

# Programa de Pós-Graduação em **Engenharia Civil e Ambiental**

Universidade Federal de Campina Grande  
Centro de Tecnologia e Recursos Naturais  
Departamento de Engenharia Civil

**USO DA RESPIROMETRIA PARA AVALIAR A  
INFLUÊNCIA DE FATORES OPERACIONAIS E  
AMBIENTAIS SOBRE A CINÉTICA DE  
NITRIFICAÇÃO**

**YANNA MAIA DERKS**

**Campina Grande**  
**Data: ABREIL / 2007**

**USO DA RESPIROMETRIA PARA AVALIAR  
A INFLUÊNCIA DE FATORES  
OPERACIONAIS E AMBIENTAIS SOBRE A  
CINÉTICA DE NITRIFICAÇÃO**

**YANNA MAIA DERKS**

Campina Grande – PB  
Abril de 2007

**YANNA MAIA DERKS**

**USO DA RESPIROMETRIA PARA AVALIAR A INFLUÊNCIA  
DE FATORES OPERACIONAIS E AMBIENTAIS SOBRE A  
CINÉTICA DE NITRIFICAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental  
da Universidade Federal de Campina Grande,  
em cumprimento às exigências para  
obtenção do título de Mestre.

**Área de Concentração: RECURSOS HÍDRICOS**

**Sub-Área : ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**

**Orientadores:**

**Prof<sup>o</sup> ADRIANUS C. VAN HAANDEL – M.Sc. – Ph.D.**

**Prof<sup>a</sup> PAULA FRASSINETTI FEITOSA CAVALCANTI –M.Sc.- Dr<sup>a</sup>.**

**CAMPINA GRANDE – PB**

**ABRIL DE 2007**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

D427u

2007 Derks, Yanna Maia

Uso da respirometria para avaliar a influencia de fatores operacionais e ambientais sobre a cinética de nitrificacao / Yanna Maia Derks. — Campina Grande, 2007.

87f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais.

Referências

Orientadores: Prof. Adrianus C. Van Haandel, Paula Frassinetti Feitosa Cavalcanti.

1— Lodo Ativado 2— Cinética de Nitrificacao 3— Respirometria I.  
Titulo.

CDU – 628.355

USO DA RESPIROMETRIA PARA AVALIAR A INFLUÊNCIA DE  
FATORES OPERACIONAIS E AMBIENTAIS SOBRE A CINÉTICA DE  
NITRIFICAÇÃO

YANNA MAIA DERKS

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 25 / 04 / 2007

COMISSÃO EXAMINADORA:



---

PROF. ADRIANUS C. VAN HAANDEL – Ph.D.  
Orientador



---

PROF<sup>a</sup>. PAULA FRASSINETTI FEITOSA CAVALCANTI – Dr<sup>a</sup>.  
Orientadora



---

PROF<sup>a</sup>. MÔNICA DE AMORIM COURA – Dr<sup>a</sup>.  
Examinadora Interna



---

PROF. PEDRO ALEM SOBRINHO – Dr.  
Examinador Externo

Campina Grande – PB

Abril - 2007

---

## **Agradecimentos**

A Deus por existir, pela força, equilíbrio e discernimento e pelos conhecimentos adquiridos para prosseguir nesta caminhada.

Aos meus pais e meus irmãos pela dedicação e confiança em mim depositada durante minha formação.

Aos meus orientadores, Prof. Adrianus van Haandel e Prof<sup>a</sup>. Paula Frassinetti, pelos quais tenho especial deferência profissional e pessoal, pela confiança, ensinamentos, conselhos e orientação segura ao longo da realização deste trabalho.

Aos professores do Mestrado de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rui de Oliveira, Mônica Coura, Beatriz Ceballos, Annemarie König, pelo embasamento teórico e cooperação na realização desse mestrado.

Aos funcionários da AESA pelo apoio e serviços prestados.

Aos colegas da turma de mestrandos pela amizade, companheirismo e incentivo ao longo desse período.

Aos colegas do PROSAB pelo apoio, amizade e convivência prazerosa e em especial a Leandro pela valiosa ajuda na montagem do sistema experimental.

A Andrea pelo companheirismo e apoio nesta pesquisa.

A Reginaldo pelo carinho, apoio e compreensão.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela concessão da bolsa de estudo.

Finalmente, agradeço a todos que contribuíram e apoiaram direta ou indiretamente para a elaboração deste trabalho.

DERKS, Y. M. **Uso da respirometria para avaliar a influência de fatores operacionais e ambientais sobre a cinética de nitrificação.** 2007. 100 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.

Inúmeros estudos vêm sendo desenvolvidos em sistemas com remoção de nitrogênio, procurando, entre outros objetivos, conhecer o melhor ambiente para o desenvolvimento das bactérias nitritadoras e nitrificadoras, responsáveis pelo processo de nitrificação. Dessa forma, visando contribuir para a evolução de sistemas aerados onde ocorre a nitrificação, foi realizada uma investigação experimental que teve como principal objetivo avaliar a influência de fatores operacionais e ambientais sobre a cinética das bactérias nitrificantes em sistemas de lodo ativado, utilizando a respirometria como principal instrumento. Na investigação experimental foram operados dois sistemas de lodo ativado tratando o esgoto bruto da cidade de Campina Grande, sendo um com pré-tratamento anaeróbico num reator UASB. Também foi avaliada a influência do pH, temperatura, concentração de OD e natureza do pré-tratamento aplicado sobre o metabolismo das bactérias nitrificantes. A respirometria mostrou ser um método rápido e confiável. Os resultados obtidos demonstraram que tanto os processos de nitritação quanto o de nitratação são adequadamente descritos pela cinética de Monod. Ficou estabelecido que o pré-tratamento em reator UASB influencia a taxa de crescimento máximo das bactérias nitrificantes. Essa taxa também é significativamente afetada pelo pH. Foi verificado ainda que há uma inversão na taxa metabólica das bactérias nitrificantes com a temperatura: até a faixa de 25 a 30°C (faixa de transição) as nitritadoras são limitantes ao processo de nitrificação; acima dessa faixa de transição as nitrificadoras se tornam as limitantes do processo.

---

## Abstract

---

DERKS, Y. M. **The use of the respirometry to evaluate the influence of operational and environmental factors on the nitrification kinetics.** 2007. 100 f. Thesis (Master) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.

Several investigations have been carried out in systems with nitrogen removal, seeking to establish among other things the best environment for the bacteria *Nitrosomonas* and *Nitrobacter*, responsible for the nitrification process. With the aim to make a contribution to the evolution of systems with nitrogen removal, an experimental investigation was carried out with the main objective to evaluate the influence of operational and environmental factors on the kinetics of nitrifying bacteria, using methodology based on respirometry. During the experimental investigation two activated sludge systems were operated, treating sewage from the city of Campina Grande. Both systems were conventional Bardenpho systems, but one had an anaerobic UASB reactor as a pre treatment unit. The influence of pH, temperature, DO concentration and nature of the pre treatment on the metabolism of nitrifying bacteria were also investigated. The obtained results show that both nitritation and nitrataion are suitably described by Monod kinetics. It was established that the anaerobic pre treatment influences the constant of the maximum specific growth rate of *Nitrosomonas* and *Nitrobacter*. This constant is also influenced significantly by pH. It was shown that an inversion occurred maximum metabolic rate of *Nitrosomonas* and *Nitrobacter* in the range of 25 a 30°C (transition range), *Nitrosomonas* being limiting below the transition range and *Nitrobacter* above it.



---

## Sumário

---

<b>Capítulo 1 Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2 Revisão de Literatura.....</b>	<b>4</b>
2.1 Esgotos sanitários.....	4
2.2 Fontes e formas de nitrogênio em águas residuárias.....	5
2.3 Legislação.....	6
2.4 Remoção de nitrogênio.....	7
2.4.1 Remoção biológica de nitrogênio.....	8
2.4.1.1 Amonificação/Assimilação.....	8
2.4.1.2 Nitrificação.....	9
2.4.1.3 Desnitrificação.....	11
2.5 Sistemas de tratamento que removem nitrogênio biologicamente.....	12
2.5.1 Novos processos de remoção de nitrogênio.....	14
2.6 Cinética da nitrificação.....	17
2.6.1 Determinação da taxa máxima de crescimento específico.....	20
2.6.2 Fatores que influenciam o processo de nitrificação.....	24
2.7 Respirometria.....	28
<b>Capítulo 3 Materiais e Métodos.....</b>	<b>31</b>

<b>3.1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>31</b>
<b>3.2</b>	<b>Material.....</b>	<b>31</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Descrição dos sistemas.....</b>	<b>31</b>
<b>3.3</b>	<b>Métodos.....</b>	<b>36</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Alimentação e operação dos sistemas.....</b>	<b>36</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Parâmetros avaliados.....</b>	<b>37</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Testes Respirométricos.....</b>	<b>38</b>
<b>3.3.3.1</b>	<b>Capacidade metabólica das bactérias nitrificantes.....</b>	<b>40</b>
<b>3.3.3.2</b>	<b>Influência do pH sobre a capacidade metabólica.....</b>	<b>41</b>
<b>3.3.3.3</b>	<b>Influência da concentração de OD sobre a capacidade metabólica.....</b>	<b>41</b>
<b>3.3.3.4</b>	<b>Influência da temperatura sobre a capacidade metabólica.....</b>	<b>42</b>
 <b>Capítulo 4 Apresentação e Análise dos Resultados.....</b>		<b>44</b>
<b>4.1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>44</b>
<b>4.2</b>	<b>Desempenho dos sistemas experimentais.....</b>	<b>44</b>
<b>4.3</b>	<b>Atividade Metabólica das Bactérias Autotróficas.....</b>	<b>50</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Influência do substrato: esgoto bruto e digerido.....</b>	<b>50</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Influência da concentração de OD.....</b>	<b>55</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Influência do pH.....</b>	<b>59</b>
<b>4.3.4</b>	<b>Influência da temperatura.....</b>	<b>60</b>
 <b>Capítulo 5 Discussão.....</b>		<b>66</b>
<b>5.1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>66</b>

<b>5.2 Desempenho dos Sistemas Experimentais.....</b>	<b>66</b>
<b>5.3 Atividade Metabólica do Lodo Autotrófico.....</b>	<b>68</b>
<b>Capítulo 6 Conclusões.....</b>	<b>73</b>
<b>Capítulo 7 Referências Bibliográficas.....</b>	<b>76</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>85</b>
<b>ANEXO A:</b> Valores da taxa específica de crescimento máxima sem limitação do substrato nitrogenado ( $\mu_m$ ) calculados em todos os testes realizados para a verificação da influência do pré-tratamento anaeróbio.....	85
<b>ANEXO B:</b> Valores da taxa específica de crescimento máxima sem limitação do substrato nitrogenado ( $\mu_m$ ) calculados em todos os testes realizados para a verificação da influência do pH.....	86
<b>ANEXO B1:</b> Valores do $\mu_m$ calculados em todos os testes realizados para a verificação da influência do pH = 4,0.....	86
<b>ANEXO B2:</b> Valores do $\mu_m$ calculados em todos os testes realizados para a verificação da influência do pH = 5,0.....	86
<b>ANEXO B3:</b> Valores do $\mu_m$ calculados em todos os testes realizados para a verificação da influência do pH = 6,0.....	87
<b>ANEXO B4:</b> Valores do $\mu_m$ calculados em todos os testes realizados para a verificação da influência do pH = 8,0.....	87

---

## Lista de Figuras

---

### Capítulo 2 Revisão de Literatura

- Figura 2.1:** Ciclo de transformações biológicas de nitrogênio.....7
- Figura 2.2:** Taxa específica máxima e idade de lodo mínima ( $1/\mu_m \approx 1/(\mu_m - b_n)$ ) requeridas pelas oxidantes de amônia e nitrito em função da temperatura.....15
- Figura 2.3:** Respirograma da TCO de uma batelada de lodo após a adição de amônia como substrato. Observa-se a formação de uma cauda devido ao acúmulo de nitrito..18
- Figura 2.4:** Representação esquemática da variação da concentração de OD, do centro até a periferia de um floco, para concentrações de OD subcrítica, crítica e supercrítica.....24
- Figura 2.5:** Taxa específica máxima de crescimento das nitritadoras (*Nitrosomonas*) e nitratadoras (*Nitrobacter*) para diferentes valores de pH.....26

### Capítulo 3 Materiais e Métodos

- Figura 3.1:** Esquema do sistema LA com reatores seqüenciais anóxico e aeróbio, seguidos por um decantador.....33
- Figura 3.2:** Foto do sistema de LA onde se vê o reator anóxico e aeróbio seguidos do decantador.....33
- Figura 3.3:** Esquema do sistema UASB-LA com um reator anaeróbio seguido por um reator aeróbio.....35

<b>Figura 3.4:</b> Foto do sistema UASB-LA, vendo-se à esquerda o reator UASB (pré-tratamento anaeróbio) e a direita o sistema de lodo ativado.....	35
<b>Figura 3.5:</b> Representação dos perfis da concentração de OD e da TCO, obtidos pelo respirômetro Beluga, durante um dos testes realizados onde foram usados três diferentes substratos(software S32c).....	39
<b>Figura 3.6:</b> Esquema do sistema montado para realizar os testes respirométricos.....	40

## **Capítulo 4 Apresentação e Análises dos Resultados**

<b>Figura 4.1:</b> Variação da TCO após adição dos substratos nitrogenados em uma amostra do licor misto do sistema LA .....	50
<b>Figura 4.2:</b> Variação da TCO após adição dos substratos nitrogenados em uma amostra do licor misto do sistema UASB-LA .....	51
<b>Figura 4.3:</b> Curva das nitrificadoras para cálculo da constante de meia saturação ( $K_n$ ).....	54
<b>Figura 4.4:</b> Curvas teóricas e valores experimentais da constante de crescimento específico máximo de nitrificadoras em função da concentração de OD.....	57
<b>Figura 4.5:</b> Idade de lodo mínima para que ocorra a nitrificação em sistemas de lodo ativado em função da concentração de OD.....	58
<b>Figura 4.6:</b> Gráfico da Taxa específica de crescimento ( $\mu_m$ ) das bactérias nitrificadoras em função da temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ).....	62
<b>Figura 4.7:</b> Gráfico da Taxa específica de crescimento ( $\mu_m$ ) das bactérias nitrificadoras em função da temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ).....	62

<b>Figura 4.8:</b> Gráfico da Taxa específica de crescimento ( $\mu_m$ ) das bactérias nitrificadoras ( <i>Nitrosomonas</i> ) e nitrificadoras ( <i>Nitrobacter</i> ) em função da elevação gradual da temperatura (°C).....	63
<b>Figura 4.9:</b> Gráfico da Taxa específica de crescimento ( $\mu_m$ ) das bactérias nitrificadoras ( <i>Nitrosomonas</i> ) e nitrificadoras ( <i>Nitrobacter</i> ) em função da diminuição gradual da temperatura (°C).....	63
<b>Figura 4.10:</b> Gráfico do logaritmo neperiano da taxa específica de crescimento ( $\mu_m$ ) das nitrificadoras ( <i>Nitrosomonas</i> ) em função da diferença da temperatura em relação a 20°C.....	64
<b>Figura 4.11:</b> Gráfico do logaritmo neperiano da taxa específica de crescimento ( $\mu_m$ ) das nitrificadoras ( <i>Nitrobacter</i> ) em função da diferença da temperatura em relação a 20°C.....	65

---

## Lista de Tabelas

### Capítulo 2 Revisão de Literatura

<b>Tabela 2.1:</b> Características das bactérias nitrificantes.....	10
<b>Tabela 2.2:</b> Valores experimentais da taxa específica máxima de crescimento de nitritadoras (oxidantes de amônia).....	22
<b>Tabela 2.3:</b> Valores experimentais da constante de decaimento de nitritadoras.....	23
<b>Tabela 2.4:</b> Valores experimentais da constante de meia saturação de amônia na equação de Monod para o crescimento de nitritadoras .....	23
<b>Tabela 2.5:</b> Valores do coeficiente de Arrhenius ( $\theta$ ), relativos a dependência da taxa específica máxima de crescimento de nitritadoras em função da temperatura.....	27

### Capítulo 3 Materiais e Métodos

<b>Tabela 3.1:</b> Condições operacionais dos reatores UASB, aerados e anóxico dos sistemas UASB-LA e LA.....	36
<b>Tabela 3.2:</b> Parâmetros analisados na monitoração dos sistemas UASB-LA e LA, frequência em que eram realizados e seus respectivos métodos analíticos.....	37

### Capítulo 4 Apresentação e Análises dos Resultados

<b>Tabela 4.1:</b> Valores mensais do pH e Alcalinidade Total dos afluentes e efluentes dos sistemas UASB-LA e LA.....	45
--	----

<b>Tabela 4.2:</b> DQO (mg/L) média do esgoto bruto, esgoto digerido e efluentes dos sistemas UASB-LA e LA.....	46
<b>Tabela 4.3:</b> Valores médios mensais de NTK (mg/L) dos afluentes e efluentes dos sistemas UASB-LA e LA.....	47
<b>Tabela 4.4:</b> Valores médios mensais de amônia (mg/L) dos afluentes e efluentes dos sistemas UASB-LA e LA.....	47
<b>Tabela 4.5:</b> Valores mensais de nitrato (mg/L) nos reatores anóxicos, aeróbios e efluentes dos sistemas UASB-LA e LA.....	48
<b>Tabela 4.6:</b> Frações dos Sólidos Totais, Fixos e Voláteis do licor misto dos sistemas UASB-LA e LA.....	49
<b>Tabela 4.7:</b> Cálculo do $\mu_{max}$ para diferentes valores das constantes de meia saturação de oxigênio ( $K_o$ ).....	56
<b>Tabela 4.8:</b> Valores de $\mu_m$ para a construção da família de curvas.....	56
<b>Tabela 4.9:</b> Valores médios das constantes cinéticas das bactérias nitritadoras e nitratadoras dos sistemas UASB-LA e LA.....	58
<b>Tabela 4.10:</b> Taxa específica de crescimento máxima ( $\mu_m$ ) para os diferentes pH's estudados.....	59
<b>Tabela 4.11:</b> Taxa específica de crescimento máxima ( $\mu_m$ ) após correção do valor do pH modificado por um determinado intervalo de tempo para o pH neutro.....	60
<b>Tabela 4.12:</b> Valores do coeficiente de dependência de Arrhenius ( $\theta$ ) e da taxa específica de crescimento das nitritadoras e nitratadoras à 20°C.....	65



## Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

AESA: Área de Engenharia Sanitária e Ambiental

AGV: ácidos graxos voláteis ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

ANAMMOX: Acronym for Anaerobic Ammonium Oxidation

$b_n$ : constante de decaimento ( $\text{d}^{-1}$ )

CANON: Completely Autotrophic Nitrogen removal Over Nitrite

CCT: Centro de Ciências e Tecnologia

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio ( $\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$ )

DQO: Demanda Química de Oxigênio ( $\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$ )

$\Delta t$ : variação do tempo (h)

$\left(\frac{dX_n}{dt}\right)_c$ : taxa de crescimento das bactérias nitrificantes ( $\text{mgSSV.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ )

$\left(\frac{dX_n}{dt}\right)_d$ : taxa de decaimento das bactérias nitrificantes ( $\text{mgSSV.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ )

$\left(\frac{dX_n}{dt}\right)_e$ : taxa de descarga de lodo de excesso ( $\text{mgSSV.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ )

ETE: Estação de Tratamento de Esgoto

$f_n$ : fração de nitrogênio em lodo volátil =  $0,1\text{g.g}^{-1}\text{SSV}$

$K_n$ : constante de meia saturação de Monod ( $\text{mgN.L}^{-1}$ )

$K_{n,NITRIT}$ : constante de meia saturação de Monod das nitritadoras ( $\text{mgN.L}^{-1}$ )

$K_{n,NITRAT}$ : constante de meia saturação de Monod das nitratadoras ( $\text{mgN.L}^{-1}$ )

$K_o$  : constante de meia saturação de oxigênio ( $\text{mgOD} \cdot \text{L}^{-1}$ )

LA: Lodo Ativado

$\mu$  : taxa específica de crescimento das nitrificantes ( $\text{d}^{-1}$ )

$\mu_m$ : taxa específica de crescimento das autotróficas com limitação de oxigênio ( $\text{d}^{-1}$ )

$\mu_{max}$ : taxa específica máxima de crescimento das nitrificantes ( $\text{d}^{-1}$ )

$\mu_{mT}$  : taxa máxima de crescimento das nitrificadoras a uma temperatura T ( $\text{d}^{-1}$ )

$N_a$ : concentração de amônia ( $\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$N_c$  : concentração de amônia nitrificada ( $\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$N_l$  : concentração de NTK para a produção de lodo de excesso ( $\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$N_{ta}$  : concentração de NTK afluente ( $\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$N_{te}$  : concentração de NTK efluente ( $\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$ )

NTK: nitrogênio total Kjeldahl ( $\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$\theta$  : coeficiente de dependência de Arrhenius

OD: Concentração de Oxigênio Dissolvido ( $\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ )

$\text{OD}_{max}$  : valor de oxigênio dissolvido de referência superior ( $\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ )

$\text{OD}_{med}$ : concentração média de oxigênio dissolvido ( $\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ )

$\text{OD}_{min}$  : valor de oxigênio dissolvido de referência inferior ( $\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ )

OLAND: Oxygen Limited Autotrophic Denitrification

pH: potencial hidrogênionico

PROSAB: Programa de Saneamento Básico

$Q_a$  : vazão afluente ( $\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$ )

RBS: Reator de Bateladas Seqüenciais

$R_h$  : tempo de permanência (d)

$r_n$  : taxa de nitrificação ( $\text{mgN} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ )

$r_{n(NITRIT)}$  : taxa de nitrificação das bactérias nitritadoras

$r_{n(NITRAT)}$  : taxa de nitrificação das bactérias nitratadoras

$R_s$  : idade de lodo do sistema (d)

$R_{sm}$  : idade de lodo mínima para que ocorra nitrificação (d)

$\sigma$ : Desvio Padrão

SHARON: Single reactor for High activity Ammonium Removal Over Nitrite

SN: Shorter Nitrification

T : temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )

TCO: Taxa de Consumo de Oxigênio ( $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )

$\text{TCO}_{\text{end}}$ : Taxa de Consumo de Oxigênio endógena ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )

$\text{TCO}_{\text{exo,max}}$  : taxa de consumo de oxigênio exógena máxima ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )

TDH: tempo de detenção hidráulica (h)

$\text{TCO}_{\text{max}}$  : taxa de consumo de oxigênio máxima ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )

$\text{TCO}_N$ : TCO devido a nitrificação ( $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )

UAEC: Unidade Acadêmica de Engenharia Civil

UASB: Up-flow Anaerobic Sludge Blanket

UFPG: Universidade Federal de Campina Grande

$V_r$  : volume do sistema de tratamento (L)

$X_F$ : Concentração de Sólidos Fixos ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$X_n$ : Concentração de nitrificantes ( $\text{mgSSV}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$X_T$ : Concentração de Sólidos Totais ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$X_V$ : Concentração de Sólidos Voláteis ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$Y_n$  : coeficiente de rendimento das nitrificantes ( $\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )

# Capítulo 1

## Introdução

---

A remoção de nitrogênio de águas residuárias é necessária não somente porque as formas reduzidas de nitrogênio consomem o oxigênio dissolvido dos corpos d'água, mas também porque a presença de concentrações elevadas de nitrogênio em qualquer de suas formas juntamente com as de fósforo, favorecem o crescimento excessivo de algas e podem causar a eutrofização de lagos e represas (BERNADES, 1996). Além do que, o lançamento indiscriminado de compostos nitrogenados causa a toxicidade à vida aquática, pois a amônia livre impede as trocas gasosas nas brânquias dos peixes. A legislação ambiental brasileira, sob responsabilidade do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), estipula para o lançamento de efluentes em ambientes aquáticos o limite máximo de 20,0 mg/L de nitrogênio na forma de amônia (Artigo 34, da Resolução nº 357 de 17 de março de 2005). Assim, tratando-se do lançamento de efluentes em corpos d'água, é importante reduzir a emissão de compostos nitrogenados, utilizando sistemas de tratamento terciário, ou seja, sistemas que além de sólidos sedimentáveis e de material orgânico, também removam nutrientes. A remoção de nitrogênio do esgoto pode ser por processos biológicos ou físico-químicos.

A remoção biológica de nitrogênio é possível em sistemas com reatores em série onde ocorrem processos sequenciais de nitrificação e desnitrificação. Os sistemas de lodo ativado têm sido bastante utilizados devido à boa qualidade do efluente e à possibilidade de remoção de nutrientes, mais precisamente do nitrogênio e do fósforo.

Segundo VAN HAANDEL & MARAIS (1999) o conhecimento do valor numérico das constantes cinéticas de nitrificação é imprescindível, quando se

deseja fazer projetos racionais de sistemas de lodo ativado, onde ocorram processos de nitrificação e desnitrificação.

