do sistema de lodo ativado. As Tabelas 2.1a, 2.1b e 2.1c apresentam os resultados obtidos por alguns pesquisadores para a taxa máxima de crescimento das *Nitrosomonas* (μ_m), da constante de decaimento das *Nitrosomonas* (b_n) e da constante de meia saturação (K_n), através das quais é observado que foram obtidos resultados bastante variados. Além disso, é importante observar, através da Tabela 2.1(b), que b_n é bastante baixo, sendo encontrado por alguns autores valores iguais a zero para essa constante.

Tabela 2.1a- Valores experimentais da taxa específica máxima de crescimento de *Nitrosomonas* (van Haandel e Marais, 1999).

μ_{mT} (d ⁻¹)	T (°C)	μ_{m20} (d ⁻¹)	REFERÊNCIAS
0,33	15	0,66	Barnard (1991)
0,47	15	0,45	Kayser (1991)
0,33	20	0,33	Downing, Painter e Knowles (1964)
0,33-0,65	20	0,33-0,65	Ekama e Marais (1976)
0,34-0,40	12	0,86-1,01	Gujer e Jenkins (1975b)
0,45	15	0,73	Eckenfelder (1991)
0,40-0,50	14	0,80-1,00	Gujer (1977)
0,50	20	0,50	Lawrence and Brown (1973)
0,53	25	0,26	Sutton et al (1979)
0,57	16	0,76	Gujer e Jenkins (1975b)
0,94	29	0,33	Lijklema (1973)
1,08-1,44	23	0,76-1,02	Poduska e Andrews (1974)

Tabela 2.1b- Valores experimentais da constante de decaimento de *Nitrosomonas* (van Haandel e Marais, 1999).

b_{n20} (d ⁻¹)	T (°C)	b_n (d ⁻¹)	REFERÊNCIA
0,0	20	0,0	Downing, Painter e Knowles (1964)
0,0	15	0,0	Downing, Painter e Knowles (1964)
0,0	10	0,0	Gujer (1979)
0,04	20	0,04	Ekama e Marais (1976)
0,09	29	0,12	Lijklema (1973)
0,11	23	0,12	Poduska e Andrews (1974)

Tabela 2.1c- Valores experimentais da constante de meia saturação de amônia na equação de Monod para o crescimento de *Nitrosomonas* (van Haandel e Marais, 1999).

K_{nT} (mg/l)	T (°C)	K_{n20} (mg/l)	REFERÊNCIAS
0,00	23	0,04	Poduska e Andrews (1974)
0,2	15	0,1	Downing, Painter e Knowles (1964)
0,2	20	0,2	Downing, Painter e Knowles (1964)
0,2	10	0,6	Gujer (1977)
0,5	14	1,0	Ekama e Marais (1976)
1,0	20	1,0	Ekama e Marais (1976)
1,0	20	1,0	Lijklema (1973)

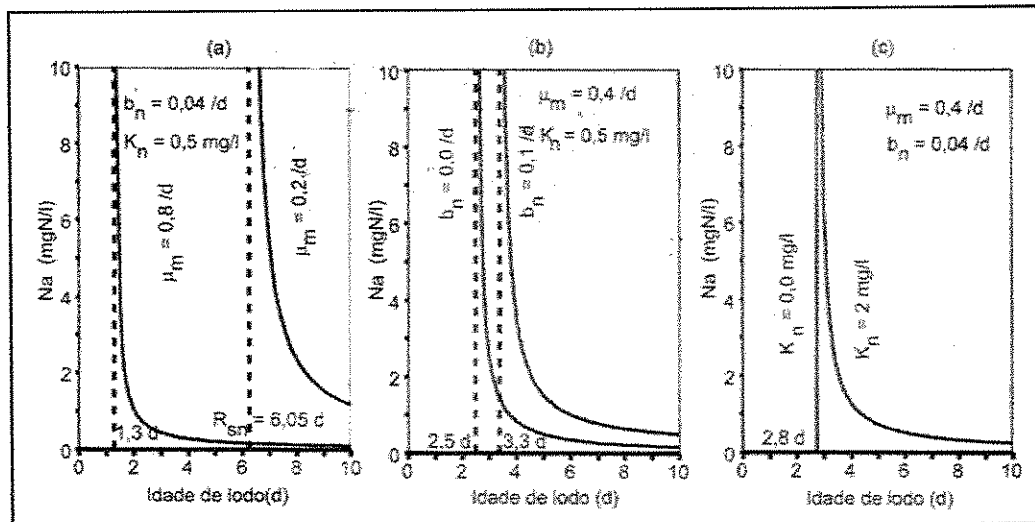


Figura 2.5- Influência dos valores numéricos das constantes cinéticas de nitrificação sobre a concentração de amônia residual em sistema completamente misturado (van Haandel e Marais, 1999).

van Haandel e Marais(1999) consideraram, com base nos dados das Tabelas 2.1a, 2.1b e 2.1c, valores médios a 20°C de $\mu_m = 0,4 \text{ d}^{-1}$; $b_n = 0,04 \text{ d}^{-1}$ e $K_n = 0,5 \text{ mgN} \cdot \text{d}^{-1}$. A partir desses valores médios procurou-se determinar a influência de μ_m (Figura 2.5a), de b_n (Figura 2.5b) e de K_n (Figura 2.5c) sobre a eficiência de nitrificação, sendo mantidas duas constantes com os valores médios admitidos e variando a terceira constante com valores muito altos e muito baixos. A Figura 2.5a determina a concentração de amônia residual (N_a) em função da idade do lodo para os valores médios de b_n e K_n ($0,04 \text{ d}^{-1}$ e $0,5 \text{ mgN} \cdot \text{d}^{-1}$, respectivamente) e valores extremos de μ_m $0,8 \text{ d}^{-1}$ (muito alto) e $0,2 \text{ d}^{-1}$ (muito baixo). Analogamente, esse princípio foi repetido para as duas outras constantes cinéticas. Na Figura 2.5b foram conservados os valores médios de μ_m e K_n ($0,4 \text{ d}^{-1}$ e $0,5 \text{ mgN} \cdot \text{d}^{-1}$, respectivamente) sendo variado b_n de um valor muito alto ($0,1 \text{ d}^{-1}$) e um valor muito baixo ($0,0$).

A Figura 2.5c apresenta a concentração de N_a em função da idade do lodo, para os valores médios de μ_m e b_n ($0,4 \text{ d}^{-1}$ e $0,04 \text{ d}^{-1}$) e valores variáveis de $K_n = 2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (muito alto) e $K_n = 0,00 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (valor muito baixo).

Sendos analisados os gráficos da Figura 2.5 (a, b e c), apresentados por van Haandel e Marais (1999), pode ser observado que a influência da constante μ_m sobre a concentração de amônia residual é bem mais acentuada do que a influência de b_n e K_n

na eficiência da nitrificação. Desta forma, de acordo com as Tabelas 2 (a, b e c) e com a Figura 2.5, duas observações podem ser realizadas:

- (1) De uma forma geral, para fazer uma estimativa da cinética das nitrificantes, é suficiente que seja objetivado apenas o valor da cinética μ_m .
- (2) Considerando os valores de b_n das *Nitrosomonas* apresentados na Tabela 2.1b, pode ser observado que este parâmetro é muito baixo, sendo tido obtidos em três experimentos um b_n igual a zero. Desta forma, para a otimização da estimativa da cinética do processo de nitrificação, o b_n das nitrificantes será considerado, neste estudo, igual a zero.

A concentração das autótrofas nitrificantes no sistema de lodos ativados pode ser expressa, simplificada, por:

$$X_n = \frac{Y_A * R_s * Nc}{R_h} \quad (20)$$

Portanto, substituindo na Equação (14) o X_n , dado pela Equação (20), a taxa específica máxima de crescimento das *Nitrosomonas* é determinada por :

$$\mu_{(Nitros)} = \frac{r_{n(Nitros)} * R_h}{R_s * Nc} \quad (21)$$

Da mesma forma, a taxa específica máxima de crescimento das *Nitrobacter* é determinada por:

$$\mu_{(Nitrob)} = \frac{r_{n(Nitrob)} * R_h}{R_s * Nc} \quad (22)$$

Tabela 2.2- Cinética e estequiometria do processo de nitrificação em duas fases.

COMPONENTE	1	2	3	4	TAXA MÁXIMA ESPECÍFICA DE CRESCIMENTO (μ_m)
Processo	NO ₂	N _a	N _{ni}	N _n	
1 Oxidação N _a	-4,57	-1	1		$\frac{r_{n(Nitros)} * R_h}{Nc * R_s}$
2 Oxidação N _{ni}	-1,14		-1	1	$\frac{r_{n(Nitrob)} * R_h}{Nc * R_s}$

2.4.2. Influência do pH sobre a taxa máxima de crescimento das bactérias nitrificantes

A variação do pH sobre o μ_m das bactérias nitrificantes tem sido estudada por diversos autores (Malan & Gouws (1966), Sawyer et al. (1973), Downing et al. (1964) e Ekama & Marais (1976)), os quais determinam a taxa relativa de nitrificação em variados pH's. De acordo com a Figura 2.6, os autores relacionados obtiveram perfis de variação de μ_m com o pH bastante diferentes, o que pode ser justificado pela influência da composição do esgoto afluente e dos parâmetros operacionais do sistema.

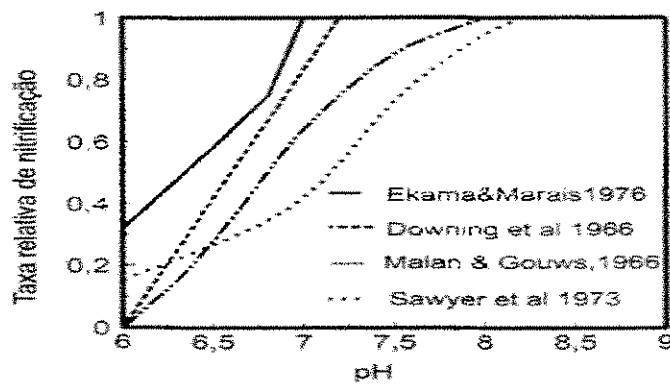


Figura 2.6- Influência do pH sobre a taxa de nitrificação segundo EPA (1976), van Haandel e Marais (1999).

2.5. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA TAXA ESPECÍFICA MÁXIMA DE CRESCIMENTO DAS NITRIFICANTES.

2.5.1. Método Clássico

O método clássico de determinação da constante μ_m , desenvolvido por Downing et al. (1964), consistiu em operar um sistema de lodo ativado sob condições estacionárias. Foram aplicados no sistema períodos de idades de lodo variadas, tendo sido observadas as concentrações de amônia residual. As idades de lodo do sistema

foram sendo diminuídas, até que fosse encontrada a idade mínima de nitrificação, sendo aí determinado o fim do experimento. Este sistema se caracterizou pela seguinte condição:

$$\mu_m = b_n \frac{1}{R_{s-\min}} = 0 \quad \text{Como } b_n \ll \mu_m, \text{ então:} \quad R_{s-\min} \approx \frac{1}{\mu_m}$$

Assim, o procedimento se resumiu em:

- (1) Foi operado um sistema em nitrificação;
- (2) A idade de lodo foi sendo reduzida até a observação de uma concentração residual da amônia máxima, o que significa a incapacidade de oxidação pelas nitrificantes;
- (3) Determinar μ_m como $1/R_{s-\min}$.

O método desenvolvido por Downing et al. (1964) teve a duração média de seis meses, o que portanto caracteriza-o como inviável na aplicabilidade de monitoramento de um sistema.

2.5.2. Método desenvolvido por van Haandel e Marais (1999)

van Haandel e Marais (1999) desenvolveram uma metodologia expedita para a determinação experimental de μ_m . No desenvolvimento do procedimento experimental, foi utilizado um reator completamente misturado de volume útil conhecido, operado com cargas hidráulica e orgânica constantes. A aeração do sistema era intermitente, ou seja, com períodos de aeração, quando ocorria a nitrificação, e períodos sem aeração, sendo aí caracterizada a desnitrificação. Nestas condições operacionais, a constante de nitrificação variava por dois motivos: (1) Efeito hidráulico, já que a concentração de material orgânico no afluente ($t = 0$) era diferente da concentração no efluente, e (2) Relação pela produção de N_n nos períodos de nitrificação e concentração e consumo da N_a nos períodos sem aeração. van Handel e Marais (1999), deduziram a seguinte expressão para a taxa média de variação devido à reação de nitrificação em um intervalo de tempo t_1 e concentração de substrato C_1 , e tempo t_2 e concentração de substrato C_2 :

foram sendo diminuídas, até que fosse encontrada a idade mínima de nitrificação, sendo aí determinado o fim do experimento. Este sistema se caracterizou pela seguinte condição:

$$\mu_m = b_n \frac{1}{R_{s-\min}} = 0 \quad \text{Como } b_n \ll \mu_m, \text{ então: } R_{s-\min} \approx \frac{1}{\mu_m}$$

Assim, o procedimento se resumiu em:

- (1) Foi operado um sistema em nitrificação;
- (2) A idade de lodo foi sendo reduzida até a observação de uma concentração residual da amônia máxima, o que significa a incapacidade de oxidação pelas nitrificantes;
- (3) Determinar μ_m como $1/R_{s-\min}$.

O método desenvolvido por Downing et al. (1964) teve a duração média de seis meses, o que portanto caracteriza-o como inviável na aplicabilidade de monitoramento de um sistema.

2.5.2. Método desenvolvido por van Haandel e Marais (1999)

van Haandel e Marais (1999) desenvolveram uma metodologia expedita para a determinação experimental de μ_m . No desenvolvimento do procedimento experimental, foi utilizado um reator completamente misturado de volume útil conhecido, operado com cargas hidráulica e orgânica constantes. A aeração do sistema era intermitente, ou seja, com períodos de aeração, quando ocorria a nitrificação, e períodos sem aeração, sendo aí caracterizada a desnitrificação. Nestas condições operacionais, a constante de nitrificação variava por dois motivos: (1) Efeito hidráulico, já que a concentração de material orgânico no afluente ($t = 0$) era diferente da concentração no efluente, e (2) Relação pela produção de N_n nos períodos de nitrificação e concentração e consumo da N_a nos períodos sem aeração. van Haandel e Marais (1999), deduziram a seguinte expressão para a taxa média de variação devido à reação de nitrificação em um intervalo de tempo t_1 e concentração de substrato C_1 , e tempo t_2 e concentração de substrato C_2 :

pode ser utilizada para a avaliação da atividade metabólica dos microrganismos do sistema de tratamento aerado dos esgotos (van Haandel et al., 1998).

O primeiro respirômetro desenvolvido (para a medição da variação do consumo de oxigênio ao longo o tempo) foi idealizado por Beach et al. (1995), no ano de 1890, quando este utilizou um tudo em “U” que foi graduado e conectado a dois recipientes contendo água residuária no primeiro e água limpa no segundo, os quais eram mantidos em banho termostatizado e em agitação. A variação do oxigênio era medida pelo deslocamento da coluna d’água no tubo graduado.

Em 1926, Warburg criou o respirômetro onde a diminuição da concentração de oxigênio dissolvido no licor misto era medida através de manômetros, porém, os resultados eram ainda difíceis e lidos manualmente. Somente após a utilização de eletrodos de membrana, e a utilização da informática para a obtenção e registro dos dados obtidos a respirometria tornou-se um processo mais prático e eficiente e tem sido cada vez mais utilizada em estudos como:

- Determinação da eficiência de aeradores nos sistemas aerados de tratamento dos esgotos (van Haandel et al., 1997);
- Determinação do balanço de massa do material orgânico (van Haandel e Catunda, 1983);
- Determinação da composição do material orgânico do afluente ao sistema (Henze et al., 1997);
- Determinação das constantes cinéticas (Ekama e Marais, 1980);
- Determinação da toxicidade de compostos específicos e efluentes (Santos, 1998);
- Eficiência de aeradores sob condições reais de operação (van Haandel e Marais, 1999).

2.6.1. Tipos de respirômetros

Os respirômetros foram classificados por Ros (1993) de acordo com suas características como:

- Respirômetros fechados os quais podem ser manométricos, volumétricos ou combinados, e
- Respirômetros abertos, subdivididos em contínuos ou descontínuos.

Alguns exemplos de respirômetros fechados e abertos são apresentados a seguir (Manfrin, 1995):

(A) *Respirômetros fechados:*

A.1) Frasco de DBO

A medida da Demanda Bioquímica de Oxigênio, de acordo com Standard Methods (APHA, 1998) constitui um respirômetro fechado onde o frasco de DBO é utilizado para as medidas de concentração de oxigênio dissolvido em um volume (V) da amostra. O princípio deste respirômetro é a medida das concentrações de OD, pelo uso de um eletrodo com membrana seletiva de oxigênio, no início e final do teste, o qual dura um período de cinco dias.

A.2) Sapromat

Sapromat é um respirômetro idealizado pela Voith, empresa suíça que aperfeiçoou o método volumétrico. A Figura 2.7 mostra esquematicamente o respirômetro, em que cada elemento é conectado a uma célula eletrolítica que libera oxigênio puro sempre que a pressão interna no sistema decresce. Desta forma, a quantidade de oxigênio liberada (igual a quantidade de oxigênio consumida) é registrada. O CO_2 é absorvido por uma solução alcalina, colocada em um compartimento na parte superior do recipiente.

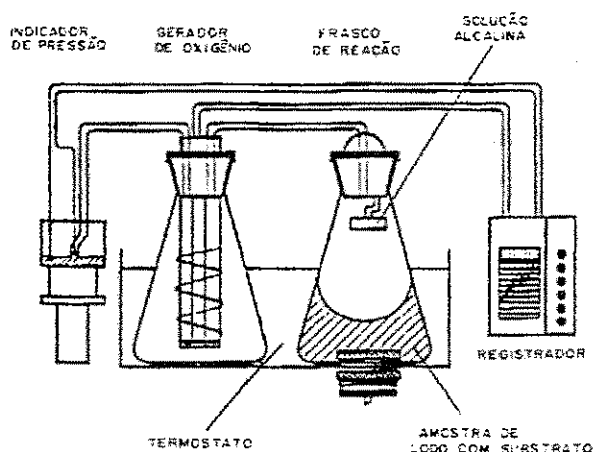


Figura 2.7- Esquema do respirômetro Sapromat (Manfrin, 1995).

A.3) HACH

Nesse respirômetro, o licor misto a ser analisado é introduzido em uma garrafa, conectada a um manômetro de mercúrio. Como pode ser observado na Figura 2.8, o suprimento de ar (com aproximadamente 21% de oxigênio) é realizado através de um tubo conectado na parte superior da garrafa, sendo o oxigênio repostado de acordo com a utilização desse, com o passar do tempo. A medida da queda de pressão é feita através da leitura direta em uma escala adaptada ao instrumento. Igualmente aos respirômetros de Warburg e Saprostat, este respirômetro possui um sistema de captura do CO_2 liberado, visado garantir que esse não influencie na medição do consumo de oxigênio dissolvido.

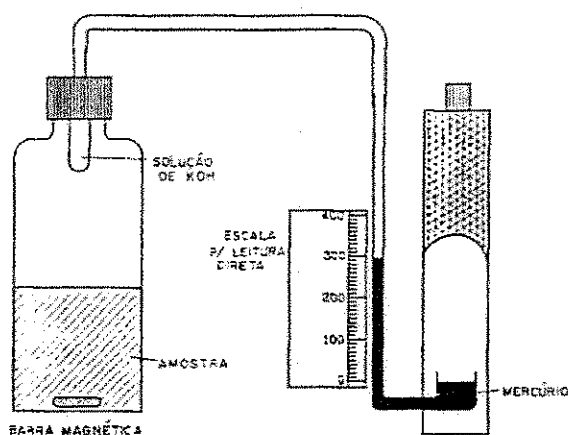


Figura 2.8- Esquema do respirômetro HACH (Manfrin, 1995).

(B) *Respirômetros abertos:*

Os respirômetros abertos são os mais utilizados atualmente. Ros (1993) avaliou a toxicidade de substâncias e compostos químicos para o sistema de lodo ativado, utilizando tais respirômetros. A Figura 2.9 apresenta o esquema do material utilizado na pesquisa realizadas por Ros, a qual consistiu em um reator aberto de 1 litro, onde foi acoplado o medidor de oxigênio dissolvido, que transmite a concentração de O.D medida no reator biológico ao microcomputador. A agitação era garantida por um agitador magnético e a aeração através de um aerador de aquário. Existem alguns tipos de respirômetros abertos, os quais serão apresentados a seguir:

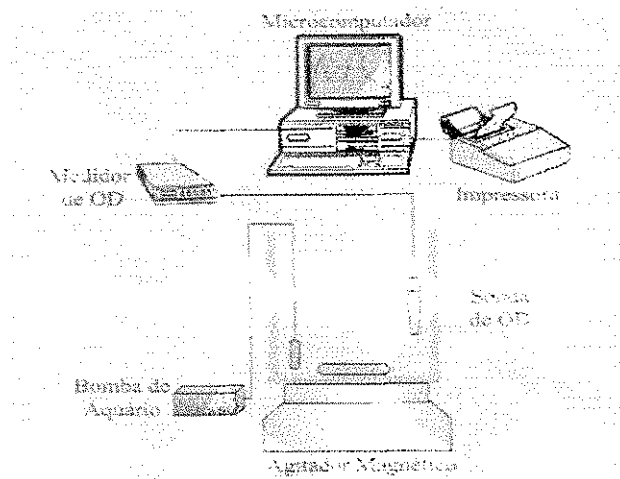


Figura 2.9- Respirômetro aberto descontínuo (Ros, 1993)

B.2) BIOSCAN

O sistema é constituído por um filtro biológico, em que a massa biológica é basicamente constituída da mesma massa biológica do sistema de lodo ativado. O esgoto a ser tratado entra em contato com um substrato rapidamente biodegradável (introduzido para que a biomassa possa ter alimento suficiente para gerar uma demanda de oxigênio adequada), sendo posteriormente aerada até a saturação. A água residuária, misturada ao substrato, é introduzida no reator biológico, onde a biomassa utiliza o material biodegradável, causando assim uma demanda de oxigênio. Tal demanda é medida através da diferença entre a concentração de OD afluente e efluente, a qual é constantemente monitorada por sensores e registrada.

2.6.2. Princípio respirométrico

Spanjers et al. (1996) consideram que, de uma forma aproximada, a variação da concentração de OD num tanque aerado de lodo ativado é devida à diferença entre a taxa de aeração do sistema e a taxa de consumo do oxigênio, sendo:

$$dOD_1/dt = r_a + r_c = (dOD_1/dt)_a + (dOD_1/dt)_c = (dOD_1/dt)_a + TCO \quad (24)$$

A taxa de aeração é proporcional com o déficit de OD a diferença entre a concentração de saturação e a concentração momentânea de OD (van Haandel e Catunda, 1997):

$$(dOD_1/dt)_a = k_{1a} (OD_s - OD_1) \quad (25)$$

Onde:

k_{1a} = constante de transferência (h^{-1})

OD_s = concentração de saturação de OD ($mg.l^{-1}$)

Substituindo-se a Equação (25) na Equação (24), o princípio respirométrico é dado como:

$$(dOD_1/dt) = k_{1a} (OD_s - OD_1) - TCO \quad (26)$$

(A) Determinação semi contínua

O princípio da determinação semi contínua é baseado na interrupção da aeração no reator de lodo ativado. O programa utiliza valores mínimo e máximo de OD selecionados a critério do pesquisador, para o cálculo da taxa respirométrica, como mostrado na Figura 2.10. A partir da seleção do intervalo de OD, o respirômetro trabalha em duas fases. Na fase inicial, a aeração é acionada até que a concentração de OD no licor misto atinja o valor máximo selecionado, sendo então desligada automaticamente a aeração. A partir daí, na fase sem aeração, o tempo de decaimento da concentração de OD (devido ao consumo bacteriano), até a concentração mínima selecionada é registrado, sendo assim calculada como a TCO, a qual é dada em $mg.l^{-1}.h^{-1}$, como a razão entre a variação de OD e o tempo necessário para esta variação.

