

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

**USO DE REATOR SEQUENCIAL EM BATELADA (RSB) PARA
PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REATOR ANAERÓBIO**

KARINE PICKBRENNER

Dissertação submetida ao Programa de pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre, Junho de 2002.

APRESENTAÇÃO

Este trabalho foi desenvolvido no Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Prof. Luiz Fernando Cybis.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho de mestrado é um produto da Rede de Pesquisas sobre o tema "Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios", do Programa de Pesquisas em Saneamento Básico - PROSAB - Edital 02. Espero que projetos como este continuem sendo desenvolvidos na área científica, para que outros estudantes também usufruam das inúmeras vantagens advindas deste tipo de iniciativa. Além do apoio financeiro, o PROSAB possibilitou-me o intercâmbio com diversos pesquisadores e estudantes de outras universidades do país. Com certeza, este intercâmbio científico e cultural foi de fundamental importância para aprofundar meu interesse pela pesquisa na área de Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos.

Gostaria de agradecer a todos os profissionais, colegas e amigos que de alguma maneira colaboraram no desenvolvimento deste trabalho. Especial agradecimento

ao professor orientador Luiz Fernando Cybis, pela oportunidade de participar deste projeto e pela confiança dispendida no decorrer da pesquisa;

ao apoio financeiro da FINEP, do CNPQ e da Caixa Econômica Federal;

à CAPES, pela bolsa de estudos concedida;

aos colegas do Laboratório de Tecnologias Ambientais, pelos momentos de descontração e pelo incentivo nos períodos de dificuldade;

a todos os bolsistas de Iniciação Científica e Apoio Técnico, que foram de grande importância para a concretização deste trabalho.

Especial agradecimento à Cíntia Padilha da Silva pela dedicação prestada durante toda a fase experimental deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho consistiu no pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio, em um sistema de reator seqüencial em batelada (RSB), com vistas à remoção biológica de nitrogênio e fósforo.

Primeiramente, em escala de laboratório, verificou-se a eficiência de três RSBs, com ciclos operacionais diferenciados, tratando o efluente produzido por um reator seqüencial em batelada anaeróbio (RSBAn), alimentado por esgoto sintético, caracteristicamente doméstico. Neste experimento, também acoplou-se um sistema de aquisição de dados aos RSBs, para monitorar continuamente os parâmetros pH, redox e OD, com o objetivo de obter pontos inferenciais de controle dos processos de nitrificação, desnitrificação e remoção biológica de fósforo. Subseqüente a este experimento, desenvolveu-se um sistema de RSB em escala piloto, tratando o efluente anaeróbio real de um UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), no intuito de analisar o efeito da mudança de escala e do tipo de esgoto, que passou de sintético a real, na performance do RSB.

No experimento em escala de laboratório, os resultados obtidos demonstraram boas eficiências de remoção de DQO e SS, e uma ótima eficiência no processo de nitrificação. As eficiências médias de remoção de DQO, SS e nitrificação, foram respectivamente de 93,3%, 90,7% e 98,9%. O processo de desnitrificação não desenvolveu-se satisfatoriamente devido às baixas concentrações de matéria orgânica do efluente anaeróbio. O processo de remoção biológica de fósforo, além das baixas DQO afluentes, foi prejudicado pelas idades de lodo extremamente longas estabelecidas nesta fase experimental, em função da aplicação da estratégia de controle de processo baseada na concentração de SSV no licor.

Objetivando-se aumentar a concentração de matéria orgânica imediatamente disponível no afluente, com o conseqüente acréscimo de eficiência nos processos de desnitrificação e remoção biológica de fósforo, introduziu-se um pré-fermentador, para gerar metade do efluente anaeróbio a ser tratado nos RSBs. O controle do processo passou a ser efetuado através da aplicação de uma idade de lodo pré-estabelecida de 20 dias. Observou-se um aumento bastante significativo do processo de desnitrificação, atingindo uma eficiência da ordem de 70,4%. No entanto, as maiores concentrações de matéria orgânica solúvel, com a introdução do pré-fermentador, não foram suficientes para estimular o desenvolvimento das bactérias removedoras de fósforo.

Um aumento de DQO do esgoto sintético foi necessário para permitir a simultaneidade dos processos de desnitrificação e remoção de fósforo. Porém, apesar de apresentar ciclos operacionais com eficiências de 100% de remoção de fósforo, este processo não mostrou-se confiável, alternando entre fases de boas, médias e más eficiências. Provavelmente as idades de lodo, ainda muito altas para promover a remoção de fósforo do sistema, justificam a permanência bastante irregular na eficiência deste processo. Neste período, a concentração média de DQO necessária para atingir-se uma eficiência satisfatória nos processos conjuntos de nitrificação e desnitrificação, foi de 644,6 mg/L. As seguintes eficiências foram observadas: 95,8% na remoção de DQO, 98,7% na nitrificação, 76,8% na desnitrificação e 74,5% na remoção de nitrogênio.