Todavia, a experiência mostra que o valor numérico dessas constantes cinéticas varia muito de uma água residuária para outra. Portanto, é de grande valia se contar com uma boa ferramenta para a determinação dessas constantes com rapidez e precisão, como é o caso da respirometria. Com a respirometria pode-se estabelecer, além da influência da origem da água residuária sobre o metabolismo bacteriano, também a de fatores operacionais e ambientais como concentração de OD, pH, temperatura e natureza do pré-tratamento. Dessa forma, a respirometria pode dar uma grande contribuição ao desenvolvimento de projetos otimizados de sistemas de lodo ativado. A respirometria é uma técnica baseada na medição do consumo de oxigênio por parte dos microrganismos, durante o catabolismo oxidativo.

Esta dissertação de mestrado trata de um estudo experimental que teve como principal objetivo avaliar a influência de fatores operacionais e ambientais sobre a cinética das bactérias nitrificantes em sistemas de lodo ativado, utilizando a respirometria como principal instrumento. Para tal, foi gerado lodo aeróbio em dois sistemas de lodo ativado, a partir de esgoto bruto e esgoto digerido.

Como objetivos específicos, apresentam-se:

- (1) estudar a influência do pré-tratamento anaeróbio num reator UASB sobre a cinética da nitrificação;
- (2) estudar o efeito do pH sobre a capacidade metabólica das bactérias nitritadoras e nitratadoras e a capacidade de recuperação destas bactérias quando corrigido o valor do pH;
- (3) determinar a faixa de pH ideal para o desenvolvimento das bactérias nitrificantes;
- (4) avaliar a influência da temperatura sobre a taxa específica máxima de crescimento das nitritadoras e nitratadoras ;
- (5) determinar o valor do coeficiente de dependência de Arrhenius para quantificar o efeito da temperatura;

(6) estudar a influência da concentração de oxigênio dissolvido sobre os processos de nitritação e nitratação.

Esta dissertação é constituída por 7 capítulos. O Capítulo 2 trata de uma revisão de literatura, no qual são apresentados alguns conceitos teóricos e citações sobre a remoção de nitrogênio, a cinética de nitrificação e a utilização da respirometria para sua determinação.

No Capítulo 3, Material e Métodos, descrevem-se as unidades e a operação dos sistemas experimentais. Também são descritos os parâmetros analisados e a frequência de análises, os testes respirométricos e experimentos realizados. Mostra-se ainda que a respirometria foi o principal instrumento utilizado para avaliar a qualidade biológica do lodo gerado, o qual foi submetido a diferentes fatores operacionais e ambientais.

A apresentação dos resultados está no Capítulo 4. Os resultados foram organizados em tabelas e figuras, tendo-se como objetivo *facilitar a avaliação* dos sistemas operados e as características da atividade biológica do lodo. No Capítulo 5, encontra-se a discussão dos resultados apresentados.

No Capítulo 6 estão apresentadas as conclusões obtidas com o desenvolvimento desse estudo. E no Capítulo 7 são listadas as referências bibliográficas citadas nesta dissertação.

#### **2.1 Esgotos sanitários**

A composição e concentração dos esgotos sanitários dependem das condições sócio-econômicas da população e, especificamente no Brasil, do nível de industrialização da região, já que é prática comum o lançamento ilegal de efluentes industriais na rede coletora sem nenhum tratamento ou após um simples tratamento.

O esgoto doméstico é composto por 99,9% de água e 0,1% de impurezas que conferem à água residuária características indesejáveis. Tais características estão relacionadas à matéria orgânica, aos sólidos suspensos, nutrientes e microrganismos patogênicos. O tratamento de esgoto tem como finalidade reduzir a concentração dessas impurezas, adequando-o para sua disposição final sem riscos de contaminação e poluição.

Nas estações de tratamento de esgoto os níveis de tratamento são classificados como preliminar, primário, secundário e terciário. O tratamento preliminar remove material grosseiro e areia, enquanto o primário remove sólidos sedimentáveis. Já o tratamento secundário tem como objetivo a remoção de matéria orgânica e no nível de tratamento terciário removem-se nutrientes e organismos patogênicos.

O nível de tratamento a ser aplicado depende do destino final a ser dado à água residuária e das exigências da legislação em vigor. No caso de lançamento em corpos receptores, deve atender a Resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), nº. 357 que classifica os corpos d'água em função do seu uso e qualidade. Quando o destino final for reuso agrícola ou industrial, o tratamento deve atender as recomendações ou exigências pertinentes.

Tratando-se de lançamento em corpos d'água, a maior preocupação e desafio é a remoção de nutrientes. Lançamento de efluentes contendo grandes quantidades de

nutrientes, causa o desequilíbrio ecológico das águas superficiais, devido ao crescimento exacerbado de algas, conseqüência da eutrofização destes corpos.

## 2.2 Fontes e formas de nitrogênio em águas residuárias

Dentro do ciclo do nitrogênio na biosfera, este elemento químico se altera de várias formas e estados de oxidação. No meio aquático, o nitrogênio pode ser encontrado nas seguintes formas químicas: nitrogênio molecular ( $N_2$ ) em equilíbrio com a atmosfera, nitrato ( $NO_3^-$ ), nitrito ( $NO_2^-$ ), amônia gasosa ( $NH_3$ ), íon amônio ( $NH_4^+$ ), nitrogênio orgânico dissolvido (peptídeos, purinas, aminas, aminoácidos), nitrogênio orgânico particulado (bactérias, fitoplâncton, zooplâncton e detritos).

O nitrogênio pode ser introduzido nos corpos hídricos através de processos naturais ou como conseqüência de atividades humanas. As fontes naturais de substâncias nitrogenadas incluem precipitação, poeira, escoamento, drenagem rural e fixação biológica. As fontes devido às atividades humanas incluem: fertilização de terras agrícolas, combustão de carvão fóssil, escoamento superficial urbano e de locais para alimentação de animais de criação, drenagem sub-superficial de terras agrícolas fertilizadas, esgotos sanitários e efluentes industriais (EPA, 1975).

As principais descargas de nitrogênio nos corpos d'água são decorrentes do lançamento de esgoto doméstico (tratado ou não) e de efluentes industriais.

As formas comuns de nitrogênio em esgoto são: nitrogênio orgânico, amoniacal e, em menor quantidade, nitrato e nitrito, este último muito instável e logo oxidado para nitrato. Segundo SAWYER *et al.* (1994), as fezes e urinas são as principais fontes de nitrogênio nos esgotos domésticos.

O nitrogênio orgânico se encontra nas proteínas presentes na matéria fecal e como resíduo de plantas e animais em decomposição. Já a amônia provém fundamentalmente do processo de amonificação (transformação do nitrogênio orgânico em amoniacal) e pela hidrólise da uréia, substância componente da urina, através da ação de enzimas.

VAN HAANDEL & MARAIS (1999), citam que, em esgotos sanitários, a concentração de nitrogênio total Kjeldahl (NTK) no afluente é da ordem de 40 a 60



mgN/L, sendo aproximadamente 75% de nitrogênio amoniacal e 25% de nitrogênio orgânico

Com relação aos efluentes industriais, as concentrações de nitrogênio estão contidas em faixas de valores amplos já que são função do tipo da indústria, do processo industrial empregado e do sistema e grau de tratamento a que os despejos são eventualmente submetidos. Os processos industriais que geram efluentes com maiores concentrações de nitrogênio são: usinas de açúcar e álcool, matadores e frigoríficos, cervejarias, indústrias de alimento, produção de fertilizantes, refinarias e derivados de petróleo, indústrias têxteis e siderúrgicas.

### 2.3 Legislação

A legislação ambiental brasileira, sob responsabilidade do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), estipulava para o lançamento de efluentes em ambientes aquáticos o limite máximo de 5,0 mg/L de nitrogênio na forma de amônia (Artigo 21, Resolução nº20 – 1986). Em 17 de março de 2005, uma nova resolução, Resolução nº357 (Artigo 34) passou esse limite para 20 mg/L de nitrogênio amoniacal total, sendo esta ainda, a única forma de nitrogênio controlada em efluentes para lançamento em corpos aquáticos pela legislação federal.

Também de acordo com a Resolução nº357, com relação ao corpo receptor para águas doces de classes 1 e 2, quando o nitrogênio for fator limitante para eutrofização, nas condições estabelecidas pelo órgão ambiental competente, o valor de nitrogênio total (após oxidação) não deverá ultrapassar 1,27mg/L para ambientes lênticos e 2,18mg/L para ambientes lóticos, na vazão de referência.

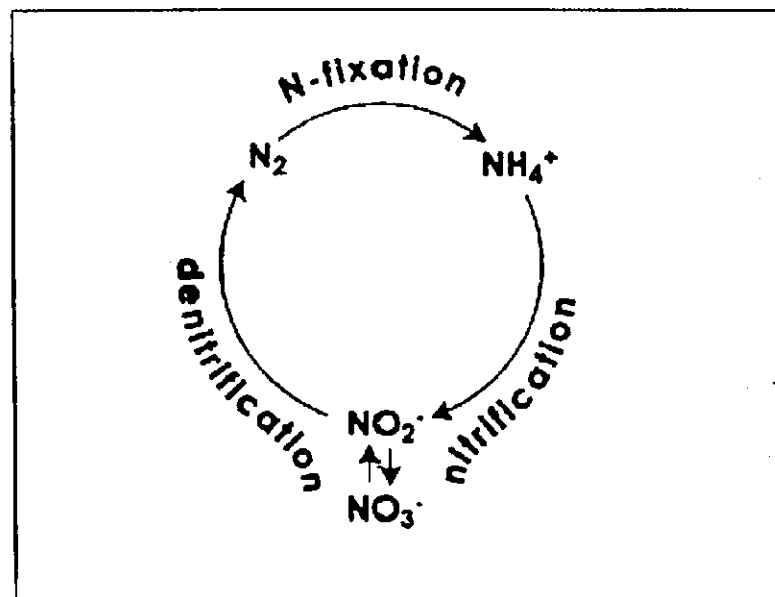
Já se o efluente tiver fins de reuso, dependendo do destino, a qualidade da água poderá ser baseada nos padrões nacionais de potabilidade, a exemplo da Portaria nº518 de 25 de maio de 2004 do Ministério da Saúde a qual determina concentrações máximas de 10 mg/L para nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), 1,0 mg/L de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e 1,5 mg/L de amônia.

## 2.4 Remoção de nitrogênio

A remoção de nitrogênio de águas residuárias pode se dar por processos físico-químicos ou biológicos.

Os principais processos físico-químicos são cloração ao *breakpoint*, extração da amônia por arraste com ar ("*ammonia stripping*") e troca iônica seletiva. Ressalta-se que não serão apresentados maiores detalhes dos processos físico-químicos, pois não é o intuito desse trabalho.

Os dois principais mecanismos de remoção biológica de nitrogênio no tratamento de águas residuárias são assimilação e nitrificação seguida de desnitrificação. Na assimilação, os microrganismos incorporam o nitrogênio amoniacal em nova massa celular como nutriente. Parte desse nitrogênio irá retornar à água residuária devido à morte e lise celular. Na nitrificação-desnitrificação, a remoção de nitrogênio é realizada em duas etapas. Na nitrificação, a amônia é oxidada sendo convertida a nitrato. Na desnitrificação, o nitrato é convertido a nitrogênio gasoso. A Figura 2.1 contém um esquema do ciclo de transformações biológicas do nitrogênio.



**Figura 2.1:** Ciclo de transformações biológicas de nitrogênio. Adaptado de THE ONLINE ANAMMOX RESOURCE (2004).

### 2.4.1 Remoção biológica de nitrogênio

Todo processo de transformação do nitrogênio orgânico até a forma molecular ( $N_2$ ) é biológico. Participam desse processo microrganismos heterotróficos e autotróficos aeróbios, ocorrendo três mecanismos básicos: amonificação/assimilação, nitrificação e desnitrificação.

#### 2.4.1.1 Amonificação/Assimilação

Na reação de amonificação, o nitrogênio orgânico é convertido em nitrogênio amoniacal, enquanto que na de assimilação ocorre o processo inverso (Equação 2.1). Segundo VAN HAANDEL & MARAIS (1999), quando o pH está em torno do neutro o nitrogênio amoniacal está predominantemente na forma salina ( $NH_4^+$ ).



Se o nitrogênio amoniacal presente for limitante para a reação de assimilação, as frações de nitrito e nitrato, quando presentes, podem ser assimiladas após a redução para nitrogênio amoniacal num processo denominado desnitrificação assimilativa (METCALF & EDDY, 1991).

A remoção total do nitrogênio por assimilação depende da produção diária de lodo, da proporção entre o material orgânico e nitrogenado e da idade de lodo do sistema. Segundo KUJAWA-ROELEVELD (2000), em sistemas de alta taxa, a assimilação do nitrogênio pode atingir valores significativos, especialmente quando se trata de águas residuárias concentradas. Tratando-se de sistemas de tratamento de esgoto doméstico, a remoção de nitrogênio via assimilação pode variar de 8 a 30% (VAN HAANDEL & MARAIS, 1981).

### 2.4.1.2 Nitrificação

A nitrificação biológica ocorre em ambiente aeróbio, no qual bactérias heterotróficas ou autotróficas promovem a oxidação do nitrogênio amoniacal para nitrito e deste para nitrato.

É válido observar que a nitrificação pelas bactérias nitrificantes autotróficas é considerada mais significativa do que a realizada pelas bactérias heterotróficas, já que as taxas de nitrificação de organismos autotróficos são, aproximadamente, dez vezes maiores que as de organismos heterotróficos (GASPAR, 2003).

Rittmann *et al.* (1994) *apud* Garbossa (2003) reportaram que apesar de haver competição entre bactérias autotróficas e heterotróficas, também existem interações benéficas a ambas: as bactérias heterotróficas produzem compostos orgânicos que estimulam a atividade das autotróficas, biodegradam compostos orgânicos inibitórios para as autotróficas e produzem polímeros extracelulares que melhoram a agregação de ambas no meio suporte (essencial para boa retenção celular). As bactérias autotróficas produzem e liberam produtos solúveis, que aumentam o fornecimento de substrato às heterotróficas.

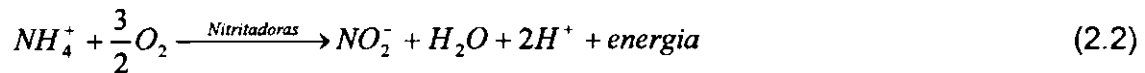
Os microrganismos que são encontrados com frequência nos processos de tratamento biológico aeróbio são bactérias estritamente aeróbias, quimioautotróficas obrigatórias, que utilizam como fonte de energia química os compostos reduzidos de nitrogênio, notadamente  $\text{NH}_4^+$ , além de  $\text{CO}_2$  como fonte de carbono. Esses organismos, na ausência de luz, têm a capacidade de crescer utilizando doadores inorgânicos simples de elétrons. Assim sendo, esses também são denominadas quimiolitotróficos (LEHNINGER (1976) *apud* SOUSA, 1996).

A nitrificação é mediada por bactérias da família Nitrobacteraceae (BELSIER (1979) *apud* COURA, 2002). As bactérias do grupo nitroso oxidam a amônia a nitrito (nitritadoras) e as do grupo nitro oxidam nitrito a nitrato (nitratadoras). A Tabela 2.1 apresenta importantes características das principais bactérias nitrificantes.

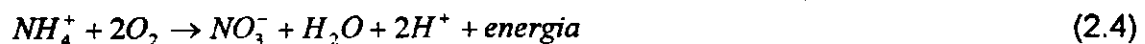
**Tabela 2.1:** Características das bactérias nitrificantes (Adaptado de SHARMA & AHLERT (1976) *apud* COURA (2002)).

<b>Características</b>	<b><i>Nitrosomonas</i></b>	<b><i>Nitrobacter</i></b>
Forma da célula	Ovóide a cilíndrica	Ovóide a cilíndrica
Tamanho da célula	1 x 1,5 µm (LEWIS & PRAMER, 1958)	0,5 x 1,0 µm (ZAVARZIN & LEGUNKOA, 1959)
Mobilidade	Pode ou não ter (ENGEL, 1961)	Pode ou não ter (PAN, 1971)
Teste de Gram	Negativa	Negativa
Peso da célula	0,12 a 0,5 x 10 <sup>-12</sup> g	-
Tempo de geração	8 – 36 horas	12 – 59 horas
Necessidade de O <sub>2</sub>	Aeróbia estrita	Aeróbia estrita

A nitrificação ocorre em duas etapas seqüenciais: nitritação e nitratação. Na primeira etapa (nitritação), as bactérias nitritadoras oxidam amônia a nitrito. Na nitratação, as bactérias nitradoras oxidam o nitrito a nitrato. Essas etapas podem ser descritas pelas equações estequiométricas (2.2) e (2.3).



A reação global do processo é a soma das duas equações:



A nitrificação é, portanto, um processo que consome tanto oxigênio como alcalinidade. Observa-se que na nitrificação há produção de 2 moles de H<sup>+</sup> por mol de nitrato formado. Sabendo-se que a produção de 1 mol (ou 1 equivalente) de H<sup>+</sup> resulta no consumo de 1 equivalente de alcalinidade ou 50 g em termos de CaCO<sub>3</sub>, então na

nitrificação o consumo de alcalinidade é de 100 gCaCO<sub>3</sub> por mol de N (14g), ou ainda  $100/14 = 7,14$  mgCaCO<sub>3</sub>/mgN (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999).

A transformação de amônia para nitrato é uma reação de oxido-redução na qual o número de oxidação do nitrogênio passa de -3 para +5, ocorrendo, portanto, a transferência de 8 elétrons por átomo de nitrogênio, enquanto o oxigênio é reduzido e seu número de oxidação passa de 0 para -2. Como são necessários 4 átomos de oxigênio, o consumo de oxigênio é  $4*(16)/14 = 4,57$  mgO<sub>2</sub>/mgN (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999).

A taxa de crescimento dos microrganismos nitrificantes é menor do que a dos microrganismos responsáveis pela estabilização da matéria carbonácea. Por isso, em um sistema de tratamento biológico em que se objetiva a nitrificação, a idade de lodo deve ser maior do que a idade de lodo mínima para que propicie o desenvolvimento das bactérias nitrificantes.

Os principais processos de crescimento de bactérias nitrificadoras podem ser classificados como crescimento em suspensão e crescimento em biofilme.

### 2.4.1.3 Desnitrificação

O processo de desnitrificação ocorre na ausência de oxigênio e na presença de doadores de elétrons específicos (matéria orgânica) e com a participação de bactérias facultativas.

METCALF & EDDY (1991) apresentam alguns importantes gêneros de bactérias desnitrificantes: *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Flavobacterium*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Proteus*, *Pseudomonas* e *Spirillum*. Essas bactérias são capazes de realizar a redução do nitrato em duas etapas. O primeiro passo é a conversão do nitrato a nitrito. Este estágio é seguido pela produção de componentes intermediários: óxido nítrico, óxido nitroso e nitrogênio gasoso de acordo com a Equação (2.5). Os três últimos componentes são produtos gasosos, os quais podem ser liberados para a atmosfera.



## 2.5 Sistemas de tratamento que removem nitrogênio biologicamente

A remoção biológica de nitrogênio é possível através de uma série de reatores onde ocorrem processos seqüenciais de nitrificação e desnitrificação. Há dois tipos de combinações possíveis para os processos de nitrificação e desnitrificação. O primeiro é a nitrificação seguida da desnitrificação, geralmente requerendo a adição de uma fonte externa de carbono. No segundo tipo, a desnitrificação precede a nitrificação, onde uma grande porção do efluente nitrificado é recirculado para o primeiro reator. A principal vantagem deste último tipo é a utilização da matéria orgânica do afluente como fonte de carbono na desnitrificação.

Os sistemas de lodo ativado (LA) têm sido bastante utilizados devido à boa qualidade do efluente: baixas concentrações de DBO, DQO e sólidos suspensos, além da possibilidade de remoção de nutrientes, mais precisamente, do nitrogênio e do fósforo. Porém, os custos de implantação, manutenção, mecanização e geração de lodo são elevados, implicando em desvantagens para o sistema (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999).

Já o tratamento anaeróbio tem sido referenciado como uma alternativa viável para a remoção de material orgânico em regiões tropicais, porque uma grande parte da matéria orgânica pode ser removida nos reatores anaeróbios com tempos de detenção hidráulica de poucas horas. No entanto, esses sistemas não produzem um efluente final compatível com os padrões ambientais (COURA, 2002).

A combinação de um sistema anaeróbio (para remoção de matéria orgânica) com um sistema de LA, visando reduzir os custos de implantação e operacionais, já vem sendo utilizada e tem sido amplamente estudada (SOUSA (1996), COURA (2002), GUIMARÃES (2003), GASPAR (2003), SOUZA (2005), RODRIGUES (2005)). A configuração UASB-LA tem como objetivo reduzir o consumo de energia elétrica para aeração e a produção de lodo de um sistema clássico de lodos ativados bem como adequar o efluente tratado anaerobiamente aos requisitos da legislação ambiental.

O custo de implantação da ETE com reator UASB seguido de tratamento biológico aeróbio é, no máximo, 80% daquele de uma ETE convencional e o custo operacional, devido à maior simplicidade e menor consumo de energia do sistema combinado, anaeróbio-aeróbio, pode representar, ainda, uma maior vantagem para este sistema (SILVA (1993) *apud* ALEM SOBRINHO & JORDÃO, 2001).

Porém, a configuração UASB-LA não só apresenta vantagens, como também pode apresentar desvantagens inerentes ao processo, tais como: surgimento de lodo filamentoso, aparecimento de espumas, inibição de nitrificação, colmatação, entre outras.

Segundo GASPAR (2003), a configuração de sistemas contendo reatores anaeróbios como unidades de pré-tratamento de LA não é eficiente na remoção de nitrogênio, porque há pouca disponibilidade de matéria orgânica para os microrganismos que realizam a desnitrificação, uma vez que grande parte da matéria orgânica é previamente removida no reator UASB. Ainda segundo GASPAR (2003), tem sido relatada dificuldade operacional para a manutenção do processo de nitrificação, provavelmente devido à presença de formas reduzidas de enxofre que são tóxicas às bactérias nitrificantes.

Num estudo realizado por GUIMARÃES (2003), testes de toxicidade realizados com sulfeto de sódio indicaram que concentrações de sulfeto no efluente do UASB acima de 2mg/L reduzem a atividade das nitritadoras. Os percentuais de inibição para 2 e 6mg/L foram respectivamente de 20% e 57%.

Sistemas biológicos com câmaras anóxica e aeróbia têm apresentado excelente remoção de nitrogênio (podendo atingir eficiência superior a 90%) tratando esgoto com relação  $N/DQO < 0,08$ , que é comum em esgoto doméstico, bruto ou mesmo decantado. O uso de reator UASB, que apresenta boa remoção de matéria orgânica biodegradável (55 a 75%) e praticamente nenhuma eficiência de remoção de N, terá efeito negativo sobre sistemas de tratamento biológico com o objetivo de boa remoção desse nutriente, pois o efluente do reator UASB terá uma relação  $N/DQO$  bem superior ao valor desejado para o bom desempenho desses sistemas (ALEM SOBRINHO & JORDÃO, 2001).



### 2.5.1 Novos processos de remoção de nitrogênio

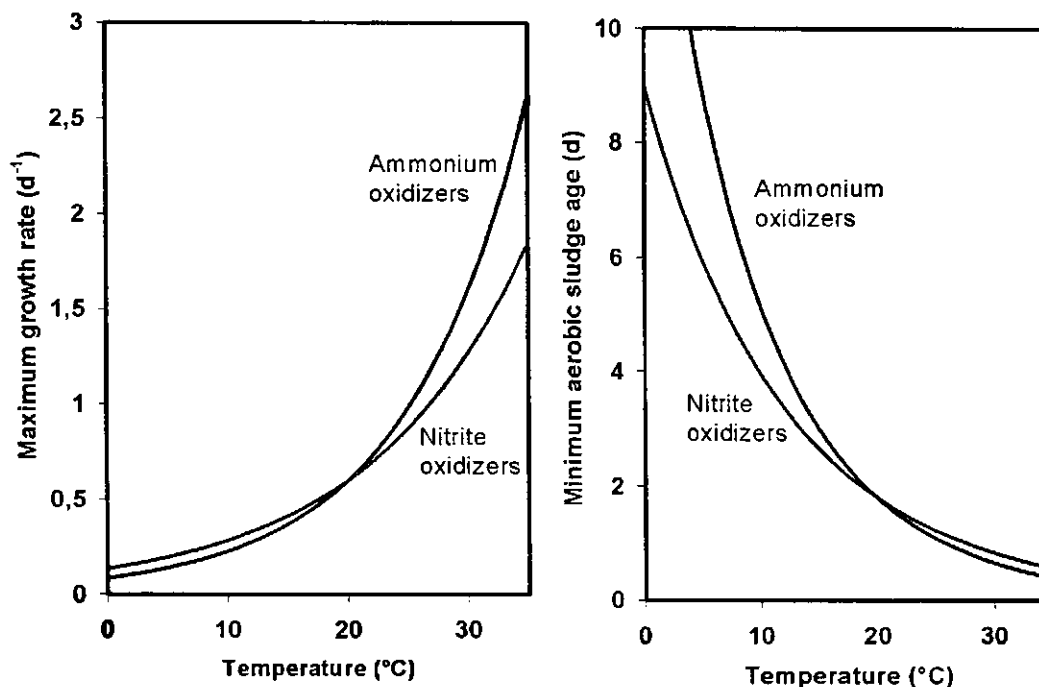
Nas últimas décadas novos processos voltados para a remoção de nitrogênio vêm surgindo devido a grande preocupação com a descarga de nutrientes no meio ambiente.