A escolha do intervalo de OD deve ser realizada, sendo levado em consideração que o tempo entre os valores mínimo e máximo não se torne fator limitante para a medida da TCO, e principalmente, o OD mínimo deve ser maior ou igual ao OD crítico, já que uma concentração menor que a crítica seria inibidora da atividade bacteriana. O valor de OD crítico depende de vários fatores, como (van Haandel et al., 1998):

intensidade de agitação, tamanho e densidade de flocos e TCO. Porém, pode ser considerado que, de uma forma geral, o OD crítico é menor que 1 mg.l^{-1} (van Haandel et al., 1998).

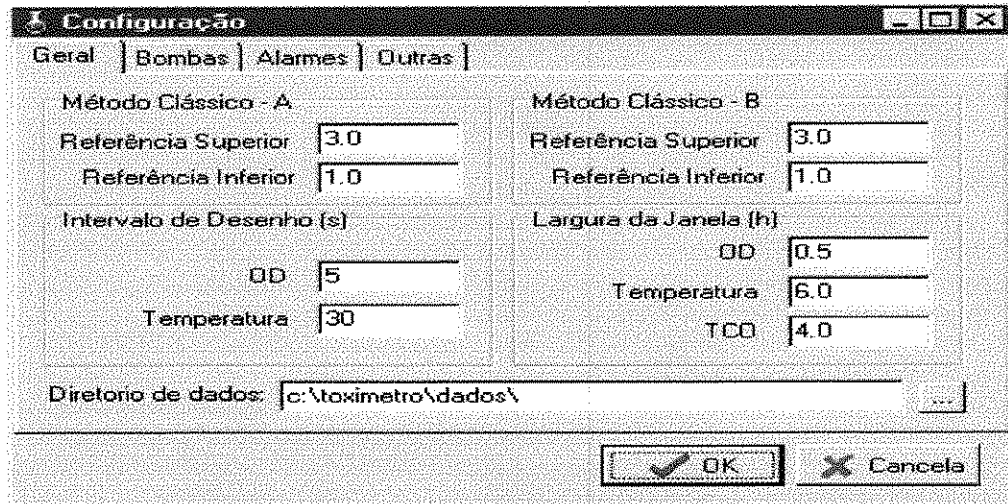


Figura 2.10- Tela de ajuste das concentrações de referência de OD no Respirômetro V.3.1.

Os resultados de TCO calculados pelo software são registrados na tela principal, como apresentada a Figura 2.11, sendo armazenados em arquivo do programa Excel.

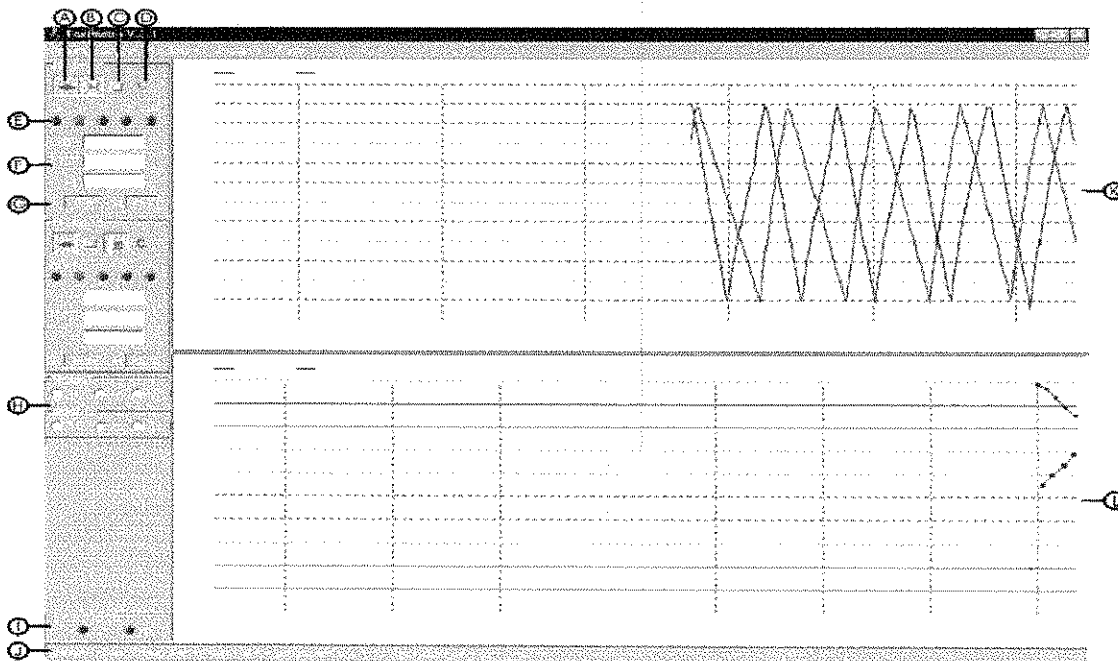


Figura 2.11- Registro das medidas de TCO na tela principal do Respirômetro V.3.1.

Uma desvantagem do princípio semicontínuo de determinação respirométrica da TCO é que este não pode ser aplicado diretamente em sistema em escala real, já que, geralmente, nesses sistemas a própria aeração é também a agitação no reator, impossibilitando que haja os períodos sem aeração. Porém uma alternativa viável é de se construir um reator biológico em escala de bancada, desta forma uma amostra do licor misto do reator em escala real poderia ser analisado. Para a realização desse procedimento é necessário que o tempo de permanência hidráulico no reator em escala de bancada seja igual ao tempo de permanência no reator em escala real, para isso, é necessário que se adicione afluente a uma taxa tal que permita essa igualdade.

Outra opção para a determinação semicontínua da TCO seria a operação de um reator em escala real, a ser operado respirometricamente. A Figura 2.12 apresenta desenho esquemático de duas alternativas de medição respirométrica semi contínua.

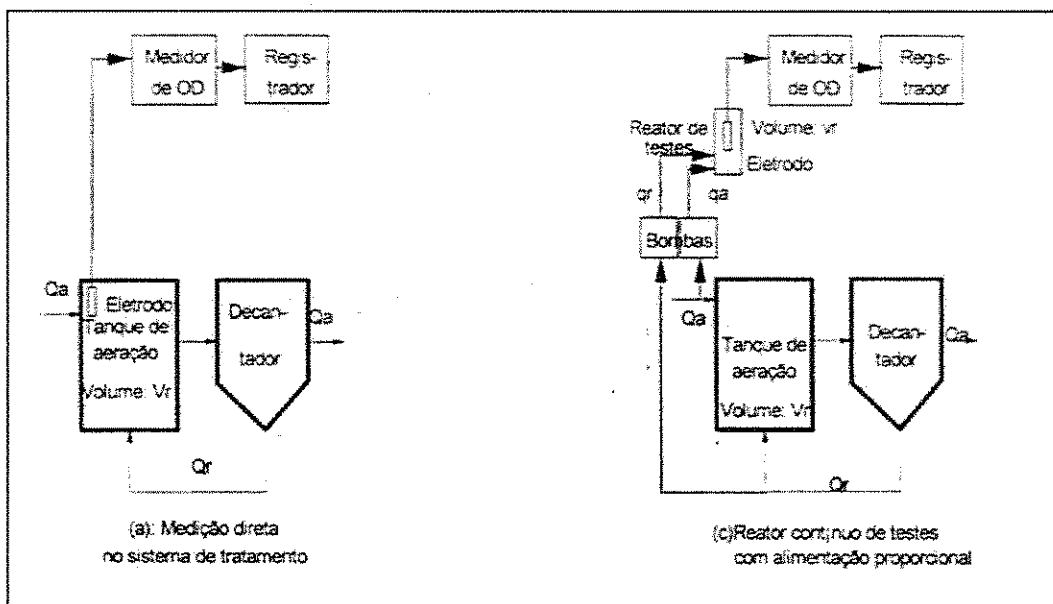


Figura 2.12- Diferentes alternativas para a determinação semi contínua da taxa respirométrica (van Haandel et al., 1998).

(B) Determinação contínua

O princípio de determinação contínua da taxa respirométrica em sistemas aerados de tratamento de esgotos é menos utilizado, comparando-o com o princípio semicontínuo. Na aplicação da aeração contínua em um sistema de lodo ativado, a

concentração de OD no licor misto é determinada pela solução da Equação (26), sendo desconsiderados os efeitos hidráulico e de absorção atmosférica do oxigênio.

Para uma TCO, tem-se a concentração do OD em função do tempo como sendo:

$$OD_t = (OD_s - TCO/k_{la}) * (1 - \exp(-k_{la}t)) - OD_o \exp(-k_{la}t) \quad (27)$$

Quando há equilíbrio entre o consumo de oxigênio e a aeração a concentração de OD tende a se tornar constante, sendo assim a Equação (27) será descrita por:

$$TCO = k_{la} (OD_s - OD_t) \quad (28)$$

Para que a TCO seja determinada a partir da Equação (28) são necessários os seguintes procedimentos:

- (1) Determinação da constante de transferência k_{la} (van Haandel et al., 1997);
- (2) Determinação da concentração de saturação de OD no efluente do sistema de tratamento.

O método contínuo tem como principais desvantagens: (a) sua utilização restrita apenas para sistemas onde a TCO é constante; (b) o método considera que a transferência de oxigênio para o meio ocorre em taxa constante, sendo portanto k_{la} também constante, o que nem sempre é observado e; (c) a aplicação da Equação (28) só tem validade real quando a concentração de OD_t não é inferior que o OD crítico (aproximadamente 1 mg.l^{-1}), e nem muito próximo ao OD de saturação (OD_s), pois pequenos erros na determinação experimental dessas concentrações extremas resultariam em erros consideráveis na determinação da TCO. Desta forma, o princípio contínuo de determinação da TCO pode não ser uma boa opção para sistemas onde a variação da carga orgânica é grande, o que acarreta uma variação também elevada no valor da TCO.

A Tabela 2.3 apresenta as principais vantagens e desvantagens dos dois princípios de medição da taxa respirométrica aqui citados.

Tabela 2.3- Comparação entre os dois princípios básicos da respirometria.

PARÂMETROS	MÉTODO DE DETERMINAÇÃO	
	Semicontínuo	Contínuo
Escala	Bancada	Real
Interferência de k_{1a}	Não	Sim
Velocidade de resposta	Média (poucos min)	Lenta (vários min)
Precisão	Excelente	Média
Automação	Possível	Fácil
Uso fundamental do microcomputador	Não	Sim

Desta forma, pode ser observado que os dois princípios possuem limitações que devem ser levadas em consideração. De uma forma geral, o método semi contínuo ainda é apresentado como o mais preciso, e porém mais utilizado para desenvolvimento de estudos em sistemas de lodo ativado.

2.7. USO DA RESPIROMETRIA NA DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS CONSTANTES CINÉTICAS EM SISTEMAS DE LODO ATIVADO.

2.7.1. Taxa máxima de nitrificação (r_n)

O método respirométrico a ser descrito foi proposto por Kujawa-Roeleveld (2000). A taxa de nitrificação é determinada para cada uma das duas fases da nitrificação. A estimativa da constante cinética r_n é realizada como se segue:

- *Estimativa da cinética de oxidação do Nitrito (N_m):*

Em um recipiente de volume V_R é adicionada uma batelada de lodo, sendo iniciada, a partir daí, a leitura respirométrica. Quando a taxa de respiração (TCO) é estabilizada no valor endógeno, uma concentração de NaNO_2 é adicionada, sendo medida a TCO até que esta retorne ao valor endógeno original. A Figura 2.13(a) apresenta o respirograma experimental de oxidação do N_{hi} apresentado por Kujawa-Roeleveld (2000), que pode ser utilizado na determinação da constante cinética $r_{n(\text{Nitrob})}$

a partir do modelo cinético de Monod, pela razão entre a TCO da oxidação do N_{ni} ($TCO_{max} - TCO_{end}$) e o consumo de oxigênio na oxidação de 1mg de N/l (1,14 mg/l O_2).

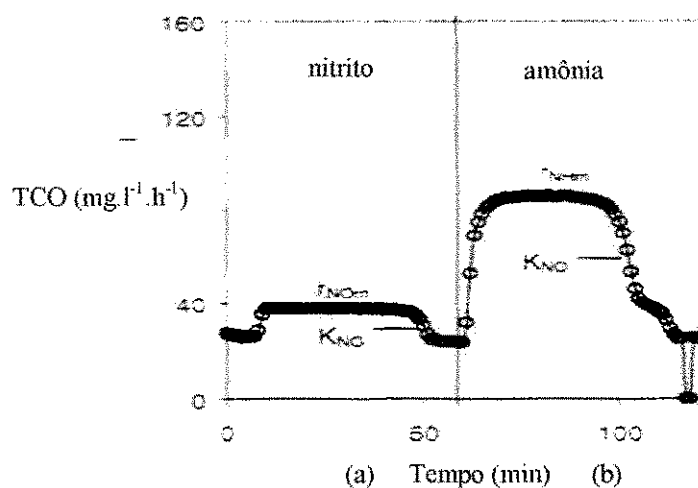


Figura 2.13- (a) Respirograma de determinação da cinética de nitrificação das *Nitrobacter* e (b) Respirograma de determinação da cinética de nitrificação das *Nitrosomonas* (Kujawa-Roeleveld, 2000).

- *Estimativa da cinética de oxidação da Amônia (N_a):*

Após a finalização da primeira fase de experimento, uma concentração de NH_4Cl deve ser adicionada, sendo seguido o mesmo procedimento descrito para a estimativa da taxa de oxidação do N_{ni} . O respirograma formado na oxidação da N_a permite que o parâmetro cinético da taxa de oxidação da N_a ($r_{N(Nitros)}$) seja determinado pela razão entre a TCO da oxidação da N_a ($TCO_{max} - TCO_{end}$) e o consumo de oxigênio na oxidação de 1mg de N/l (4,57 mg/l O_2). A Figura 2.13(b) apresenta um exemplo da determinação experimental da taxa de oxidação da N_a , sendo utilizado o método respirométrico.

2.7.2. Constante de meia saturação de Monod (K_n)

Como pode ser observado na Figura 2.13, o respirograma obtido na aplicação da metodologia descrita na Seção 2.7.1 permite também que a constante de meia saturação

de Monod seja determinada, a qual compreende à metade da $TCO_{máx}$ constante obtida. Portanto, o uso da respirometria permite a determinação de dois parâmetros cinéticos para um mesmo respirograma, sendo estes a taxa de oxidação do material nitrogenado (r_n) e a constante de meia saturação de Monod (K_n), além de possibilitar a estimativa desses parâmetros para a atividade das bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* individualmente.

2.7.3. Taxa máxima de crescimento específico das bactérias nitrificantes (μ_m)

A determinação de μ_m tem como princípio a equação de Monod. Sendo observadas as Equações (21) e (22), a taxa de nitrificação (r_n) é o parâmetro que pode ser determinado respirometricamente. Desta forma, sendo utilizada a metodologia descrita na Seção 2.7.1 o valor de r_n pode ser obtido para as duas fases da nitrificação, e conseqüentemente μ_m também poderá ser determinado para as bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*, independentemente.

de Monod seja determinada, a qual compreende à metade da $\text{TCO}_{\text{máx}}$ constante obtida. Portanto, o uso da respirometria permite a determinação de dois parâmetros cinéticos para um mesmo respirograma, sendo estes a taxa de oxidação do material nitrogenado (r_n) e a constante de meia saturação de Monod (K_n), além de possibilitar a estimativa desses parâmetros para a atividade das bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* individualmente.

2.7.3. Taxa máxima de crescimento específico das bactérias nitrificantes (μ_m)

A determinação de μ_m tem como princípio a equação de Monod. Sendo observadas as Equações (21) e (22), a taxa de nitrificação (r_n) é o parâmetro que pode ser determinado respirometricamente. Desta forma, sendo utilizada a metodologia descrita na Seção 2.7.1 o valor de r_n pode ser obtido para as duas fases da nitrificação, e consequentemente μ_m também poderá ser determinado para as bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*, independentemente.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. INTRODUÇÃO

A investigação da influência do pH sobre a atividade das bactérias nitrificantes foi desenvolvida através de uma metodologia em que a respirometria foi utilizada como principal instrumento. Os parâmetros alcalinidade, pH e nitrogênio (amoniacal, nitrito e nitrato) foram utilizados como suporte de aplicação da cinética e estequiometria do processo de nitrificação. Para isso, foi buscado inicialmente o conhecimento do sistema utilizado, no que diz respeito não somente às características operacionais, como primordialmente na caracterização do próprio licor misto. Posteriormente, o planejamento da execução da investigação experimental foi desenvolvido, assim como a escolha dos parâmetros analíticos a serem realizados. É apresentada a seguir a descrição da metodologia aplicada, assim como o material utilizado para o desenvolvimento desta, na busca de alcançar satisfatoriamente os objetivos aqui propostos.

3.2. CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA BARDENPHO UTILIZADO

Os reatores Bardenpho são constituídos de três reatores em série, como demonstrado na Figura 3.1. O primeiro reator é anóxico, onde ocorre a desnitrificação (redução do nitrato introduzido por recirculação), sendo seguido por um reator aeróbio, ocorrendo aí a nitrificação (produção de nitrato), e o último reator, também anóxico, onde se garante que todo o nitrato produzido no sistema será reduzido. No presente estudo foi utilizado para a coleta de lodo um sistema Bardenpho em escala piloto, apresentado na Figura 3.2.

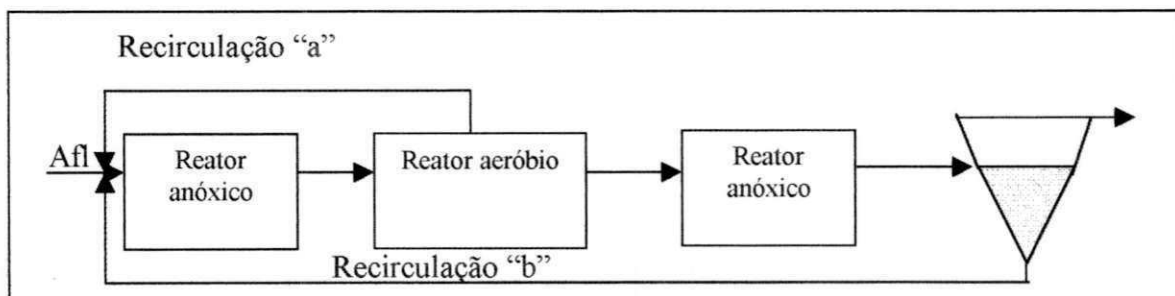


Figura 3.1- Figura esquemática do sistema Bardenpho utilizado.



Figura 3.2- Sistema Bardenpho em escala piloto utilizado no estudo.

Os dados físico-químicos e operacionais do sistema utilizado, o qual recebe seu afluente da cidade de Campina Grande (PB), são apresentados na Tabela 3.1. Alguns desses dados serão utilizados na busca dos objetivos aqui propostos, além disso, a referida tabela também tem por finalidade demonstrar o bom funcionamento do sistema.

Tabela 3.1- Parâmetros operacionais e físico-químicos do sistema utilizado.

CONDIÇÕES OPERACIONAIS	CARACTERÍSTICA DO AFLUENTE E EFLUENTE					
	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Afluente	Reator	Efluente
Volume do Reator (m ³)	6	DQO (mg/l)	327			47
Vazão do Afluente (m ³ .d ⁻¹)	10	TKN(mg/l)	38			3
Vazão do Lodo de Retorno (m ³ .d ⁻¹)	10	NH ₃ (mg/l)	27			1
Idade do Lodo (d)	7,8	NO ₃ (mg/l)	<1			16
Temperatura (°C)	25	Alc(ppmCaCO ₃)	260	162		97
Número de determinações	30	pH	7,5			7,2
		STS (mg/l)			1370	
		SVS(mg/l)			1022	

3.3. ESCALA DE VARIAÇÃO DE pH ESTUDADA

A partir dos dados apresentados na Seção 2.4.2 (Figura 2.6), a faixa de pH a ser estudada inicialmente seria de 5,5 a 8,5, porém, ao dar início ao experimento, foi observado que, a um pH 5,5 houve um desenvolvimento satisfatório de ambas as bactérias responsáveis pela nitrificação, tal fato foi tido como uma forte justificativa para que fosse incluído o pH 5,0 à faixa de pH escolhida para o desenvolvimento deste trabalho. Desta forma, os pH's investigados foram:

- pH's ácidos: 5,0 e 6,0
- pH's neutros: 6,5 a 7,5
- pH's básicos: 8,0 e 8,5

Levando em consideração que o pH médio do licor misto utilizado era de 7,4, o ajuste deste para o valor objetivado na realização do experimento foi realizado pela adição de HCl (1N) ou NaOH (1N), antes do início do experimento.

3.4. RESPIRÔMETRO UTILIZADO

Para o desenvolvimento deste estudo, foi utilizado um respirômetro aberto, descrito na Seção 2.6.1(B). O método de medição respirométrica aplicado foi o semi contínuo, descrito na Seção 2.6.2 (A). Tal respirômetro, foi desenvolvido na Universidade Federal da Paraíba, e possuindo duas unidades de funcionamento paralelo, possibilitando assim o desenvolvimento de dois testes de respirometria ao mesmo tempo.

O software foi desenvolvido para atender às duas unidades de controle do respirômetro (unidades A e B), fornecendo dados de temperatura, OD e TCO. A Figura 2.11 apresenta a tela principal dos dados fornecidos pelo software, sendo registradas as variações do OD no gráfico superior, e os dados da taxa respirométrica no gráfico inferior. Neste caso estão em funcionamento as unidades A e B.

Os dados obtidos nos testes foram armazenados em planilhas do programa Excel, sendo posteriormente analisados.

3.5. DESCRIÇÃO DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS

Serão aqui descritos os passos realizados no teste respirométrico, o qual foi repetido para todos os pH estudados. Foram realizados dois testes confirmativos, nos períodos a saber:

- ✓ Experimento 1: Fevereiro e março de 2001;
- ✓ Experimento 2: Abril e maio de 2001 (teste confirmativo 1);
- ✓ Experimento 3: Junho e julho de 2001 (teste confirmativo 2).

Os dias de desenvolvimento dos experimentos eram alternados entre dias de teste respirométrico e dias de análises laboratoriais.

3.5.1. Coleta do licor misto no sistema Bardenpho

O primeiro passo para o desenvolvimento dos testes era coletar em um recipiente 2 litros de licor misto do reator aerado do sistema Bardenpho utilizado, descrito na Seção 3.2.

3.5.2. Preparação da amostra

Após a coleta do licor misto, foram acoplados ao recipiente os seguintes instrumentos, essenciais para o desenvolvimento do teste respirométrico:

- a) Aerador de aquário: garantia de aeração suficiente para a nitrificação;
- b) Eletrodo de OD: ligado ao respirômetro, que mede a concentração do OD no meio, sendo essa concentração registrada pelo software, que, por sua vez, transmite o comando de ligar/desligar a aeração ao respirômetro;
- c) Eletrodo de pH: ligado ao pHmetro, sendo utilizado como auxílio no ajuste do pH desejado, e no acompanhamento desse parâmetro ao longo do teste respirométrico;
- d) Agitador magnético: utilizado para garantir a homogeneização constante da amostra.

A Figura 3.3 ilustra o material utilizado para o teste.

3.5.3. Leitura da TCO e ajuste do pH

Após a preparação da amostra, descrita na Seção 3.5.2, o pH do licor misto era medido. A partir desta fase o teste respirométrico era iniciado, sendo determinada a TCO até que esta alcançasse o valor endógeno (TCO devida a manutenção celular). Após a estabilização da taxa de respiração endógena, o pH era ajustado para o valor desejado, sendo aí caracterizado o início efetivo do experimento.

3.5.4. Estimativa da cinética de oxidação da amônia (N_a)

Imediatamente na primeira aeração após o ajuste do pH da batelada de lodo foram adicionados 68,78 mg de NH_4Cl , para um volume de 1,8 litros, o que corresponde a uma concentração de 10 mg/l de N (Figura 3.4). A taxa de respiração era medida até que esta se estabilizasse no valor endógeno novamente. Com o respirograma obtido na oxidação da N_a , pôde-se determinar a taxa máxima de oxidação do N_a ($r_{n(Nitros)}$), de acordo com o modelo cinético de Monod, além da determinação da concentração de N_a oxidada. A determinação de $r_{n(Nitrob)}$ foi realizada como descrito nas Seções 2.7.1.