O acompanhamento "on line" de pH, redox e OD mostrou-se como uma eficiente ferramenta inferencial no controle de processos biológicos, principalmente daqueles referentes à remoção de nitrogênio. Dentre os três parâmetros monitorados, o pH apresentou-se como o mais representativo.

No experimento em escala piloto, o processo de nitrificação não desenvolveu-se possivelmente devido ao efeito conjunto de baixos tempos de detenção nas etapas aeróbias dos ciclos operacionais dos RSBs, com a ação tóxica de sulfetos produzidos no tratamento anaeróbio. O processo de remoção biológica de fósforo, similarmente ao experimento em escala de bancada, não mostrou-se confiável, apresentando períodos alternados de eficiência.

Por fim, com vistas a verificar o desenvolvimento de processo inibitório por efluentes de tratamento anaeróbio em sistemas aeróbios, realizou-se uma série de testes de inibição com o efluente anaeróbio e também especificamente com sulfeto. Os testes respirométricos (DBO última e em batelada), foram de essencial importância para analisar a tratabilidade biológica de esgoto contendo composto tóxico. Pôde-se comprovar que o sulfeto, presente no efluente anaeróbio real, ou o efeito de sua combinação com outras substâncias contidas no lodo ativado, alterou a cinética dos processos biológicos desenvolvidos no sistema de tratamento do tipo lodo ativado

ABSTRACT

The work presented herein consists in the effluent post-treatment of an anaerobic reactor in a sequencing batch reactor (SBR) system, aiming biological nitrogenous and phosphorus removal.

Firstly, in laboratory scale, it was verified the efficiency of three SBR with different operational cycles, treating the effluent produced by an anaerobic sequencing batch reactor (AnSBR), fed with synthetic wastewater, characteristically domestic. Moreover in this experience a data acquisition system was coupled to the SBR to continuously monitor the pH, redox and DO parameters to obtain inferential control points for nitrification, denitrification and biological phosphorus removal processes. After the previously experiment, in order to analyze the changing effect of scale and type of wastewater, that changed from synthetic to real, a pilot scale SBR system was developed treating a real UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) anaerobic effluent.

In the laboratory scale experiment the results demonstrated efficient DQO and SS removal and highly efficient nitrification process. The average removal efficiency of DQO, SS and nitrification were 93,3%, 90,7% and 98,9%, respectively. The denitrification processes were unsatisfactory due to low concentration of organic matter in the anaerobic effluent. The biological removal process, besides the low COD influent, was damaged because of the extreme long sludge ages established in this experimental stage due to the utilization of the strategy of control of the process based on the concentration of SSV in the liquor.

In order to increase the organic matter concentration immediate available in the influent, with the consequent increase of the efficiency in the denitrification and biological phosphorus removal processes, a pre-fermenter was added to produce half of the anaerobic effluent to be treated in the SBRs. The process control was made through application of a 20-day-pre-established sludge age. It was observed a significant increase in the denitrification process reaching approximately an efficiency of 70,4%. Nevertheless, the concentration of soluble organic matter was not enough to stimulate the phosphorus removing bacteria development.

In order to permit phosphorus removal and denitrification processes occurring simultaneously, an increase of DQO synthetic wastewater was necessary. However, even though it was reached cycles a 100% efficient, this process was not reliable, alternating high, medium and low efficiencies. Probably the sludge ages, which are still too high to promote

the phosphorus removal of the system, justify the great irregular permanence in the efficiency of this process. In this period the necessary DQO average concentration to achieve a satisfactory efficiency in both nitrification and denitrification process was 644,6 mg/L. The following efficiencies were observed: 95,8% in the DQO removal, 98,7% in the nitrification, 76,8% in the denitrification and 74,5% in the nitrogenous removal.

The on-line data acquisition of pH, redox and DO turned out to be an efficient inferential tool for biological process control, mainly in the nitrogenous removal processes. Among the three parameters monitored, the pH was the most representative of them.

In the pilot scale experiment, the nitrification process did not develop, probably due to the joint effect of low detention time in the aerobic step of SBRs operational cycles together with the sulfide toxic effect produced in the anaerobic treatment. In the same way, sulfides probably caused activated sludge flocs disintegration, consequently creating problems for sludge sedimentation. As for the laboratory scale experiment, the biological phosphorus removal process was not reliable, presenting variations in efficiency.