Além do que, pesquisas vêm buscando processos que apresentem rotas alternativas de remoção biológica de nitrogênio em águas residuárias. Dentre esses processos cita-se o SHARON (VAN VELDHUIZEN *et al.* (1997); JETTEN *et al.* (2000)) e Anammox (MULDER *et al.* (1995)).

#### SHARON

O processo SHARON (Single Reactor for High Activity Ammonium Removal Over Nitrite), baseia-se no estabelecimento de um curto-circuito nos processos de nitrificação e desnitrificação. A nitrificação é interrompida numa etapa intermediária, de modo a manter o nitrogênio na forma de nitrito para numa etapa seguinte, ainda sem aeração, haver conversão de nitrito a nitrogênio gasoso, economizando dessa forma, energia e doadores de elétrons.

Esse processo se torna atrativo não só porque gasta menos oxigênio (a oxidação para nitrito só requer  $\frac{3}{4}$  da demanda de oxigênio necessário para a oxidação para nitrato), como também porque a desnitrificação do nitrito requer apenas  $\frac{3}{5}$  do material orgânico necessário para a remoção do nitrato. Porém, em temperaturas abaixo de 20°C, a oxidação do nitrito normalmente acontece mais rápido do que a oxidação da amônia.



**Figura 2.2:** Taxa específica máxima e idade de lodo mínima ( $1/\mu_m \approx 1/(\mu_m - b_n)$ ) requeridas pelas oxidantes de amônia e nitrito em função da temperatura. Adaptado de VAN VELDHUIZEN *et al.* (1997) e JETTEN *et al.* (2000).

Observa-se na Figura 2.2 que as nitritadoras (oxidantes de nitrito) têm crescimento mais lento do que as nitrificadoras (oxidantes de amônia) em temperaturas altas. Sendo assim, pode-se tomar viável encerrar o processo de nitrificação na etapa do nitrito, não oxidando este para nitrato em temperaturas elevadas.

O sistema SHARON opera com pequeno tempo de detenção hidráulica, altas temperaturas, elevadas vazões específicas de alimentação (alta concentração de amônia no efluente) e sem praticar recirculação.

### **Anammox**

Anammox é um processo realizado por microrganismos autotróficos que dispensa a adição de fonte externa de carbono. Esse processo combina parte do nitrogênio, na forma de nitrito, com o nitrogênio amoniacal restante e produz nitrogênio gasoso sob condições anaeróbias, reduzindo significativamente o consumo de oxigênio

e da DQO na fase de desnitrificação. As bactérias que realizam esse processo são as do grupo Planctomicetos, como por exemplo, a espécie *Candidatus Brocadia*. De acordo com JETTEN *et al.* (2001) *apud* TEIXEIRA (2006) a hidroxilamina oxidorreductase é a enzima chave desse processo.

O processo Anammox pode ter um ou dois estágios, sendo que em ambos os casos, apenas metade da amônia é oxidada para nitrito. No caso de dois estágios a conversão de amônia para nitrito é feita em um reator separado, e depois a amônia e o nitrito são convertidos para N<sub>2</sub> no reator Anammox. No caso de um estágio, tanto a nitrificação quanto o processo Anammox são realizados em um mesmo reator. A nitrificação é controlada através da limitação do suprimento de oxigênio, e subsequentemente, a amônia é convertida em N<sub>2</sub> (ABMA *et al.*, 2007).

A cultura Anammox possui excelentes propriedades de granulação, o que permitiria o uso de tecnologias de reatores de fluxo ascendente (UASB), a fim de trabalhar com intenso reciclo de células e reduzir o tempo de partida do reator.

### **SHARON + Anammox**

Vem sendo pesquisada a combinação dos processos SHARON e Anammox. Nesse sistema combinado, o primeiro reator opera em condições de anaerobiose, sob ação apenas das nitrificadoras, não havendo necessidade de uma completa conversão do íon amônio a nitrito, podendo esta ficar na ordem de 50%. O efluente do reator anaeróbico, contendo íon amônio e nitrito, é introduzido no reator Anammox, a fim de completar a degradação pretendida.

De acordo com JETTEN *et al.* (2000), um reator em escala de laboratório SHARON-Anammox tratando água residuária da ETE de Sluisjesdijk – Rotterdam (Holanda) obteve uma remoção de amônia de 94%.

Outros métodos de remoção de nitrogênio como SN (Shorter Nitrification), OLAND (Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification), CANON (Completely Autotrophic Nitrogen Removal Over Nitrite) vêm sendo pesquisados nos últimos tempos.

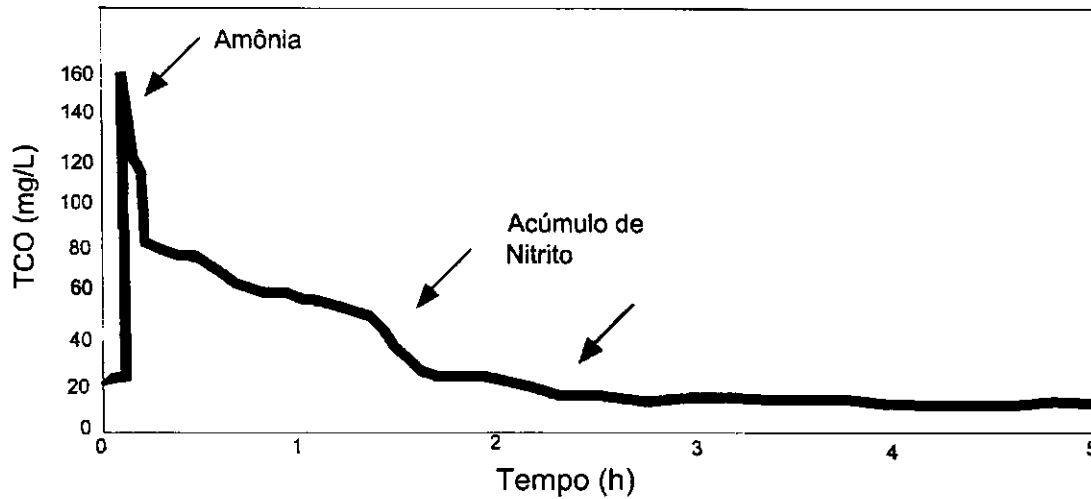
## 2.6 Cinética da nitrificação

A nitrificação é um processo que se desenvolve em duas fases seqüenciais. Na primeira ocorre a oxidação da amônia para nitrito (nitritação) e na segunda a oxidação do nitrito para nitrato (nitratção). Muitos autores (VAN HAANDEL & MARAIS (1999), HENZE *et al.* (1995), VANROLLEGHEM (1999)) consideram somente a primeira fase importante para a cinética do processo de nitrificação, uma vez que a segunda fase ocorre instantaneamente.

BROWER *et al.* (1998) e KUJAWA-ROELEVELD (2000) observaram durante testes respirométricos que, apesar da taxa de nitratção ser substancialmente maior que a taxa de nitritação, a não consideração da segunda fase pode levar a erros significativos na estimativa do processo de nitrificação.

A Figura 2.3 mostra um respirograma (variação da taxa de consumo de oxigênio - TCO em função do tempo) de utilização de amônia em um experimento realizado por BROWER *et al.* (1998). Observa-se que a curva da TCO apresenta uma cauda antes de atingir a TCO endógena. Esta cauda é atribuída a um acúmulo de nitrito no sistema, ou seja, a taxa de conversão do nitrito para nitrato é menor que a taxa de conversão de amônia para nitrito, não sendo, portanto, instantânea como ainda se admite. Somados ao experimento de BROWER *et al.* (1998), pesquisas com o processo SHARON mostraram que em temperaturas elevadas (> 25°C) as bactérias oxidantes de amônia (nitritadoras) apresentam uma taxa de crescimento específica máxima maior do que as oxidantes de nitrito (nitratadoras).

Portanto, nesta dissertação, a cinética de nitrificação proposta por DOWNING *et al.* (1964) e descrita por VAN HAANDEL & MARAIS (1999) será aqui representada considerando as duas fases do processo com a mesma importância.



**Figura 2.3:** Respirograma da TCO de uma batelada de lodo após a adição de amônia como substrato. Observa-se a formação de uma cauda devido ao acúmulo de nitrito (Fonte: BROWER *et al.*, 1998).

VAN HAANDEL & MARAIS (1999) demonstraram que o parâmetro fundamental para o dimensionamento de sistemas de tratamento com remoção biológica de nitrogênio é a idade de lodo. Existe uma idade de lodo mínima que depende da cinética de nitrificação, geralmente adotada em torno de 10 dias para esgoto doméstico a uma temperatura de 25°C, para que o processo de nitrificação ocorra.

Em condições estacionárias, a taxa de crescimento líquido das bactérias nitrificantes (resultado da taxa de crescimento bruto menos a taxa de decaimento) é igual à taxa de descarga de lodo de excesso:

$$\left(\frac{dX_n}{dt}\right)_l = \left(\frac{dX_n}{dt}\right)_c + \left(\frac{dX_n}{dt}\right)_d + \left(\frac{dX_n}{dt}\right)_e \quad (2.6)$$

Onde:

$$\left(\frac{dX_n}{dt}\right)_c = r_n Y_n = \mu X_n = \mu_{max} X_n \frac{N_a}{(N_a + K_n)} \quad (2.7)$$

$$\left(\frac{dX_n}{dt}\right)_d = -b_n X_n \quad (2.8)$$

$$\left(\frac{dX_n}{dt}\right)_e = -\frac{X_n}{R_s} \quad (2.9)$$

$$\left(\frac{dX_n}{dt}\right) = 0 = \mu_{max} X_n \frac{N_a}{(N_a + K_n)} - b_n X_n - \frac{X_n}{R_s} \quad (2.10)$$

$\left(\frac{dX_n}{dt}\right)_c$  : taxa de crescimento das bactérias nitrificantes (mgSSV.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>)

$\left(\frac{dX_n}{dt}\right)_d$  : taxa de decaimento das bactérias nitrificantes (mgSSV.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>)

$\left(\frac{dX_n}{dt}\right)_e$  : taxa de descarga de lodo de excesso (mgSSV.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>)

e,

$r_n$  : taxa de nitrificação (mgN.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>);

$\mu$  : taxa específica de crescimento das autotróficas (d<sup>-1</sup>);

$\mu_{max}$ : taxa específica máxima de crescimento das autotróficas (d<sup>-1</sup>);

$b_n$  : constante de decaimento (d<sup>-1</sup>);

$K_n$  : constante de meia saturação de Monod (mgN.L<sup>-1</sup>);

$Y_n$  : coeficiente de rendimento das autotróficas (mgN.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>);

$R_s$  : idade de lodo do sistema (d).

Rearrmando essas equações e levando em consideração que a concentração de amônia, substrato disponível para nitrificação, é muito maior do que  $K_n$ , ou seja,  $K_n/N_p \ll 1$ , a expressão para determinação da idade de lodo mínima ( $R_{sm}$ ) para que ocorra nitrificação fica:

$$R_{sm} = \frac{1}{(\mu_{max} - b_n)} \quad (2.11)$$

As constantes cinéticas  $K_n$ ,  $\mu_{max}$  e  $b_n$  variam de uma água residuária para outra. Os principais fatores que influenciam o valor de  $\mu_m$  são a origem do afluente e as

condições operacionais e ambientais (OD, temperatura e pH), como se verá mais adiante.

### 2.6.1 Determinação da taxa máxima de crescimento específico

A taxa máxima de crescimento específico ( $\mu_{max}$ ) pode ser determinada quando se conhece a taxa de nitrificação ( $r_n$ ), a concentração de bactérias nitrificantes no reator ( $X_n$ ) e a concentração de amônia no reator ( $N_a$ ):

$$r_n Y_n = \mu_{max} X_n \frac{N_a}{(N_a + K_n)} \quad (2.12)$$

Para  $N_a \gg K_n$ , teremos:

$$\mu_{max} = \frac{r_{n,max} Y_n}{X_n} \quad (2.13)$$

A taxa de nitrificação pode ser determinada, utilizando-se um dos parâmetros que são diretamente afetados pela nitrificação, tais quais: concentração de amônia, nitrato, alcalinidade e taxa de consumo de oxigênio. Considerando-se que a TCO pode ser determinada por métodos respirométricos rápidos, simples e confiáveis, estima-se a taxa de nitrificação como:

$$r_{n(NITRIT)} = \frac{TCO_N}{4,57} \quad (2.14)$$

$$r_{n(NITRAT)} = \frac{TCO_N}{1,14} \quad (2.15)$$

Onde:

$TCO_N$ : TCO devido a nitrificação ( $mgO_2.L^{-1}.h^{-1}$ );

$r_{n(NITRIT)}$ : taxa de nitrificação das bactérias nitrificadoras (nitritadoras);

$r_{n(NITRAT)}$ : taxa de nitrificação das bactérias nitratadoras.

Os denominadores 4,57 e 1,14 dão o consumo de oxigênio por mol do substrato considerado (ver seção 2.4.1.2), considerando que não há acúmulo de nitrito, podemos considerar que o denominador 4,57 se refere ao consumo de oxigênio por mol de substrato referente à taxa de nitrificação das nitritadoras.

De acordo com VAN HAANDEL & MARAIS (1999), a concentração de bactérias nitrificantes em função da idade de lodo, concentração de amônia nitrificada e tempo de permanência pode ser determinada como:

$$X_n = \frac{Y_n R_s}{(1 + b_n R_s)} * \frac{N_c}{R_n} \quad (2.16)$$

Onde:

$N_c$  : concentração de amônia nitrificada ( $\text{mgN.L}^{-1}$ );

$R_s$  : idade de lodo (d);

$R_n$  : tempo de permanência (d).

$$N_c = N_{ta} - N_{te} - N_l \quad (2.17)$$

Onde:

$N_{ta}$  : concentração de NTK afluente ( $\text{mgN.L}^{-1}$ );

$N_{te}$  : concentração de NTK efluente ( $\text{mgN.L}^{-1}$ );

$N_l$  : concentração de NTK para a produção de lodo de excesso ( $\text{mgN.L}^{-1}$ ).

Considerando que aproximadamente 10% de lodo orgânico se compõem de nitrogênio, temos:

$$N_l = \frac{f_n X_v R_n}{R_s} \quad (2.18)$$

Onde:

$f_n$  : fração de nitrogênio em lodo volátil =  $0,1 \text{g.g}^{-1} \text{SSV}$ ;

$X_v$  : concentração de sólidos voláteis no licor misto ( $\text{mgSSV.L}^{-1}$ ).



Depois do desenvolvimento da teoria que descreve a cinética das nitrificantes, realizado por DOWNING *et al.* (1964), foram realizados vários estudos a fim de se determinar experimentalmente as constantes cinéticas de nitrificação em sistemas de lodo ativado. As Tabelas 2.2, 2.3 e 2.4 contêm alguns valores observados por diferentes autores para valores de temperatura também diferentes. Observa-se que esses valores são bastante variados, provavelmente não só pela temperatura, mas também pelo fato que foram usadas diferentes águas residuárias ou, até mesmo, pelo grau de precisão do método aplicado.

**Tabela 2.2:** Valores experimentais da taxa específica máxima de crescimento de nitrificadoras (oxidantes de amônia) (Adaptado de VAN HAANDEL & MARAIS, 1999).

$\mu_{\max T} (d^{-1})$	T (°C)	$\mu_{m20}^* (d^{-1})$	Referência
0,33	15	0,66	BARNARD (1991)
0,47	15	0,45	KAYSER (1991)
0,33	20	0,33	DOWNING <i>et al.</i> (1964)
0,33 – 0,65	20	0,33 – 0,65	EKAMA & MARAIS (1976)
0,34 – 0,40	12	0,86 – 1,01	GUJER & JENKINS (1974)
0,45	15	0,73	ECKENFELDER (1991)
0,40 – 0,50	14	0,80 – 1,00	GUJER (1977)
0,50	20	0,50	LAWRENCE & BROWN (1973)
1,08 – 1,44	23	0,76 – 1,02	PODUSKA & ANDREWS (1974)
0,53	25	0,26	SUTTON <i>et al.</i> (1979)
0,57	16	0,76	GUJER & JENKINS (1974)
0,94	29	0,33	LIJKELMA (1973)
0,78	25	0,44	FERREIRA (2002)
0,28	26	0,14	SOUZA (2005)

\* O índice 20 significa que o valor se refere a valores na temperatura de 20°C.

(CONTINUA)

(CONTINUAÇÃO)

$\mu_{\max T}$ (d <sup>-1</sup> )	T (°C)	$\mu_{n20}$ *(d <sup>-1</sup> )	Referência
0,27	26	0,14	MEDEIROS (2004)
0,28	25	0,16	COURA (2002)
0,23	27	0,10	GUIMARÃES (2003)

\* O índice 20 significa que o valor se refere a valores na temperatura de 20°C.

**Tabela 2.3:** Valores experimentais da constante de decaimento de nitritadoras (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999).

$b_{nT}$ (d <sup>-1</sup> )	T (°C)	$b_{n20}$ (d <sup>-1</sup> )	Referência
0,0	20	0,0	DOWNING <i>et al.</i> (1964)
0,0	15	0,0	DOWNING <i>et al.</i> (1964)
0,0	10	0,0	GUJER (1977)
0,04	20	0,04	EKAMA & MARAIS (1976)
0,12	29	0,09	LIJKELMA (1973)
0,12	23	0,11	PODUSKA & ANDREWS (1974)

\* O índice 20 significa que o valor se refere a valores na temperatura de 20°C.

**Tabela 2.4:** Valores experimentais da constante de meia saturação de amônia da equação de Monod para o crescimento de nitritadoras (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999).

$K_{nT}$ (mg/L)	T (°C)	$K_{n20}$ (mg/L)	Referência
0,0	23	0,04	PODUSKA & ANDREWS (1974)
0,2	15	0,1	DOWNING <i>et al.</i> (1964)
0,2	20	0,2	DOWNING <i>et al.</i> (1964)

(CONTINUAÇÃO)

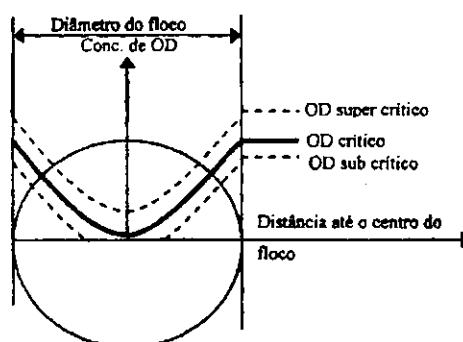
$K_{nT}$ (mg/L)	T (°C)	$K_{n20}$ (mg/L)	Referência
0,2	10	0,6	GUJER (1977)
0,5	14	1,0	EKAMA & MARAIS (1976)
1,0	20	1,0	EKAMA & MARAIS (1976)
1,0	20	1,0	LIJKELMA (1973)

\* O índice 20 significa que o valor se refere a valores na temperatura de 20°C.

### 2.6.2 Fatores que influenciam o processo de nitrificação

#### a) Efeito da Concentração de Oxigênio Dissolvido

Na Figura 2.4, pode ser observada a variação da concentração de oxigênio dissolvido (OD), a partir do centro de um floco de lodo em uma suspensão. De acordo com a Figura 2.4, ocorre uma diminuição da concentração de OD da camada externa, onde se considera a concentração de OD igual à encontrada no seio do líquido, até o centro do floco (supondo-se um floco esférico).



**Figura 2.4:** Representação esquemática da variação da concentração de OD, do centro até a periferia de um floco, para concentrações de OD subcrítica, crítica e supercrítica (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999).

Dependendo da concentração de OD no seio do líquido, pode se desenvolver no centro do floco uma microrregião anóxica onde não há OD (OD subcrítico) e onde não

se desenvolverá os processos metabólicos de oxidação da matéria orgânica e amônia. Dessa forma, não ocorrerá a nitrificação.

Segundo VAN HAANDEL & MARAIS (1999), o valor da concentração mínima de OD, no seio do líquido, para manter um ambiente aeróbio no centro do floco depende de vários fatores: tamanho do floco, intensidade de agitação, temperatura e, principalmente, taxa de consumo de oxigênio (TCO). Em geral, pode-se esperar que uma concentração de OD de 2 mg/L seja suficiente para desenvolver o processo de nitrificação.

Quando a concentração de oxigênio dissolvido diminui, este se torna um fator limitante para o crescimento, e a expressão de Monod passa a ser:

$$\mu = \mu_{max} \left[ \frac{N_a}{N_a + K_n} \right] \left[ \frac{OD}{K_o + OD} \right] \quad (2.19)$$

Onde:

OD : concentração de oxigênio dissolvido no reator (mg/L);

$K_o$  : constante de meia saturação (mg OD. L<sup>-1</sup>), varia de 0,3 a 2,0.

MEDEIROS (2004), trabalhando com reatores de bancada tratando efluentes da indústria petroquímica, verificou que é tecnicamente viável a operação de um sistema de Lodo Ativado com concentrações de até 1 mg/L, sem prejuízo para o desempenho do sistema quanto à remoção de material orgânico. Quanto às bactérias nitrificantes, houve uma redução de até 37% na taxa específica máxima de crescimento das nitrificadoras.

De acordo com HANKI *et al.* (1990) *apud* ABREU (1994), as nitrificadoras parecem apresentar maior sensibilidade que as nitrificadoras para baixas concentrações de OD (0,5mg/L).

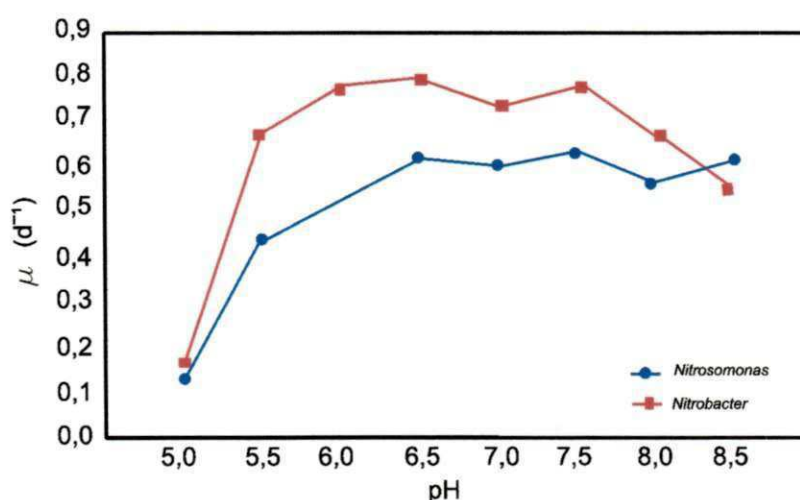
QUEIROZ (2006) estudando a influência da concentração de OD com o intuito de acumular nitrito para otimizar a remoção de nitrogênio, verificou que com a limitação de oxigênio, além de não aumentar o acúmulo de nitrito, ainda reduziu a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal, porém não houve um controle eficiente da concentração de OD.

## b) Efeito do pH

Na nitrificação, o pH tende a diminuir em virtude da geração de íons  $H^+$  e o conseqüente consumo de alcalinidade. A WPCF (1983) sugere que para um desenvolvimento estável do processo de nitrificação, o pH deve ser mantido próximo à neutralidade. VAN HAANDEL & MARAIS (1999) observaram que para manter o valor do pH em torno do neutro é necessária uma alcalinidade mínima no sistema de Lodo Ativado de  $35 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ .

Vários pesquisadores (DOWNING *et al.* (1964), SAWYER *et al.* (1973), EKAMA & MARAIS (1976)) estudaram a influência do pH sobre o  $\mu_m$ , e verificaram que na faixa de pH entre 7,0 e 8,5 não se observa uma influência apreciável no valor de  $\mu_m$ .

FERREIRA (2002) avaliou a atividade das nitritadoras e nitradoras em ambientes com valores de pH entre 5,0 e 8,5 (ver Figura 2.5). A maior taxa de crescimento tanto para as nitritadoras como para as nitradoras foi obtida na faixa de pH 6,0 a 7,5. Fora dessas faixas, a atividade das bactérias diminuiu acentuadamente. Em ambiente alcalino, as nitritadoras apresentam-se mais tolerantes que as nitradoras.



**Figura 2.5:** Taxa específica máxima de crescimento das nitritadoras (*Nitrosomonas*) e das nitradoras (*Nitrobacter*) para diferentes valores de pH (FERREIRA, 2002).

QUEIROZ (2006) estudando a influência do valor de pH com o intuito de acumular nitrito para otimizar a remoção de nitrogênio, verificou a necessidade da manutenção de valores mais elevados de pH (em torno de 8,0) para alcançar o acúmulo sustentado de nitrito nas concentrações trabalhadas.