3.5.5. Estimativa da cinética de oxidação do nitrito (N_{ni})

Após o procedimento de estimativa respirométrica da cinética de oxidação da amônia, uma concentração de 59,28 mg/l de $NaNO_2$ foi adicionada em um volume de 1,2 litros da batelada de lodo, o que também corresponde a uma concentração de 10 mg/l de N, sendo o procedimento descrito para a oxidação da N_a realizado novamente. Após a TCO_{end} ser estabilizada, o que significa o fim da oxidação do nitrito, era caracterizado o final do teste respirométrico. Também através do respirograma obtido na oxidação do N_{ni} , o parâmetro cinético $r_{n(Nitrob)}$ e a determinação da concentração de N_n oxidado foram determinados, para cada um dos oito pH's estudados.

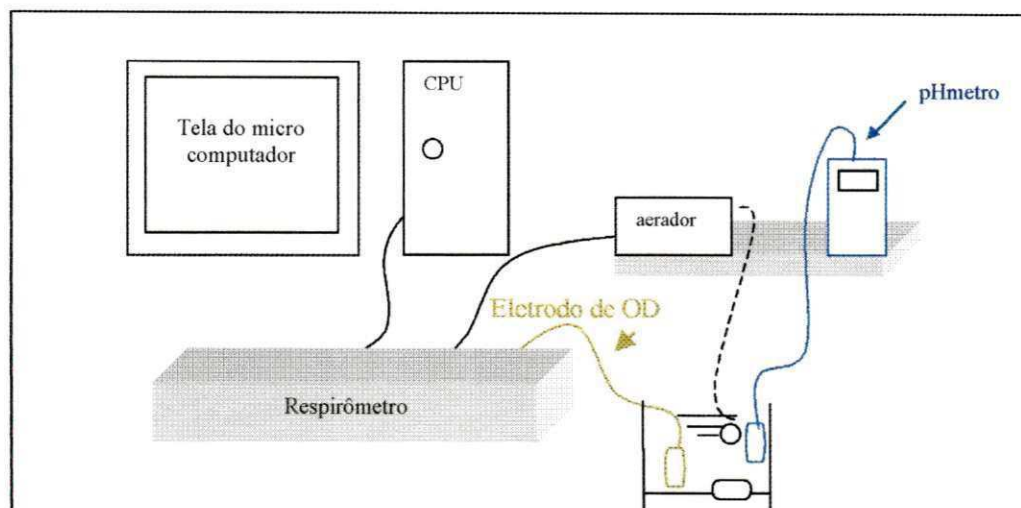


Figura 3.3- Ilustração do material utilizado no teste respirométrico.

3.6. MOMENTOS DE COLETA

Durante o teste respirométrico descrito para a estimativa da taxa de nitrificação da N_a e do N_{ni} respectivamente, foram estabelecidos momentos de coleta, apresentados nas Figuras 3.4 e 3.5, sendo tido como base as medidas da TCO registradas no microcomputador. Desta forma, o comportamento das *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* puderam ser monitorados independentemente, a fim de posteriormente comprovar a confiabilidade dos resultados respirométricos obtidos. Os volumes coletados foram de 200 ml em cada momento de coleta, sendo analisados parâmetros físico-químicos. Portanto, os momentos de coleta foram caracterizados como descritos a seguir:

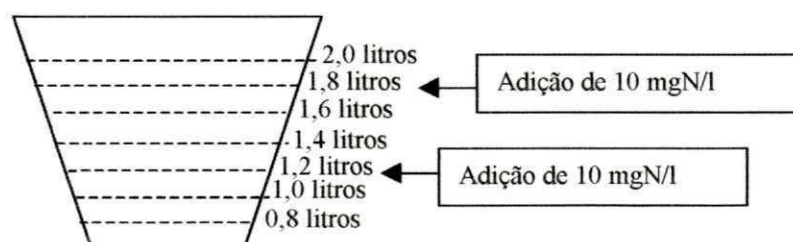


Figura 3.4- Momentos de coleta de amostra e de adição do NH_4Cl e $NaNO_2$, em uma batelada de 2 litros de lodo.

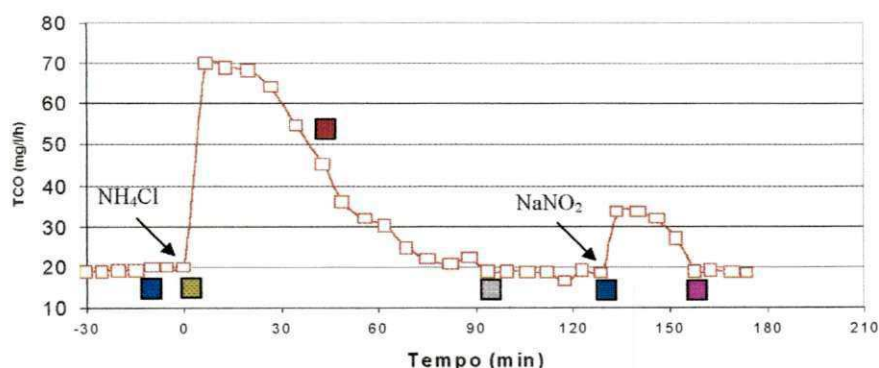


Figura 3.5- Momentos de adição dos substratos NH_4Cl e NO_2 e Momentos de coleta de amostra para análises físico-químicas.

- A_0 = Coleta realizada imediatamente após o ajuste do pH ao valor objetivado;
- A_1 = Amostra retirada 2 min após a adição da amônia;
- A_2 = Ponto em que é considerada uma TCO aproximadamente a metade da $\text{TCO}_{\text{máx}}$;
- A_3 = Ponto caracterizado pelo final da oxidação da N_a (retorno à TCO endógena);
- A_4 = Amostra retirada 2 min após a adição do nitrito;
- A_5 = Ponto caracterizado pelo fim da oxidação do N_{ni} (fim do teste).

3.7. PARÂMETROS ESTUDADOS

As amostras foram coletadas em frascos de polietileno devidamente identificados, e posteriormente centrifugadas em centrífuga Excelsa II-Modelo 206 MP. Os parâmetros analíticos foram selecionados de acordo com a cinética e estequiometria do processo de nitrificação. A seguir são citados todos os parâmetros estudados, além da metodologia utilizada em sua determinação:

3.7.1) Taxa de Consumo de Oxigênio (TCO)

A TCO representa a utilização de oxigênio dissolvido pelos microrganismos do sistema, ao longo do tempo, sendo, desta forma, um parâmetro amplamente utilizado para avaliar a velocidade do metabolismo bacteriano. No trabalho aqui desenvolvido, tal

parâmetro foi utilizado para se avaliar especificamente o desenvolvimento das bactérias nitrificantes, as quais são estimuladas através da introdução dos substratos nitrogênio amoniacal e nitrito, respectivamente. Partindo do princípio conceitual da TCO, relaciona-se, então, o aumento do metabolismo bacteriano ao aumento do consumo de oxigênio, em um intervalo de tempo reduzido.

De uma forma geral, a TCO é devida à oxidação do material exógeno (matéria orgânica e nitrogênio) e do material endógeno (intracelular). Neste estudo, foi convencionalmente chamado $TCO_{máx}$ a TCO obtida após a adição do substrato, e TCO_{end} a TCO endógena.

Para os testes realizados, através do método semi contínuo, as referências de concentrações de OD mínima e máxima foram respectivamente 1,0 e 3,0 mg/l, o que significa que quando o OD, na batelada de lodo em teste, atingia o valor de 1,0 mg/l a aeração era acionada, e, ao ser atingido o valor máximo de 3,0 mg/l, a aeração era desativada, sendo, a partir daí, medida a TCO deste lodo. A escolha do intervalo de OD foi realizada, sendo levado em consideração que o tempo de utilização do OD máximo até o OD mínimo seja suficiente para a estimativa precisa do tempo em que ocorre o metabolismo bacteriano, não tornando-se, portanto, fator limitante para a medida da TCO.

3.7.2. Potencial Hidrogeniônico

De acordo com a Equação (2), na primeira fase da nitrificação (oxidação da N_a à N_{ni}) são liberados $2H^+$, o que atribuiria acidez ao licor misto utilizado no experimento. Desta forma, o pH foi aqui determinado visando relacionar a concentração de amônia nitrificada, com a liberação do íon H^+ e diminuição do pH. Tal parâmetro foi medido através do pH-metro B 211 da Micronal.

3.7.3. Alcalinidade

A alcalinidade é definida como a capacidade de uma água (sendo incluídas as águas residuárias) em neutralizar ácidos. Tal propriedade é conferida por sais de ácidos

valor de pH baixo. Para isso, foi utilizado um reator de 1 litro, com os mesmos equipamentos descritos na Seção 3.5.2, sendo realizado o seguinte experimento:

- (a) Após acoplar no reator os equipamentos necessários, tais como o aerador, agitador magnético, eletrodo do respirômetro e eletrodo do pHmetro, foi iniciado o teste respirométrico, sendo medida a TCO até esta ser estabilizada no valor endógeno;
- (b) Após a estabilização da TCO endógena, o pH no licor misto foi alterado para 5,0, através da adição de HCl 1N;
- (c) Foram coletados 200ml da primeira amostra do experimento, após 3 min do ajuste do pH;
- (d) Após transcorrer 3 horas em que a amostra permaneceu em pH 5,0, garantido pelo ajuste permanente deste, foi coletada a segunda amostra do experimento;
- (e) Foram adicionados 53 mg/l de N como NH_4Cl ;
- (f) Após aproximadamente 30 min, o pH do meio foi ajustado novamente para o valor neutro, ou seja, 7,0;
- (g) Após o registro da taxa de consumo de oxigênio, utilizado na oxidação da amônia, foi coletada a última amostra, sendo caracterizado o final do teste.

As amostras coletadas foram centrifugadas e utilizadas para análise de alcalinidade (Seção 3.7.3), e nitrogênio (Seção 3.7.4).

3.9. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SUBSTRATO OXIDADA

(a) Determinação respirométrica

A concentração de N_a e N_{ni} oxidada pelas bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* foi determinada através da concentração de oxigênio demandada para a nitrificação. Por outro lado, a quantidade de oxigênio demandada foi estimada através da área dos respirogramas obtidos, a qual, de uma forma geral, foi caracterizada como uma área retangular, como demonstra o exemplo da Figura 3.6.

Sendo sabido que para a oxidação de 1 mgN/l são necessários:

- ✓ Para a N_a : 4,57 mg O_2 /l, e
- ✓ Para o N_{ni} : 1,14 mg O_2 /l

A Concentração de nitrogênio nitrificada é:

✓ Para N_a : $A/4,57$

✓ Para N_{ni} : $A/1,14$

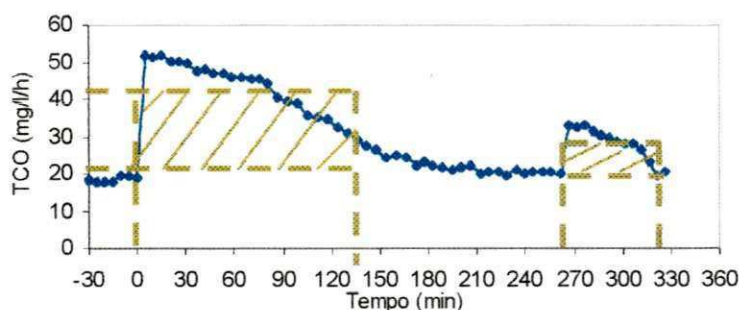


Figura 3.6- Determinação aproximada da área

(b) Determinação analítica

Analicamente, a concentração de substrato nitrificado foi determinada, para a nitrificação da amônia, pelos resultados obtidos imediatamente após a adição do substrato (ponto A_1) e no final da oxidação deste (ponto A_3). Semelhantemente, para a nitrificação do nitrito, foram considerados os pontos A_4 e A_5 (início e final da oxidação).

Os dados obtidos nos itens (a) e (b) descritos acima, permitem:

- A análise da fração oxidada pelas bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* de forma independente;
- Fazer uma análise comparativa dos resultados obtidos respirometricamente com os resultados obtidos analiticamente.

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1. INTRODUÇÃO

A respirometria foi o principal instrumento utilizado no desenvolvimento deste estudo, para a obtenção de dados capazes de avaliar a atividade das bactérias nitrificantes *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* em ambientes com pH's variados e em temperatura constante. Foram utilizados também parâmetros auxiliares, sendo estes a concentração de nitrogênio durante o teste respirométrico, nas formas de N_a , N_{ni} e N_n , a variação do pH e da alcalinidade. A partir dos dados obtidos, a capacidade de oxidação dessas bactérias para cada pH estudado pôde ser avaliada, além da taxa máxima de crescimento das mesmas. Os dados apresentados, a seguir, foram obtidos durante aproximadamente 6 meses de experimento, sendo repetidos 3 vezes cada um dos 8 pH estudados.

Inicialmente serão apresentados os resultados respirométricos, obtidos pelo uso do respirômetro descrito na Seção 3.4, através do método semi contínuo. Nas seções subsequentes serão apresentados e analisados os resultados analíticos da variação do nitrogênio nos momentos de coleta determinados, as taxas máximas de crescimento das *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*, o teste de verificação da capacidade de recuperação das *Nitrosomonas* em pH mantido ácido durante 3 horas, além da influência da atividade das bactérias nitrificantes sobre o pH e a alcalinidade do sistema.

Visando otimizar a apresentação dos resultados obtidos e melhorar a compreensão na busca dos objetivos propostos neste trabalho, será aqui apresentado e analisado o experimento mais representativo, seguindo em anexo os resultados dos outros dois experimentos realizados.

4.2. PERFÍS DO CONSUMO DE OD EM UMA BATELADA DE LODO NITRIFICANTE

Foram obtidas nos experimentos curvas da TCO em função do tempo em bateladas de lodo em que foi adicionada uma concentração de 10 mg N- NH_4 , como NH_4Cl e 10 mgN- NO_2 de NaNO_2 , respectivamente. Os respirogramas foram obtidas para diferentes pH, os quais eram alterados pela adição de HCl e NaOH (1N), como descrito na Seção 3.3. A taxa de consumo de oxigênio será aqui utilizada para relacionar o consumo de oxigênio, com a oxidação dos substratos adicionados, a fim de ser observado o comportamento das bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*, em meios ácidos, neutros e básicos.

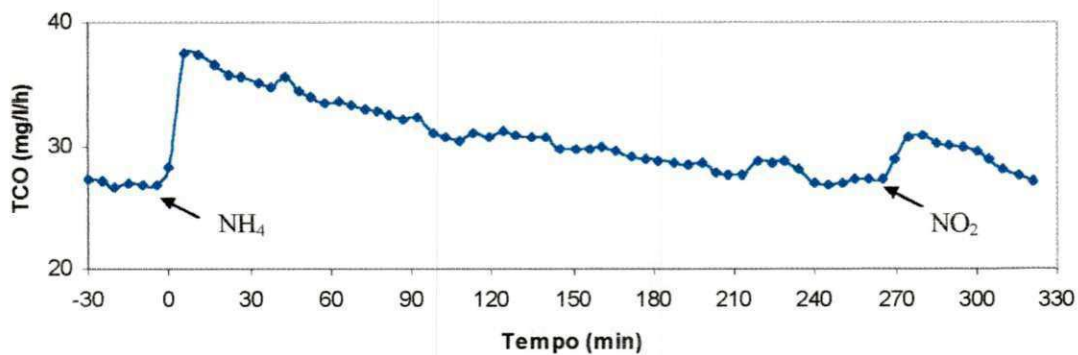


Figura 4.1- Variação da TCO em pH 5,0.

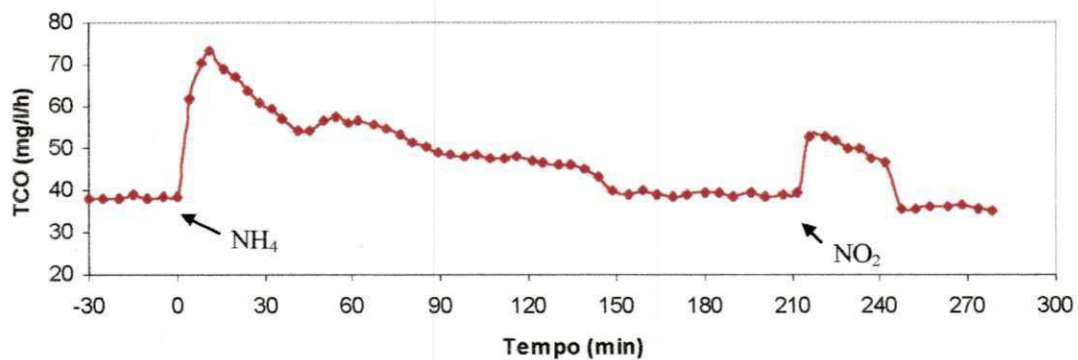


Figura 4.2- Variação da TCO em pH 5,5.

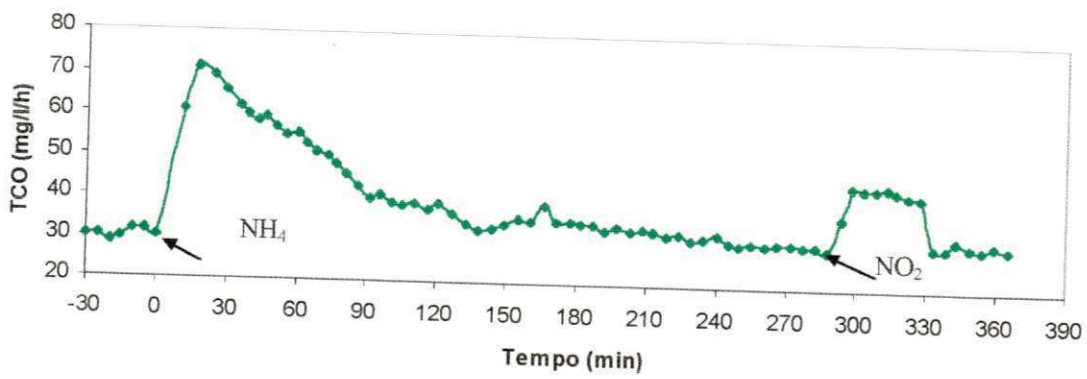


Figura 4.3- Variação da TCO em pH 6,0.

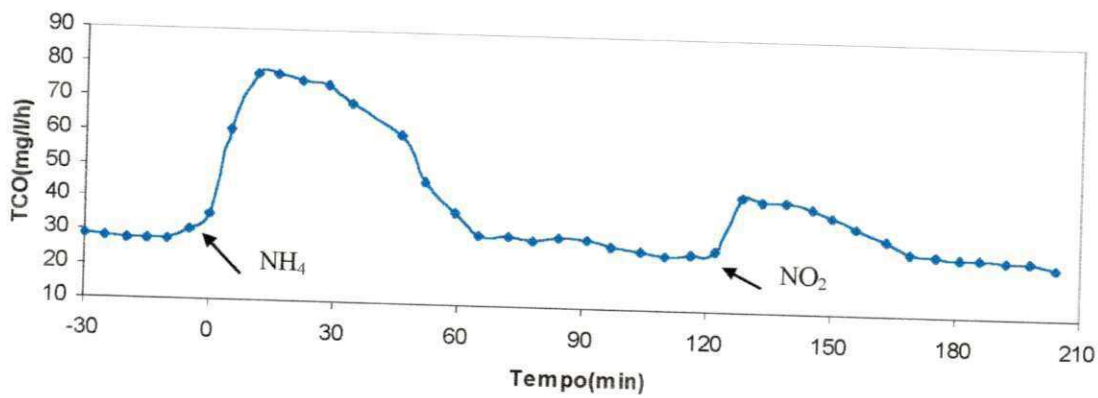


Figura 4.4- Variação da TCO em pH 6,5.

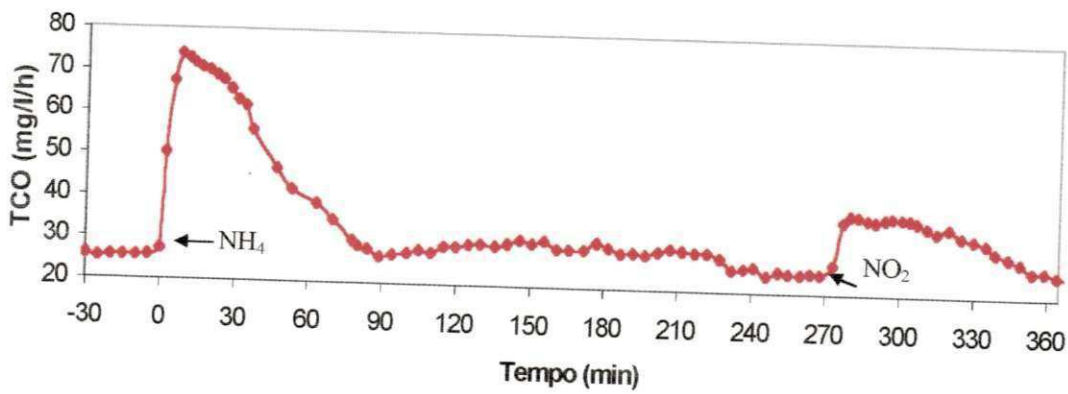


Figura 4.5- Variação da TCO em pH 7,0.

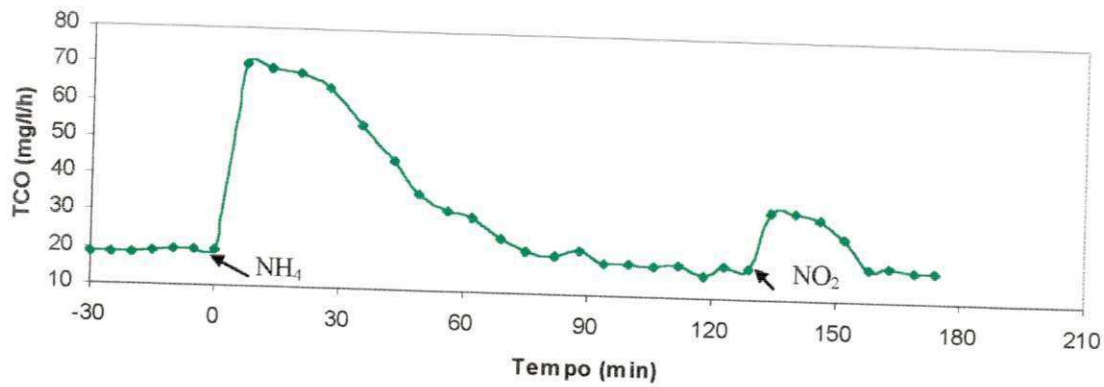


Figura 4.6- Variação da TCO em pH 7,5.

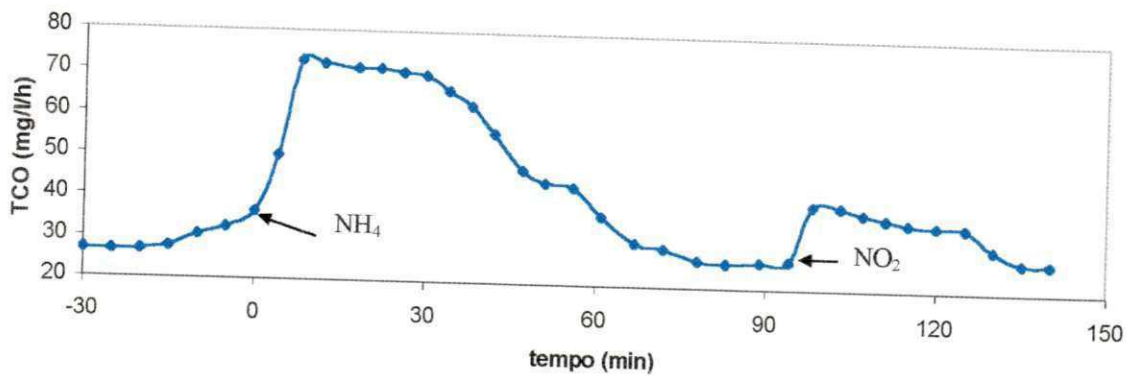


Figura 4.7- Variação da TCO em pH 8,0.

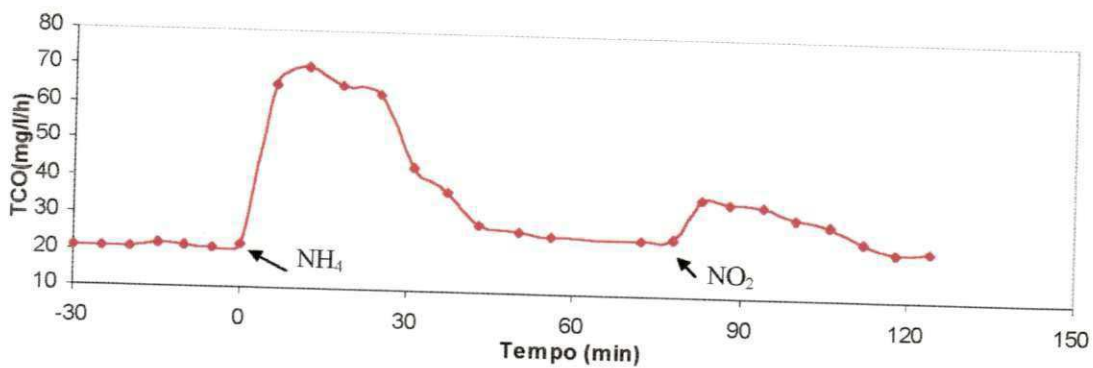


Figura 4.8- Variação da TCO em pH 8,5.

Os respirogramas obtidos na oxidação da N_a e N_{ni} , para os pH's estudados, estão apresentados nas Figuras de 4.1 a 4.8. Foram observadas três características distintas de variação da TCO, de acordo com a faixa de pH estudada. Desta forma, serão inicialmente analisados os respirogramas obtidos na faixa de pH neutro (Figuras 4.4 a 4.6), sendo seguidas as análises dos pH's ácidos (Figuras de 4.1 a 4.3) e básicos (4.7 e 4.8).

De acordo com as Figuras 4.4 a 4.6, os respirogramas obtidos para a faixa de pH neutro tiveram o comportamento previsto por Monod, em que são observadas as seguintes características:

- (1) Após a adição do substrato ($t=0$) a TCO atinge seu valor máximo, permanecendo essencialmente constante durante um determinado período;
- (2) No fim da oxidação do nitrogênio houve uma redução rápida da TCO até que esta alcançasse a TCO_{end} .

Tal comportamento, observado para os pH's neutros, pode caracterizar uma taxa de nitrificação constante e máxima, o que pode ser também observado na Tabela 4.2, onde estão apresentados os valores de r_n das *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*.

Os respirogramas dos pH's ácidos estudados (Figuras de 4.1 a 4.3) apresentam um perfil de oxidação os N_{ni} semelhante ao proposto por Monod, também observado para os pH neutros. A $TCO_{máx}$ foi praticamente a mesma das observadas nos pH's neutros, com exceção do pH 5,0, que, como pode ser observado na Figura 4.1, foi bastante inferior, o que dá indícios de que, em pH's iguais ou inferiores a 5,0, as *Nitrobacter* podem sofrer uma inibição mais acentuada. Desta forma, $r_{n(Nitrob)}$ para os pH's ácidos e neutros permaneceu praticamente invariado, porém, a quantidade de N_{ni} oxidada foi menor nos pH's ácidos, o que pode ser verificado pela Figura 4.18. As características respirométricas do N_{ni} demonstram, portanto, que nos pH's de 5,5 a 6,5 o $r_{n(Nitrob)}$ e μ_m das *Nitrobacter* não sofreram alteração considerável. Por outro lado, analisando os respirogramas de oxidação da N_a , para os pH's ácidos, pode ser observado que, apesar de as *Nitrosomonas* terem sido capazes de iniciar a oxidação da N_a a uma taxa elevada, a TCO decaí gradualmente com o tempo, até alcançar a TCO_{end} . Este perfil mostra que, ao ser adicionada a N_a imediatamente após o ajuste do pH (momento A_1), as bactérias *Nitrosomonas* ainda não estão afetadas de forma que comprometessem a

nitrificação. No entanto, com o passar do tempo, estas apresentaram incapacidade de oxidar a N_a , o que foi confirmado pelas Figuras 4.9 a 4.11, as quais mostram, através dados analíticos da N_a , um residual no momento de coleta A_3 (final da oxidação da N_a) bastante elevado. O fato de a $TCO_{máx}$ de nitrificação da N_a não ser mantida constante durante um determinado período, resulta em $r_{n(Nitros)}$ e μ_m também inferiores, como apresentado na Tabela 4.2 e Figura 4.19.

Nos pH's básicos (Figuras 4.7 e 4.8), os respirogramas obtidos para a oxidação da N_a não tiveram a forma muito distanciada da apresentada por Monod, no entanto, a $TCO_{máx}$ foi mantida praticamente constante durante um período bastante reduzido, tendendo então a decair gradualmente. Tal perfil demonstra que, apesar de as *Nitrosomonas* terem sido capazes de oxidar uma concentração maior de N_a do que nos pH's ácidos, estas ainda foram inibidas nos ambientes com pH básico. O perfil respirométrico da oxidação de N_{ni} mostra que, em pH's básicos, a $TCO_{máx}$ não é mantida constante, tendendo a decair com o tempo. Isso reflete em um $r_{n(Nitrob)}$ inferior ao observado nos pH's neutros, e conseqüentemente o μ_m das bactérias *Nitrobacter* também sofreu uma diminuição, como pode ser observado na Figura 4.19.

A Tabela 4.1 apresenta as $TCO_{máx}$ alcançadas para a oxidação da N_a e N_{ni} respectivamente. É observado que a $TCO_{máx}$ tende a aumentar com o aumento do pH, alcançando seu valor máximo nos pH's neutros, e decaindo novamente nos pH's básicos. O que também demonstra a tendência que as bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* apresentaram para uma oxidação do nitrogênio diferenciada em cada faixa de pH estudada.

Foi observado ainda, através da Tabela 4.1, que as *Nitrobacter* foram capazes de oxidar o N_{ni} a uma taxa superior à oxidação de N_a pelas *Nitrosomonas*. Considerando que a oxidação da N_a requer 4 vezes mais oxigênio que a oxidação de N_{ni} , os dados da Tabela 4.1 mostram que, nos pH estudados, a razão entre a $TCO_{máx-Nitros}$ e $TCO_{máx-Nitrob}$ é menor que 4, o que demonstra que $r_{n(Nitros)}$ foi menor que $r_{n(Nitrob)}$. Exceção feita ao pH 8,5, em que foi obtida uma razão maior que 4. Tal observação inicialmente demonstra que as bactérias *Nitrobacter* têm menor resistência a pH's extremamente básicos que as *Nitrosomonas*.

Tabela 4.1- TCO_{máx} obtidas nos testes respirométricos nos valores de pH's estudados.

pH	TCO _{máx} (mg/l/h) <i>Nitrosomonas</i>	TCO _{máx} (mg/l/h) <i>Nitrobacter</i>	Razão $\frac{TCO_{Nitros}}{TCO_{Nitrob}}$
5,0	10,74	3,47	3,08
5,5	34,96	13,35	2,62
6,0	41	15,31	2,68
6,5	49,44	15,78	3,13
7,0	48,2	14,54	3,31
7,5	50,43	15,4	3,27
8,0	44,95	13,22	3,4
8,5	49,16	10,95	4,47

Tendo as observações preliminares demonstrado que as bactérias nitrificantes sofrem diferentes reações de acordo com o pH do sistema, as seções subsequentes serão apresentadas a fim de se verificar e confirmar a forma com que estas bactérias são afetadas. Para isso, serão apresentados os resultados obtidos analiticamente de N_a , N_{ni} e N_n , assim como, a quantidade de substrato oxidada em cada pH estudado, e o μ_m das *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*, também para cada pH estudado. Além disso, são apresentadas e analisadas as variações da alcalinidade e do pH no decorrer dos experimentos.

4.3. INFLUÊNCIA DA ATIVIDADE DAS BACTÉRIAS NITRIFICANTES NA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO NITROGÊNIO DA BATELADA DE LODO

A determinação analítica do nitrogênio foi um importante instrumento no desenvolvimento do presente estudo, sendo aqui utilizado como auxílio da respirometria. No experimento desenvolvido, era esperada uma variação da concentração das formas de nitrogênio estudadas (N_a , N_{ni} e N_n) principalmente por dois meios: (1) pela adição de N_a (momento de coleta A_1) e N_{ni} (momento de coleta A_4) na batelada de lodo, e (2) pela atividade oxidativa das bactérias *Nitrosomonas* e

Nitrobacter. Desta forma, os resultados apresentados pelas Figuras de 4.9 a 4.16 apresentam a variação da N_a , N_{ni} e N_n , nos momentos de coleta de A_0 a A_5 , descritos na Seção 3.6.

Em análise da variação da N_a nos pH's estudados, foi observado que, nos pH's ácidos (Figuras 4.9 a 4.11) a concentração residual da N_a foi bastante elevada, variando de aproximadamente 9,5 mgN/l para o pH 5,0 e aproximadamente 3,0 mgN/l para o pH 6,0. A menor concentração residual da N_a foi observada para o pH 7,5, sendo determinado aproximadamente 0,5 mgN/l. Para os pH's básicos a N_a residual aumentou de acordo com o aumento do pH, tendo-se aproximadamente 1,0 mgN/l para o pH 8,0 e 4,5 mgN/l para o pH 8,5.

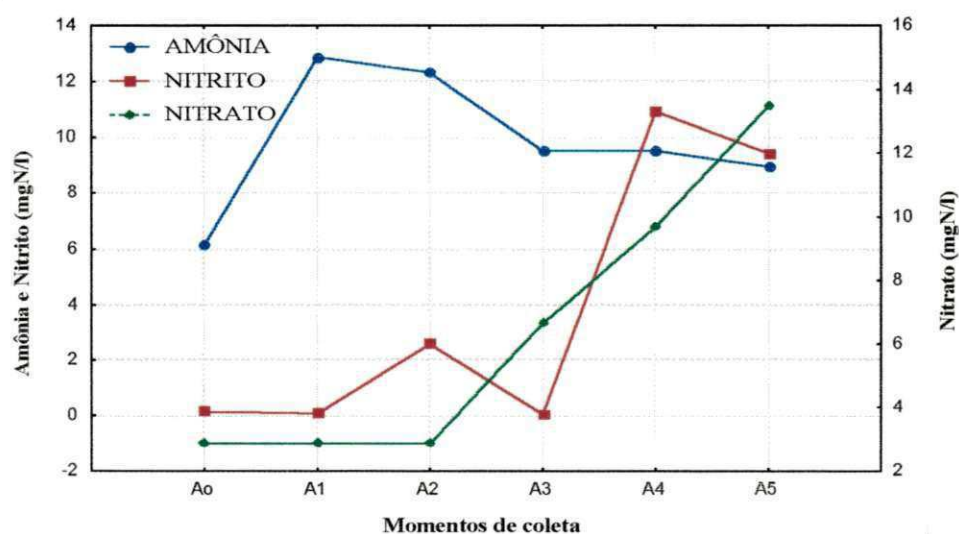


Figura 4.9- Variação do nitrogênio nos momentos de coleta em pH 5,0.

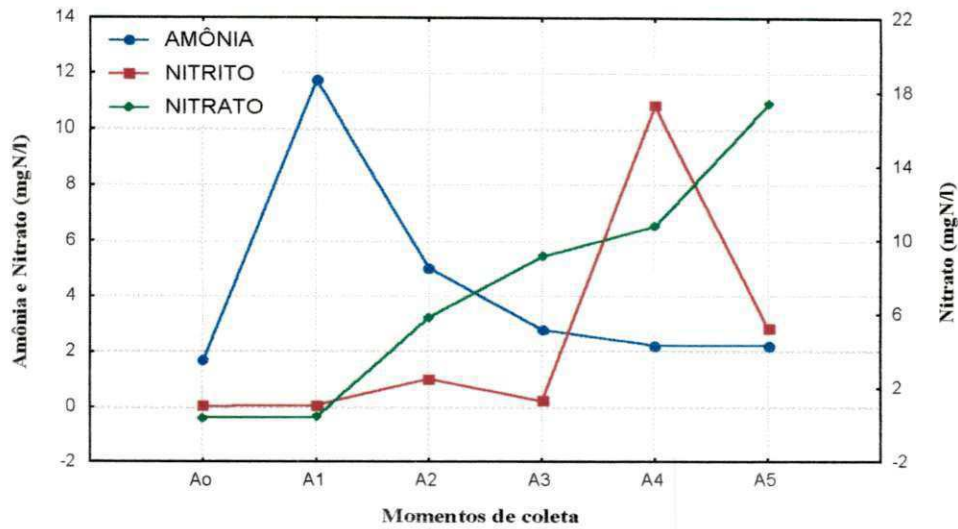


Figura 4.10- Variação do nitrogênio nos momentos de coleta em pH 5,5.

A variação da concentração do N_{ni} é aqui observada pelos pontos A₄ (adição do N_{ni}) e A₅ (fim do consumo N_{ni} , de acordo com os dados respirométricos). De acordo com as Figuras 4.9 a 4.16 a concentração residual de N_{ni} é maior para os pH's 5,0 e 5,5, tendo sido obtido aproximadamente 9,5 mgN/l e 7,0 mgN/l, respectivamente. No pH 6,0, foi obtido o menor residual do experimento, de aproximadamente 2,5 mgN/l. Nos pH's neutros (Figuras 4.12 a 4.14) a concentração de N_{ni} residual foi mantida praticamente constante, com uma concentração de 4 mgN/l. Para os pH's básicos (Figuras 4.15 e 4.16) a concentração de N_{ni} residual aumenta com o aumento do pH, tendo sido determinado 6 mgN/l para o pH 8,0 e 8,0 mgN/l para pH 8,5.

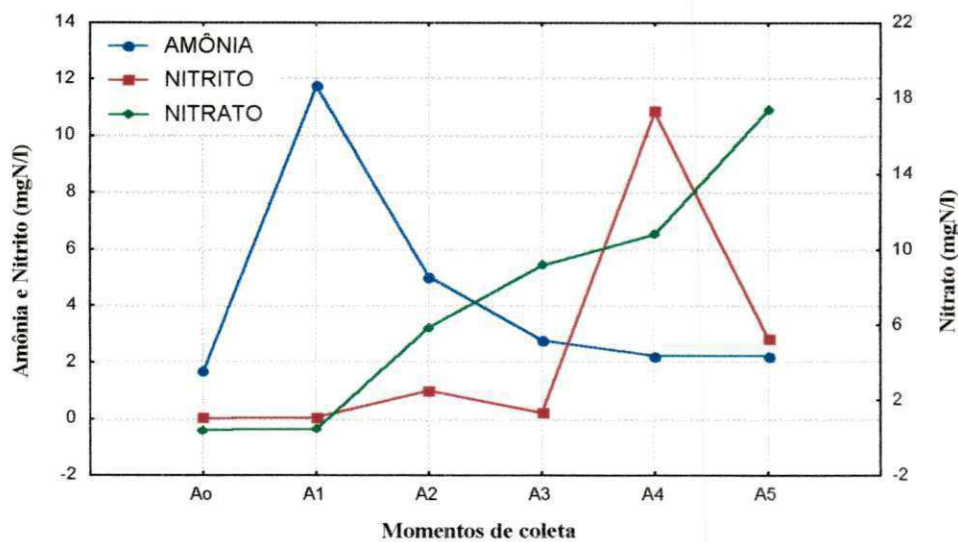


Figura 4.11- Variação do nitrogênio nos momentos de coleta em pH 6,0.

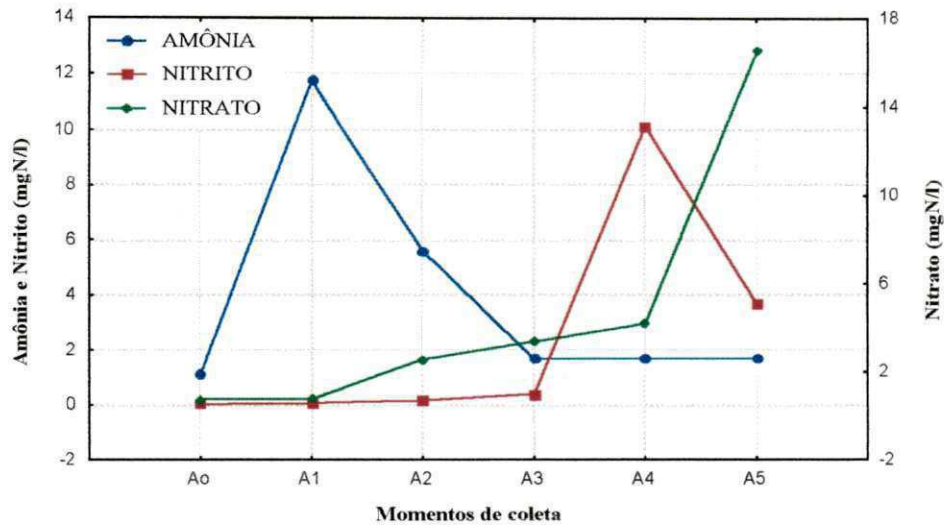


Figura 4.12 - Variação do nitrogênio nos momentos de coleta em pH 6,5.

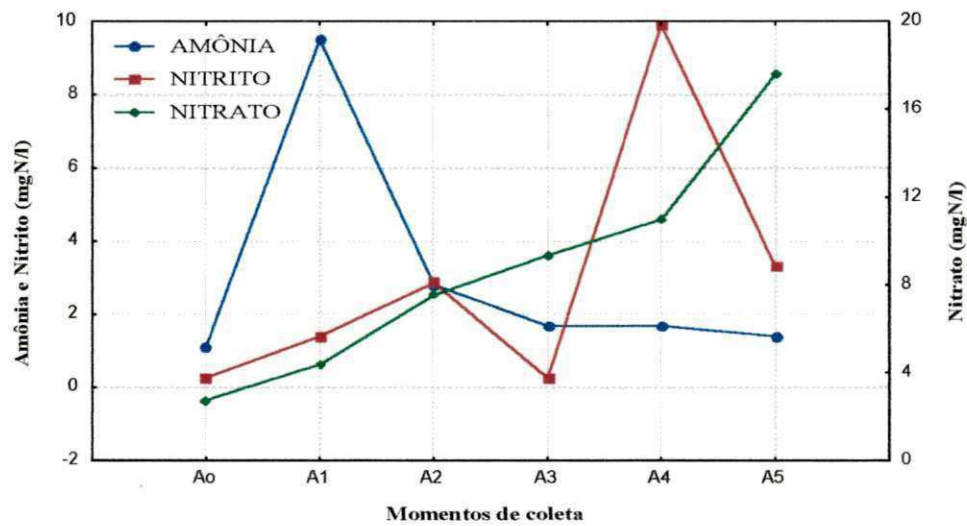


Figura 4.13- Variação do nitrogênio nos momentos de coleta em pH 7,0.

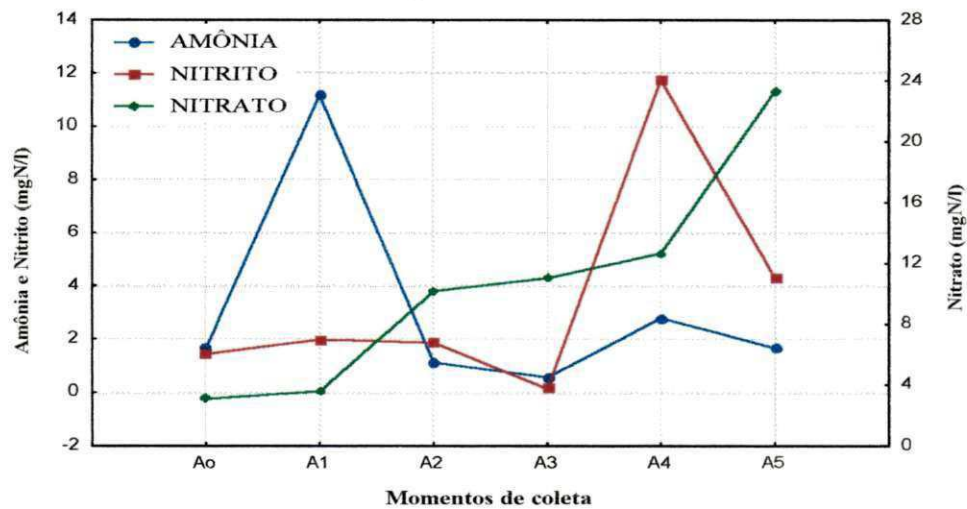


Figura 5.14- Variação do nitrogênio nos momentos de coleta em pH 7,5.

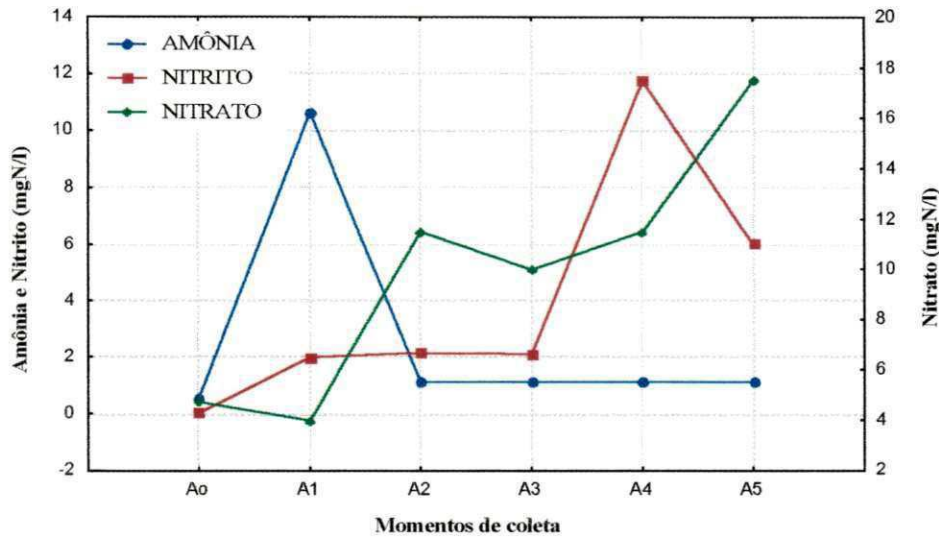


Figura 4.15- Variação do nitrogênio nos momentos de coleta em pH 8,0.

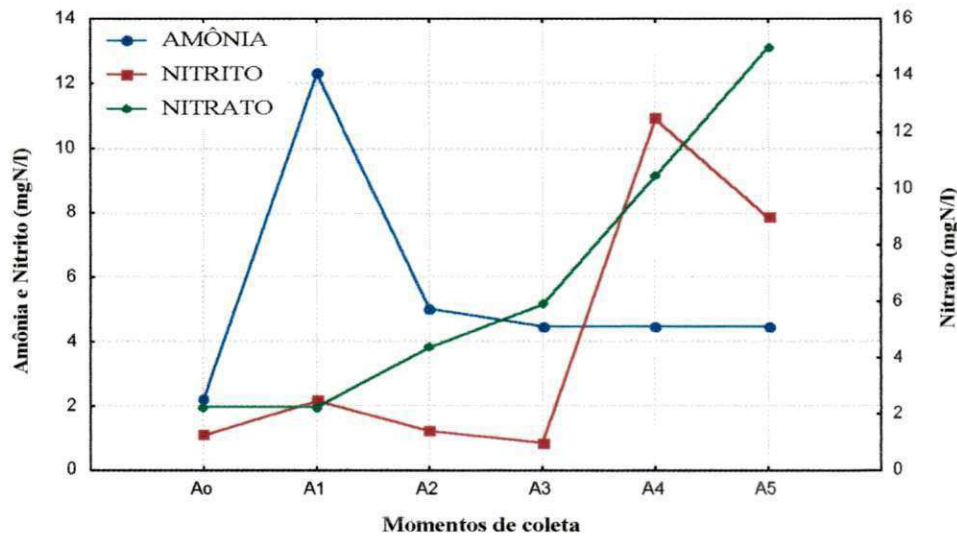


Figura 4.16- Variação do nitrogênio nos momentos de coleta em pH 8,5.

As Figuras 4.17 e 4.18 apresentam a percentagem de oxidação da N_a e N_{ni} , respectivamente. São comparados os dados determinados analiticamente com os dados respirométricos. Para os perfis respirométricos, a quantidade de substrato oxidada foi calculada como apresentado na Seção 3.10.