### c) Efeito da temperatura

A temperatura exerce influência sobre a taxa de crescimento específico das nitritadoras, conforme já comprovada por vários pesquisadores. Normalmente, utiliza-se a equação de Arrhenius para quantificar a influência da temperatura:

$$\mu_{mT} = \mu_{m20} \cdot \theta^{(T-20)} \quad (2.20)$$

Onde:

$\mu_{mT}$ : taxa máxima de crescimento das nitritadoras a uma temperatura T (d<sup>-1</sup>);

$\theta$ : coeficiente de temperatura (Tabela 2.4);

T: temperatura (°C).

O valor de  $\theta$  varia entre 1,11 e 1,13, o que corresponde a um aumento no valor de  $\mu_m$  de 11 a 13% por cada grau centrígrado de variação da temperatura, conforme Tabela 2.5.

**Tabela 2.5:** Valores do coeficiente de Arrhenius ( $\theta$ ), relativos à dependência da taxa específica máxima de crescimento das nitritadoras em função da temperatura (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999).

$\theta$	Intervalo (°C)	Referência
1,116	19 - 21	GUJER (1977)
1,123	15 - 20	DOWNING <i>et al.</i> (1964)
1,123	14 - 20	EKAMA & MARAIS (1976)
1,130	20 - 30	LIJKELMA (1973)

ECKENFELDER & MUSTERMAN (1995) determinaram um coeficiente de Arrhenius de 1,13, tratando água residuária de uma indústria de fertilizante, onde foi utilizado para sua determinação temperaturas entre 12°C e 25°C.

A temperatura ótima para o crescimento das nitrificantes se situa entre 28 e 30°C (PAINTER (1970) *apud* COURA, 2002).

GRUNDISTZ & DALAHAMMAR (2001) *apud* GUIMARÃES (2003), em testes de culturas puras de nitritadoras e nitradoras isoladas do sistema de Lodo Ativado, obtiveram temperatura ótimas de 35°C e 38°C, respectivamente.

QUEIROZ (2006) não obteve sucesso na inibição das bactérias nitradoras, quando monitorou um sistema de lodo ativado com temperatura em torno de 35°C, porém ele não avaliou o aumento da concentração de nitrito no sistema diminuindo a idade de lodo como preconiza o processo SHARON.

Tendo em vista a influência desses fatores (pH, temperatura, concentração de OD, pré-tratamento aplicado) sobre as constantes cinéticas e da grande importância dessas constantes na otimização dos sistemas de lodo ativado, é de grande valia uma boa ferramenta para a determinação dessas constantes com rapidez e precisão. Dessa forma a respirometria dá uma grande contribuição no desenvolvimento de projetos otimizados de sistemas de lodo ativado.

## 2.7 Respirometria

A respirometria é uma técnica baseada na medição do consumo de oxigênio, por parte dos microrganismos, durante o catabolismo oxidativo.

Para se fazer uso da respirometria foram desenvolvidos aparelhos denominados respirômetros, que de acordo com ROS (1993) podem ser classificados como: fechados (manométricos, volumétricos ou combinados) ou abertos (semicontínuos ou contínuos). Para a investigação experimental dessa dissertação foi usado um respirômetro do tipo aberto e semicontínuo, que permite a determinação experimental da TCO sob condições reais de operação.

O método semicontínuo consiste em aerar uma batelada do lodo ativado até que a concentração de OD atinja um determinado valor de referência superior ( $OD_{máx}$ ),

quando, então, a aeração é interrompida. A diminuição da concentração de OD num intervalo de tempo é medida e registrada, podendo dessa forma ser calculada a TCO. Quando a concentração de OD atinge um determinado valor de referência inferior ( $OD_{\min}$ ), a aeração é reiniciada, repetindo-se o ciclo (CATUNDA *et al.*, 1996).

$$TCO = \left( \frac{dOD}{dt} \right) = \frac{(OD_{\max} - OD_{\min})}{\Delta t} \quad (2.21)$$

Onde:

TCO : taxa de consumo de oxigênio ( $\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ );

$OD_{\max}$  : valor de oxigênio dissolvido de referência superior ( $\text{mgOD/L}$ );

$OD_{\min}$  : valor de oxigênio dissolvido de referência inferior ( $\text{mgOD/L}$ );

$\Delta t$  : variação do tempo (h).

Presentemente a respirometria vem tendo uma aplicação crescente para o controle e entendimento dos processos biológicos de tratamento de água residuária. Na Universidade Federal de Campina Grande a respirometria já foi utilizada em diversos estudos como: para determinar a influência de interrupções de oxigenação sobre a atividade do lodo ativo (COSTA, 2002), avaliação da atividade das bactérias heterotróficas (RODRIGUES, 2005) e autotróficas nitrificantes (FERREIRA, 2002, SOUZA, 2005), composição da matéria orgânica em águas residuárias (SILVA, 2003) e influência da concentração de oxigênio dissolvido sobre o desempenho de sistemas de lodo ativado tratando efluentes da indústria petroquímica (MEDEIROS, 2004). Todos esses estudos foram realizados com o respirômetro Beluga modelo S32c desenvolvido no Departamento de Engenharia Elétrica da UFCG – Universidade Federal de Campina Grande (CATUNDA *et al.*, 1996).

O Beluga S32 é um respirômetro automatizado, acoplado a um computador com um *software* específico para aquisição de dados e controle de dispositivos que determinam a taxa de consumo de oxigênio semi continuamente, é constituído basicamente por um reator, aerador, agitador e um eletrodo de oxigênio dissolvido. Os parâmetros adquiridos pelo *software* são concentração de OD e temperatura. A taxa de



consumo de oxigênio (TCO) é calculada a partir dos valores de concentração OD adquiridas pelo respirômetro.

O respirômetro realiza o cálculo da TCO através do método clássico. Para tal, é necessário realizar duas etapas de operação no reator, uma de aeração e outra de não aeração, e definir duas referências (inferior e superior) para concentração de OD.

Na primeira etapa, o licor misto do reator do sistema em escala de bancada é aerado até que a concentração de OD atinja a referência superior. Nesse ponto, desliga-se a aeração, iniciando-se a segunda etapa. Na segunda etapa, observa-se a diminuição do valor da concentração de OD com o tempo, até que esta atinja uma referência inferior. Ao fim da segunda etapa, a TCO é calculada utilizando os dados adquiridos da diminuição da concentração de OD, através de regressão linear.

#### **3.1 Introdução**

Esta pesquisa teve como objetivo, aplicando a respirometria, avaliar o metabolismo das bactérias nitrificantes presentes em sistemas de lodo ativado alimentados com diferentes substratos e submetidas à diferentes temperaturas, valores de pH e concentração de oxigênio dissolvido. Com esse objetivo, foram operados dois sistemas de lodo ativado, sendo um alimentado com esgoto bruto e o outro com esgoto digerido. A descrição dos sistemas, os procedimentos operacionais e analíticos serão descritos neste capítulo.

A investigação experimental foi realizada nas instalações do laboratório da Área de Engenharia Sanitária e Ambiental da Unidade Acadêmica de Engenharia Civil do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade de Campina Grande (AES/UAEC/CCT/UFCG), que atende as pesquisas desenvolvidas no PROSAB (Programa de Saneamento Básico), localizado na antiga estação de tratamento de esgoto da cidade de Campina Grande, situada no bairro do Catolé.

#### **3.2 Material**

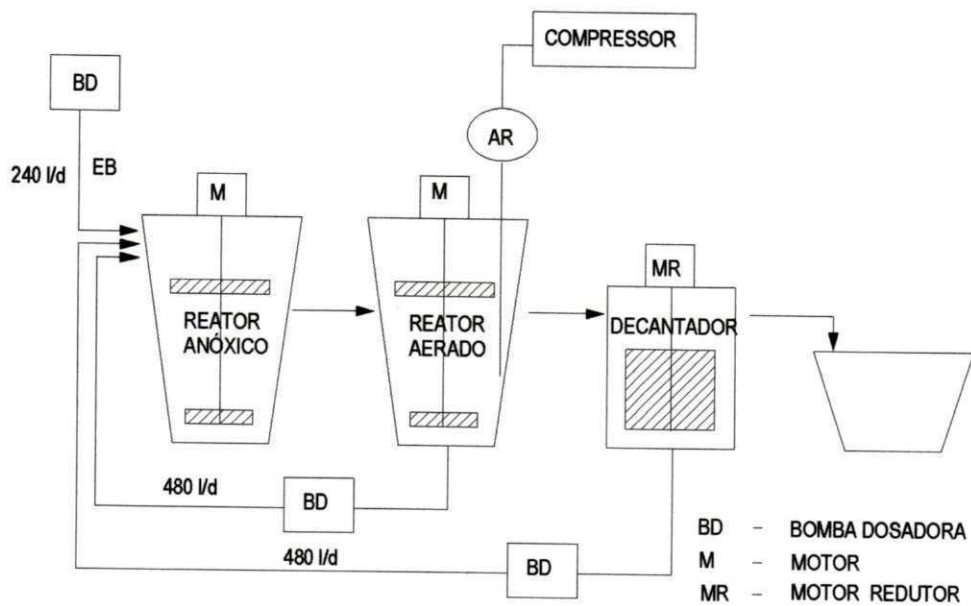
##### **3.2.1 Descrição dos sistemas**

Os sistemas de lodo ativado foram denominados de sistema LA e sistema UASB-LA, sendo o primeiro com reator aeróbio precedido por um de pré-desnitrificação (reator anóxico), alimentado com esgoto bruto, e o segundo de um reator aeróbio alimentado com esgoto digerido, proveniente de um reator anaeróbio de fluxo ascendente, reator UASB.

### **Sistema LA**

O sistema LA (Figuras 3.1 e 3.2) era um sistema de lodo ativado em escala piloto, constituído de dois reatores seqüenciais com 75 litros de volume, cada, e um decantador com 60 litros de volume útil. O primeiro reator (reator anóxico) era operado sem oxigênio, para promover a desnitrificação do nitrato produzido no reator seqüencial aeróbio. O licor misto do reator aerado era recirculado, a uma taxa de 480 L/dia, para ao reator anóxico. O reator anóxico também era alimentado, a uma taxa de 480 L/dia, com o lodo do decantador que seguia o reator aerado. O sistema tratava 240L/dia de esgoto coletado de um poço de visita do sistema de esgotamento da cidade de Campina Grande – PB. Também faziam parte do sistema:

- agitadores mecânicos de eixo vertical com palhetas que era acionado por um motor trifásico, 1/3 HP, de baixa rotação (45rpm). Essa agitação assegurava a suspensão do lodo e o contato deste com toda a massa líquida;
- aerador/compressor (tipo nebulizador) que insuflava bolhas de ar através de pedras porosas presas no fundo do reator, garantindo o suprimento de oxigênio dissolvido (OD) aos microrganismos;
- uma bomba tipo DL MA C/LIVELLO, HZ 50/60, 230V, que alimentava o sistema com esgoto bruto;
- bombas dosadoras de recirculação, Prominent, com capacidade de vazão de 19,9L/h.



**Figura 3.1:** Esquema do sistema LA com reatores seqüenciais anóxico e aeróbio, seguidos por um decantador.



**Figura 3.2:** Foto do sistema de LA onde se vê o reator anóxico e aeróbio seguidos do decantador.

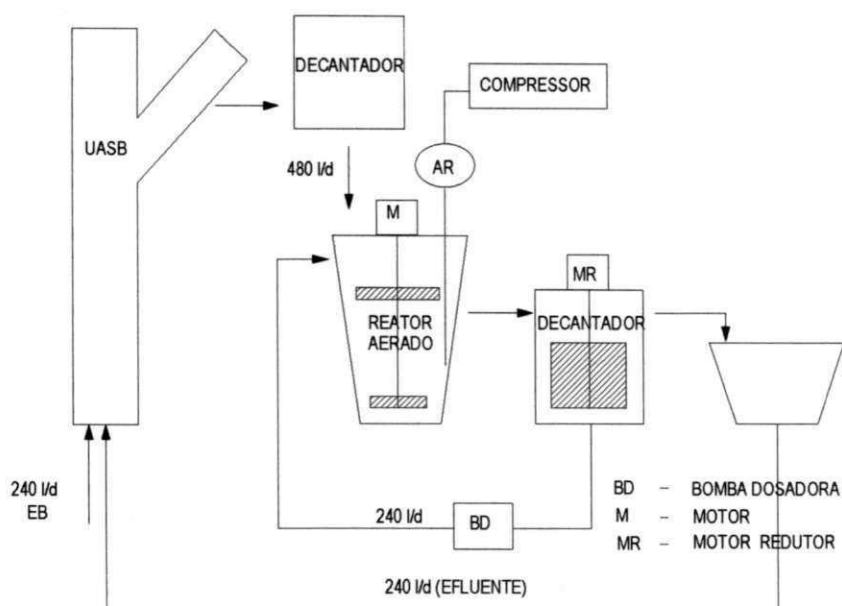
### **Sistema UASB-LA**

O sistema UASB-LA (Figuras 3.3 e 3.4) era formado por um reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (reator UASB), seguido por um sistema de lodo ativado. Do início da investigação experimental, em fevereiro de 2006 até junho do mesmo ano, o sistema de lodo ativado era constituído por um reator anóxico, um reator aerado e um decantador. A partir de julho do mesmo ano, houve uma mudança nessa configuração, passando a ser composto por um reator aerado (75 litros de volume útil) e um decantador (60 litros de volume útil), de onde o lodo era recirculado 240L/dia para o reator aerado. Ocorreu essa mudança na configuração do sistema, já que o reator anóxico não apresentou função nenhuma devido à baixa fração de matéria orgânica disponível, dificultando a desnitrificação do sistema UASB-LA.

O reator UASB era um tubo de PVC com volume útil de 60 litros e diâmetro de 100mm, seguido de um decantador, de onde o lodo decantado era descartado semanalmente. O reator era alimentado com esgoto bruto e efluente do próprio sistema UASB-LA, através de uma bomba do tipo DL MA C/LIVELLO, HZ 50/60, 230V. O reator operava com uma vazão de 480L/dia (240L/dia de esgoto bruto + 240L/dia de efluente UASB-LA) e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 3 horas. Era colocado 240L/d de efluente do sistema UASB-LA no reator UASB, já que era intuito de outra pesquisa realizada no PROSAB, o estudo da desnitrificação no reator anaeróbio.

O reator aerado tinha os seguintes componentes:

- agitador mecânico de eixo vertical com palhetas que era acionado por um motor trifásico, 1/3 HP, de baixa rotação (45rpm). Essa agitação assegurava a suspensão do lodo e o contato deste com toda a massa líquida;
- aerador/compressor (tipo nebulizador) que insuflava bolhas de ar através de pedras porosas presas no fundo do reator, garantindo o suprimento de oxigênio dissolvido (OD) aos microrganismos;
- bombas dosadoras de recirculação Prominent com capacidade de vazão de 19,9L/h.



**Figura 3.3:** Esquema do sistema UASB-LA com um reator anaeróbio seguido por um reator aeróbio.



**Figura 3.4:** Foto do sistema UASB-LA, vendo-se à esquerda o reator UASB (pré-tratamento anaeróbio) e a direita o sistema de lodo ativado.

### 3.3 Métodos

#### 3.3.1 Alimentação e operação dos sistemas

A investigação experimental foi iniciada em fevereiro de 2006 e teve a duração de 10 meses. Durante toda a investigação, os reatores foram operados simultaneamente e sob condições ambientais idênticas.

A alimentação dos sistemas era realizada com uma vazão de 240L/dia de esgoto bruto, sendo que o reator anaeróbio do sistema UASB-LA ainda recebia 240L/dia do efluente final do sistema.

O esgoto bruto era peneirado para retirar os sólidos grosseiros e armazenado em um tanque de 1000 litros, de onde era bombeado para os sistemas através de bombas peristálticas.

Para manter a idade de lodo aeróbio de 15 dias, determinada para ambos os sistemas, diariamente eram descartados 5 e 10 litros dos reatores aerados dos sistemas UASB-LA e LA, respectivamente. O lodo que era expulso ocasionalmente com o efluente dos dois sistemas era coletado, armazenado no tanque de efluente final e retornado aos reatores aerados semanalmente. A Tabela 3.1 resume as condições operacionais dos reatores aerados dos sistemas UASB-LA e LA.

**Tabela 3.1:** Condições operacionais dos reatores UASB, aerados e anóxico dos sistemas UASB-LA e LA.

	Sistema UASB-LA	Sistema LA
Volume do reator UASB	60 litros	-
Volume do reator anóxico	-	75 litros
Volume do reator aerado	75 litros	75 litros
TDH do reator UASB	3 horas	-
TDH do sistema LA	3,75 horas	15 horas
TDH total	6,75 horas	15 horas
Vazão do afluente	480L/dia	240L/dia
Idade de lodo	15 dias	15 dias
Temperatura média	25 ± 1°C	25 ± 1°C

Eram feitas manutenções diárias e semanais dos sistemas como: escovar as paredes dos reatores para remover o lodo aderido a elas; aferir a concentração de OD dos reatores aerados; controlar as vazões de alimentação e recirculação.

Durante as primeiras quatro semanas de operação, não foram feitas análises, dando tempo para o lodo se adaptar ao regime operacional imposto. A partir daí, foram coletadas amostras, semanalmente, até outubro de 2006 para caracterizar o desempenho dos sistemas.

### 3.3.2 Parâmetros avaliados

As amostras para análises laboratoriais do sistema UASB-LA eram coletadas no tanque de armazenamento do esgoto bruto peneirado, no decantador (balde) do efluente do UASB, no reator aerado e no efluente do sistema. Do sistema LA eram coletadas amostras no tanque de armazenamento de esgoto bruto, nos reatores anóxico e aerado e no balde do efluente do sistema.

O horário das coletas variava entre 8:00 e 9:00 horas da manhã, sendo as amostras imediatamente analisadas. Os parâmetros analisados, frequência e seus respectivos métodos analíticos estão apresentados na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2:** Parâmetros analisados na monitoração dos sistemas UASB-LA e LA, frequência em que eram realizados e seus respectivos métodos analíticos.

Parâmetros	Frequência	Métodos analíticos	Referência
pH	semanal	Potenciométrico	APHA <i>et al.</i> (1995)
DQO	semanal	Refluxação fechada	APHA <i>et al.</i> (1995)
Alcalinidade	semanal	Kapp	BUCHAUER (1998)
NTK	semanal	Micro Kjeldahl	APHA <i>et al.</i> (1995)
N-NH <sub>3</sub>	semanal	Titulométrico	APHA <i>et al.</i> (1995)
N-NO <sub>3</sub>	semanal	Ácido cromotrópico	APHA <i>et al.</i> (1995)
X <sub>T</sub>	semanal	Gravimétrico	APHA <i>et al.</i> (1995)
X <sub>V</sub>	semanal	Gravimétrico	APHA <i>et al.</i> (1995)
TCO	semanal	Semicontínuo	VAN HAANDEL & CATUNDA (1982)



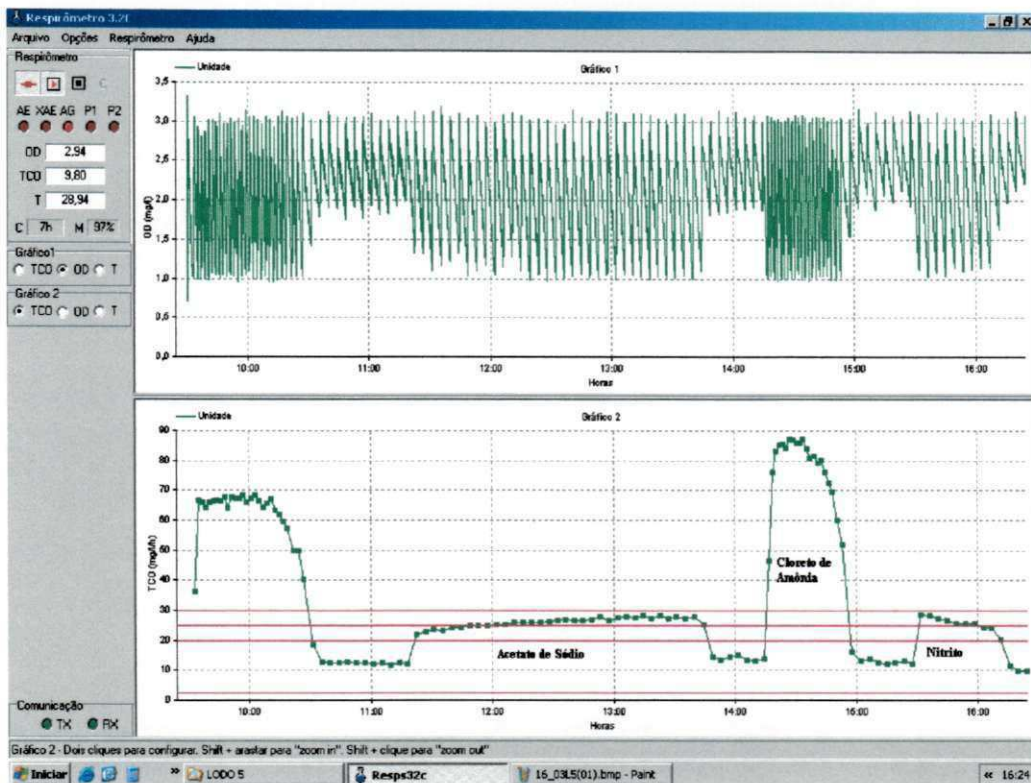
### 3.3.3 Testes Respirométricos

A Taxa de Consumo de Oxigênio (TCO) traduz a velocidade com que os microrganismos aeróbios consomem oxigênio. Em termos práticos os valores da TCO refletem a atividade biológica ou o metabolismo do lodo em tempo real.

A TCO foi determinada utilizando-se o respirômetro Beluga, do tipo aberto e de forma semicontínua, conforme descrito no Capítulo 2, Seção 2.7. A aeração era controlada pelo *software* S32c, que ativava o aerador quando a concentração de OD atingia o limite inferior estabelecido, desativando-o quando esta atingia o limite superior também estabelecido, iniciando ciclo de períodos com e sem aeração. Durante os períodos sem aeração o Beluga calculava a TCO a partir da variação da concentração de OD com o tempo.

A Figura 3.5 mostra a tela do monitor de operação do respirômetro (*software* S32c – respirômetro Beluga) durante um teste respirométrico realizado com uma batelada de lodo aeróbio, onde foram utilizados três diferentes substratos (Acetato de Sódio, Cloreto de Amônia e Nitrito de Sódio). A tela apresenta duas janelas. Na janela superior, vê-se o gráfico da concentração de OD, traçado a partir dos dados de OD medidos durante os períodos com aeração (completados quando era atingida a concentração limite superior de OD) e os sem aeração (completados quando a concentração de OD era reduzida até atingir o limite inferior). Na janela inferior, vê-se o respirograma, ou seja, os valores da TCO calculados pelo *software* S32c do respirômetro Beluga, durante os períodos sem aeração.

Os dados pontuais da temperatura do licor misto, da concentração de OD e da TCO podem ser lidos diretamente na tela no lado esquerdo do gráfico.



**Figura 3.5:** Representação dos perfis da concentração de OD e da TCO, obtidos pelo respirômetro Beluga, durante um dos testes realizados onde foram usados três diferentes substratos (software S32c).

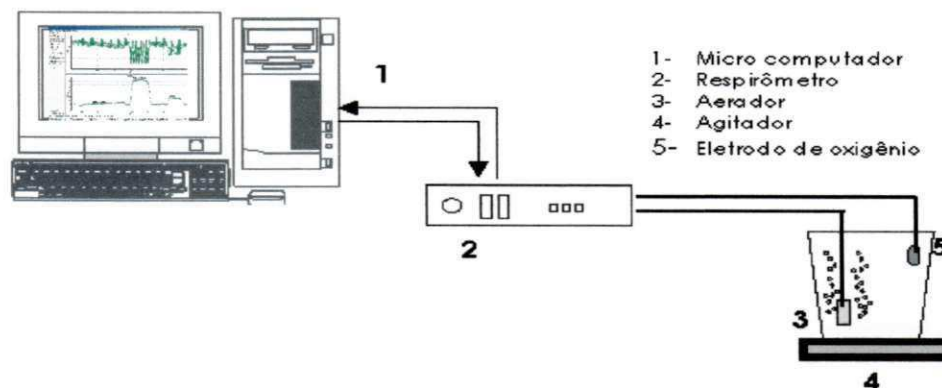
Sabendo-se que o processo de nitrificação pode ser afetado pelas condições de temperatura, concentração de OD, pH e até mesmo pelo pré-tratamento aplicado, foram realizados testes respirométricos para verificar a capacidade de nitrificação de bactérias autotróficas submetidas a essas diferentes condições operacionais e ambientais.

Para realização dos testes foi utilizado o Beluga S32c e o método semicontínuo. As concentrações de OD de referências mínima e máxima usadas foram de 1,0 e 3,0mg/L. Os valores de referência foram escolhidos de acordo com a resposta metabólica do lodo, para que não houvesse erro na leitura da TCO.

O material utilizado nos testes respirométricos era composto de (Figura 3.6):

- CPU (*Central Processing Unit*) contendo o software S32c instalado, e seus periféricos (monitor, mouse, teclado);

- respirômetro Beluga com saída para a CPU, aerador e entrada para o eletrodo de OD;
- aerador de aquário com pedra porosa;
- eletrodo de oxigênio;
- recipiente com 2 litros de capacidade;
- agitador magnético com bastão, para manter o lodo em suspensão.