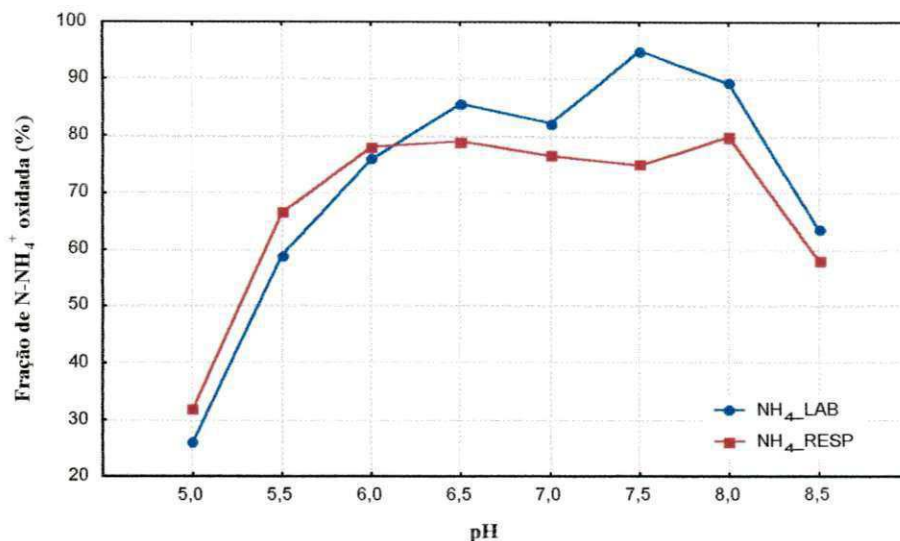


Figura 4.17 – Fração de nitrogênio oxidada pelas *Nitrosomonas* nos pH's estudados.

De acordo com a Figura 4.17, as *Nitrosomonas* tiveram maior capacidade de oxidação para a faixa de pH entre 6,5 e 8,0. Por outro lado, a Figura 4.18 demonstra que as *Nitrobacter* oxidaram uma maior concentração de N_{ni} na faixa de pH entre 6,0 e 7,0. Nos pH's básicos, as *Nitrosomonas* apresentaram maior resistência que as *Nitrobacter*, as quais tiveram o decaimento da percentagem de consumo mais acentuado. Desta forma, as Figuras 4.17 e 4.18 mostram que a variação do pH do sistema influenciou a atividade das bactérias nitrificantes de forma distinta, já que cada uma apresentou faixas de pH ótimos diferenciados.

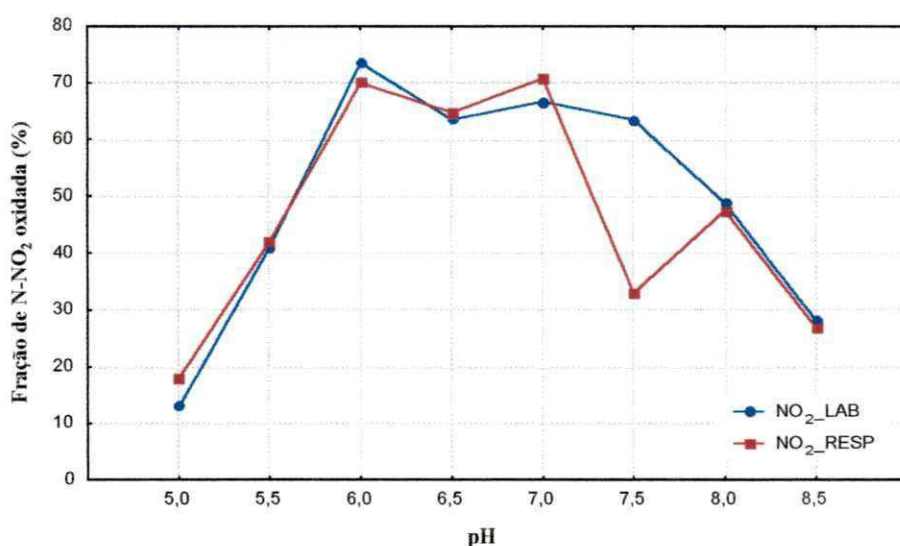


Figura 4.18 - Fração de nitrogênio oxidada pelas *Nitrobacter* nos pH's estudados

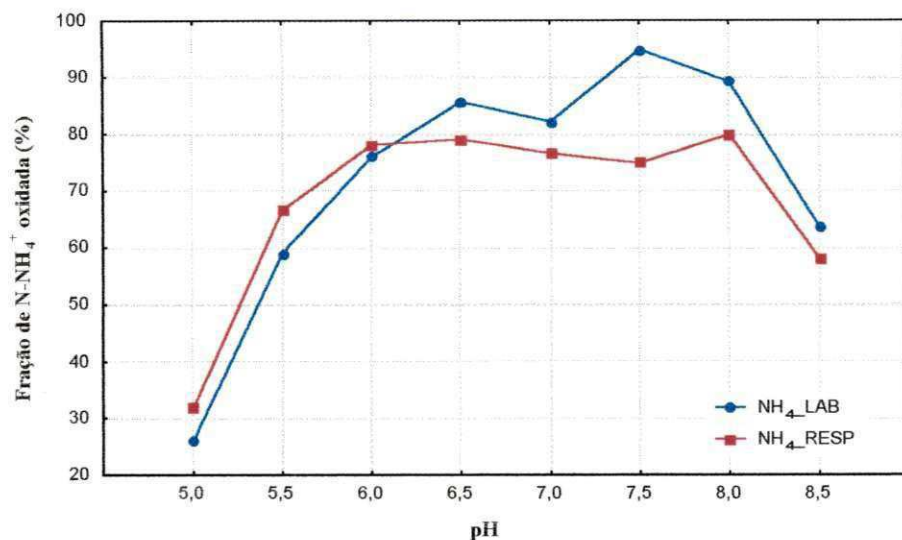


Figura 4.17 – Fração de nitrogênio oxidada pelas *Nitrosomonas* nos pH's estudados.

De acordo com a Figura 4.17, as *Nitrosomonas* tiveram maior capacidade de oxidação para a faixa de pH entre 6,5 e 8,0. Por outro lado, a Figura 4.18 demonstra que as *Nitrobacter* oxidaram uma maior concentração de N_{ni} na faixa de pH entre 6,0 e 7,0. Nos pH's básicos, as *Nitrosomonas* apresentaram maior resistência que as *Nitrobacter*, as quais tiveram o decaimento da percentagem de consumo mais acentuado. Desta forma, as Figuras 4.17 e 4.18 mostram que a variação do pH do sistema influenciou a atividade das bactérias nitrificantes de forma distinta, já que cada uma apresentou faixas de pH ótimos diferenciados.

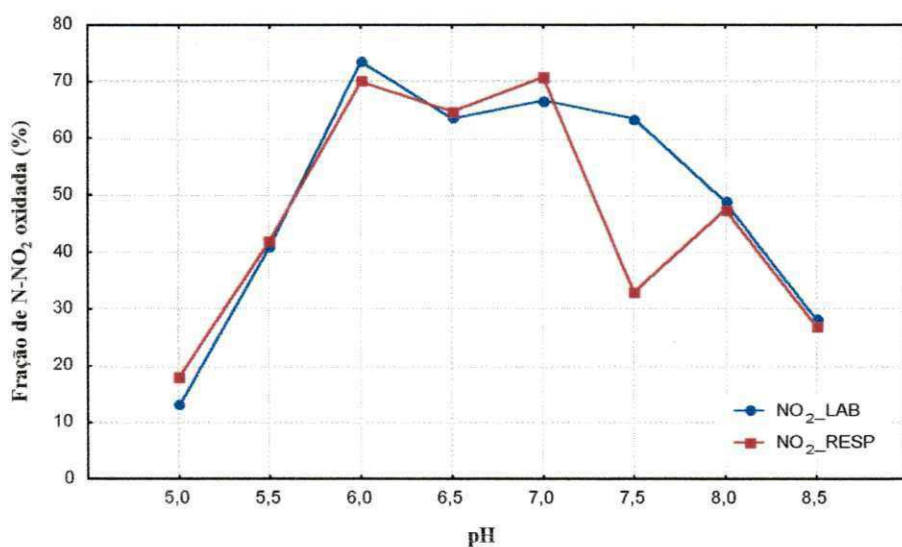


Figura 4.18 - Fração de nitrogênio oxidada pelas *Nitrobacter* nos pH's estudados

Sendo comparados os dados obtidos analiticamente com os perfis respirométricos (Figuras 4.17 e 4.18) pode ser considerado que ambos apresentaram boa aproximação. Exceção feita ao perfil respirométrico de oxidação do N_{ni} para o pH 7,5, em que houve uma queda da concentração do substrato oxidada, não verificada nos resultados analíticos. Nas anotações realizadas para este experimento, foi citado que, por problemas operacionais do respirômetro, o experimento foi interrompido após a adição do N_{ni} , e reiniciar novamente. Com isso, será aqui considerado que o respirograma de oxidação da N_{ni} , para o pH 7,5 não foi representativo para o cálculo da concentração de N_{ni} oxidada, sendo porém útil para a análise do perfil de oxidação do substrato, comentado na Seção 4.1.

4.4. TAXA ESPECÍFICA MÁXIMA DE CRESCIMENTO DAS BACTÉRIAS NITRIFICANTES (μ_m)

Será aqui apresentado o crescimento dos microrganismos nitrificantes por unidade de tempo, para os pH's estudados. A determinação de μ é realizada através da utilização da equação de Monod, apresentada na Seção 2.4.1. De acordo com as Equações (21) e (22), o crescimento das bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* é função da taxa máxima de consumo de oxigênio ($TCO_{máx}$), a qual determina a taxa de nitrificação (r_n), dos dados operacionais TDH (R_h), idade do lodo (R_s), e da concentração de nitrogênio removida pelo sistema (N_c), apresentados na Tabela 3.1.

As $TCO_{máx}$, determinadas pelo perfil respirométrico de oxidação da N_a e N_{ni} (Figuras de 5.1 a 5.8), estão apresentadas na Tabela 4.1. As $TCO_{máx}$ foram utilizadas nas Equações (20 (c)) e (20 (e)), para a determinação das taxas de nitrificação (r_n), apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2- Valores de r_n das bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* nos pH's estudados.

pH	r_n (mg/l/d)	r_n (mg/l/d)
	<i>Nitrosomonas</i>	<i>Nitrobacter</i>
5,0	56,4	73,05
5,5	183,59	281,05
6,0	215,32	322,31
6,5	259,64	332,21
7,0	253,13	306,10
7,5	264,84	324,21
8,0	236,06	278,31
8,5	258,17	230,52

Considerando os dados apresentados na Tabela 3.1, e sendo aplicada a Equação (7) para o cálculo de N_n , são obtidos os seguintes dados, para a determinação de μ_m :

- (a) Idade do Lodo (R_s) = 7,4 dias
- (b) Tempo de Permanência do líquido (R_h) = 0,5 d
- (c) Concentração de nitrogênio nitrificado (S_{Nc}) = $38-3-6,8 = 28,0$ mgN/l
- (d) Concentração de lodo volátil (X_v) = 1022 mg SSV/l

A partir da aplicação das Equações (21) e (22) foi determinado o μ_m para os pH's estudados, estando estes apresentados na Figura 4.19. Na análise da Figura 4.19 é importante observar que, para as bactérias *Nitrosomonas* o μ_m dos pH's ácidos (em que estas perdem a capacidade oxidativa gradativamente), corresponde apenas ao momento inicial da oxidação do substrato, tendendo este a diminuir no decorrer do teste. Isso se deve ao fato de μ_m depender da $TCO_{máx}$, a qual é alcançada nos pH's ácidos, no entanto, não é mantida, o que caracteriza uma oxidação não constante, e portanto, um μ_m decrescente ao longo do tempo.

De uma forma geral, foi observado que as bactérias *Nitrobacter* apresentaram maior taxa de crescimento que as *Nitrosomonas*. No entanto, em pH's básicos, o

decréscimo de seu crescimento diário foi mais acentuado, sendo comparado ao μ_m das *Nitrosomonas*. Tal fato evidencia que as *Nitrobacter* possuíram maior sensibilidade em ambientes alcalinos que as *Nitrosomonas*, o que não se verificou em ambientes ácidos.

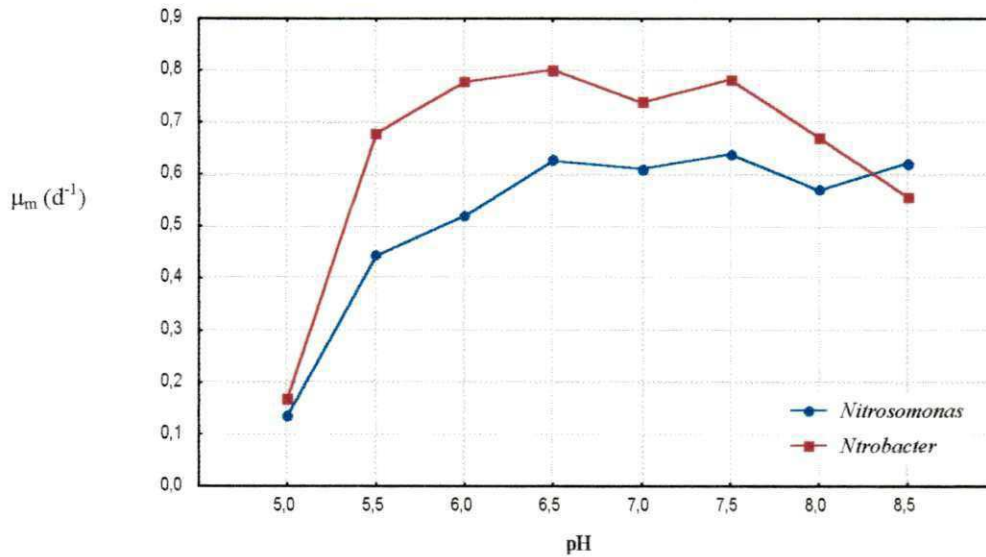


Figura 4.19- Taxa específica máxima de crescimento das *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* nos pH's estudados.

Os μ_m apresentados confirmam que a velocidade de reação das bactérias *Nitrobacter* é maior que das *Nitrosomonas*, no entanto, não se torna evidente a possibilidade de se ignorar a segunda fase da nitrificação sob a justificativa de que este processo ocorre simultaneamente à produção de N_{ni} , como discutido na Seção 2.4. Isso também é confirmado pelos dados respirométricos, os quais apresentam a formação da “cauda de nitrito”, observada como característica do processo de oxidação do N_{ni} , em praticamente todos os perfis de TCO obtidos.

4.5. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO DAS *NITROSOMONAS* EM pH MANTIDO ÁCIDO DURANTE 3 HORAS

Os perfis respirométricos comentados na Seção 4.2 mostraram um comportamento atípico da TCO de oxidação da N_a para os pH's ácidos, tendo sido verificado que, como a adição da N_a , logo após o ajuste do pH da batelada de lodo, as *Nitrosomonas* eram capazes de oxidar inicialmente o substrato, no entanto, a oxidação não ocorria a uma taxa constante, sendo observada a diminuição da TCO. A partir dessa observação, foi realizado um teste (descrito na Seção 3.8) a fim de serem estudadas duas condições: (1) A capacidade de oxidação da N_a pelas *Nitrosomonas*, e após estas serem mantidas por 3 horas em meio ácido (pH igual a 5) e (2) Na hipótese de as *Nitrosomonas* não serem capazes de oxidar a N_a , como investigado no item (1), o pH do meio seria novamente ajustado ao valor neutro (pH 7,0), a fim de ser verificada a capacidade de recuperação das *Nitrosomonas*, observada através da elevação da TCO, devida a oxidação do substrato. O objetivo desse teste foi procurar entender se o pH ácido de fato influenciava na atividade das *Nitrosomonas* mais intensamente ao longo do tempo, a ponto de torná-las inativas, e, verificar ainda se essas bactérias seriam apenas inibidas, ou, se o ambiente ácido é capaz de provocar o decaimento dessas nitrificantes.

A Figura 4.20 apresenta o respirograma obtido no teste, em que pode ser observado que o pH foi mantido por aproximadamente 200 min (3:20 h) em 5,0. Após esse período, foi adicionado 53 mg/l de N_a ($t = 276$ min). A adição do substrato na batelada de lodo em estudo não ocasionou o aumento da TCO, devido a não oxidação do substrato pelas bactérias *Nitrosomonas*. Essa primeira característica demonstra que, em um pH mantido ácido por um tempo prolongado, as *Nitrosomonas* tornam-se, em análise preliminar, incapazes de oxidar o substrato.

Tabela 4.3- Variação da concentração da N_a em pH mantido ácido por 3 h.

TEMPO	AMÔNIA (mgN/l)
80	1,96
276	53,2
427	49,28

Após ter sido verificado o primeiro aspecto do experimento, buscou-se o segundo objetivo. Para isso, o pH da batelada de lodo foi elevado para 7,0 ($t=310$ min), sendo verificado um aumento da TCO. No entanto, a $TCO_{máx}$ não foi mantida constante, apesar de o pH permanecer na faixa considerada ideal para a atividade dessas bactérias. A partir do alcance da $TCO_{máx}$, essa foi decaindo gradativamente, até alcançar o valor endógeno, observado no início do teste. Essa característica demonstrou que, apesar de ainda reagirem no ambiente com pH neutro, as *Nitrosomonas* foram incapazes de permanecer oxidando a N_a , o que demonstra que estas bactérias foram afetadas pelo pH ácido, de tal forma a permanecerem inibidas mesmo após a manutenção do ambiente ideal à sua atividade. Apesar disso, a execução do teste não evidenciou se houve a morte das *Nitrosomonas*.

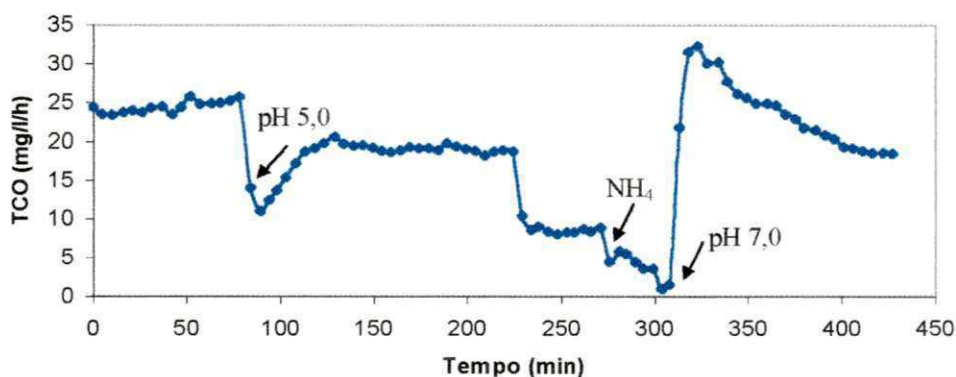


Figura 4.20- Respirograma de oxidação da N_a após 3 horas de pH 5,0 na batelada de lodo nitrificante.

4.6. INFLUÊNCIA DA ATIVIDADE DAS BACTÉRIAS NITRIFICANTES SOBRE O pH DO SISTEMA

O pH representa a atividade do íon H^+ no ambiente. As Figuras 4.21 e 4.22 apresentam a variação do pH ao longo dos testes respirométricos. O pH foi medido a cada TCO determinada, a fim de ser verificada a relação entre as reações ocorridas no licor misto e o pH. Os resultados obtidos demonstram que nos pH's ácidos houve uma inicial

elevação do pH, devido provavelmente à tendência de equilíbrio do CO₂ do licor misto (introduzido pelo ajuste do H⁺ a um valor ácido) e o CO₂ atmosférico. Após ser estabelecido tal equilíbrio, o pH decaiu, devido a reação de oxidação da N_a, a qual, como já comentado, libera íons H⁺, até a finalização dessa oxidação. A partir desse ponto, o pH tendeu novamente a se elevar, buscando um novo equilíbrio do CO₂ com a atmosfera.

Em pH's neutros a variação do pH demonstrou que, devido não ter sido ajustado o pH com a solução ácida, a característica de variação do pH analisada para os pH's ácidos não foi observada, ou seja, o CO₂ no meio líquido continuou inicialmente em equilíbrio com a atmosfera. Após a adição da N_a este decaiu de acordo com a oxidação desse substrato.

Nos pH's básicos o pH decaiu imediatamente após a adição da N_a, de até 1,0 pH, o que não foi observado nos pH's ácidos, mantendo-se praticamente constante após a oxidação da N_a.

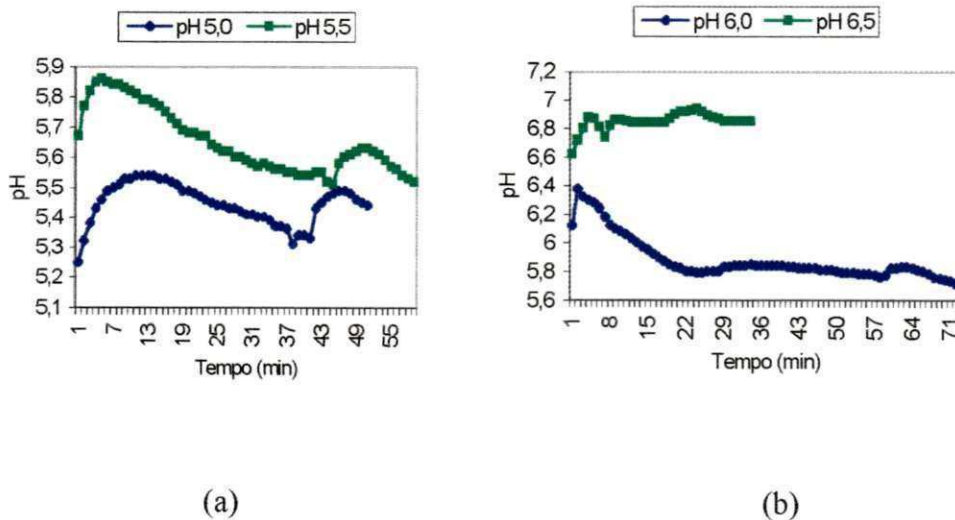


Figura 4.21- Variação do pH (a) em pH 5,0 e 5,5 e (b) em pH 6,0 e 6,5.

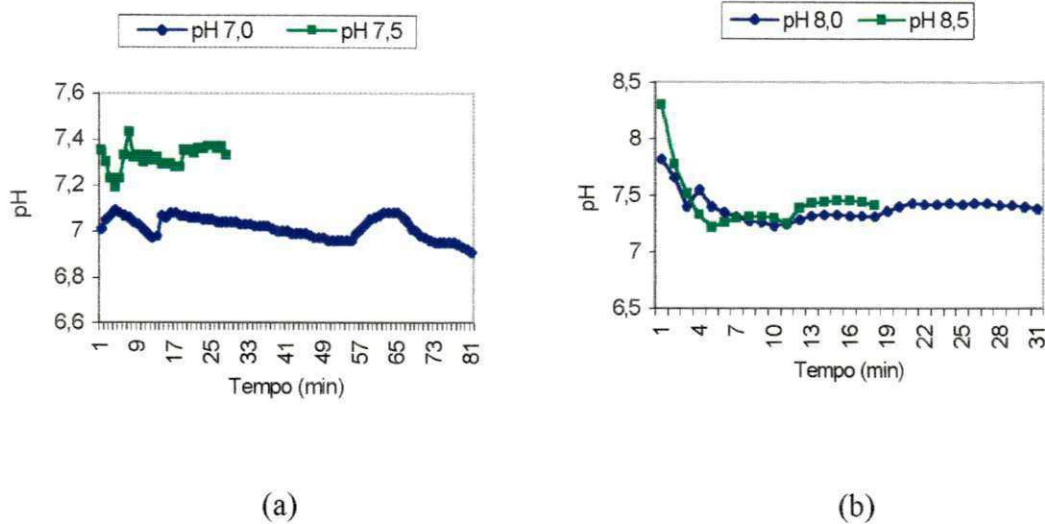


Figura 4.22- Variação do pH (a) em pH 7,0 e 7,5 e (b) em pH 8,0 e 8,5

4.7. INFLUÊNCIA DA ATIVIDADE DAS BACTÉRIAS NITRIFICANTES SOBRE A ALCALINIDADE DO SISTEMA

As Figura 4.23 e 4.24 apresentam a alcalinidade da batelada de lodo em teste, nos seis momentos de coleta. A Figura 4.23 mostra que, nos pH's ácidos, a alcalinidade nos momentos de coleta A_0 (após ajuste do pH) é consideravelmente baixa e variada, o que é totalmente justificável, já que este parâmetro representa a capacidade do meio em neutralizar ácidos, e é devido principalmente a sais de ácido fracos e bases fortes. Deste modo, a adição de ácidos no meio (a fim de se ajustar o pH) consequentemente deverá diminuir sua alcalinidade. Por outro lado, nos pH's de 7,0 a 8,5, em que não foi adicionado ácido ao licor misto, a alcalinidade no momento de coleta A_0 é, em média 200 ppmCaCO₃, tendo uma variação média de 20 ppm CaCO₃. No entanto, em todos os pH's estudados, ocorre a diminuição da alcalinidade, até o momento de coleta A_3 (final da oxidação da N_a), e a partir deste, a alcalinidade permanece praticamente invariável. Assim como o pH, a alcalinidade também é influenciada pela oxidação da N_a , já que 1 mg N oxidado representa a perda de 7,14 ppmCaCO₃ (Equação 4b), o que é constatado pela maioria dos dados deste estudo.

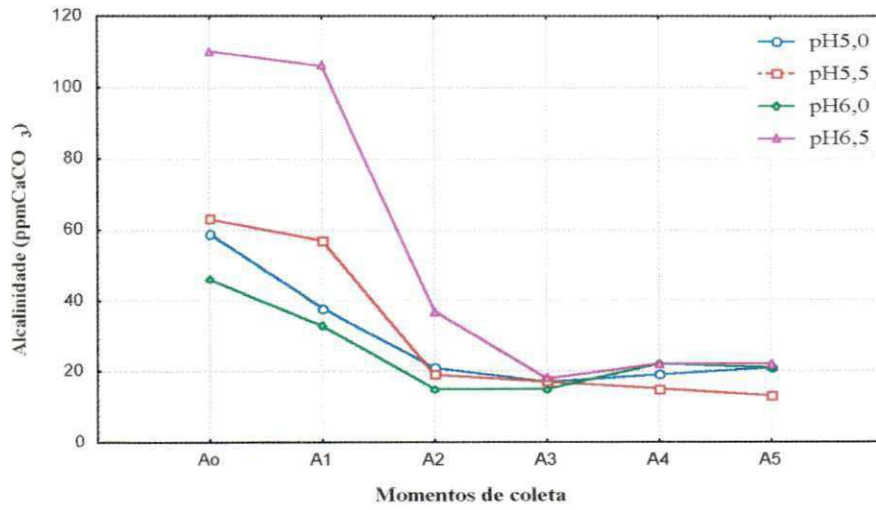


Figura 4.23- Variação da alcalinidade para os pH's de 5,0 a 6,5.

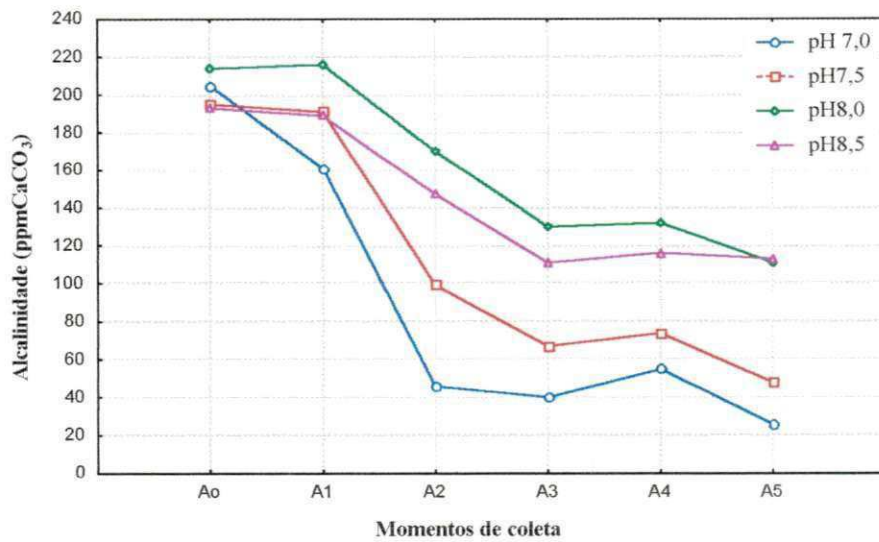


Figura 4.24- Variação da alcalinidade para os pH's de 7,0 a 8,5.

5. DISCUSSÃO

O presente estudo foi desenvolvido visando contribuir para a otimização dos sistemas aerados de remoção do nitrogênio. Para isso a cinética das bactérias nitrificantes foi estudada mediante valores de pH's variados, sendo buscado estabelecer a melhor faixa em que as *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* oxidam o nitrogênio do esgoto. No presente Capítulo serão discutidos alguns procedimentos adotados na busca dos objetivos propostos, a fim de ser demonstrada a confiabilidade e a aplicabilidade dos resultados obtidos e analisados. Desta forma, deverá ser confirmada a contribuição deste estudo na otimização operacional de sistemas aerados de remoção do nitrogênio, especialmente nos países tropicais que mantêm a temperatura de seus sistemas de tratamento de esgoto na temperatura média do sistema estudado (20°C).

5.1. UTILIZAÇÃO DO RESPIRÔMETRO V.3.1 DA BELUGA®

Anteriormente ao desenvolvimento dos perfis respirométricos apresentados no presente estudo, foram realizados alguns testes, a fim de ser verificada a confiabilidade dos resultados respirométricos a serem obtidos.

5.1.a) Influência do efeito da relaxação na determinação respirométrica da TCO

Quando o eletrodo de um medidor de oxigênio é transferido repentinamente de um lugar com uma determinada concentração de OD (por exemplo água saturada) para um ambiente com uma concentração de OD diferente (por exemplo água sem oxigênio dissolvido) pode ser observado que o medidor de OD precisa de algum tempo para se adaptar à nova situação: a indicação do medidor muda gradualmente da leitura original (água saturada) para a leitura final (OD igual a zero). Este fenômeno é denominado de relaxação. O tempo de adaptação relativamente longo de medidores de oxigênio pode representar um problema na determinação da TCO, especialmente quando o valor deste é elevado. Experimentalmente a constante de relaxação foi determinada como segue:

- (a) Foram preparados dois Becker's com OD igual a zero e outro com água saturada. O OD da água foi removido com Na_2SO_3 e um traço de CoCl_2 ;
- (b) O eletrodo de OD foi introduzido no becker em que o OD era igual ao OD_{SAT} , sendo aguardado até que a leitura ficasse constante;

(c) Repentinamente, o eletrodo foi transferido para o becker onde o OD era igual a zero, sendo, a partir daí, registrada a leitura de OD ao longo do tempo, até que este alcançasse o OD igual a zero.

Sabendo que o OD_{SAT} medido foi igual a 7,22 mg/l, foi determinado o oxigênio dissolvido de relaxação, dado por (van Haandel e Marais, 1999):

$$OD_r = 0,37 * OD_{SAT} \Rightarrow OD_r = 0,37 * 7,22 = 2,67 \text{ mg/l}$$

O valor de OD_r foi plotado no gráfico, e o tempo de relaxação foi determinado, sendo este correspondente ao OD_r , como mostrado na Figura 4.25.

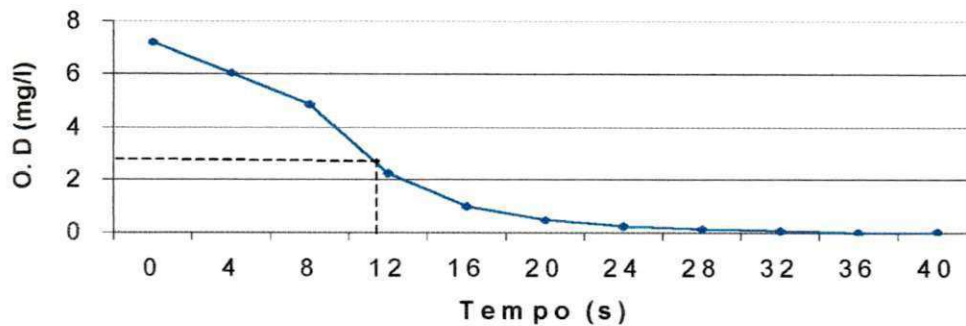


Figura 5.1- Determinação do tempo de relaxação.

Nesse momento, considera-se válido que a constante de relaxação (K_r) multiplicada pelo tempo de relaxação (t_r) é igual a 1 e portanto:

$$K_r = 1/t_r \quad (26)$$

Tendo sido determinado um t_r igual a aproximadamente 11,5 segundos, a constante de relaxação foi calculada como:

$$K_r = 1/11,5 = 0,086 \text{ seg}^{-1} = 5,16 \text{ min}^{-1}$$

De acordo com van Haandel e Marais (1999):

$$\Delta OD = OD_m - OD = \frac{TCO_t * (1 - \exp(-K_r t))}{K_r} + (OD_{mo} - OD_o) \exp(-K_r t) \quad (27)$$

Onde:

OD_m = indicação momentânea no medidor

OD = valor verdadeiro da concentração de OD na solução

TCO_t = Taxa de consumo de oxigênio no tempo t

OD_{mo} = leitura inicial no medidor

OD_o = leitura inicial verdadeira

De acordo com a Equação (27), nos testes da TCO o medidor de oxigênio não indica o valor exato da concentração de OD, havendo sempre uma ΔOD . No entanto, tal variação não invalida o teste de TCO, já que a constante de relaxação geralmente é grande (normalmente na faixa de 5 a 10 min^{-1}) os fatores exponenciais da Equação (27) rapidamente se tornam insignificantes. Para que se tenha $\exp(-K_r t) < 0,01$ é necessário que $t > 4,6 / K_r = 20 \text{ seg.}$ a 40 seg. Desta forma, após um período de 20 a 40 seg. 99% do efeito da relaxação já foram eliminados. Para o valor de K encontrado no experimento:

$$t \geq 4,6 / 0,09 \text{ seg}^{-1} = 50,5 \text{ segundos}$$

O resultado obtido no experimento demonstra que, com o eletrodo utilizado, e na agitação estabelecida, em média 50 segundos após o início do teste o efeito da relaxação era eliminado. Considerando que, para início efetivo dos experimentos, um período médio de 1 hora transcorria entre o início da medição da TCO e o estabelecimento da TCO_{end} , pôde ser confirmada a confiabilidade dos resultados respirométricos a serem obtidos, no que diz respeito à medida da concentração do OD no licor misto.

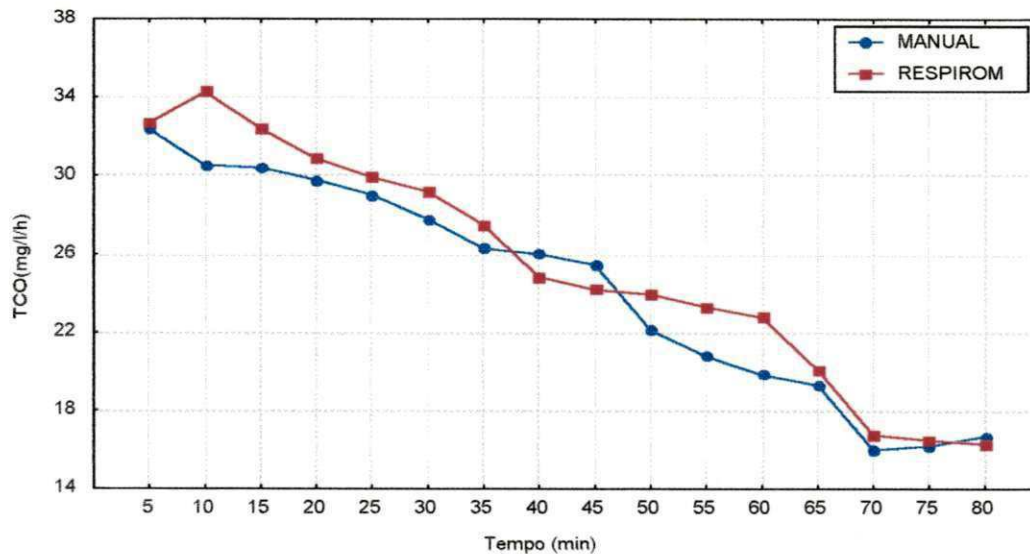
5.1.b) Determinação manual da TCO do licor misto coletado do sistema Bardenpho utilizado

A TCO manual foi determinada para ser confirmada a acuracidade dos valores de TCO determinados pelo respirômetro. Tal investigação foi realizada como segue:

- (a) Em um recipiente foram coletados 2 litros do licor misto proveniente do reator aerado do sistema Bardenpho utilizado;
- (b) Foram acoplados ao recipiente o eletrodo de oxigênio e o aerador de aquário;
- (c) Sendo considerados os valores de OD máximo e mínimo como 3,0 mg/l e 1,0 mg/l, respectivamente, a aeração no licor misto foi acionada. Ao ser atingido o valor de $OD_{m\acute{a}x}$, a aeração era interrompida e, com o uso de um cronômetro, foi medido o tempo gasto para que o $OD_{m\acute{i}n}$ fosse alcançado. Tal procedimento foi medido

repetidas vezes, a fim de ser verificada a variação da TCO ao longo do tempo. A TCO é determinada como:

$$TCO = \frac{(OD_{m\acute{a}x} - OD_{m\grave{i}n})}{t} \quad (28)$$



5.2 - Taxa de Consumo de Oxigênio (TCO) obtida (a) respirometricamente e (b) manualmente.

Através da Figura 4.26 pode ser observado que o resultado de variação da TCO medido manualmente foi bastante semelhante ao resultado respirométrico, o que demonstrou que o respirômetro utilizado, quando operado adequadamente, tem a capacidade de fornecer resultados bastante acurados.

5.1.c) Problemas verificados na operação do respirômetro

Durante o desenvolvimento deste estudo surgiram problemas relacionados a operação do respirômetro, os quais dificultaram o início dos testes respirométricos, e uma vez solucionados são relacionados na Tabela 3.2, a fim de se contribuir para a operacionalidade do respirômetro.

Tabela 5.1- Possíveis problemas e soluções operacionais do respirômetro.

PROBLEMA	CAUSA	CHECAGEM	SOLUÇÃO
Não há comunicação entre o respirômetro e o microcomputador	(1) Queima do fusível do respirômetro; (2) Má conexão do cabo comunicador; (3) Problema no cabo comunicador, (4) Problema na placa de conexão do cabo no computador.	(1) Na parte trazeira do respirômetro ver se o fusível encaixado encontra-se queimado; (2) Verificar se as conexões do respirômetro e do computador estão encaixadas; (3) Utilizar um cabo reserva para essa verificação; (4) Utilizar outro computador para essa verificação.	(1) Trocar o fusível; (2) Fixar os parafusos vindos nos cabos de conexão; (3) Trocar o cabo; (4) Solicitar a manutenção do computador por um técnico.
Calibração não estabilizada	(1) Tempo insuficiente de comunicação entre o respirômetro e o computador; (2) Comando de calibração mal realizado; (3) Problemas na membrana	(1) Aguardar um período de aprox. 15 min desde o início da comunicação. (2) Repetir o comando de calibração. (3) Verificar se a membrana do eletrodo encontra-se suja ou com bolhas de ar.	(1) Sempre aguardar que o eletrodo estabilize a temperatura antes de iniciar a calibração; (2) Observar sempre os comandos necessários a calibração; (3) Trocar a membrana do eletrodo e reiniciar a calibração, destacando o comando de nova membrana.
OD não alcança o limite máximo superior	(1) Aeração insuficiente (2) TCO muito elevada	(1) Verificar pedras porosas e mangueiras do aerador; (2) Verificar a TCO máxima e as características do EA.	(1) Trocar pedras porosas e/ou colocar aeração extra; (2) Diluir o esgoto se experimento for em escala de laboratório.
OD não alcança o limite mínimo	(1) Tempo necessário de consumo maior que 5 min; (2) Bactérias debilitadas.	(1) Verificar o comportamento de consumo de OD em intervalo de tempo maior; (2) Verificar TCO medida;	(1) Aumentar o intervalo de tempo para cada medida de TCO; (2) Discutir os dados operacionais do sistema.

Curva de TCO sem linearidade	(1)Aeração insuficiente (2)Agitação insuficiente (3)Eletrodo mal colocado; (4)Ar no eletrodo	(1)Verificar se há algo impedindo a aeração suficiente e verificar se o respirômetro pede aeração extra; (2)Verificar se todo o licor misto está homogeneizado; (3)Verificar posição do eletrodo; (4)Verificar membrana do eletrodo e diagrama do OD.	(1)Colocar aeração extra; (2)Aumentar a aeração; (3)Fixar o eletrodo; (4)Trocar a membrana do eletrodo e recalibrar.
OD superior ao OD máximo	(1) Aeração excessiva		(1) Diminuir aeração.

A partir dos testes discutidos nos itens 5.1.a e 5.1.b a confiabilidade do respirômetro utilizado pôde ser confirmada, sendo também buscadas soluções para os problemas de operação observados, os quais, quando bem acompanhados, não representam qualquer ameaça à essa confiabilidade. Além da verificação da precisão dos resultados respirométricos, outros fatores foram estudados, tais como estipular o ponto do sistema Bardenpho onde o licor misto deveria ser coletado e a escolha de momentos de coleta adequados, a fim ser garantido o alcance dos objetivos propostos no estudo.

5.2. ESCOLHA DO REATOR DO SISTEMA BARDENPHO A SER UTILIZADO PARA COLETA DE LICOR MISTO

O sistema Bardenpho é concebido para operar como um reator completamente misturado, buscando sempre preservar esta característica em cada um dos três reatores que o compõem. No entanto, por inúmeros fatores, especialmente operacionais, essa característica de homogeneidade muitas vezes não é mantida, diminuindo assim a eficiência do sistema. Visando verificar a homogeneidade do sistema, e a fim de ser optado pelo melhor reator para a coleta de licor misto, foram coletadas amostras de cada um dos três reatores (Anoxico I, Anoxico II e Aerado) do sistema Bardenpho utilizado, sendo realizadas análises de Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (SF) e Sólidos

Totais Voláteis (SV). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.1, e demonstram que o sistema utilizado para coleta do licor misto possuía as características de um sistema em mistura completa, já que a concentração dos sólidos determinados varia menos que 10% nos três reatores. Desta forma, sem o critério específico de coletar uma amostra com a maior concentração de nitrificantes possível, já que o sistema era completamente misturado, o reator aerado foi escolhido e permaneceu como o local de coleta de licor misto para os testes necessários ao desenvolvimento do estudo.

Tabela 5.2- Resultados de sólidos obtidos nos três reatores do sistema Bardenpho utilizado.

	ST (mg/l)	SF (mg/l)	SV (mg/l)
ANOXICO I	1707	369	1338
AERADO	1864	396	1468
ANOXICO II	1848	388	1460

5.3.MOMENTOS DE COLETA ESTABELECIDOS

Como citado na Seção 3.6 foram estabelecidos seis momentos de coleta durante o teste respirométrico, a fim de serem acompanhados os parâmetros analíticos estabelecidos. Tal acompanhamento visava confirmar os resultados respirométricos obtidos, no que diz respeito à oxidação da N_a e N_{ni} , e variação da alcalinidade e pH.

Os momentos de amostragem estabelecidos foram, no desenvolvimento do presente estudo, considerados completamente satisfatórios, compreendendo importantes ferramentas na busca dos objetivos propostos. Tais momentos de amostragem puderam confirmar a acuracidade do método respirométrico na avaliação da cinética de nitrificação.

Deve ser ainda observado que, na prática de um sistema de lodo ativado com remoção de nitrogênio em escala real, acompanhado respirometricamente, o estabelecimento de momentos de coleta de rotina para determinação analítica dos parâmetros de variação do nitrogênio torna-se desnecessário e dispendioso para a operadora, já que, como analisado Seção 4.3, a respirometria demonstrou ser um

instrumento capaz de fornecer os resultados necessários no monitoramento, da cinética da nitrificação em tempo e a um custo bem reduzido.

5.4. METODOLOGIA ANALÍTICA ADOTADA COMO APOIO À RESPIROMETRIA

Como já citado no Capítulo 3, os parâmetros analíticos utilizados neste estudo foram a amônia, nitrito, nitrato, pH e alcalinidade, repetidos para os pH's estudados e nos 3 experimentos repetidos. A variação destes parâmetros devido a oxidação da N_a e N_{ni} demonstrou a reação das *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* devido à mudança de pH do sistema.

No primeiro experimento realizado (ANEXO 1) foram observadas algumas incoerências nos resultados analíticos de nitrogênio, em que não foi possível o fechamento do balanço de massa do material nitrogenado (Seção 2.3) em alguns dos pH's estudados. Algumas possibilidades foram estudadas, para a justificativa desse fato, como a possibilidade de desprendimento da N_a no decorrer do teste, porém, isso só seria considerável se o fato estivesse sido observado nos pH's mais baixos, o que não foi verificado, pois os principais problemas com o balanço de massa do nitrogênio foram para os pH's neutros. Outra possibilidade seria a assimilação do nitrogênio (N_a) para a síntese do material celular das bactérias, no entanto, esse processo não seria significativo no tempo útil do teste, além disso, é citada uma porcentagem de 10% da N_a utilizada para esse processo, como citado na Seção 2.1.2. Além disso, os resultados analíticos do nitrogênio do Experimento 1 demonstram que a principal forma de nitrogênio onde os erros são claros é o N_n , em que foram encontradas concentrações muitas vezes bastante elevadas. Ao ser repetido o experimento por mais 2 vezes, o balanço de massa do material nitrogenado foi bastante coerente, sendo semelhantes nos dois experimentos posteriores (Experimentos 2 e 3). Tal observação levou a atribuir as discrepâncias verificadas no Experimento 1 a erro de análise do N_n , onde foi utilizado o Método do Ácido Cromotrópico (Standard Methods, APHA, 1995) o qual tem boa precisão e acuracidade, no entanto exige certa prática, o que ainda não se tinha no início do estudo. Desta forma, para que os erros observados não fossem repetidos, foram realizadas análises extras de N_n em inúmeras amostras, sendo também realizadas

duplicatas deste parâmetro. Após esse trabalho, o Experimento 2 foi iniciado, não sendo mais observados os problemas analíticos referidos ao Experimento 1.

Os resultados analíticos dos Experimentos 2 e 3 foram considerados, neste estudo, um instrumento completamente satisfatório na busca dos objetivos aqui propostos.

A aplicabilidade prática da metodologia desenvolvida foi aqui comprovada, tornando-se um importante instrumento na operação de uma Estação de tratamento de esgotos (ETE), e tornado os sistemas aerados de tratamento dos esgotos uma alternativa cada vez mais viável, do ponto de vista da engenharia sanitária, relacionando a diminuição do custo operacional com o aumento de sua eficiência.

6. CONCLUSÕES

O desenvolvimento deste estudo resultou em algumas importantes conclusões, de aplicabilidade prática, as quais deverão ser uma importante contribuição para o conhecimento da forma com que as bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* reagem a ambientes ácidos, neutros e alcalinos, e da possibilidade do uso da respirometria para o monitoramento da mudança de pH no sistema. Neste capítulo serão comentadas estas conclusões, tendo como referência os objetivos propostos por este estudo.

A metodologia aplicada demonstrou confiabilidade e praticidade no monitoramento da atividade das nitrificantes frente a mudança de pH do sistema Bardenpho. O que foi verificado pela boa aproximação entre os dados respirométricos e os dados analíticos obtidos, e ainda pelos valores da TCO obtidos manualmente e pelo uso do respirômetro;

O pH influenciou diretamente a atividade de ambas as nitrificantes. Em pH's neutros foram observadas as taxas máximas de oxidação. em pH's ácidos as *Nitrosomonas* demonstraram maior inibição, e em pH's alcalinos as *Nitrobacter* tiveram sua capacidade oxidativa mais comprometida;

As *Nitrobacter* foram capazes de oxidar o N_{ni} a uma taxa mais elevada que as *Nitrosomonas* oxidaram a N_a , na faixa de pH estudada, e, conseqüentemente, tiveram também maior taxa máxima de crescimento específico.