**Figura 3.6:** Esquema do sistema montado para realizar os testes respirométricos.

### 3.3.3.1 Capacidade metabólica das bactérias nitrificantes

Foram realizados testes respirométricos para se determinar as constantes cinéticas de nitrificação a partir da determinação da TCO máxima ( $TCO_{m\acute{a}x}$ ) e da TCO endógena ( $TCO_{end}$ ). A  $TCO_{m\acute{a}x}$  era obtida após a adição dos substratos, Cloreto de Amônio e Nitrito de Sódio, respectivamente para as nitritadoras e nitradoras. E a  $TCO_{end}$  era obtida na ausência do substrato e correspondia a respiração endógena.

O procedimento utilizado durante os testes respirométricos era:

1. inicialmente ligava-se o respirômetro;
2. esperava-se 10 minutos para então se calibrar o eletrodo de oxigênio para a temperatura ambiente medida;
3. uma amostra de 1 (um) litro do licor misto era coletada do lodo descartado dos reatores aerados dos sistemas UASB-LA e LA;

4. antes de iniciar o teste respirométrico, era verificado o pH da amostra para avaliar se este fator ambiental estava adequado para o desenvolvimento da atividade das bactérias nitrificantes;

5. a amostra era então submetida à agitação e aeração controlada pelo respirômetro, a fim de que todo substrato fosse utilizado, estabelecendo uma TCO contínua e mínima (TCO endógena) correspondente à respiração endógena;

6. quando era estabelecida a respiração endógena eram adicionados, seqüencialmente, os substratos específicos para determinação das constantes cinéticas das bactérias nitrificadoras e nitradoras, sendo estes o Cloreto de Amônia e Nitrito de Sódio, respectivamente.

### **3.3.3.2 Influência do pH sobre a capacidade metabólica**

O procedimento utilizado para determinação da atividade metabólica das bactérias autotróficas (nitrificantes) submetidas a diferentes valores de pH do licor misto, para os lodos dos dois sistemas, era:

1. inicialmente, realizava-se o teste sob condições normais de pH, conforme descrito na seção anterior;

2. depois que o segundo substrato (Nitrito de Sódio) era utilizado, atingindo assim a respiração endógena, era adicionado Carbonato de Cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) para se obter valores de pH acima da neutralidade ou Ácido Clorídrico (HCl) para se obter valores de pH abaixo da neutralidade;

3. com o pH do licor misto mais alcalino ou mais ácido era novamente adicionado os substratos Cloreto de Amônia e Nitrito de Sódio, obedecendo o mesmo procedimento descrito na seção 3.3.3.1;

4. depois de um certo intervalo de tempo (15 minutos, 1 hora e 1 dia), o pH neutro era artificialmente restabelecido e o teste novamente realizado.

### **3.3.3.3 Influência da concentração de OD sobre a capacidade metabólica**

O procedimento utilizado para avaliar a influência da concentração de OD sobre a atividade metabólica das bactérias autotróficas (nitrificantes) consistia, basicamente,

em variar os valores de referência de OD superior e inferior, a fim de se obter diferentes valores médios de concentração de OD. As etapas do teste eram:

1. inicialmente realizava-se o teste sob condições normais, conforme descrito na seção 3.3.3.1, com um determinado valor de concentração de OD média;
2. os valores de referência da concentração de OD eram previamente escolhidos para que, durante o teste, fosse possível se obter valores diferentes da concentração média de oxigênio dissolvido ( $OD_{méd}$ );
3. modificados os valores de referências superior e inferior, eram adicionados os substratos específicos, Cloreto de Amônia e Nitrito de Sódio, para determinação das constantes cinéticas das bactérias nitritadoras e nitradoras, sob as novas condições de aeração;
4. aguardava-se até que todo substrato fosse consumido, assim chegando à respiração endógena novamente;
5. então, mudava-se novamente as referências superior e inferior de concentração de OD, repetindo-se o teste respirométrico para um novo valor de  $OD_{méd}$ .

#### **3.3.3.4 Influência da temperatura sobre a capacidade metabólica**

Nesse teste foi cultivado um lodo que só apresentava as bactérias nitritadoras e outro que só tinha as nitradoras. As culturas puras foram submetidas a ambientes com temperaturas de aproximadamente 15°C e 30°C.

Para que fosse conseguido culturas puras dessas bactérias específicas, foram colocados 2 (dois) litros de licor misto em 4 (quatro) Beckers, sendo que 2 (dois) Beckers ficaram a uma temperatura de aproximadamente 15°C e os outros 2 (dois) à 30°C. O conteúdo dos Becker era agitado continuamente.

Em cada ambiente com temperaturas diferentes era cultivado um Becker com nitritadoras e outro com nitradoras. Para o cultivo das nitritadoras seguia-se o seguinte procedimento:

1. diariamente, era dado descarte de 200mL de lodo para estabelecer uma idade de lodo de 10 dias;

2. após o descarte, deixava-se decantar o lodo e sifonava-se 800mL do sobrenadante quando, então, era adicionado um valor prefixado do substrato Bicarbonato de Amônia (1,18g/dia) e para controlar o pH colocava-se Bicarbonato de Cálcio (1,20g/dia), completando-se o volume para 2 (dois) litros com efluente do sistema de LA.

Para cultivar as nitrificadoras, procedia-se semelhantemente ao cultivo das nitritadoras, mudando-se apenas o substrato para Nitrito de Sódio (1,03g/dia), não era necessário adicionar Bicarbonato de Cálcio para controlar o pH.

Depois de 30 dias, aproximadamente, foram conseguidas culturas puras de bactérias que era verificado a partir de testes respirométricos com a adição de substratos não utilizados para aquela bactéria específica. A partir deste momento iniciavam-se os testes respirométricos para determinação do metabolismo bacteriano. A cada dia, era aumentado ou diminuído 2°C, aproximadamente, em cada ambiente e no outro dia realizado o teste respirométrico para determinação da TCO.

### Apresentação e Análise dos Resultados

#### 4.1 Introdução

Neste capítulo, os dados serão apresentados e analisados tendo-se em consideração os parâmetros de desempenho dos dois sistemas operados, referentes à eficiência de remoção de matéria orgânica, ao processo de nitrificação e à atividade metabólica do lodo.

Para caracterização das bactérias nitrificantes (lodo ativo autotrófico) foram realizados testes respirométricos para a determinação da TCO. A partir dos respirogramas gerados foi possível determinar as constantes cinéticas relativas ao crescimento dessas bactérias.

#### 4.2 Desempenho dos sistemas experimentais

O desempenho dos dois sistemas operados (UASB-LA e LA) foi analisado a partir dos parâmetros pH, Alcalinidade Total, Sólidos Totais, DQO, Nitrogênio Total Kjeldhal (NTK), Nitrogênio Amoniacoal ( $N-NH_3$ ) e Nitrato ( $N-NO_3^-$ ). As Tabelas 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 contém as médias mensais desses parâmetros, os valores máximo e mínimo e o desvio padrão dos dados obtidos durante os meses de abril a outubro de 2006. Observa-se que os resultados máximo e mínimo encontrados estão dentro do intervalo de confiança  $média - 2\sigma$  e  $média + 2\sigma$ .

A Tabela 4.1 apresenta os valores das médias mensais relativos ao pH e a alcalinidade total dos afluentes e efluentes dos sistemas UASB-LA e LA. Observando-se a Tabela 4.1, vê-se que as faixas de pH variaram de  $7,1 \leq pH \leq 7,7$  e  $7,2 \leq pH \leq 7,8$  para esgoto bruto e digerido, respectivamente. Os valores do pH nos efluentes dos sistemas variaram de  $7,1 \leq pH \leq 7,8$  no sistema UASB-LA e  $7,2 \leq pH \leq 7,8$  no LA, sendo a média geral em ambos os sistemas de 7,5. Variações de alcalinidade também foram observadas

nos efluentes dos sistemas. Os valores mínimo e máximo observados da Alcalinidade Total nos efluentes dos sistemas UASB-LA e LA foram, respectivamente, de 129 e 189 mgCaCO<sub>3</sub>/L e 133 e 198 mgCaCO<sub>3</sub>/L.

**Tabela 4.1:** Valores mensais do pH e Alcalinidade Total dos afluentes e efluentes dos sistemas UASB-LA e LA.

Meses	pH				Alcalinidade Total (mgCaCO <sub>3</sub> /L)			
	UASB-LA		LA		UASB-LA		LA	
	EB	UASB	Efluente	Efluente	EB	UASB	Efluente	Efluente
Abril	7,6	7,7	7,6	7,8	269	277	176	140
Maio	7,2	7,2	7,1	7,2	271	252	129	198
Junho	7,1	7,3	7,2	7,4	241	261	189	133
Julho	7,3	7,4	7,5	7,2	230	288	140	144
Agosto	7,4	7,8	7,8	7,5	373	313	160	151
Setembro	7,7	7,8	7,8	7,7	272	281	180	142
Outubro	7,5	7,6	7,5	7,6	368	304	154	148
<b>Média</b>	<b>7,4</b>	<b>7,6</b>	<b>7,5</b>	<b>7,5</b>	<b>289</b>	<b>282</b>	<b>161</b>	<b>151</b>
<b>Máximo</b>	<b>7,7</b>	<b>7,8</b>	<b>7,8</b>	<b>7,8</b>	<b>373</b>	<b>313</b>	<b>189</b>	<b>198</b>
<b>Mínimo</b>	<b>7,1</b>	<b>7,2</b>	<b>7,1</b>	<b>7,2</b>	<b>230</b>	<b>252</b>	<b>129</b>	<b>133</b>
<b>σ</b>	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>	<b>0,3</b>	<b>0,2</b>	<b>58</b>	<b>22</b>	<b>22</b>	<b>22</b>

A Tabela 4.2 contém os valores das médias mensais relativos a DQO do esgoto bruto, esgoto digerido e efluentes dos sistemas UASB-LA e LA. Observando-se a Tabela 4.2, vê-se que os valores das médias mensais da DQO do esgoto bruto variaram entre 428 e 740 mg/L, enquanto que a DQO média do efluente do sistema UASB-LA variou de 20 a 31 mg/L e do sistema LA de 44 a 72 mg/L. Os sistemas apresentaram uma boa eficiência, em torno de 95% para UASB-LA e 90% para LA. Vale ressaltar que o afluente do reator UASB era composto de 240 L/dia de esgoto bruto + 240 L/dia de efluente do sistema UASB-LA, resultando numa DQO afluente ao reator UASB (60 litros) de aproximadamente 304,5 mg/L. O pré-tratamento anaeróbio (UASB) apresentou uma eficiência na remoção de matéria orgânica de 54% aproximadamente. A colocação do efluente juntamente com o esgoto bruto no reator



UASB em escala real acarreta aumento de custos de implantação e operacional da Estação de Tratamento de Efluentes.

**Tabela 4.2:** DQO (mg/L) média do esgoto bruto, afluente ao reator UASB, esgoto digerido e efluentes dos sistemas UASB-LA e LA.

Meses	UASB-LA					LA	
	EB	Afluente	UASB	Efluente	E(%)	Efluente	E(%)
Abril	678	352	108	25	96,3	54	92,0
Maio	626	324	121	22	96,5	60	90,4
Junho	544	282	106	20	96,3	54	90,1
Julho	428	224	157	20	95,3	44	89,7
Agosto	506	266	151	27	94,7	68	86,6
Setembro	740	386	177	31	95,8	72	90,3
Outubro	569	300	176	30	94,7	59	89,6
<b>Média</b>	<b>584</b>	<b>305</b>	<b>142</b>	<b>25</b>	<b>95,7</b>	<b>59</b>	<b>89,8</b>
<b>Máximo</b>	<b>740</b>	<b>386</b>	<b>177</b>	<b>31</b>		<b>72</b>	
<b>Mínimo</b>	<b>428</b>	<b>224</b>	<b>106</b>	<b>20</b>		<b>44</b>	
<b><math>\sigma</math></b>	<b>106</b>	<b>54</b>	<b>30</b>	<b>5</b>		<b>9</b>	

Os valores referentes a Nitrogênio Total Kjeldhal (NTK) e a Nitrogênio Amoniacal (N - NH<sub>3</sub>) estão respectivamente nas Tabelas 4.3 e 4.4. Observando-se a Tabelas 4.3 e 4.4, vê-se que os valores de NTK variaram de 1,1 a 2,3 mg/L no sistema LA, com remoção média no período de 96%, enquanto que os valores médios mensais do Nitrogênio Amoniacal no efluente do sistema LA variaram de 0,6 a 1,1 mg/L com uma remoção média no período de 98%, estando dentro dos níveis exigidos de nitrogênio amoniacal tanto para lançamento em corpos d'água quanto para reuso de acordo com as legislações vigentes, (Capítulo 2, item 2.3). Observa-se ainda nas Tabelas 4.3 e 4.4 que, no sistema UASB-LA, a remoção de NTK e Nitrogênio Amoniacal foi observada apenas no efluente do reator aerado (LA), uma vez que no reator anaeróbio (UASB) não é significativa a remoção de nitrogênio. No efluente do sistema UASB-LA, os valores médios mensais de NTK variaram de 2,2 a 17,5 mg/L, e os de Nitrogênio Amoniacal de 1,1 a 15,8 mg/L, tendo uma eficiência em torno de 85%, mostrando uma

instabilidade na eficiência de remoção, dificultando sua adequação às legislações vigentes (Capítulo 2, item 2.3). Essa instabilidade na remoção de nitrogênio no sistema anaeróbio-aeróbio provavelmente se deve a substâncias tóxicas descarregadas no esgoto bruto da cidade de Campina Grande.

**Tabela 4.3:** Valores médios mensais de NTK (mg/L) dos afluentes e efluentes dos sistemas UASB-LA e LA.

<i>Meses</i>	<i>UASB-LA</i>				<i>LA</i>	
	<b>EB</b>	<b>UASB</b>	<b>Efluente</b>	<b>E(%)</b>	<b>Efluente</b>	<b>E(%)</b>
Abril	30,9	26,5	2,2	92,9	1,7	94,5
Maio	44,7	38,1	16,5	63,1	1,7	96,2
Junho	33,1	30,3	4,4	86,7	1,1	96,7
Julho	56,9	35,9	6,1	89,3	1,7	97,0
Agosto	45,8	31,7	4,0	91,3	2,3	95,0
Setembro	55,4	42,4	17,5	68,4	1,1	98,0
Outubro	31,1	22,6	2,3	92,3	1,1	96,5
<b>Média</b>	<b>45,6</b>	<b>32,5</b>	<b>7,6</b>	<b>83,4</b>	<b>1,5</b>	<b>96,3</b>
<b>Máximo</b>	<b>56,9</b>	<b>42,4</b>	<b>17,5</b>		<b>2,3</b>	
<b>Mínimo</b>	<b>30,9</b>	<b>22,6</b>	<b>2,2</b>		<b>1,1</b>	
<b><math>\sigma</math></b>	<b>11,1</b>	<b>6,8</b>	<b>6,6</b>		<b>0,5</b>	

**Tabela 4.4:** Valores médios mensais de amônia (mg/L) dos afluentes e efluentes dos sistemas UASB-LA e LA.

<i>Meses</i>	<i>UASB-LA</i>				<i>LA</i>	
	<b>EB</b>	<b>UASB</b>	<b>Efluente</b>	<b>E(%)</b>	<b>Efluente</b>	<b>E(%)</b>
Abril	25,4	24,8	2,2	91,3	0,6	97,6
Maio	43,0	33,1	14,3	66,7	0,6	98,6
Junho	30,9	28,1	3,9	87,4	0,6	98,1
Julho	50,9	34,2	6,1	88,0	1,1	97,8
Agosto	41,9	28,3	2,8	93,3	0,6	98,6

(CONTINUA)

(CONTINUAÇÃO)

Meses	UASB-LA				LA	
	EB	UASB	Efluente	E(%)	Efluente	E(%)
Setembro	54,3	39,6	15,8	70,9	0,6	98,9
Outubro	28,3	18,7	1,1	96,1	0,6	97,9
<b>Média</b>	<b>39,2</b>	<b>29,5</b>	<b>6,6</b>	<b>84,8</b>	<b>0,7</b>	<b>98,2</b>
<b>Máximo</b>	<b>54,3</b>	<b>39,6</b>	<b>15,8</b>		<b>1,1</b>	
<b>Mínimo</b>	<b>25,4</b>	<b>18,7</b>	<b>1,1</b>		<b>0,6</b>	
<b><math>\sigma</math></b>	<b>11,3</b>	<b>6,8</b>	<b>6,0</b>		<b>0,2</b>	

Na Tabela 4.5 podem-se observar os valores de Nitrato dos reatores anóxicos e aeróbios e do efluente final dos sistemas. Os valores de Nitrato no efluente final variaram de 14,2 a 23,3 mg/L no sistema UASB-LA, enquanto que variaram de 4,6 a 10,0 mg/L no LA, só se adequando aos níveis de exigência de concentração máxima de nitrato para reuso irrestrito o efluente do sistema LA de acordo com as legislações vigentes. Também se pode observar que o reator anóxico do sistema UASB-LA foi retirado no mês de julho, já que este não apresentou função nenhuma devido à baixa fração de matéria orgânica disponível, dificultando a desnitrificação do sistema UASB-LA.

**Tabela 4.5:** Valores mensais de nitrato (mg/L) nos reatores anóxicos, aeróbios e efluentes dos sistemas UASB-LA e LA.

Meses	UASB-LA			LA		
	Anóxico	Aerado	Efluente	Anóxico	Aerado	Efluente
Abril	8,3	22,6	14,2	0,3	7,6	8,4
Maio	10,9	24,0	21,7	0,8	8,3	8,5
Junho	9,9	19,8	20,2	1,2	4,4	4,6
Julho	-	25,2	23,3	0,4	6,4	6,7
Agosto	-	21,1	20,9	0,6	9,2	10,0
Setembro	-	14,3	17,2	0,5	11,0	8,4

(CONTINUA)

(CONTINUAÇÃO)

Meses	UASB-LA			LA		
	Anóxico	Aerado	Efluente	Anóxico	Aerado	Efluente
Outubro	-	16,9	19,5	1,6	6,0	8,5
Média	9,7	20,6	19,6	0,8	7,6	7,9
Máximo	10,9	25,2	23,3	1,6	11,0	10,0
Mínimo	8,3	14,3	14,2	0,3	4,4	4,6
$\sigma$	1,3	3,9	3,0	0,5	2,2	1,7

Na Tabela 4.6 pode-se observar a concentração de Sólidos Totais, bem como as frações Fixas e Voláteis do licor misto dos sistemas UASB-LA e LA. Como podemos observar, a concentração de sólidos no licor misto do sistema UASB-LA foi menor do que do sistema LA, já que grande parte da remoção de matéria orgânica é feita no reator UASB, diminuindo bastante o lodo gerado no sistema de lodo ativado.

**Tabela 4.6:** Frações dos Sólidos Totais, Fixos e Voláteis do licor misto dos sistemas UASB-LA e LA.

Meses	UASB-LA			LA		
	$X_T$	$X_F$	$X_V$	$X_T$	$X_F$	$X_V$
Abril	1899	932	967	3246	1094	2152
Maio	1514	610	904	3194	1067	2127
Junho	1701	578	1123	3436	1134	2302
Julho	1608	594	1014	2704	<b>886</b>	1818
Agosto	1852	788	1064	3236	1142	2094
Setembro	2510	882	1628	3047	1289	1758
Outubro	1456	588	868	3498	1263	2235
Média	1791,4	710,3	1081,1	3194,4	1125	2069,4
Máximo	2510	932	1628	3498	1289	2302
Mínimo	1456	578	868	2704	<b>886</b>	1758
$\sigma$	356,6	153,1	256,7	263,7	134	205,1

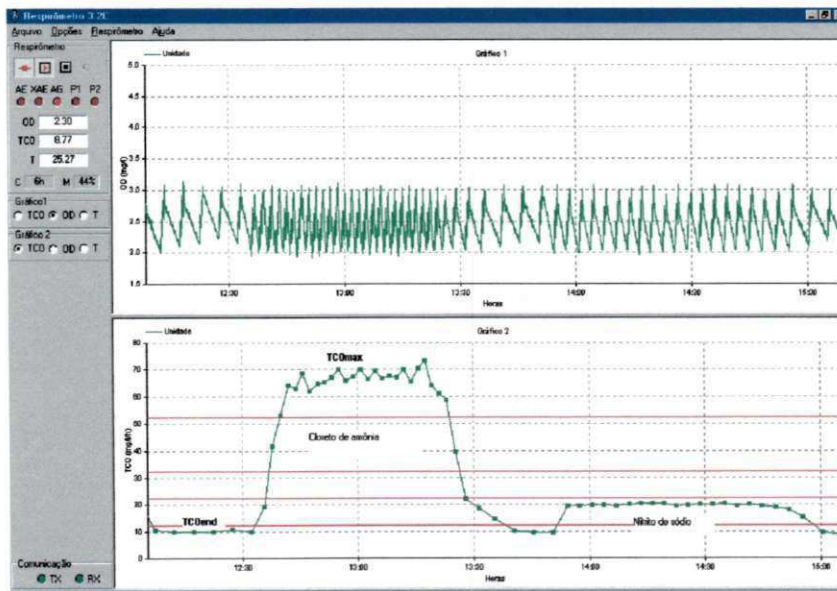
### 4.3 Atividade Metabólica das Bactérias Autotróficas

#### 4.3.1 Influência do substrato: esgoto bruto e digerido

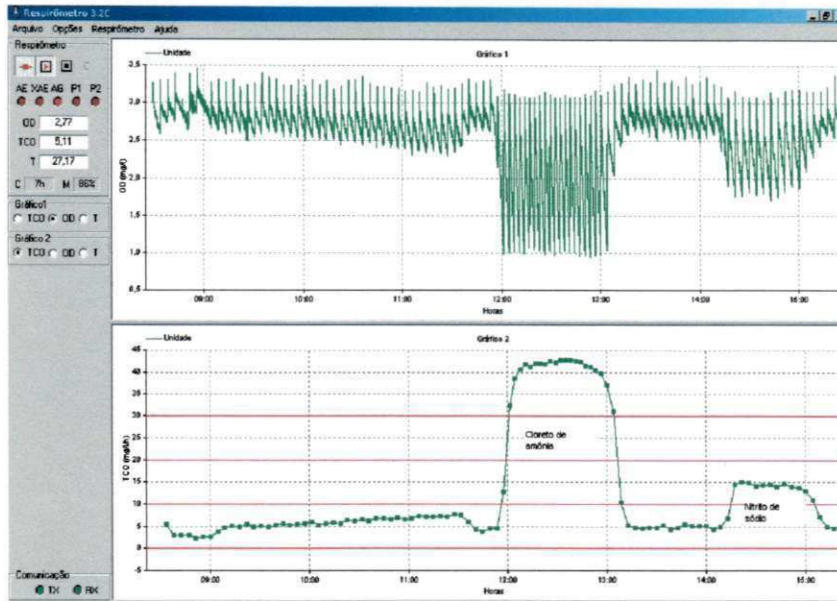
Para quantificar a atividade metabólica das bactérias autotróficas dos lodos gerados nos sistemas LA e UASB-LA foram realizados testes respirométricos, determinando-se a TCO exercida quando se adicionava os substratos Cloreto de Amônia e Nitrito de Sódio, respectivamente para as nitritadoras e nitrificadoras. Esses substratos utilizados foram soluções com concentração de 10 mgN/L para Cloreto de Amônia e 40 mgN/L de Nitrito de Sódio, sendo adicionado comumente 10 ml e 2,5 ml respectivamente.

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram o perfil da taxa de consumo de oxigênio obtida em um teste realizado nos lodos provenientes do sistema LA e UASB-LA, respectivamente. Observa-se, nessas figuras, que a TCO obtida representa bem a taxa de consumo de oxigênio para nitrificação e para a respiração dos microrganismos, uma vez que todo o substrato adicionado (tanto Cloreto de Amônia para as nitritadoras quanto Nitrito de Sódio para as nitrificadoras) foi consumido pelas bactérias autotróficas, sendo:

$$TCO = TCO_{end} + TCO_N$$



**Figura 4.1:** Variação da TCO após adição dos substratos nitrogenados em uma amostra do licor misto do sistema LA.



**Figura 4.2:** Variação da TCO após adição dos substratos nitrogenados em uma amostra do licor misto do sistema UASB-LA.

Com os dados analíticos e os obtidos dos respirogramas, calculou-se, para cada sistema, as constantes de crescimento específico máximo ( $\mu_m$ ), as constantes de meia saturação de Monod ( $K_n$ ) e as constantes de meia saturação de oxigênio ( $K_o$ ) das bactérias nitritadoras e nitratadoras, os quais estão apresentados na Tabela 4.9.

A seguir, apresenta-se, como exemplo, o roteiro de cálculo para determinar a atividade metabólica das nitritadoras e nitratadoras presentes no lodo do sistema LA, a partir da TCO determinada num teste respirométrico, realizado no mês de setembro de 2006 (Figura 4.1).