Em nenhum dos pH's estudados o crescimento das bactérias nitrificantes foi inibido totalmente, o que demonstra que na faixa de pH estudada, tais bactérias foram capazes de oxidar, ainda que de forma limitada, o nitrogênio presente no sistema.

As nitrificantes apresentaram faixas de pH distintas para a taxa máxima de oxidação. A melhor faixa de pH para as *Nitrosomonas* foi 6,5 a 8,0, por outro lado, as *Nitrobacter* oxidaram o nitrito a uma maior taxa em pH's de 6,0 a 7,5.

O pH ácido é capaz de causar, em primeira análise, apenas a inibição das bactérias nitrificantes, não tendo havido evidências de que, nestes ambientes, haja a morte da população de nitrificantes.

7. SUGESTÕES

Durante o desenvolvimento do presente estudo foram observadas algumas situações, relacionadas ao uso do respirômetro, à metodologia utilizada e à própria reação das bactérias nitrificantes devido a modificação do pH do sistema. Neste capítulo serão sugeridas algumas alternativas a serem estudadas na continuidade da investigação do comportamento cinético das bactérias nitrificantes, no sistema de lodo ativado.

- (1) Estudar, sendo utilizada a metodologia apresentada neste estudo, o comportamento das bactérias *Nitrobacter* em um ambiente com concentração de S_{NO_2} superior a aqui adicionada, tendo-se o cuidado de não proporcionar um ambiente tóxico, pelo excesso de nitrito, às próprias nitrificantes;
- (2) Mantendo-se o pH do licor misto em 5,0, durante um período longo (por exemplo 24 horas), verificar se, após esse período, ainda há reação das bactérias nitrificantes, mediante o aumento do pH e a adição do substrato.
- (3) Aumentar a alcalinidade da batelada de lodo ativo, antes de ser iniciado o teste respirométrico (descrito na Seção 3.5), a uma concentração tal que possibilite a análise deste parâmetro como fator inibidor da atividade das bactérias nitrificantes;
- (4) Variar a concentração de OD na batelada de lodo ativo, a fim de ser verificada a influência desse parâmetro na taxa de nitrificação;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELIOVICH, A. AND VONSHAK, A. (1992) **Anaerobic metabolism of *Nitrosomonas europaea***. Arch. Microbiol. 158, p. 257-270.

ANDERSSON, B. AND ROSEN, B. (1986) **Relative rates of nitric oxide and nitrous oxide production by nitrifiers, denitrifiers and nitrate respirers**. Apl. Nv. Microbiol. 51, p/ 938-945.

APHA, AWWA and WEF (1998) **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 20th edition. American Water Works Association e Water Environment Federation, Washinton, D. C. USA.

BARNARD, J. L (1991) Entwurf einer Belebungsanlage für Nitrifikation/denitrifikation. Institut für Siedlungswasserwirtschaft, 50. Univ. de Braunschweig. Alemanha, 9-18.

BEACH, M. I., BEACH JR., J. S., CADENA, F. (1995) **Respirometric methods for rapid toxicity / inhibition assessment of industrial wastewater**. In: 50th Purdue Industrial Waste Conference, 50. Chelsea, 1995. Proceedings. Michigan, Ann Arbor Science, p. 9-51. ✓

BININ, P. AND GILEWICZ, M. (1991) **A direct demonstration of "co-respiration" of oxygen and nitrogen-oxides by *Pseudomonas nautica*: some spectral and kinetic properties of the respiratory components**. FEMS Microbiol. Lett. 80, p. 183-188.

BOCK, E., SCHMIDT, I., STUVEN, R. AND ZART, D. (1995) **Nitrogen loss caused by denitrifying *Nitrosomonas* cells using ammonium or hydrogen as electron donors and nitrite as electron acceptor**. Arch. Microbiol. 163, (1), p. 16-20.

BROUWER, H. AND KLAPWIJK, A. (1995) **A method based on respirometry to calculate the aerobic nitrification volume of a nitrifying/denitrifying activated** ✓

sludge plant. In: Proceedings 4th Symposium Erfahrung mit Analysen-und Prozeamessgeraten im Abwasserreinigungs-analagen, Ostildern, Germany, p. 27-28.

BURRELL, P., KELLER, J. AND BLACKALL, L. L. (1999) **Characterisation of the bacterial consortium involved in nitrite oxidation in activated sludge.** Wat. Sci. Tech. Vol.39, (6).

CASTIGNETTI, D. AND HOLLOCHER, T. C. (1984) **Heterotrophic nitrification among denitrifiers.** Environ. Microbiol., 47, 620-623.

DOWNING, A. L., PAINTER. H. A. E KNOWLES, G. (1964) **Nitrification in the activated sludge process.** J. Proc. Inst. Sew. Purif., 64, (2), p. 130-158.

ECKENFELDER W. W. Jr. (1991) **Berechnung einer Belebungsanlage zur Stickstoff-elimination.** Institut für Siedlungswasserwirtschaft, 50. Univ. de Braunschweig. Alemanha, 33-45.

EKAMA, G. A. and MARAIS G. V. R. (1976) **The activated sludge process: Steady state behaviour.** Water S. A., 2, (4), p. 163-200.

GUJER, W. (1977) **Design of Nitrifying Activated Sludge Process with the Aid of Dynamic Simulation.** Prog. Wat. Tech., 9, pp 323-336.

GUJER, W. and JENKINS, D. (1975b) **A nitrification Model for the Contact-Stabilization Activated Sludge Process.** Water Research, 9, 5/6, pp 561-566.

HALLING-SORENSEN, B. AND JORGENSEN, S. E. (1993) **The removal of nitrogen compounds from wastewater.** Elsevier, Amaterdam.

HENZE M., GRADY, C. P. L. JR, GUJER, W., MARAIS, G.V.R. AND MATSUO, T. (1987). **Activated sludge Model No. 1.** Scientifical and Technical Report No.1, IAWPRC, London.

HENZE M., GUJER, W., MINO, T., MATSUO, T., WENTZEL, M. C., MARAIS, G.V.R. (1996). **Activated sludge Model No. 2**. Scientific and Technical Report No.3, IAWPRC, London.

HENZE M., GUJER, W., MINO, T., MATSUO, T., WENTZEL, M. C., MARAIS, G.V.R. AND VAN LOOSDRECHT, M. C. M. (1999). **Outline Activated sludge Model No 2d by IAWQ Task Group on Mathematical Modelling for Design and operation of Biological Wastewater treatment Processes**. Wat. Sci. Tech., 39, (1), p. 165-183.

HERRICKS, E. E. ET AL (1991). **Advancements in toxicity testing applied to design and control of biological processes**. Wat. Sci. Tech. Vol. 23, p. 271-282.

KAYSER R. (1991) **Berechnungsbeispiel für Stickstoffentfernung**. Institut für Siedlungswasserwirtschaft, 50. Univ. de Braunschweig. Alemanha, 1-9.

KRUL, J. M. (1976) **The relationship between dissimilatory nitrate reduction and oxygen uptake by cells of an Alcaligenes strain in flocs and in suspension and by activated sludge flocs**. Wat. Res., 10, p. 337-341.

KUJAWA-ROELEVELD, K. (2000) **Estimation of denitrification potential with respiration based techniques**. Thesis Wageningen University. 197 p.

LAWRENCE, A. W. and BROWN, C. G. (1973) **Biokinetic Approach to Optimal Design and Control Nitrifying Activated Sludge**. Systems. Annual meeting of the New York Water Pollution Control Association, New York City, January, 23.

LIJKLEMA, L. (1973) **Model for Nitrification in the Activated Sludge Process**. Envir. Sci. And Tech., 7, 5. pp 428.

MALAN, W. N and GOUWS, E. P (1966) **Geaktiveerde Slyk vir Riolwatersuivering op Ellville**. Research Report. Council for Scientific and Industrial research, Now.

MANFRIN, A. A. (1995) **A taxa de consumo de oxigênio como parâmetro de avaliação da toxicidade de efluentes industriais**. Dissertação de Mestrado. UFPB. Campina Grande.

METCALF and EDDY, Inc. (1991) **Wastewater engineering. Treatment, disposal and reuse**. 3th edition, McGraw-Hill.

MULDER, A., VAN DER GRAAF, A.A., ROBERTSON, L. A. AND KUENEN, J. G. (1995) **Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor**. FEMS Microbiol. Ecol. 16, p. 177-184.

MUNCH, E. V., LANT, P. AND KELLER, J. (1996) **Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactor**. Wat. Res. 30, (1), p. 277-284. p. 45-52.

PATUREAL, D., BERNET, N. AND MOLLETA, R. (1997) **Combined nitrification and denitrification in a single aerated reactor using the aerobic denitrifier Comamonas Sp. Strain SGLY 2**. Wat. Res. 31, (6), p. 1363-1370.

PODUSKA, R. A. and ANDREWS, J. F (1974) **Dynamics of Nitrification in the Activated Sludge Process**. Dept. of Environmental Systems Eng. Clemson Universit. Clemson, S. Carolina.

POTH, M. (1986) **Dinitrogen production from nitrite by Nitrosomonas isolate**. Appl. Env. Microbiol. 52, (4), p. 957-959.

REMDE, A. AND CONRAD, R. (1990) **Production of nitric oxide in Nitrosomonas europaea by reduction of nitrite**. Arch. Microbiol. 154, p. 187-191.

ROBERTSON, L. A. AND KUENEN, J. G. (1984) **Aerobic denitrification: a controversy revived**. Arch. Microbiol. 139, p. 351-354.

ROBERTSON, L. A. AND KUENEN, J. G. (1987) **Heterotrophic nitrification in Thiosphaera pantotropha: Oxygen uptake and enzyme studies.** J. of Gen. Microbiol. 134, p 857-863.

ROBERTSON, L. A. AND KUENEN, J. G. (1990) **Combined heterotrophic nitrification and aerobic denitrification in Thiosphaera pantotropha and other bacteria.** Antonie avn Leewenhoek 57, p. 139-152.

ROBERTSON, L. A. VAN NIEL, E. D. W. J., TORREMANS, R. A. M. AND KUENEN, G. J. (1988). **Simultaneous nitrification and denitrification in aerobic chemostat of Thiosphaera.** Appl. Envi. Microbiol., 54, (11), p. 2812-2818.

ROS, M. (1993) **Respirometry of activated sludge.** TechnomicPublishing Company, Inc., Lancaster. ✓

SAWYER, C. N. AND McCARTY, P. (1973) **Chemistry for Enviromental Engineering.** 2th edition. Singapore: McGraw-Hill Book Company. 532 p.

SAWYER, C. N.; McCARTY, P. and PARKIN (1994) **Chemistry for Enviromental Engineering.** 4th edition. McGraw-Hill Book Company.

STOWA (1997) **Stikstofverwijdering bij lage BZV/N-verhouding.** Stikstofeliminatie via nitrite in de hoofdstromm van actiefseliminatie. p.97-34

SUTTON, P. M., JANK, B. E., MONAGHAN, B.A. and MURPHY, K. L. (1979) **Single Sludge Nitrogen Removal Systems.** Research Report no. 88. Environmental protection service, environment Canada.

UMBREIT, W. W., STAUFFER, B. (1964) **Manometric Techniques.** Minnesota: Burgess Publishing Co. p. 15. ✓

VAN DE GRAAF, A. A., DE BRUIJN, P., ROBERTSON, L. A., JETTEN, M. S. M. AND KUENEN, J. G. (1996) **Autotrophic growth of anaerobic ammonium oxidising micro-organisms in a fluidised bed reactor**. *Microbiology* 142, p.2187-2196.

VAN HAANDEL, A. C. AND MARAIS, G. V. R. (1981b) **Nitrification and denitrification kinetics in the activated sludge process**. Research report W39, Dept. of Civil Eng., University of Cape Town, Rondebosch, 7700, South Africa.

VAN HAANDEL, A. C. E MARAIS, G. V. R. (1999) **O comportamento do sistema de lodo ativado: Teoria e aplicações para projetos e operação**. Campina Grande (PB). 472 p.

VAN HAANDEL, A. C., CATUNDA P. F. C (1993) **O balanço de massa em sistemas de tratamento com lodo em suspensão**. *Revista Engenharia Sanitária*. 22, (4), p. 409-413.

VAN HAANDEL, A. C., CATUNDA P. F. C. E NEIVA M. R. (1997) **Um método experimental para a determinação da eficiência de aeradores superficiais em sistemas de lodo ativado**. Anais 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Foz de Iguaçu.

VANROLLEGHEM, P., SPANJERS, H., PETERSEN, B., GINESTET, P. AND TAKÁCS, I. (1999) **Estimating (combination of) activated sludge Model No. 1 parameters and components by respirometry**. *Wat. Sci. Tech.*, 39, (1), p. 195-214. ✓

WILSON, D. E. AND MARAIS, G. V. R. (1976) **Adsorption phase in biological denitrification**. Research report No 11. Dept. Of Civil Engineerring. Univerty of Cape Town.

1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

O anexo 1 contém os resultados obtidos no primeiro experimento realizado neste estudo. Tais resultados deverão ser pouco representativos, no que diz respeito ao alcance dos objetivos propostos nesse estudo, pois em análise comparativa com os outros dois experimentos realizados, o experimento 1 apresentou alguns resultados bastante dispersos, como os resultados de variação de nitrogênio (Seção 2.1) onde o balanço de massa não pôde ser fechado. Porém, estes resultados serão aqui apresentados visando demonstrar que o início do experimento foi bastante difícil, devido a fatores como a falta de prática com o respirômetro e a falta de experiência em análise de nitrato pelo método de ácido cromotrópico, o qual tem se demonstrado bastante acurado, porém que necessita de atenção e praticidade do analista. Através dos dados respirométricos foram calculados os μ_m das *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*, os quais estão apresentados na Figura A1.1. As Tabelas A.1 e A.2 apresentam os valores de TCO_n e os valores de r_n , respectivamente, os quais serviram como base para o cálculo de μ_m (Equações (18) e (19)). Além desses, o Anexo 1 traz a variação do nitrogênio, pH e alcalinidade, obtidos neste experimento.

1.1. RESULTADOS RESPIROMÉTRICOS

Tabela A1.1- $\text{TCO}_{\text{máx}}$ devido a nitrificação realizada pelas *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*.

pH	$\text{TCO}_{\text{NITROS}}$ (mg/l/h)	$\text{TCO}_{\text{NITROB}}$ (mg/l/h)	Razão ($\text{TCO}_{\text{Nitros}}/\text{TCO}_{\text{Nitrob}}$)
5,0	11,64	3,73	3,12
5,5	36,6	9,13	4,0
6,0	49,07	25,10	1,95
6,5	34,92	13,49	2,58
7,0	41,58	9,54	4,36
7,5	47,41	10,79	4,39
8,0	53,22	25,52	2,08
8,5	36,6	39,92	0,916

Tabela A1.2- Taxa máxima de nitrificação (r_n) alcançada pelas bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*.

pH	r_{NITROS} (mg/l/d)	r_{NITROB} (mg/l/d)
5,0	61,2	78,6
5,5	192,2	192,2
6,0	257,7	528,5
6,5	183,4	284,0
7,0	218,4	200,9
7,5	249,0	227,1
8,0	279,5	537,3
8,5	192,2	209,6

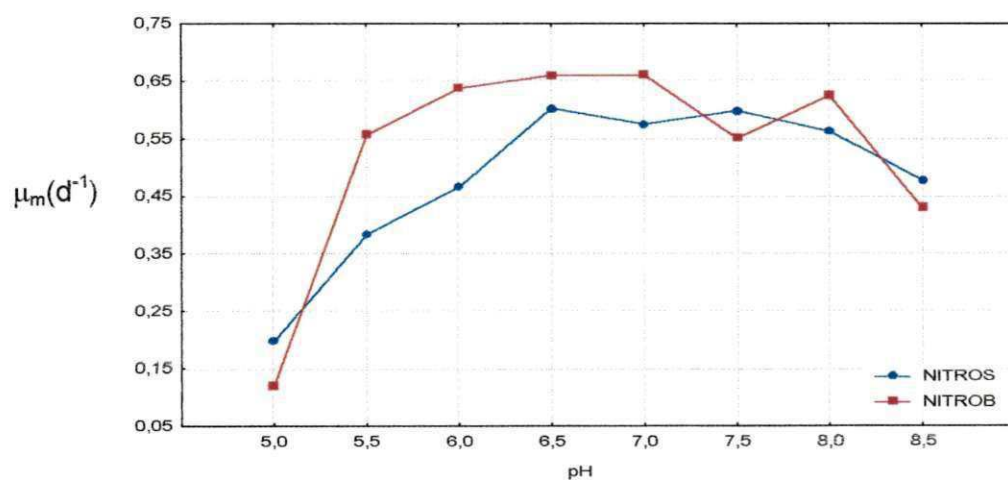


Figura A1.1- Taxa de crescimento máxima das bactérias nitrificantes nos pH's estudados.

1.2. VARIAÇÃO DO NITROGÊNIO

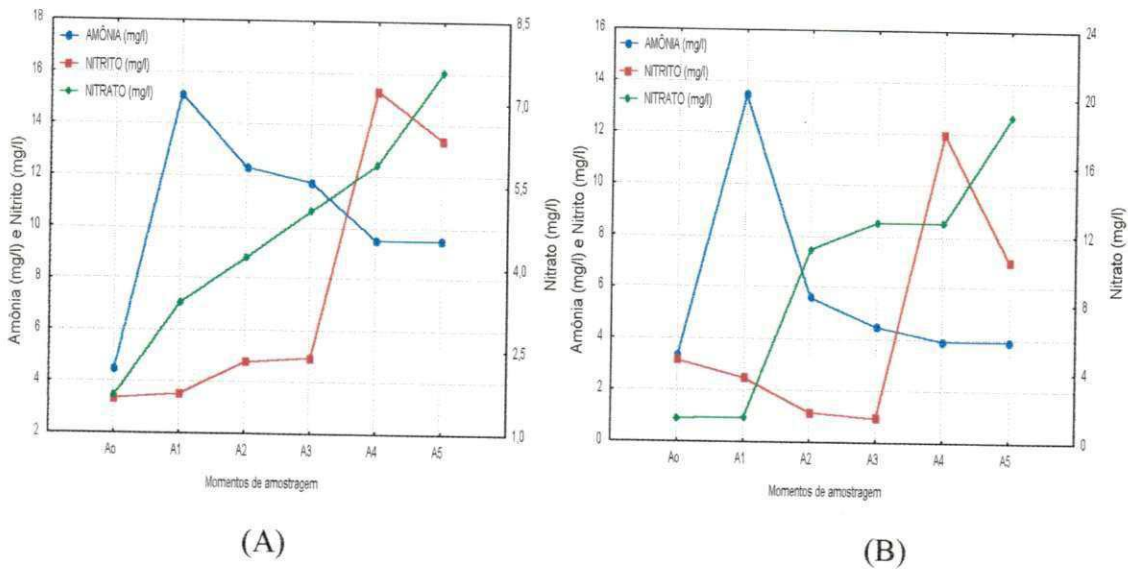


Figura A1.2- Variação do nitrogênio em (A) pH 5,0 e (B) pH 5,5.

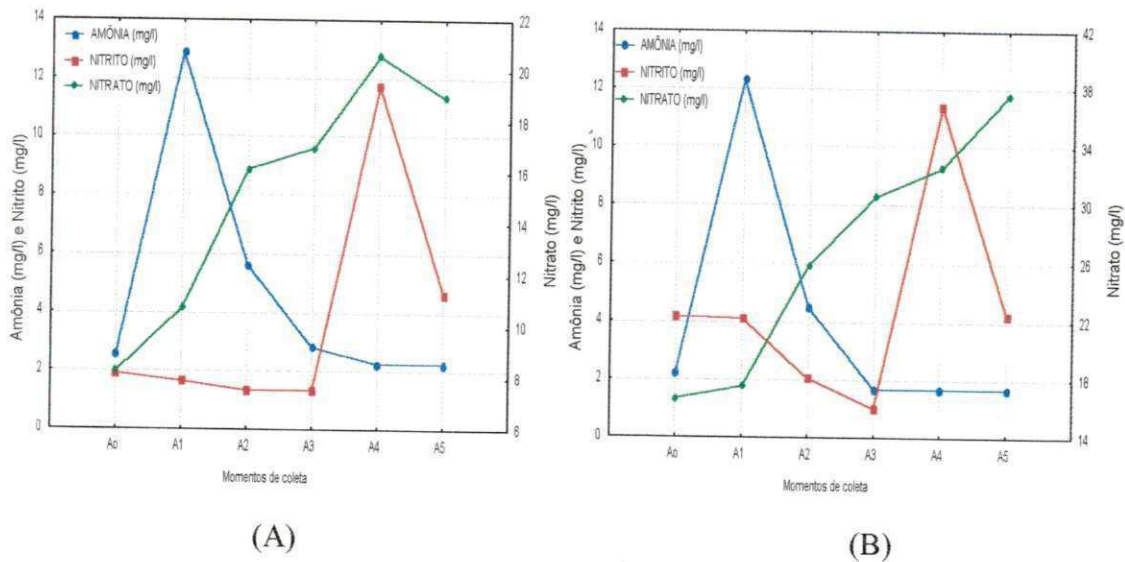
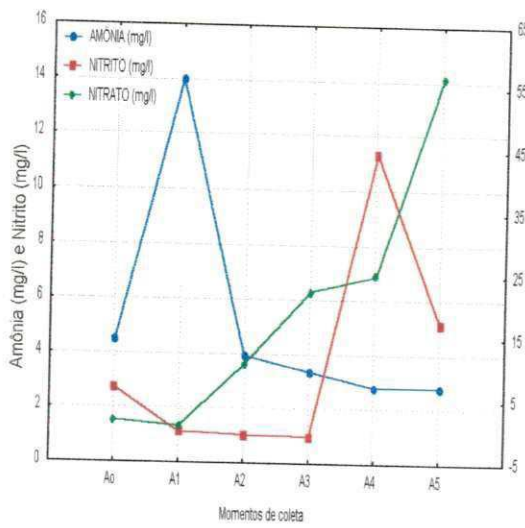
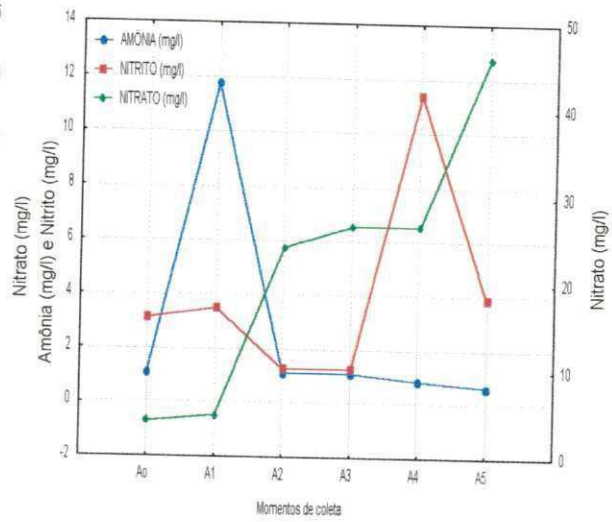


Figura A1.3- Variação do nitrogênio em (A) pH 6,0 e (B) pH 6,5.