### **Verificação do balanço de massa para validação do teste respirométrico**

Para validar os dados obtidos, verificou-se se a TCO exercida corresponde à concentração do substrato adicionado (o balanço de massa fecha). Para tal, determina-se às áreas abaixo da curva da TCO, relacionadas à adição de Cloreto de Amônia e Nitrito de Sódio. Para a curva referente as nitritadoras da Figura 4.1, a área calculada foi de 44,9mgO/L, o que corresponde a  $44,9/4,57 = 9,82\text{mgN/L}$ . Da mesma forma, com a curva correspondente as nitratadoras, encontra-se uma área de 11,1mgO/L que

corresponde a  $11,1/1,14 = 9,74\text{mgN/L}$ . Esses valores são muito próximo às concentrações adicionadas de  $10\text{mgN/L}$ , de modo que os dados adquirem alto grau de confiabilidade

### Determinação da constante de crescimento específica máxima, $\mu_m$ .

Conforme a cinética de Monod, a concentração de bactérias autotróficas pode ser calculada a partir dos dados dos valores analíticos obtidos nas análises físico-químicas (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999):

$$X_n = \frac{Y_n R_s N_c}{(1 + b_n R_s) R_H} = \frac{0,1 * 15 * 47,0}{(1 + 0,04 * 15) * 0,625} = 70,5 \text{mg} X_n / L$$

Onde:

$Y_n$  é coeficiente de rendimento das bactérias nitrificantes ( $0,10 \text{mgN.L}^{-1}$ )

$X_n$  é a concentração das bactérias autotróficas ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$N_c$  é a concentração de amônia nitrificada ( $\text{mgN.L}^{-1}$ )

$R_s$  é a idade de lodo (dia)

$R_H$  é o tempo de permanência ( $\text{dia}^{-1}$ )

$b_n$  é a constante de decaimento ( $b_n = 0,04(1,03)^{(t-20)}$ ). VAN HAANDEL & MARAIS (1999))

$t$  é a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )

Onde se tem que:

$$N_c = NTK_o - NTK_e - N_l = 55,4 - 1,1 - 7,3 = 47,0 \text{mgN.L}^{-1}$$

Sendo  $N_l$  determinado como:

$$N_l = \frac{f_n X_v V_r}{R_s Q_a} = \frac{0,1 \cdot 1758 \cdot 150}{15 \cdot 240} = 7,3 \text{mgN.L}^{-1}$$

Onde:

$N_l$  é a concentração de nitrogênio necessário para a produção de lodo ( $\text{mgN.L}^{-1}$ )

$f_n$  é a fração de lodo volátil que é nitrogênio (10%)

$X_v$  é a concentração de lodo volátil ( $\text{mgN.L}^{-1}$ )

$V_r$  é o volume dos reatores do sistema de tratamento (L)

$Q_a$  é a vazão afluyente (L/dia)

Por outro lado, a TCO máxima da nitrificação das nitrificadoras é obtida graficamente como:

$$TCO_{exo,max} = TCO_{max} - TCO_{end} = 65,4 - 10,3 = 55,1 \text{ mg/L/h}$$

Onde:

$TCO_{exo,max}$  é a taxa de consumo de oxigênio exógena máxima ( $\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ )

$TCO_{max}$  é a taxa de consumo de oxigênio máxima ( $\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ )

$TCO_{end}$  é a taxa de consumo de oxigênio endógena ( $\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ )

Dessa maneira, a taxa de nitrificação pode ser calculada como:

$$r_N = \frac{TCO}{4,57} = \frac{55,1}{4,57} = 12,1 \text{ mgN/L/h} = 289,4 \text{ mg/L/dia}$$

Agora se pode determinar a constante  $\mu_m$  como:

$$\mu_m = \frac{Y_n r_N}{X_n} = \frac{0,1 * 289,4}{70,5} = 0,41 \text{ dia}^{-1}$$

Da mesma forma, pode-se calcular a constante das nitrificadoras, só que a taxa de nitrificação passa a ser:

$$r_N = \frac{TCO_n}{1,14}$$

Assim temos:

$$TCO_{exo,max} = TCO_{max} - TCO_{end} = 20,6 - 10,4 = 10,2 \text{ mg/L/h}$$

$$r_N = \frac{TCO}{4,57} = \frac{10,2}{1,14} = 8,9 \text{ mgN/L/h} = 214,7 \text{ mg/L/dia}$$



$$\mu_m = \frac{Y_n r_N}{X_n} = \frac{0,1 * 214,7}{70,5} = 0,30 \text{ dia}^{-1}$$

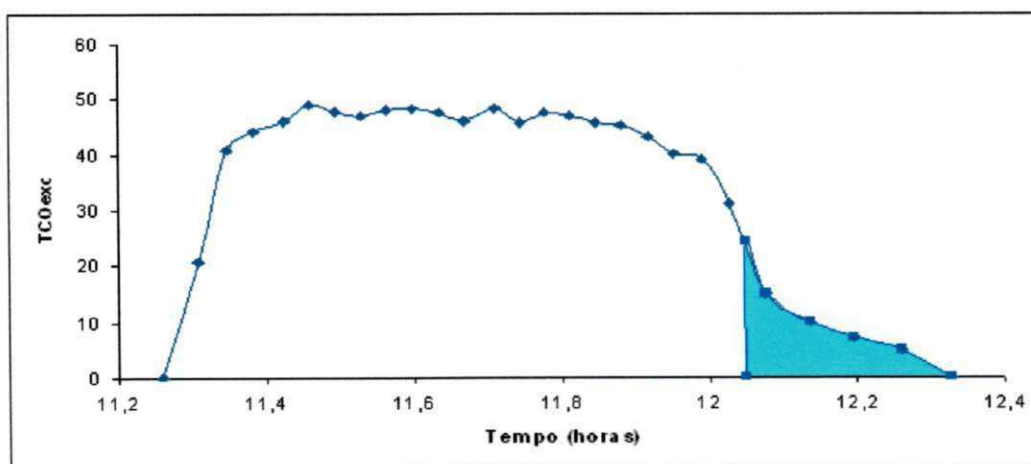
### **Determinação da constante de meia saturação, $K_n$**

Como se pode observar na Figura 4.3, quando a TCO começa a decrescer, o substrato (amônia ou nitrito) torna-se um fator limitante para o crescimento das bactérias nitrificantes. De acordo com a cinética de Monod, no momento em que a TCO exógena é metade da TCO exógena máxima, a concentração de substrato, neste momento em particular, é igual ao valor da constante de meia saturação ( $K_n$ ).

Para estimar o valor da constante de meia saturação, deve-se determinar a concentração de substrato no momento em  $\mu = \frac{1}{2}\mu_m$  ou  $\text{TCO}_n = \frac{1}{2}\text{TCO}_{\text{max}}$ . Esta determinação é feita da seguinte maneira (ver Figura 4.3): (1) determina-se o momento em que a TCO exógena é metade da máxima; (2) determina-se a área hachurada que corresponde ao substrato residual, através da soma de trapézios; (3) calcula-se a concentração do substrato amônia como:

$$K_{n,\text{NITRIT}} = \frac{\text{Area}_{\text{hachurada}}}{4,57}$$

$$K_{n,\text{NITRAT}} = \frac{\text{Area}_{\text{hachurada}}}{1,14}$$



**Figura 4.3:** Curva das nitrificadoras para cálculo da constante de meia saturação ( $K_n$ ).

### 4.3.2 Influência da concentração de OD

#### Determinação da Constante de Meia Saturação de Oxigênio, $K_o$

Para avaliar os efeitos da limitação de OD na nitrificação, vários testes respirométricos devem ser feitos com concentrações de OD diferentes, colocando valores diferentes para a concentração mínima e máxima. Para cada um desses testes, o valor de  $\mu_m$  é calculado pela série de procedimentos explicados acima, sendo estes valores colocados num gráfico (são plotados) em função da concentração média de OD. Pelo fato destes valores de  $\mu_m$  aumentarem com o aumento da concentração de OD, pode-se observar que esta também limita a taxa de nitrificação. Para se encontrar o valor de  $\mu_m$ , deve-se considerar além da limitação do substrato nitrogenado a limitação também do OD (Equação 2.19), determinando-se a constante de meia saturação de oxigênio ( $K_o$ ) como se segue:

(1) Já que os valores  $\mu_m$  determinados para os diferentes valores da concentração média de OD são também diferentes, a melhor estimativa para o  $\mu_{max}$  é a média dos diferentes valores calculados para cada valor de  $K_o$ . Com os valores de  $\mu_m$  e de  $OD_{médio}$  utilizados experimentalmente pode-se calcular o  $\mu_{max}$  para diferentes valores de  $K_o$ , através da equação (Tabela 4.7):

$$\mu_{max} = \mu_m \cdot \frac{OD + K_o}{OD}$$

**Tabela 4.7:** Cálculo do  $\mu_{max}$  para diferentes valores das constantes de meia saturação de oxigênio ( $K_o$ ).

$\mu_m$	OD <sub>médio</sub>	$K_o = 1$	$K_o = 0,7$	$K_o = 0,4$
0,31	1	0,62	0,53	0,43
0,39	2,5	0,55	0,50	0,45
0,44	4,5	0,54	0,51	0,48
<b>MÉDIA</b>		<b>0,57</b>	<b>0,51</b>	<b>0,45</b>

(2) Através desses valores de  $\mu_{max}$  e das constantes de meia saturação ( $K_o$ ), pode-se traçar uma família de curvas teóricas de acordo com a equação abaixo, onde cada curva é representativa para um determinado valor de  $K_o$  (Tabela 4.8):

$$\mu_m = \mu_{max} \cdot \frac{OD}{OD + K_o}$$

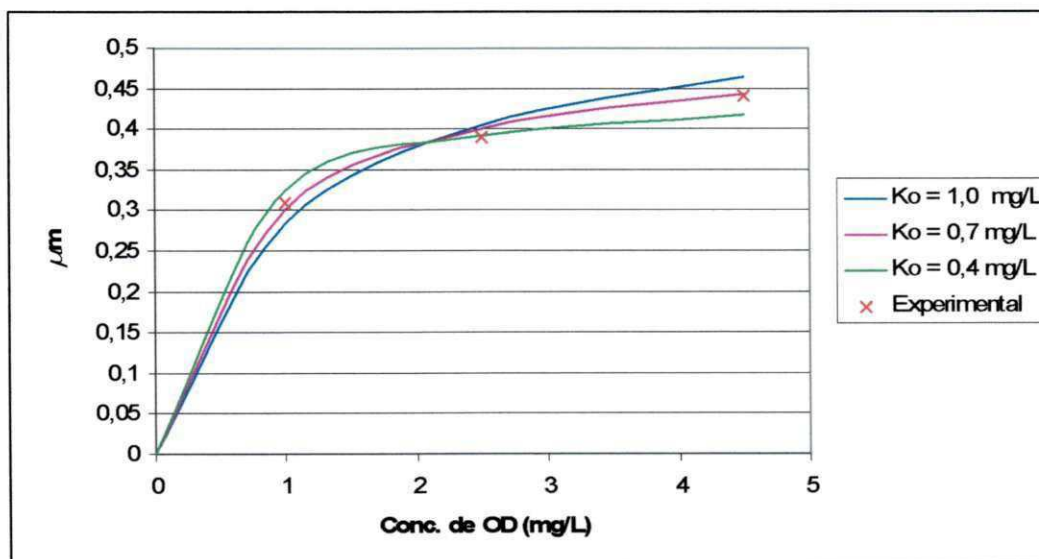
**Tabela 4.8:** Valores de  $\mu_m$  para a construção da família de curvas.

$\mu_m$	OD <sub>médio</sub>	$K_o = 1$	$K_o = 0,7$	$K_o = 0,4$
0	0	0	0	0
0,31	1	0,28	0,30	0,33
0,39	2,5	0,41	0,40	0,39
0,44	4,5	0,46	0,44	0,42

(3) Então, pode-se observar qual a melhor correlação entre os dados experimentais e as curvas teóricas para assim, obter com boa aproximação o valor da constante de meia saturação ( $K_o$ ) e o valor de  $\mu_{max}$  correspondente.

Na Figura 4.4, observa-se os resultados da determinação de  $\mu_m$  em função da concentração média de OD, em testes específicos para nitritadoras (pontos

experimentais). No mesmo diagrama, colocaram-se a família de curvas teóricas de  $\mu_m$ . Assim, pode-se observar que a melhor correlação entre os dados experimentais e as curvas teóricas dá um valor de  $K_o = 0,7\text{mg/L}$ . Da mesma forma se fez para as bactérias nitrificadoras.

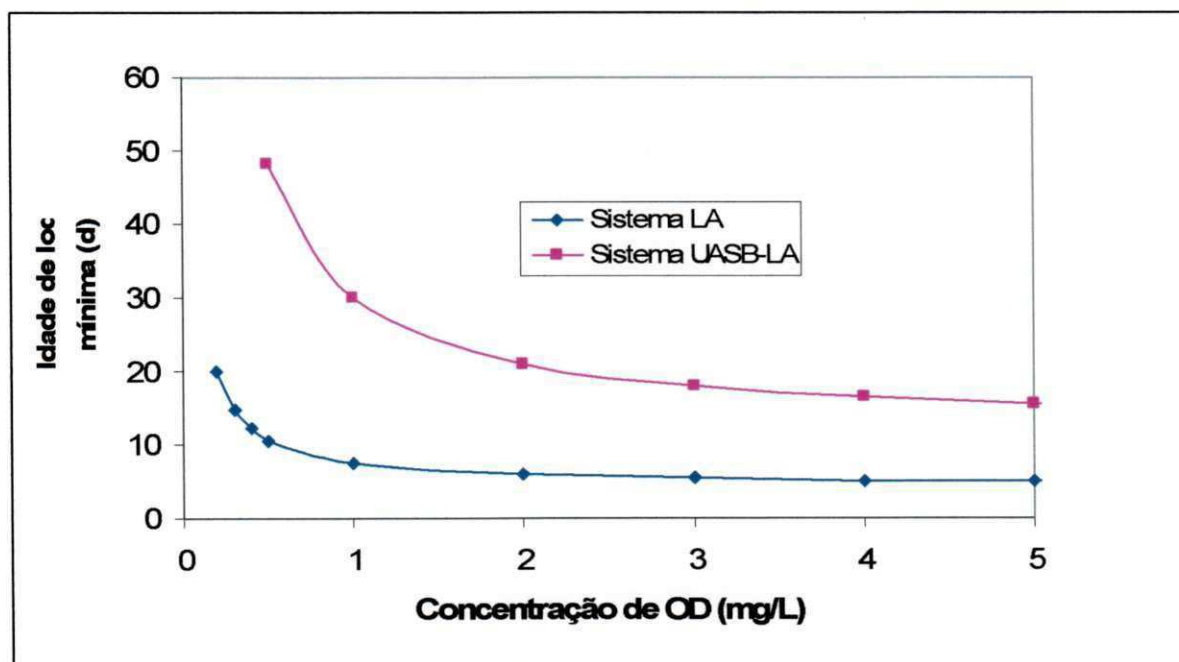


**Figura 4.4:** Curvas teóricas e valores experimentais da constante de crescimento específico máximo de nitrificadoras em função da concentração de OD.

Com esses procedimentos, determinou-se, para os sistemas UASB-LA e LA, operados em escala piloto e tratando esgoto doméstico de Campina Grande a uma temperatura média de 25°C, os valores das constantes cinéticas do processo de nitrificação que se encontram na Tabela 4.9.

**Tabela 4.9:** Valores médios das constantes cinéticas das bactérias nitrificadoras e nitrificadoras dos sistemas UASB-LA e LA.

	LA		UASB-LA	
	Nitrificadoras	Nitrificadoras	Nitrificadoras	Nitrificadoras
$\mu_m$ (dia <sup>-1</sup> )	0,38	0,23	0,12	0,09
$\mu_{max}$ (dia <sup>-1</sup> )	0,50	0,32	0,18	0,15
$K_N$ (mg.L <sup>-1</sup> )	0,49	0,19	0,49	0,23
$K_O$ (mg.L <sup>-1</sup> )	0,70	0,70	1,20	1,50



**Figura 4.5:** Idade de lodo mínima para que ocorra a nitrificação em sistemas de lodo ativado em função da concentração de OD.

Observa-se na Figura 4.5 duas curvas, relativas aos sistemas UASB-LA e LA, que relacionam a idade mínima de lodo com a concentração de OD necessárias para que haja nitrificação. As curvas foram obtidas através da equação abaixo, com auxílio das constantes cinéticas  $\mu_{max}$ ,  $K_N$ ,  $K_O$  das bactérias nitrificadoras (já que na temperatura de 25°C, estas bactérias são as limitantes do processo de nitrificação), com o valor da constante de decaimento sugerido por MARAIS & EKAMA (1976) (igual a 0,046d<sup>-1</sup>) e

uma concentração desejada de amônia no efluente de 1 mgN/L. No capítulo que se segue, essas curvas serão discutidas.

$$R_s = \frac{1}{\left(\frac{N_a}{N_a + K_n}\right) \cdot \left(\frac{OD}{OD + K_o}\right) \cdot (\mu_{\max} - b_n)}$$

### 4.3.3 Influência do pH

Da mesma forma, foram calculadas as constantes cinéticas para os diferentes valores de pH avaliados como pode ser observado na Tabela 4.10. Na Tabela 4.11, encontram-se os valores da taxa específica de crescimento máxima ( $\mu_m$ ) após a correção do pH modificado para o pH neutro (a correção do pH foi realizado após um determinado tempo com o pH modificado).

**Tabela 4.10:** Taxa específica de crescimento máxima ( $\mu_m$ ) para os diferentes pH's estudados.

<i>pH</i>	Nitritadoras	Nitratadoras
4,0	NR	NR
5,0	NR	<b>NR</b>
6,0	0,18	0,04
7,0	0,38	0,23
8,0	0,45	0,25

NR – não reagiu

**Tabela 4.11:** Taxa específica de crescimento máxima ( $\mu_m$ ) após correção do valor do pH modificado por um determinado intervalo de tempo para o pH neutro.

	Período com o pH modificado	Nitritadoras (dia <sup>-1</sup> )	Nitratadoras (dia <sup>-1</sup> )	Recuperação Nitritadoras (%)	Recuperação Nitratadoras (%)
4,0	15 Minutos	NR	NR	-	-
	1 Hora	NR	NR	-	-
	1 Dia	NR	NR	-	-
5,0	15 Minutos	0,32	0,17	84	74
	1 Hora	0,32	0,15	84	65
	1 Dia	0,31	0,13	82	57
6,0	15 Minutos	0,36	0,20	95	87
	1 Hora	0,35	0,19	92	83
	1 Dia	0,35	0,15	92	65
7,0	Valor de Referência	0,38	0,23	-	-
	15 Minutos	0,41	0,23	108	100
8,0	1 Hora	0,42	0,24	111	104
	1 Dia	0,42	0,24	111	104

NR – não reagiu

#### 4.3.4 Influência da temperatura

Foi verificada a influência da temperatura no metabolismo das bactérias nitritadoras e nitratadoras em culturas puras como descrito na seção 3.3.3.4, no Capítulo 3. Foi determinada a concentração das bactérias nitrificantes com o auxílio dos seguintes cálculos:

$$X_n = \frac{Y_n R_s}{1 + b R_s} \cdot \frac{N_c}{R_H} = \frac{Y_n R_s}{1 + b R_s} \cdot \frac{M N_c}{V_r}$$

$$X_n = \frac{0,1 \cdot 10}{1 + 0,04 \cdot 10} \cdot \frac{M N_c}{2} = 0,36 \cdot M N_c$$

Nitritadoras:

$$(NH_4)(HCO_3) \Rightarrow PM = 79 \text{ g/mol} \Rightarrow MN_c = \frac{14}{79} \cdot 1,18 = 0,21 \text{ gN/d}$$

$$X_n = 0,36 \cdot MN_c = 0,36 \cdot 0,21 = 0,075 \text{ g/L} = 75 \text{ mg/L}$$

Nitratadoras:

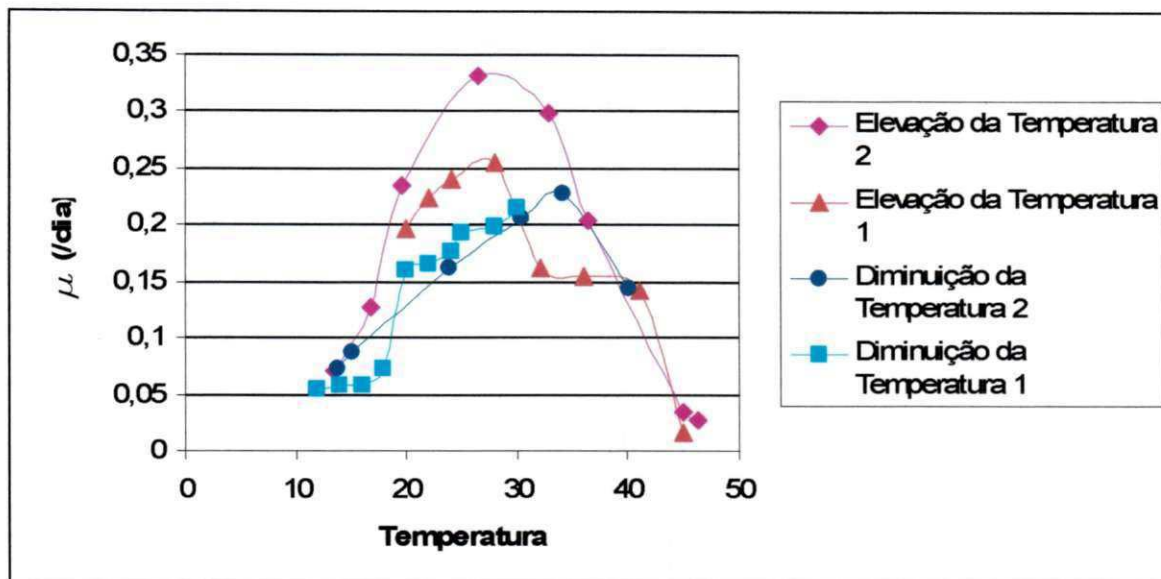
$$NaNO_2 \Rightarrow PM = 69 \text{ g/mol} \Rightarrow MN_c = \frac{14}{69} \cdot 1,03 = 0,21 \text{ gN/d}$$

$$X_n = 0,36 \cdot MN_c = 0,36 \cdot 0,21 = 0,075 \text{ g/L} = 75 \text{ mg/L}$$

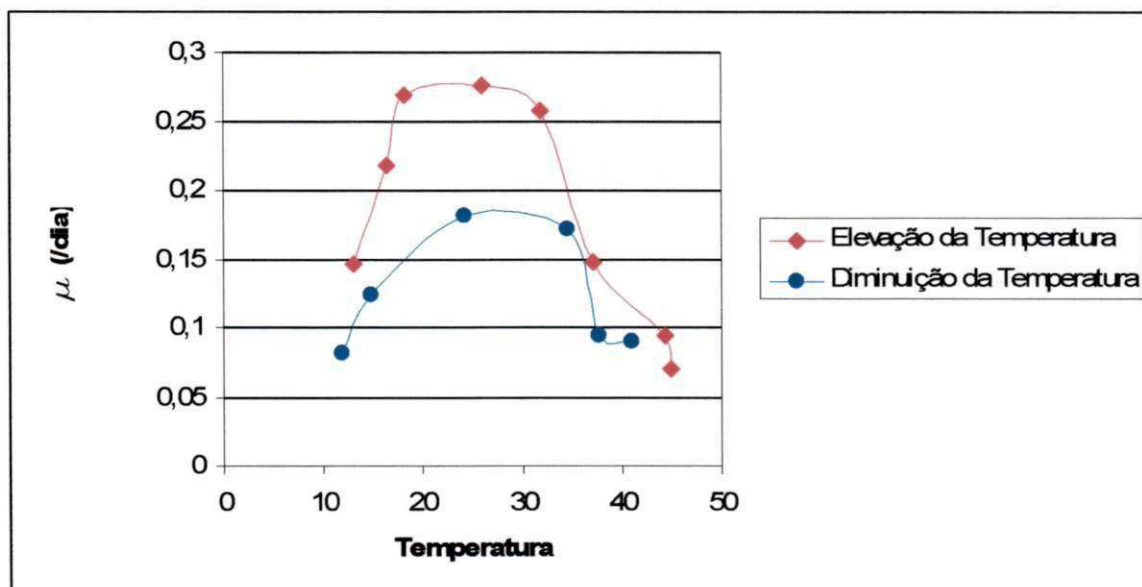
Com a concentração das bactérias nitrificantes para ambas as culturas puras e com os valores da  $TCO_{\text{exo}}$  obtidos com o respirômetro, foi possível calcular a taxa específica de crescimento ( $\mu_m$ ) para cada temperatura estudada.

Foram realizados dois testes com as culturas puras de nitritadoras e nitratadoras a diferentes temperaturas, o primeiro em agosto e o segundo em dezembro, sendo que em cada teste foi utilizado um Becker com o aumento gradativo da temperatura e outro com a diminuição gradativa da temperatura para cada uma das bactérias nitrificantes estudadas. Nas Figuras 4.6 e 4.7, pode-se observar para as nitritadoras e nitratadoras, a variação de  $\mu_m$  com a temperatura. Observa-se que para as nitratadoras (Figura 4.7), tem-se os resultados de apenas um teste, já que no outro teste observou-se o aparecimento de algas nos dois Becker. Também foram feitos gráficos das bactérias nitritadoras e nitratadoras juntas, levando em consideração, o aumento e diminuição gradativos de temperatura respectivamente (Figuras 4.8 e 4.9).

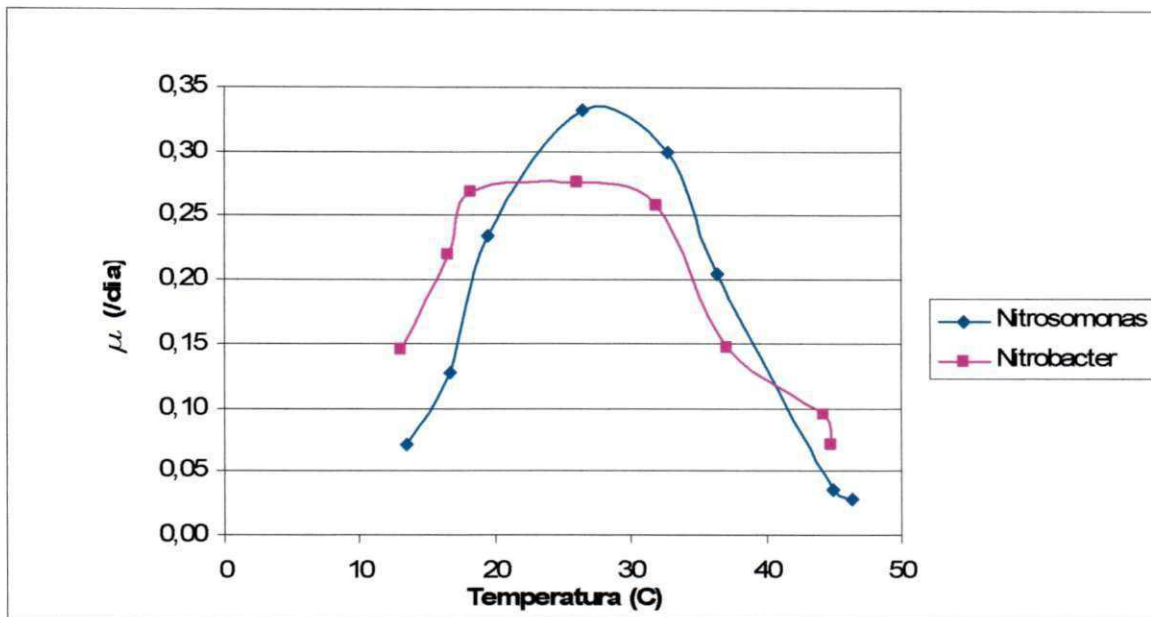




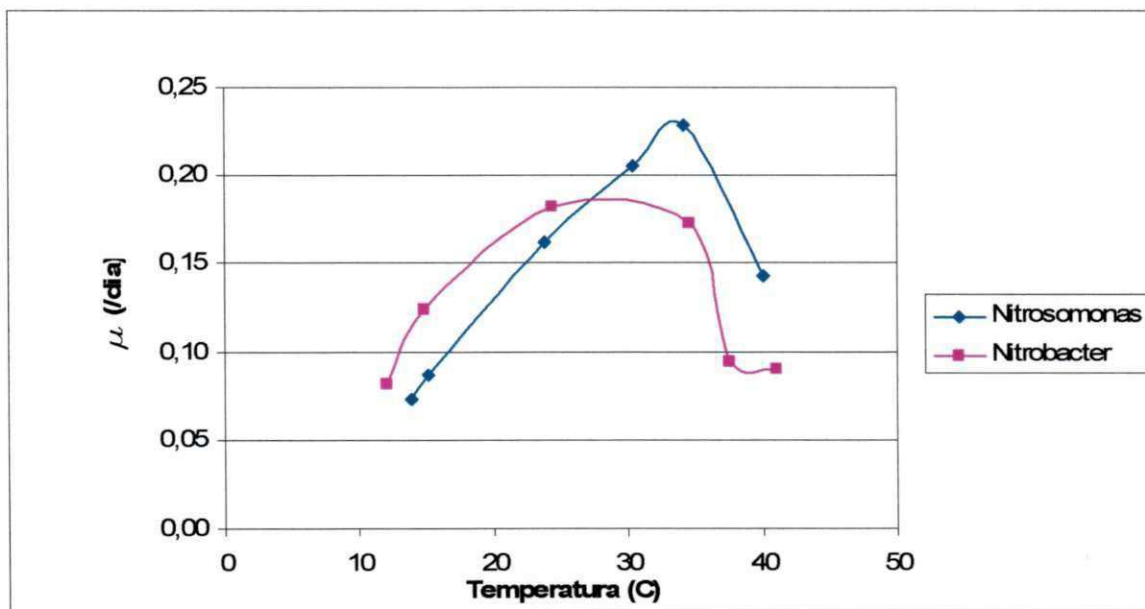
**Figura 4.6:** Gráfico da Taxa específica de crescimento ( $\mu_m$ ) das bactérias nitrificadoras em função da temperatura (°C).



**Figura 4.7:** Gráfico da Taxa específica de crescimento ( $\mu_m$ ) das bactérias nitrificadoras em função da temperatura (°C).



**Figura 4.8:** Gráfico da Taxa específica de crescimento ( $\mu_m$ ) das bactérias nitritadoras (*Nitrosomonas*) e nitrificadoras (*Nitrobacter*) em função da elevação gradual da temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ).



**Figura 4.9:** Gráfico da Taxa específica de crescimento ( $\mu_m$ ) das bactérias nitritadoras (*Nitrosomonas*) e nitrificadoras (*Nitrobacter*) em função da diminuição gradual da temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ).

Para avaliar a influência da temperatura sobre o valor de  $\mu_m$  foi utilizado a equação de Arrhenius (Equação 2.20).

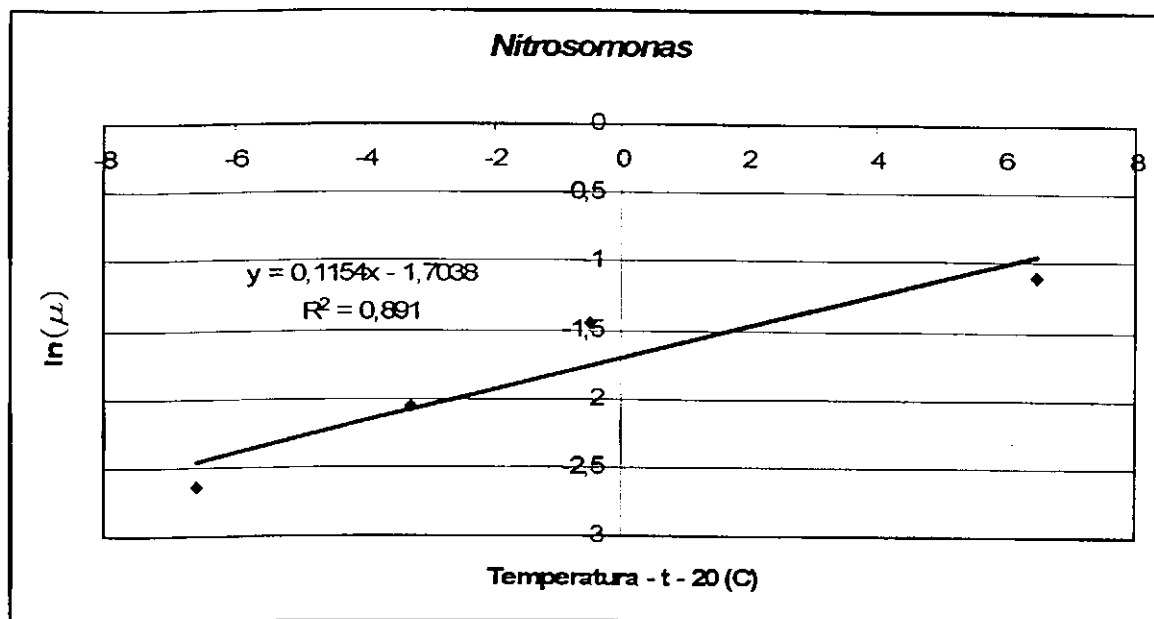
$$\mu_{mT} = \mu_{m20} \cdot \theta^{t-20}$$

$$\ln \mu_{mT} = \ln \mu_{m20} + \ln \theta^{t-20}$$

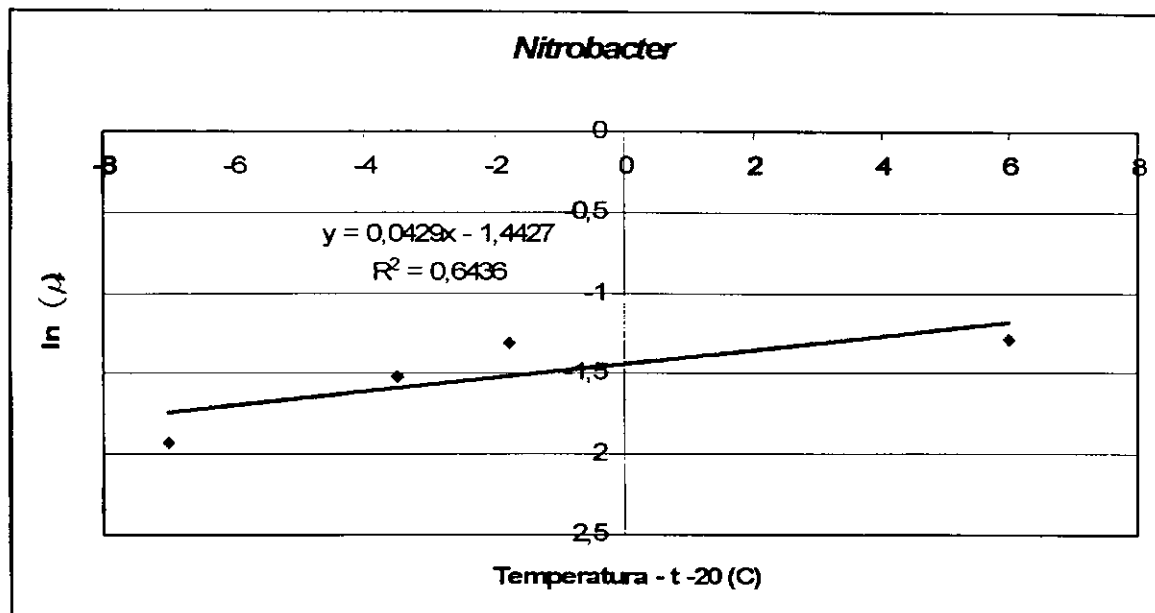
$$\ln \mu_{mT} = \ln \mu_{m20} + (t - 20) \ln \theta$$

Como:  $\ln \mu_{mT} = y$  e  $(t-20) = x$ , tendo como equação da reta  $y = ax + b$ , temos que o coeficiente de dependência de Arrhenius ( $\theta$ ) é igual a exponencial do valor do coeficiente  $a$  e o valor de  $\mu_{m20}$  é igual a exponencial do coeficiente  $b$ .

Com os valores da taxa específica máxima das nitritadoras e nitradoras determinadas para cada temperatura, foram plotados gráficos do logaritmo neperiano da taxa específica máxima em função da temperatura (Figura 4.10 e 4.11). A partir da equação da reta, foi determinado o valor do coeficiente de dependência de Arrhenius ( $\theta$ ), como pode ser observado na Tabela 4.12.



**Figura 4.10:** Gráfico do logaritmo neperiano da taxa específica de crescimento ( $\mu_m$ ) das nitritadoras (*Nitrosomonas*) em função da diferença da temperatura em relação à 20°C.



**Figura 4.11:** Gráfico do logaritmo neperiano da taxa específica de crescimento ( $\mu_m$ ) das nitrificadoras (*Nitrobacter*) em função da diferença da temperatura em relação à 20°C.

**Tabela 4.12:** Valores do coeficiente de dependência de Arrhenius ( $\theta$ ) e da taxa específica de crescimento das nitritadoras e nitrificadoras à 20°C.

Tipo da Bactéria	Intervalo (°C)	ln $\theta$	$\theta$	ln ( $\mu_{20°C}$ )	$\mu_{m20°C}$	$R^2$
Nitritadoras	13 -26	0,1154	1,12	-1,7038	0,18	0,89
Nitrificadoras	13 - 26	0,0429	1,04	-1,4427	0,24	0,64

#### 5.1 Introdução

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos relativos ao metabolismo das bactérias nitrificantes nitritadoras e nitradoras, geradas em sistemas de lodo ativado tratando esgoto doméstico, quanto à influência de um pré-tratamento anaeróbio, a concentração de OD, o pH e a temperatura a que estão submetidas.

Para avaliar o metabolismo das bactérias nitrificantes, foram utilizadas a respirometria e a teoria desenvolvida por Marais e seus colaboradores. Nas condições do experimento, os resultados obtidos permitiram estabelecer a caracterização biológica do lodo autotrófico gerado em sistemas aeróbios alimentados com esgoto bruto e digerido, como também a influência de condições ambientais e operacionais como pH, concentração de OD e temperatura nos processos metabólicos, contribuindo, dessa forma, para a otimização operacional de sistemas aeróbios de remoção de nitrogênio.

#### 5.2 Desempenho dos Sistemas Experimentais

Os parâmetros utilizados para avaliar e monitorar os sistemas UASB-LA e LA foram a Demanda Química de Oxigênio (DQO), nitrogênio total Kjeldahl (NTK), amoniacal ( $\text{NH}_3$ ), e Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), pH e Alcalinidade.

Os sistemas apresentaram bom desempenho quanto à remoção de matéria orgânica, apresentando eficiência de remoção compatível com as encontradas por RODRIGUES (2005); MEDEIROS (2004); GUIMARÃES (2003); SOUZA (2005); COURA (2002); SOUSA (1996) de aproximadamente 90%. O sistema UASB-LA, com 95% de remoção de DQO foi mais eficiente do que o sistema LA que apresentou uma remoção média de 90%.

Uma vez que se sabe que a concentração de material orgânico biodegradável no efluente de sistemas LA é muito pequena (DBO sempre abaixo do 10 mg/L), conclui-se que a maior eficiência do sistema UASB-LA comparada ao sistema LA deve-se à remoção de material orgânico que só pôde ser degradado no ambiente anaeróbio (reator UASB) e não em ambiente aeróbio como o sistema de lodo ativado. Os dados indicam que esta remoção adicional é de aproximadamente 5% da DQO do afluente.

Com relação ao sistema UASB-LA, observa-se que o reator UASB foi operado com a carga orgânica volumétrica aplicada de  $2,44 \text{ kgDQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$  e um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 3 horas, apresentando uma remoção de DQO de aproximadamente 54%, que está de acordo com a faixa de valores apresentados por VAN HAANDEL & LETTINGA (1994) e COURA (2002). Essa remoção do reator UASB poderia ter sido maior se não fosse tratado 240L/d de efluente do sistema UASB-LA, que só apresenta matéria orgânica não biodegradável.

Durante a investigação experimental, as variáveis que poderiam ter influenciado no processo de nitrificação, como pH, temperatura, concentração de oxigênio e idade de lodo, mantiveram-se sob condições próximas às ideais nos sistemas UASB-LA e LA: o pH manteve-se próximo à neutralidade, a temperatura média de  $25^{\circ}\text{C}$ , a concentração de OD acima de  $2,0\text{mg/L}$ , como recomendado, e a idade de lodo de 15 dias.

Nos dois sistemas, foi observado o desenvolvimento do processo de nitrificação. O sistema LA foi mais eficiente quanto à remoção de NTK e  $\text{NH}_3$ , tendo uma eficiência de 96% e 98%, respectivamente, enquanto que no sistema UASB-LA, a remoção de NTK e  $\text{NH}_3$  foi de 83% e 84%, respectivamente.

A razão da menor eficiência de nitrificação no sistema UASB-LA, provavelmente, está relacionada à presença de substâncias tóxicas para as bactérias nitrificantes no efluente do reator UASB. GUIMARÃES (2003) aborda a possibilidade dos subprodutos da digestão anaeróbia, tal qual sulfetos, prejudicarem a eficiência do processo de nitrificação.

Porém, para uma mesma carga orgânica aplicada, o desempenho quanto à remoção de matéria orgânica do sistema UASB-LA foi semelhante ao do sistema LA. O sistema UASB-LA atingiu praticamente a mesma eficiência média de remoção de

matéria orgânica do sistema LA, com um tempo de detenção hidráulica duas vezes menor e com menos consumo de oxigênio.

Essa redução no consumo de oxigênio, deve-se à boa eficiência do reator UASB que removia grande parte do material orgânico afluente. Dessa forma, a carga orgânica afluente do reator aerado era consideravelmente menor, reduzindo o consumo de oxigênio e, conseqüentemente, a demanda de energia para aeração. Então, sob o ponto de vista financeiro, para uma boa remoção de matéria orgânica, o sistema UASB-LA representa uma alternativa mais econômica quando comparado a sistemas de lodo ativado convencionais, uma vez que a demanda de energia fica significativamente reduzida e, como conseqüência, também os custos com aeração, que é uma das principais desvantagens dos sistemas aeróbios de tratamento.

Para se ter uma idéia da magnitude da redução de consumo de oxigênio, pode-se estimar que o consumo de oxigênio para nitrificação em sistemas convencionais está na ordem de 50% do consumo para oxidação do material orgânico. Em sistemas de lodo ativado convencionais, há oxidação de aproximadamente 80% do material orgânico biodegradável. Assim sendo, pode-se estimar o consumo de oxigênio em sistemas convencionais nitrificantes em  $(0,5+1) \cdot 0,8 = 1,2 \text{ gO}_2$  por grama de DQO biodegradável ( $\text{DQO}_b$ ). Considerando que, geralmente o pré-tratamento anaeróbio remove 75% do material orgânico biodegradável, o consumo correspondente seria  $(0,5 + \frac{1}{4}) \cdot 0,8 = 0,6 \text{ gO/gDQO}_b$ , ou seja, metade do consumo em sistemas convencionais.

### 5.3 Atividade Metabólica do Lodo Autotrófico

Antes de se discutir os resultados dos testes respirométricos realizados para determinar a atividade metabólica das bactérias autotróficas, é importante mostrar que a validação do método respirométrico, mostrada no Capítulo 4, Seção 4.3.1, foi positiva: o consumo de oxigênio, calculado a partir da TCO exercida durante a utilização do substrato, era compatível com a quantidade de substrato adicionado. A pequena diferença apresentada entre o consumo teórico e o experimental, como visto no Capítulo 4, provavelmente relaciona-se a pequenos desvios nos testes analíticos e na determinação da TCO.

Os valores encontrados para a taxa máxima de crescimento específico ( $\mu_m$ ) das nitrificadoras dos sistemas LA e UASB-LA foram de 0,50 e 0,18 dia<sup>-1</sup>, respectivamente. Para a temperatura operacional de 25°C, esses valores podem ser considerados baixos quando comparados aos resultados encontrados por outros pesquisadores (ver Tabela 2.2), mas confirmam o que COURA (2002) e GUIMARÃES (2003) já haviam observado, que o pré-tratamento anaeróbio influencia diminuindo o metabolismo das bactérias nitrificantes.

Os valores de  $\mu_{max}$  das nitrificadoras encontrados por vários pesquisadores e relatados por VAN HAANDEL & MARAIS (1999) são de, aproximadamente, 0,4dia<sup>-1</sup> em sistemas de lodos ativados convencionais operados a uma temperatura de 20°C, chegando em torno de 0,7 dia<sup>-1</sup> para temperatura de 25°C de acordo com a Equação 2.20 (Capítulo 2, Seção 2.6.2).

FERREIRA (2002) tratando o esgoto da cidade de Campina Grande encontrou um  $\mu_{max}$  de 0,78 dia<sup>-1</sup> para as bactérias nitrificadoras, já SOUZA (2005) tratando o mesmo esgoto encontrou um  $\mu_{max}$  de 0,28 dia<sup>-1</sup>, diferindo apenas que este segundo resultado foi obtido em um sistema RBS (Reator de Bateladas Seqüenciais). MEDEIROS (2004) encontrou a taxa máxima de crescimento específico ( $\mu_{max}$ ) de 0,27 dia<sup>-1</sup> tratando efluente da indústria petroquímica com uma concentração média de OD de 2,0 mg/L. Os valores de taxa máxima de crescimento específico ( $\mu_m$ ) encontrados em sistemas UASB-LA tratando o esgoto da cidade de Campina Grande foram de 0,28 dia<sup>-1</sup> (COURA, 2002) e 0,23 dia<sup>-1</sup> (GUIMARÃES, 2003) para as bactérias responsáveis pela nitrificação.

Os valores encontrados da taxa máxima de crescimento específico ( $\mu_{max}$ ) das nitrificadoras de 0,32 e 0,15dia<sup>-1</sup>, respectivamente para os sistemas LA e UASB-LA a uma temperatura média de 25°C, foram menores que aqueles encontrados para as nitrificadoras. Esses resultados são contrários ao que se pré-supunha FERREIRA (2002), que a taxa específica máxima das nitrificadoras era maior do que das nitrificadoras, porém confirmam o que os pesquisadores do processo SHARON já haviam estabelecido para uma temperatura acima de 25°C.

Observa-se que esses valores foram encontrados a partir de testes respirométricos com concentração média de OD de 2 mg/L (OD variando de 1 a 3mg/L).



Posteriormente, estudos realizados para verificar a influência da disponibilidade de OD sobre o metabolismo das autotróficas mostraram que a concentração média de oxigênio de 2,0 mg/L durante os testes respirométricos limitava o metabolismo dessas bactérias, portanto os valores encontrados foram corrigidos para a taxa específica máxima sem limitação de oxigênio (de acordo com a Equação 2.19).

Testes respirométricos sem limitação de OD com o lodo do sistema LA, resultaram em valores da taxa específica máxima ( $\mu_{max}$ ) de  $0,50\text{dia}^{-1}$  e  $0,32\text{dia}^{-1}$  respectivamente para as nitrificadoras e nitratadoras, tendo como constante de meia saturação de oxigênio ( $K_o$ ) o valor de aproximadamente 0,7 mgO/L tanto para as bactérias nitrificadoras como para as nitratadoras. Para o sistema UASB-LA, os valores encontrados foram  $0,18\text{dia}^{-1}$  e  $0,15\text{dia}^{-1}$  respectivamente para as nitrificadoras e nitratadoras, tendo como constante de meia saturação de oxigênio ( $K_o$ ) o valor de 1,2 e 1,5 mgO/L respectivamente para as bactérias nitrificadoras e nitratadoras. Esses valores da constante de meia saturação de oxigênio ( $K_o$ ) encontrados estão dentro da faixa esperada de 0,3 a  $2,0\text{mgOD.L}^{-1}$  (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999).

Na pesquisa feita por MEDEIROS (2004), estudando a influência da concentração de OD sobre o desempenho de sistemas de lodo ativado tratando efluentes da indústria petroquímica, foi observado uma constante de meia saturação de oxigênio ( $K_o$ ) de 1,0mgO/L para as nitrificadoras.

De acordo com a Figura 4.5 (Capítulo 4, seção 4.3.2), pode-se observar que a concentração de OD no licor misto tem uma grande influência na idade de lodo mínima para que ocorra o processo de nitrificação, principalmente para valores de concentração de OD baixos. Uma concentração de OD ótima é caracterizada por um custo operacional reduzido, e um desempenho bom e estável do sistema. Concentrações de OD baixas levam-nos a idade de lodo longa, o que demanda um alto custo de investimento (volume do reator) e custos operacionais (oxigênio para respiração endógena). Por outro lado, altas concentrações de OD requerem muita energia para transferência de oxigênio para o licor misto. Para se chegar a uma concentração de OD ótima, deve-se levar em consideração outros fatores como: tipo do processo de estabilização do lodo, custo de energia elétrica, possibilidade da geração de energia elétrica através da estabilização do lodo com digestão anaeróbia.

Quanto à verificação do metabolismo das bactérias nitrificantes quando submetidas a diferentes valores de pH, foi verificado que tanto as nitritadoras quanto as nitradoras não exibem atividade biológica a valores de pH abaixo de 5,0 e aumentam sua capacidade metabólica quando submetidas a pH igual a 8,0.

Testes de regeneração das bactérias submetidas a valores de pH iguais a 4,0 e 5,0, através da correção do pH para 7, mostraram que: quando submetidas a pH igual a 4,0, estas realmente morrem, ou seja, não recuperam a capacidade metabólica. Já quando essas bactérias nitrificantes ficam submetidas a pH igual a 5,0, apenas ficam inativadas naquele pH, recuperando parcialmente sua capacidade metabólica após o restabelecimento do pH neutro.

A atividade metabólica das nitritadoras teve uma redução de 53% quando submetida a pH igual a 6,0, enquanto que para as nitradoras a redução foi de aproximadamente 83% para este valor de pH. Porém, quando restabelecido o pH para a neutralidade, recuperaram quase totalmente sua capacidade metabólica. Esses resultados não confirmando os obtidos por FERREIRA (2002), que demonstravam que as bactérias nitritadoras eram as mais afetadas quando submetidas a valores de pH ácidos.