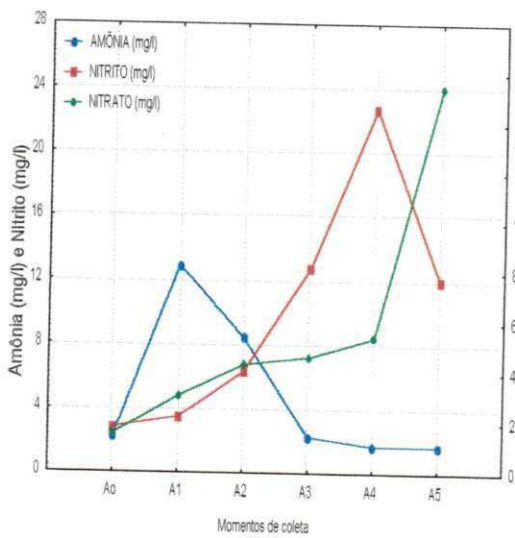


(A)

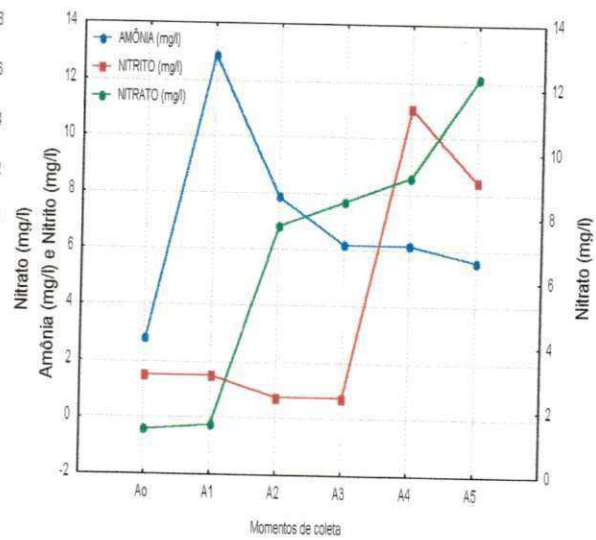


(B)

Figura A1.4- Variação do nitrogênio em (A) pH 7,0 e (B) pH 7,5.



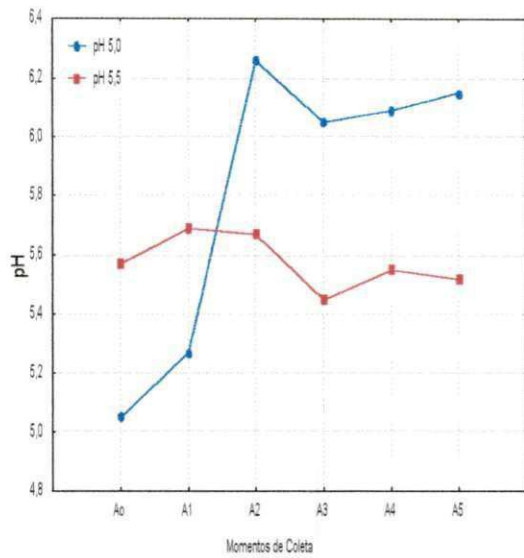
(A)



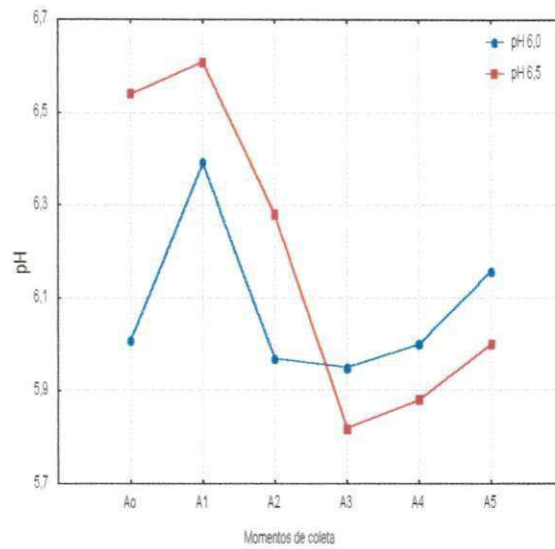
(B)

A1.5- Variação do nitrogênio em (A) pH 8,0 e (B) pH 8,5.

1.3. VARIAÇÃO DO pH

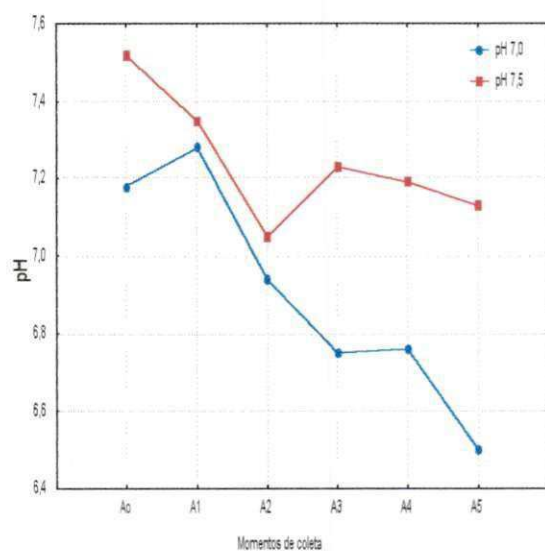


(A)

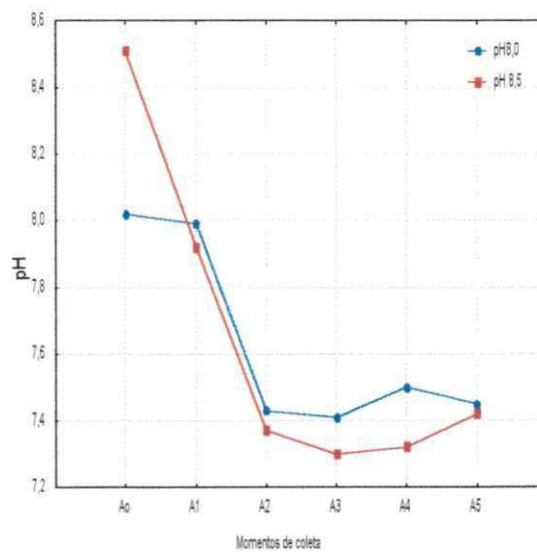


(B)

Figura A1.6- Variação do pH em pH (A) 5,0 e 5,5 e (B) 6,0 e 6,5.



(A)



(B)

Figura A1.7- Variação do pH em pH (A) 7,0 e 7,5 e (B) 8,0 e 8,5.

1.4. VARIAÇÃO DA ALCALINIDADE

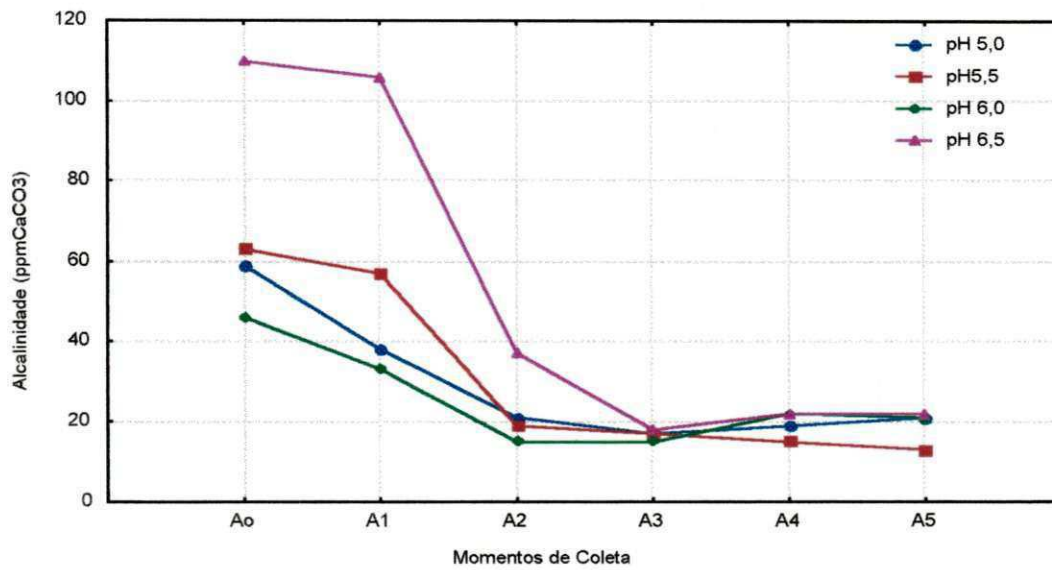


Figura A1.8- Variação da alcalinidade de pH de 5,0 a 6,5.

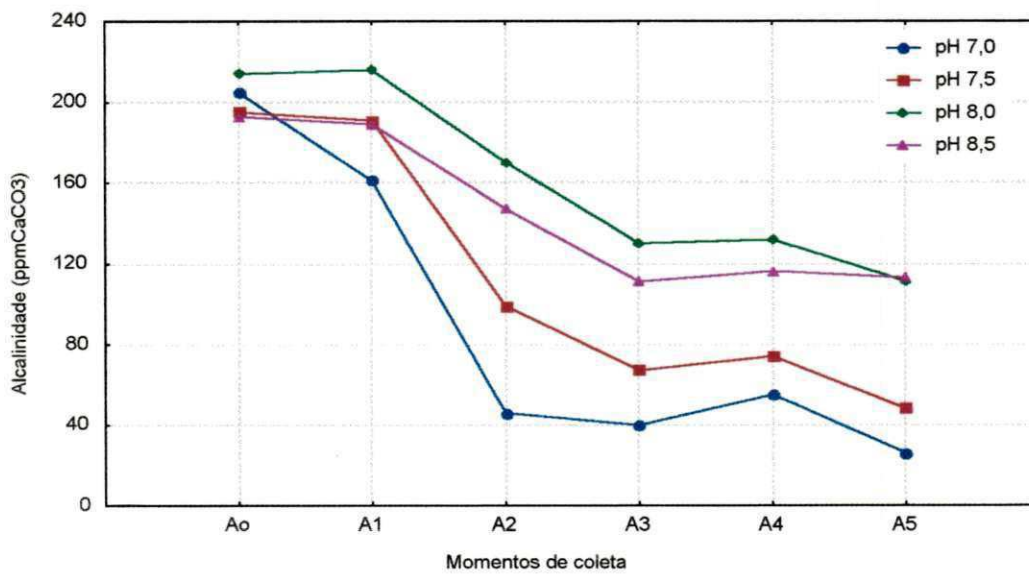


Figura A1.9- Variação da alcalinidade em pH de 7,0 a 8,5.

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS

O Anexo 2 contém os resultados obtidos no terceiro experimento realizado neste estudo, ou seja, na terceira repetição da metodologia descrita no Capítulo 3. Tais resultados deverão contribuir para a confirmação dos resultados apresentados e analisados no Capítulo 4. Através dos dados respirométricos foram calculados os μ_m das *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*, os quais estão apresentados na Figura A2.1. As Tabelas A2.1 e A2.2 apresentam os valores de TCO_n e os valores de r_n , respectivamente, os quais serviram como base para o cálculo de μ_m (Equações (18) e (19)).

Tabela A2.1- $TCO_{m\acute{a}x}$ devido a nitrificação realizada pelas *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*.

pH	TCO_{Nitros} (mg/l/h)	TCO_{Nitrob} (mg/l/h)	Razão ($TCO_{Nitros}/TCO_{Nitrob}$)
5,0	16,43	2,49	6,59
5,5	31,93	11,55	2,76
6,0	38,78	13,23	2,93
6,5	50,13	13,69	3,6
7,0	47,86	13,72	3,48
7,5	49,8	11,43	4,35
8,0	49,8	12,97	3,8
8,5	39,76	8,91	4,46

Tabela A2.2- Taxa máxima de nitrificação (r_n) alcançada pelas bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*.

pH	r_{nitros} (mg/l/d)	r_{nitrob} (mg/l/d)
5,0	86,31	52,41
5,5	167,69	243,16
6,0	203,67	278,61
6,5	263,3	288,21
7,0	251,38	288,92
7,5	261,47	240,70
8,0	246,22	273,13
8,5	208,79	187,70

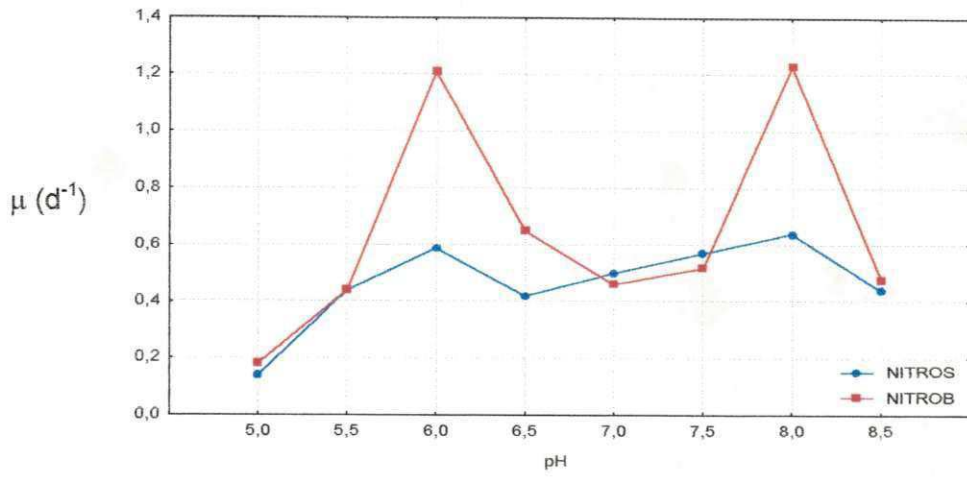


Figura A2.1 – Taxa de crescimento das bactérias nitrificantes nos pH's estudados.

2.2. VARIAÇÃO DO NITROGÊNIO

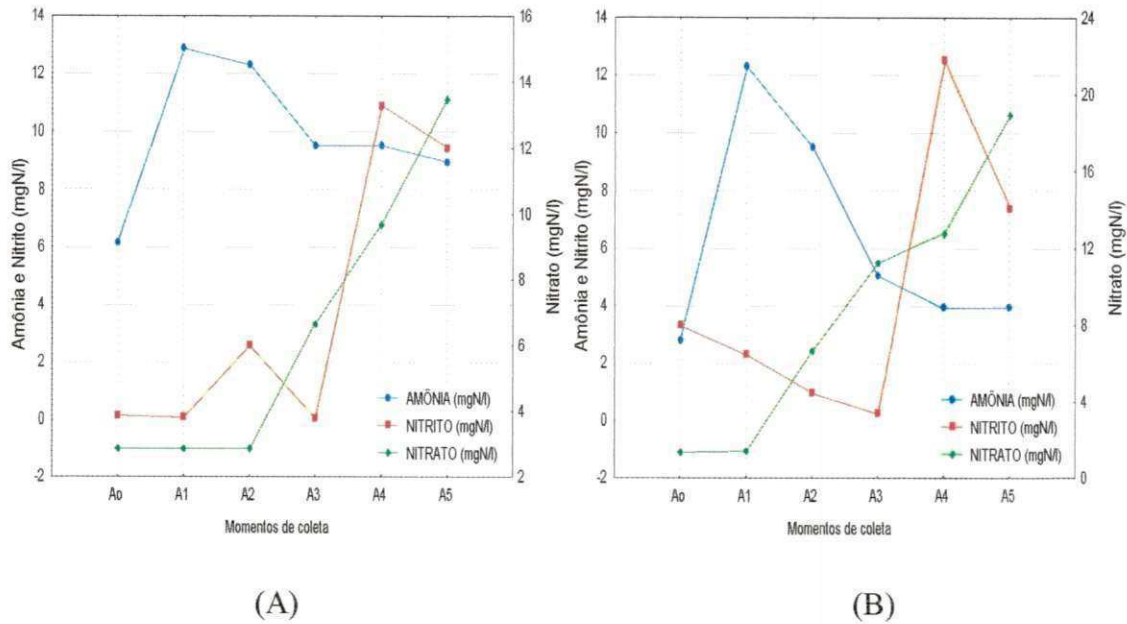


Figura A2.2- Variação do nitrogênio em pH (A) 5,0 e (B) 5,5.

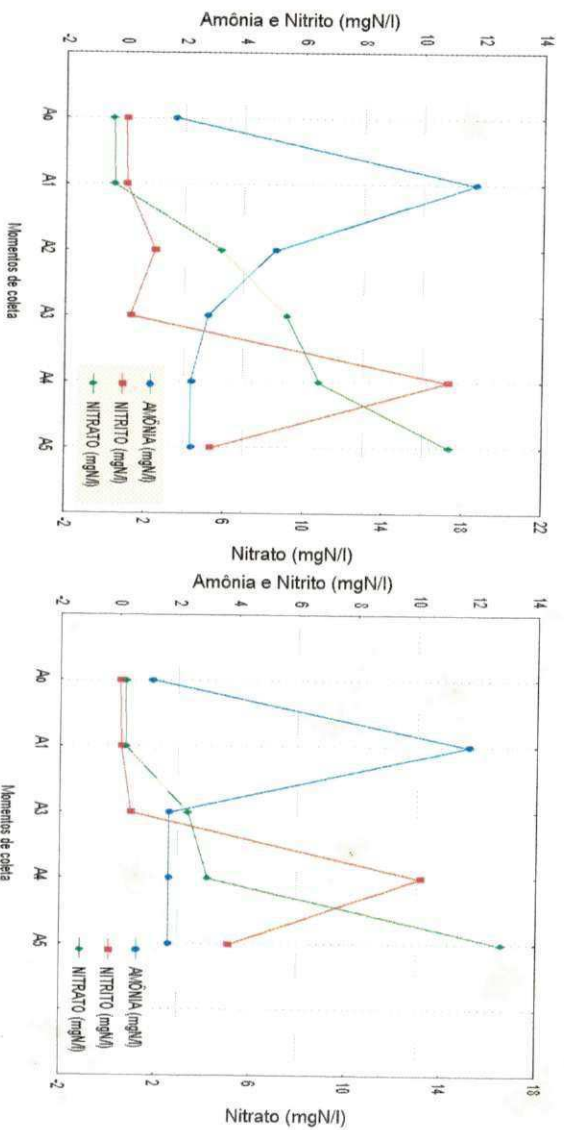


Figura A2.3- Variação do nitrogênio em pH (A) 6,0 e (B) 6,5.

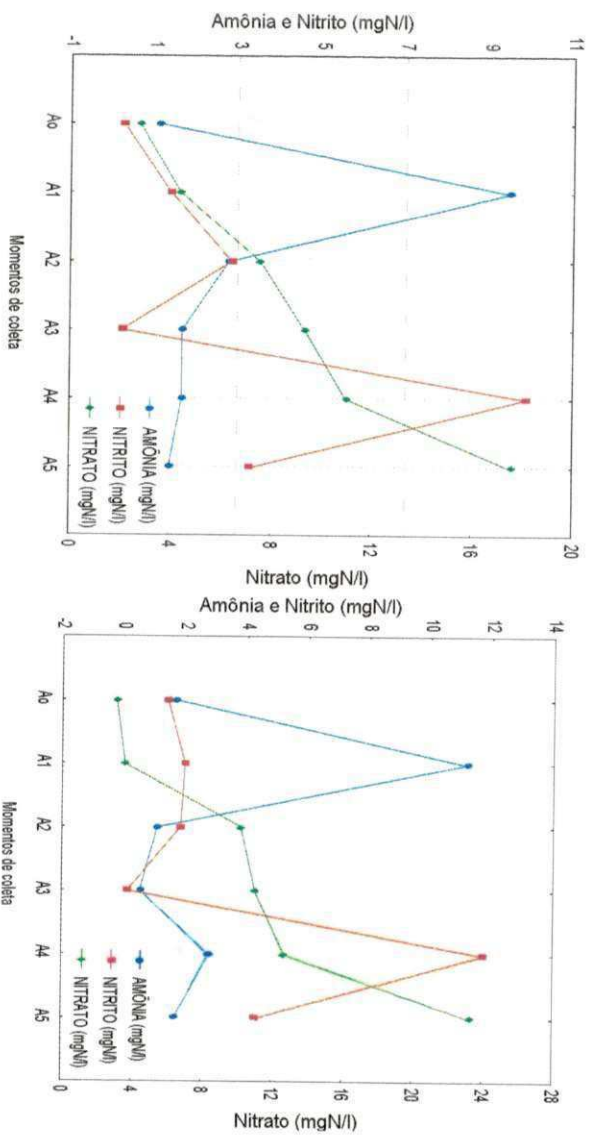


Figura A2.4- Variação do nitrogênio em pH (A) 7,0 e (B) 7,5.

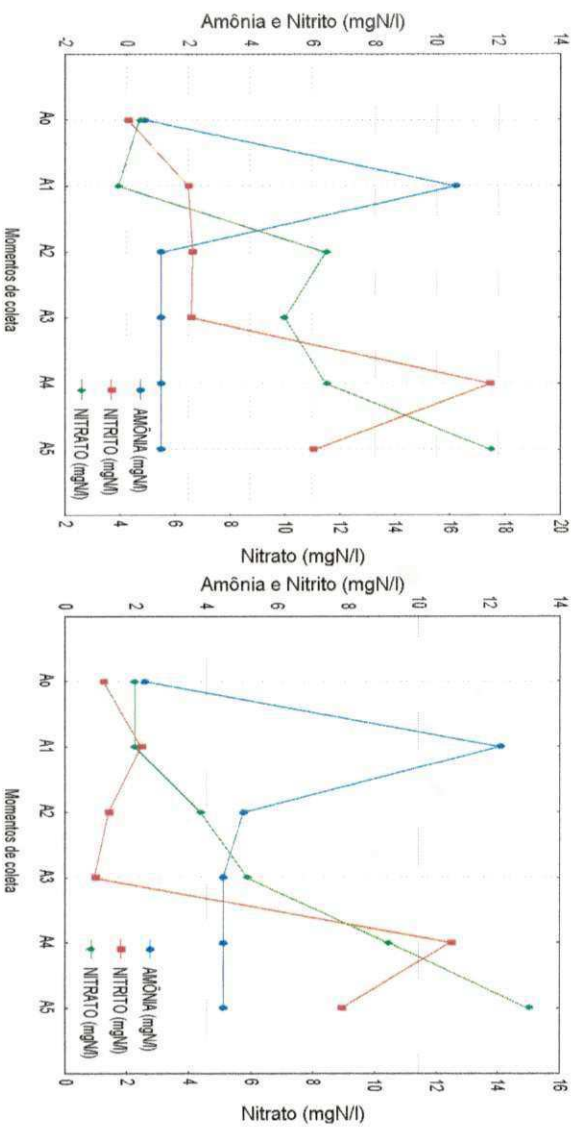


Figura A2.5- Variação do nitrogênio em pH (A) 8,0 e (B) 8,5.

2.4. VARIACÃO DA ALCALINIDADE

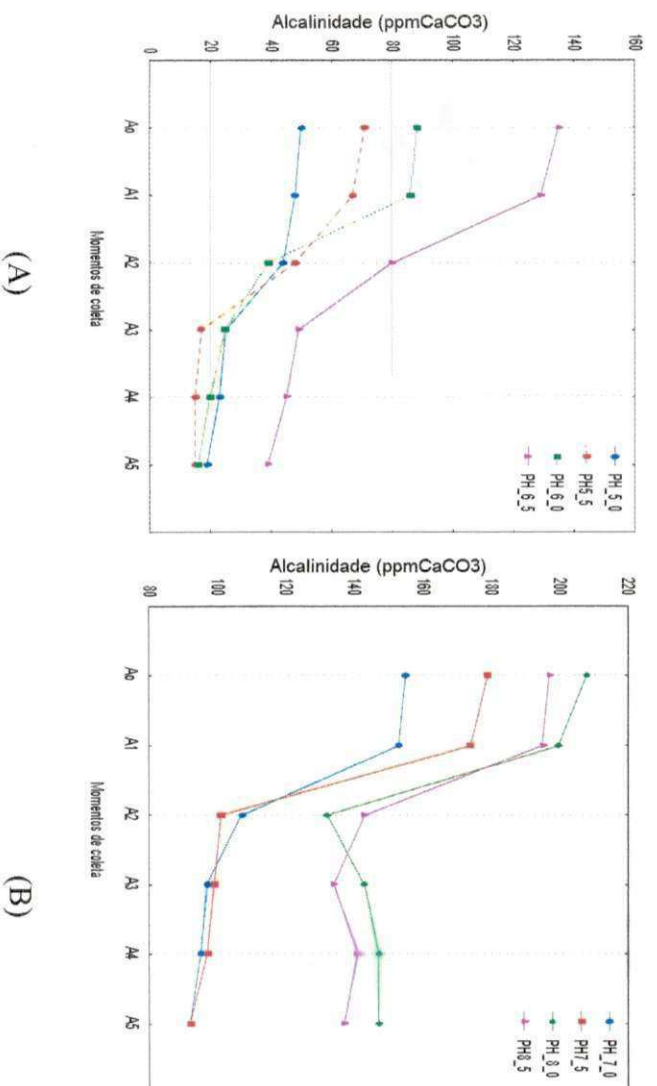


Figura A2.6- Variação da alcalinidade em pH (A) de 5,0 a 6,5 e (B) de 7,0 a 8,5.