A atividade metabólica das bactérias nitrificantes aumentou quando estas foram submetidas a pH igual a 8,0, conservando em parte essa maior atividade mesmo quando restabelecido o pH neutro. Esses resultados encontrados para o pH 8,0 foram contrários aos encontrados por FERREIRA (2002), que verificou uma diminuição na atividade metabólica das nitrificantes nesse pH alcalino.

Com o valor do pH em 8,0, as bactérias nitritadoras tiveram um aumento de aproximadamente 18% na atividade metabólica em relação ao pH neutro, enquanto as nitradoras tiveram um aumento de 9%. Esses resultados confirmam o que QUEIROZ (2006) havia observado que, para o alcance sustentado de acúmulo de nitrato em sistemas de lodo ativado, deve ser mantido o pH em torno de 8,0.

Quanto à verificação da influência da temperatura sobre o metabolismo das bactérias nitrificantes, foi possível observar comportamento semelhante, tanto das bactérias nitritadoras como das nitradoras, nos testes de aumento e diminuição gradativa da temperatura em que essas bactérias estavam expostas.

Foi verificado que bactérias geradas em temperaturas baixas, rapidamente aumentam a taxa específica de crescimento ( $\mu_m$ ) quando a temperatura sobe para uma temperatura ótima, em torno de 28°C. Já bactérias geradas com temperaturas além da ótima não aumentam rapidamente sua capacidade metabólica quando a temperatura diminui.

Foi observada uma inversão na magnitude da taxa específica de crescimento máxima ( $\mu_{max}$ ) das bactérias nitrificantes com a mudança da temperatura, conforme relatada no Capítulo 2, Seção 2.5.1. As bactérias nitritadoras apresentam maiores valores de  $\mu_{max}$  quando submetidas a altas temperaturas enquanto as nitrificadoras apresentam maiores valores a baixas temperaturas, porém essa diferença no metabolismo não é tão significativa. A temperatura de transição está na faixa de 25 a 30°C, como foi observada nesta pesquisa e pelos pesquisadores que desenvolveram o sistema SHARON.

O valor do coeficiente de dependência de Arrhenius encontrado para as bactérias nitritadoras foi de 1,12, dentro da faixa de valores encontrados por pesquisadores citados por VAN HAANDEL & MARAIS (1999), que encontraram o valor de  $\theta$  entre 1,11 e 1,13. O valor de  $\theta$  encontrado para as nitrificadoras foi de 1,04. Vale salientar, que esse aumento do valor de  $\mu_{max}$  em função do aumento da temperatura só acontece até atingir o valor da temperatura ótima (em torno de 28°C), depois a taxa específica de crescimento máxima tende a cair.

## Capítulo 6

### Conclusões

---

Os resultados da investigação experimental com dois sistemas de lodo ativado, onde se tinha como objetivos determinar a influência do tipo de alimentação (esgoto bruto e digerido) e de parâmetros operacionais e ambientais como temperatura, pH e concentração de OD sobre o metabolismo de bactérias nitrificantes, levaram as seguintes conclusões:

- O pré-tratamento em reator anaeróbio tipo UASB influencia a eficiência do tratamento de esgoto em sistemas de Lodo Ativado porque:

- há uma fração da matéria orgânica solúvel que só é removida em ambiente anaeróbio, resultando numa sensível redução da DQO residual no efluente do sistema anaeróbio-aeróbio quando comparada a do sistema convencional de LA;

- a constante de crescimento máximo das bactérias nitrificantes é reduzida pelo pré-tratamento anaeróbio, levando a necessidade de se aumentar a idade de lodo no sistema de LA.

- Os testes respirométricos realizados indicam que tanto a nitritação como a nitratação em sistemas de lodo ativado são adequadamente descritas pela cinética de Monod, tendo-se dois substratos: amônia e oxigênio no caso da nitritação e nitrito e oxigênio na nitratação.

- As constantes cinéticas calculadas a partir dos testes respirométricos realizados na investigação experimental indicam que:

- $\mu_{max}$ : os valores da taxa específica máxima de crescimento ( $\mu_m$ ) encontrados no sistema de lodo ativado foi de  $0,50\text{dia}^{-1}$  e  $0,32\text{ dia}^{-1}$  respectivamente para as nitritadoras e nitratadoras, e para o sistema anaeróbio-aeróbio de  $0,18\text{dia}^{-1}$  e  $0,15\text{dia}^{-1}$  respectivamente. Dessa forma, conclui-se que o pré-tratamento anaeróbio reduz o metabolismo das nitrificantes significativamente;

-  $K_{n,Nitros}$  e  $K_{n,Nitrob}$ : os valores obtidos menores que 1mgN/L tanto no sistema aeróbio como no sistema anaeróbio-aeróbio indicam que processos de nitrificação e nitratação não se limitam pela concentração dos substratos nitrogenados a não ser para concentrações muito pequenas;

-  $K_o$ : a constante de meia saturação de oxigênio no sistema UASB-LA é maior que no sistema LA (de aproximadamente  $0,7\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para o sistema de lodo ativado e de 1,3 para o sistema UASB-LA), indicando que, a transferência de OD no sistema aeróbio é mais fácil do que no sistema anaeróbio-aeróbio, possivelmente devido a maior intensidade de aeração no primeiro.

- O valor de  $\mu_{max}$  é significativamente afetado pelo pH do ambiente:

- a um pH de 4,0, ocorre a morte das bactérias nitrificantes quase imediatamente;

- a um pH de 5,0, qualquer atividade das bactérias nitrificantes é inibida mas, há uma recuperação parcial quanto se estabelece o pH neutro;

- a um pH de 6,0, há redução significativa da atividade metabólica das bactérias nitrificantes, principalmente se a exposição for prolongada, mas ao restabelecer-se o pH neutro, grande parte da atividade metabólica é recuperada;

- a um pH de 8,0, ocorre aumento no valor de  $\mu_{max}$  das nitrificadoras e principalmente das bactérias nitritadoras, além do que este ganho no metabolismo mantém-se parcialmente quando o pH neutro é restabelecido.

- O estudo da influência da temperatura sobre a taxa específica de crescimento máxima ( $\mu_m$ ) das bactérias nitritadoras e nitrificadoras mostrou que:

- a temperatura ótima para o crescimento máximo se situou na faixa de 20 e 28°C para as bactérias nitrificadoras e entre 25 e 28°C para as nitritadoras;

- as bactérias cultivadas a temperaturas abaixo da faixa ótima recuperaram instantaneamente sua atividade metabólica quando submetidas à temperatura dentro da faixa ótima, o mesmo comportamento não se observou com as cultivadas além da faixa ótima de temperatura,

- o valor do coeficiente de dependência de Arrhenius encontrado para as bactérias nitritadoras foi de 1,12, enquanto que para as nitrificadoras foi de 1,04;

- foi observada uma inversão de atividade nas bactérias nitrificantes com relação à taxa específica de crescimento máxima ( $\mu_m$ ) na faixa de temperatura entre 25 a 30°C, tendo as bactérias nitritadoras maiores valores a altas temperaturas e as nitradoras maiores valores a baixas temperaturas.

## Capítulo 7

### Referências Bibliográficas

ABMA, W.; SCHULTZ, C.; MULDER, J.; VAN LOOSDRECHT, M.; VAN DER STAR, W.; STROUS, M.; TOKUTOMI, T. (2007). **The advance of Anammox**. Water 21, Londres, p. 36 – 37.

ABREU, L. M. (1994). **Aspectos Microbiológicos de los Procesos de Nitrificación-Desnitrificación**. In: III Taller Y Seminario Latino Americano: Tratamiento Anaeróbico de Águas Residuales. Montevideú, Uruguai, p. 55-64.

ALEM SOBRINHO, P.; JORDÃO, E. P. (2001). **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios – uma análise crítica**. In: Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. Carlos Augusto Lemos Chernicharo (coordenador). Belo Horizonte, PROSAB/FINEP, p. 491-513.

APHA (1995). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association, 19<sup>th</sup> edition, Washington, DC.

BARNARD, J. L. (1991). **Entwurf einer Belebungsanlage für nitrifikation/desnitrifikation**. Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Univ. de Braunschweig, Alemanha, p. 9 -18 (em alemão).

BELSIER, L. W. (1979). **Population ecology of nitrifying bacteria**. Annual reviews microbiology, 39, p. 309 – 333.

BERNADES, R. S. (1996). **Modelling nutrient removal in a sequencing batch reactor with respirometry**. 173 f. Ph.D. thesis – Wageningen Agricultural University, Netherlands.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Portal: <http://www.mma.gov.br/port/conama>

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 518 de 25 de maio de 2004**. Diário Oficial da União (DOU), 26 de maio de 2004.

BROWER, H.; KLAPWIJK, A.; KEESMAN, K. J. (1998). **Identification of activated sludge and wastewater characteristics using respirometric batch-experiments**. Water Research, v 32, nº 4, p. 1240-1254.

BUCHAUER, K. A. (1998). **A Comparison of two simple titration procedure to determine volatile fatty acids in effluents to wastewater and sludge treatment process**. Water S. A., v 24, nº 1, p. 49-56.

CATUNDA, S. Y.C.; DEEP, G. S.; VAN HAANDEL, A. C.; FREIRE, R. C. S. (1996). **Fast on-line measurement of the respiration rate in activated sludge systems**. IEEE Instrumentation and measurement technology conference Bruxelas, Bélgica, Junho 4-6.

COSTA, A. G. (2002). **Respirometria aplicada ao sistema de lodo ativado: influência de interrupções da oxigenação sobre a viabilidade e atividade do lodo ativo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande.

COURA, M. A. (2002). **Comportamento do sistema anaeróbio-aeróbio com o reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo e o sistema de lodo ativado no tratamento de esgoto doméstico na região tropical**. 2002. Tese de Doutorado em Recursos Naturais – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

DOWNING, A. L.; PAINTER, H. A.; KNOWLES, G. (1964). **Nitrification in the 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, Univ. de Braunschweig, p. 33-45 (em alemão).

ECKENFELDER, W. W.; MUSTERMAN, J. L. (1995). **Activated sludge treatment of industrial wastewater**. Pennsylvania, p. 145 – 169.

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

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA (1975). **Process Design Manual for Nitrogen Control**.

FERREIRA, A. F. (2002). **Uso da respirometria na avaliação da influência do pH na capacidade ativa das bactérias nitrificantes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

GARBOSSA, L. H. P. (2003). **Desenvolvimento e avaliação de sistema de leito fixo-reator misto radial seguido de reator anóxico horizontal – para remoção de matéria orgânica e de nitrogênio de esgoto sanitário**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.

GASPAR, P. M. F. (2003) **Pós-tratamento de efluentes de reator UASB em sistemas de lodos ativados visando a remoção biológica do nitrogênio associada à remoção físico-química do fósforo**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

GRUNDITZ, C. & DALHAMMAR, G. (2001). **Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of *Nitrosomonas* and *Nitrobacter***. Water Reseach, v. 35, nº 2, p. 433-440.

GUIMARÃES, P. (2003) **Sistema de lodo ativado em bateladas seqüenciais para pós-tratamento de esgoto digerido em um reator UASB**. Tese de Doutorado em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

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

GUJER, W. & JENKINS D. (1974). **A nitrification model for the contact-stabilization activated sludge process**. Water Research, n. 9, p. 561-566.

HANKI, K.; WANTAIN, C.; OHGAKI, S. (1990) **Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor**. Water Research, Oxford, v. 24, n. 3, p. 297 – 302.

HENZE, M.; GUJER, W.; MINO, T.; MATSUO, T.; WENTZEL, M.C.; MARAIS, G. V. R. (1995). **Activated sludge Model N° 2 by IAWQ Task Group on Mathematical Modeling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment Processes**. Scientifical and Technical Report N° 3, London, 32p.

HENZE, M.; GUJER, W.; MINO, T.; MATSUO, T.; WENTZEL, M. C.; MARAIS, G. V. R. (1999). **Activated Sludge Model n° 2 by IAWQ Task Group on Mathematical Modeling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment Processes**. Water Science and Technology, v. 39, (1), p. 165 – 183.

JETTEN, M.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; VAN DONGEN, U. (2000). **The combined SHARON – Anammox process – a sustainable method for N-removal from digestion reject water (in Dutch)**, Stowa report no. 2000-25.

JETTEN, M. S. M.; WAGNER, M.; FUERST, J.; VAN LOOSDRECHT, M.; KUENEN, G.; STROUS, M. (2001). **Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation ('anammox') process**. Current Opinion in Biotechnology, n. 12, p. 283 – 288.

KAPP, H. (1984). **Schlammpfaulung mit hohem Feststoffgehalt**. Stugarter Beriche zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 86. Oldenbourg Verlag, Munchen, 300 p.

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

KOREN, D. W.; GOULD, W. D.; BERNARD, P. (2000). **Biological Removal of Ammonia and Nitrate from Simulated Mine and Mill Effluents**. Hidrometallurgy, n. 56, p. 127-144.

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

LAWRENCE, A. W. & BROWN, C. G. (1973). **Biokinetic Approach to Optimal Design and Control Nitrifying Activated Sludge Systems**. In: Annual Meeting of the New York Water Pollution Control Association, New York.

LEHNINGER, A. L. (1984). **Princípios da bioquímica**. Trad. de W. R. Lodi e A. A. Simões. São Paulo, Sarvier, 552 p.

LIJKELMA, L. (1973). **Model for Nitrification in the Activated Sludge Process**. Envir. Sci. And Tech., p. 428.

MEDEIROS, U. T. P. (2004). **Influência da concentração de oxigênio dissolvido sobre o desempenho de sistemas de lodo ativado tratando efluentes da indústria petroquímica**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

MENDOÇA, L. C. (2002). **Microbiologia e cinética de sistema de lodos ativados como pós-tratamento de efluente de reator anaeróbico de leito expandido**. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.

METCALF & EDDY. (1991). **Wastewater engineering: treatment disposal reuse**. 3. ed. New York: McGraw-Hill Book.

MIRANDA, F. J. F.; VON SPERLING, M.; CHERNICHARO, C. A. L. (1995). **Avaliação do comportamento do nitrogênio no sistema combinado UASB – lodos ativados**. In: 18º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Salvador, ABES.

MULDER A., VAN DE GRAAF A.A., ROBERTSON L.A. e KUENEN J.G. (1995). **Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor**. FEMS Microbiology letters, vol. 16, pp. 177-184.

**Online Anammox Resource, The**. Disponível em: <http://www.anammox.com>. Acesso em: nov 2006.

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

QUEIROZ, L. M. (2006). **Estudo da remoção biológica de nitrogênio via nitrito utilizando fenol como fonte de carbono operando um reator em bateladas seqüenciais (SBR) em escala piloto**. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

RITTMANN, B. E.; REGAN, J. M.; STAHL, D. A. (1994). **Nitrification as a source of soluble organic substrate in biological treatment**. Water Science and Technology, v. 30, n. 6, p. 1-8.

RODRIGUES, A. Q. (2005). **Caracterização do lodo heterotrófico de sistemas de lodo ativado gerado a partir de esgoto bruto e digerido**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

ROS, M. (1993). **Respirometry of Activated Sludge**. Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, 149 p.

SAWYER, C. N.; McCARTY, P.L.; PARKIN, G. F. (1994). **Chemistry for Environmental Engineering**. 4<sup>th</sup> edition. McGraw-Hill Book Company, 658 p., Singapura.

SHARMA, B.; AHLERT, R. C. (1976). **Nitrification and nitrogen removal**. Water Research, v. 11, p.897-925.

SILVA, E. B. F. (2003). **Aplicação da respirometria na determinação da composição da matéria orgânica em águas residuárias**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande.

SILVA FILHO, J. A. (2006). **Estabilização de lodo de sistemas aeróbios em reatores tipo UASB**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

SILVA, S. M. C. P. (1993). **Desenvolvimento de uma nova concepção de tratamento de águas residuárias pela associação de processos anaeróbios e aeróbios**. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

SOUSA, J. T. (1996). **Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio de fluxo ascendente em reator aeróbio seqüencial em batelada e coluna de lodo anaeróbio para desnitrificação**. Tese de Doutorado em Hidráulica e Saneamento - Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.

SOUZA, A. R. (2005). **Caracterização do lodo autotrófico de sistemas de lodo ativado gerado a partir de diferentes substratos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

SUTTON, P. M.; JANK, B. E.; MONAGHAN, B. A.; MURPHY, K. L. (1979). **Single Sludge Nitrogen Removal Systems**. Research Report nº 88, Environmental Protection Service, Canadá.

TEIXEIRA, R. M. (2006). **Remoção de nitrogênio de efluentes da indústria frigorífica através da aplicação dos processos de nitrificação e desnitrificação em biorreatores utilizados em um sistema de lagoas de tratamento**. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

VAN HAANDEL, A. C. & LETTINGA, G. (1994). **Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande – PB: Epgraf.

VAN HAANDEL, A. C. & MARAIS, G. V. R. (1981). **Nitrification and desnitrification 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. & MARAIS, G. (1999). **O comportamento do sistema de lodo ativado: teoria e aplicações para projetos e operações**. Campina Grande – PB: Epgraf.

VANROLLEGHEM, P.; SPANJERS, H.; PETERSEN, B.; GINESTET, P.; TAKÁCS, I. (1999). **Estimating (combination of) activated sludge model nº 1 parameters and components by respirometry**. Water Science and Technology, v. 39, (1), p. 195 -214.

VAN VELDHUIZEN H.; VAN LOOSDRECHT M.C.M. (1997). **Nitrogen removal at low BOD/N ratio – Nitrogen removal over nitrite in the main process stream of activated sludge processes** (em holandês), Stowa report no. 97-34.

WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION (1983): **Wastewater treatment plant design**. Lancaster Press Inc., Lancaster.

**ANEXO A:** Valores da taxa específica de crescimento máxima sem limitação do substrato nitrogenado ( $\mu_m$ ) calculados em todos os testes realizados para a verificação da influência do pré-tratamento anaeróbio.

	<i>Nitritadoras</i>				<i>Nitratadoras</i>			
	UASB-LA		LA		UASB-LA		LA	
	$\mu_m$	Kn	$\mu_m$	Kn	$\mu_m$	Kn	$\mu_m$	Kn
<b>Teste 1</b>	0,09	0,50	0,44	0,48	0,11	0,23	0,18	0,17
<b>Teste 2</b>	0,12	0,32	0,36	0,50	0,08	0,27	0,27	0,19
<b>Teste 3</b>	0,11	0,35	0,39	0,42	0,08	0,19	0,18	0,23
<b>Teste 4</b>	0,15	0,68	0,33	0,58	0,07	0,23	0,21	0,18
<b>Teste 5</b>	0,12	0,63	0,35	0,43	0,12	0,25	0,23	0,17
<b>Teste 6</b>	0,11	0,44	0,45	0,50	0,10	0,21	0,25	0,18
<b>Teste 7</b>	0,13	0,50	0,34	0,52	0,11	0,23	0,20	0,15
<b>Teste 8</b>	0,12	0,48	0,37	0,47	0,07	0,24	0,28	0,19
<b>Teste 9</b>	0,09	0,52	0,41	0,51	0,10	0,22	0,30	0,20
<b>Teste 10</b>	0,13	0,50	0,36	0,50	0,08	0,23	0,24	0,23
<b>Media</b>	<b>0,12</b>	<b>0,49</b>	<b>0,38</b>	<b>0,49</b>	<b>0,09</b>	<b>0,23</b>	<b>0,23</b>	<b>0,19</b>
<b>Máximo</b>	<b>0,15</b>	<b>0,68</b>	<b>0,45</b>	<b>0,58</b>	<b>0,12</b>	<b>0,27</b>	<b>0,30</b>	<b>0,23</b>
<b>Mínimo</b>	<b>0,09</b>	<b>0,32</b>	<b>0,33</b>	<b>0,42</b>	<b>0,07</b>	<b>0,19</b>	<b>0,18</b>	<b>0,15</b>
<b><math>\sigma</math></b>	<b>0,02</b>	<b>0,11</b>	<b>0,04</b>	<b>0,05</b>	<b>0,02</b>	<b>0,02</b>	<b>0,04</b>	<b>0,03</b>



**ANEXO B:** Valores da taxa específica de crescimento máxima sem limitação do substrato nitrogenado ( $\mu_m$ ) calculados em todos os testes realizados para a verificação da influência do pH.

**ANEXO B1:** Valores do  $\mu_m$  calculados em todos os testes realizados para a verificação da influência do pH = 4,0.

Testes	Nitritadoras				Nitradoras			
	<i>pH = 4,0</i>	<i>pH = 7,0</i>			<i>pH = 4,0</i>	<i>pH = 7,0</i>		
		15 Min	1 Hora	1 Dia		15 Min	1 Hora	1 Dia
Teste 1	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Teste 2	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Teste 3	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Teste 4	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Teste 5	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Média	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Máximo	-	-	-	-	-	-	-	-
Mínimo	-	-	-	-	-	-	-	-
$\sigma$	-	-	-	-	-	-	-	-

**ANEXO B2:** Valores do  $\mu_m$  calculados em todos os testes realizados para a verificação da influência do pH = 5,0.

Testes	Nitritadoras				Nitradoras			
	<i>pH = 5,0</i>	<i>pH = 7,0</i>			<i>pH = 5,0</i>	<i>pH = 7,0</i>		
		15 Min	1 Hora	1 Dia		15 Min	1 Hora	1 Dia
Teste 1	NR	0,33	0,33	0,30	NR	0,21	0,14	0,14
Teste 2	NR	0,29	0,28	0,28	NR	0,22	0,18	0,14
Teste 3	NR	0,32	0,31	0,31	NR	0,23	0,17	0,13
Teste 4	NR	0,34	0,34	0,32	NR	0,20	0,13	0,12
Teste 5	NR	0,33	0,32	0,32	NR	0,23	0,14	0,13
Média	NR	0,32	0,32	0,31	NR	0,22	0,15	0,13
Máximo	-	0,34	0,34	0,32	-	0,23	0,18	0,14
Mínimo	-	0,29	0,28	0,28	-	0,20	0,13	0,12
$\sigma$	-	0,02	0,02	0,02	-	0,01	0,02	0,01

**ANEXO B3:** Valores do  $\mu_m$  calculados em todos os testes realizados para a verificação da influência do pH = 6,0.

Testes	Nitritadoras				Nítradoras			
	pH = 6,0	pH = 7,0			pH = 6,0	pH = 7,0		
		15 Min	1 Hora	1 Dia		15 Min	1 Hora	1 Dia
Teste 1	0,19	0,37	0,35	0,35	0,04	0,21	0,18	0,14
Teste 2	0,16	0,35	0,34	0,33	0,06	0,19	0,20	0,14
Teste 3	0,18	0,35	0,33	0,34	0,02	0,20	0,20	0,13
Teste 4	0,20	0,37	0,35	0,35	0,04	0,20	0,17	0,12
Teste 5	0,17	0,34	0,36	0,36	0,04	0,22	0,19	0,13
<b>Média</b>	<b>0,18</b>	<b>0,36</b>	<b>0,35</b>	<b>0,35</b>	<b>0,04</b>	<b>0,20</b>	<b>0,19</b>	<b>0,15</b>
<b>Máximo</b>	<b>0,20</b>	<b>0,37</b>	<b>0,36</b>	<b>0,36</b>	<b>0,06</b>	<b>0,22</b>	<b>0,20</b>	<b>0,14</b>
<b>Mínimo</b>	<b>0,16</b>	<b>0,34</b>	<b>0,33</b>	<b>0,33</b>	<b>0,02</b>	<b>0,19</b>	<b>0,17</b>	<b>0,12</b>
<b><math>\sigma</math></b>	<b>0,02</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>

**ANEXO B4:** Valores do  $\mu_m$  calculados em todos os testes realizados para a verificação da influência do pH = 8,0.

Testes	Nitritadoras				Nítradoras			
	pH = 8,0	pH = 7,0			pH = 8,0	pH = 7,0		
		15 Min	1 Hora	1 Dia		15 Min	1 Hora	1 Dia
Teste 1	0,45	0,40	0,42	0,43	0,25	0,25	0,25	0,26
Teste 2	0,43	0,37	0,39	0,39	0,26	0,23	0,24	0,24
Teste 3	0,46	0,43	0,43	0,42	0,23	0,22	0,22	0,22
Teste 4	0,44	0,42	0,42	0,41	0,26	0,25	0,25	0,24
Teste 5	0,46	0,41	0,42	0,43	0,24	0,21	0,23	0,23
<b>Média</b>	<b>0,45</b>	<b>0,41</b>	<b>0,42</b>	<b>0,42</b>	<b>0,25</b>	<b>0,23</b>	<b>0,24</b>	<b>0,24</b>
<b>Máximo</b>	<b>0,46</b>	<b>0,43</b>	<b>0,43</b>	<b>0,43</b>	<b>0,26</b>	<b>0,25</b>	<b>0,25</b>	<b>0,26</b>
<b>Mínimo</b>	<b>0,43</b>	<b>0,40</b>	<b>0,39</b>	<b>0,39</b>	<b>0,23</b>	<b>0,21</b>	<b>0,22</b>	<b>0,22</b>
<b><math>\sigma</math></b>	<b>0,01</b>	<b>0,02</b>	<b>0,02</b>	<b>0,02</b>	<b>0,01</b>	<b>0,02</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>