Finally, a series of inhibitory tests with anaerobic effluent and sulfide was carried out intending the development of inhibitory process using anaerobic treatment effluents in aerobic systems. The respirometric tests (batch and total DBO) were crucial to analyze the wastewater biological treatability in the presence of toxic compounds. Moreover, it was possible to notice that the kinetic of the biological process developed in the activated sludge treatment system was changed by the presence of sulfide in the real anaerobic effluent or by the effect of its combination with other substances in the activated sludge.

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO.....	ii
AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	v
SUMÁRIO.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. OBJETIVOS DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA	4
2.2. OBJETIVOS DO EXPERIMENTO EM ESCALA PILOTO:.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. INTRODUÇÃO	5
3.2. LODOS ATIVADOS.....	5
3.2.1. <i>Conceito e evolução histórica</i>	5
3.2.2. <i>Variantes do sistema de lodo ativado</i>	7
3.3. MICROORGANISMOS PRESENTES NOS PROCESSOS BIOLÓGICOS	8
3.4. EXIGÊNCIAS NUTRITIVAS DAS BACTÉRIAS.....	9
3.5. REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA	9
3.5.1. <i>Catabolismo aeróbio</i>	10
3.5.2. <i>Catabolismo anóxico</i>	12
3.5.3. <i>Digestão anaeróbia</i>	12
3.6. REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO.....	14
3.6.1. <i>Nitrificação</i>	15
3.6.1.1. Descrição do processo.....	15
3.6.1.2. Fatores ambientais que influenciam a nitrificação	18
3.6.2. <i>Desnitrificação</i>	20
3.6.2.1. Descrição do processo.....	20
3.6.2.2. Vantagens da desnitrificação.....	24
3.6.2.3. Fatores ambientais que influenciam a desnitrificação	25
3.7. REMOÇÃO BIOLÓGICA DE FÓSFORO.....	26
3.7.1. <i>Descrição do processo</i>	26
3.7.2. <i>Fatores ambientais que influenciam a remoção de fósforo</i>	28
3.8. REATORES SEQUENCIAIS EM BATELADA.....	31
3.8.1. <i>Descrição do processo</i>	32
3.8.2. <i>Vantagens e desvantagens no uso de RSB</i>	34

3.9.	PRÉ-FERMENTADORES.....	35
	3.9.1. <i>Introdução</i>	35
	3.9.2. <i>Parâmetros de controle operacional</i>	36
	3.9.3. <i>Tipos de pré-fermentadores</i>	36
	3.9.4. <i>Experiência histórica com pré-fermentadores</i>	37
3.10.	INIBIÇÃO DO PROCESSO DE LODOS ATIVADOS POR SUBSTÂNCIAS TÓXICAS.....	39
	3.10.1. <i>Tipos de inibição</i>	39
	3.10.2. <i>Inibição em sistemas de tratamento de esgoto</i>	40
	3.10.3. <i>Técnicas para detecção e avaliação do efeito inibitório</i>	41
	3.10.4. <i>Inibição do processo de nitrificação por substâncias tóxicas</i>	41
3.11.	ACOMPANHAMENTO "ON-LINE" DE pH, REDOX E OXIGÊNIO DISSOLVIDO.....	43
	3.11.1. <i>Justificativa</i>	43
	3.11.2. <i>Parâmetros monitorados</i>	44
	3.11.3. <i>Uso de pH, redox e OD no controle de processos biológicos</i>	47
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
4.1.	EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA.....	52
	4.1.1. <i>Caracterização do esgoto sintético</i>	52
	4.1.2. <i>Montagem experimental</i>	53
	4.1.2.1. <i>Caracterização física</i>	53
	4.1.2.2. <i>Caracterização operacional</i>	56
	4.1.2.2.1. <i>Primeira etapa do experimento</i>	56
	4.1.2.2.2. <i>Segunda etapa do experimento</i>	59
4.2.	EXPERIMENTO EM ESCALA PILOTO.....	62
	4.2.1. <i>Montagem experimental</i>	62
	4.2.1.1. <i>Caracterização física</i>	62
	4.2.1.2. <i>Caracterização operacional</i>	63
4.3.	TESTES DE INIBIÇÃO.....	65
	4.3.1. <i>Testes de DBO última</i>	65
	4.3.2. <i>Testes respirométricos em batelada</i>	67
4.4.	MONITORAMENTO ANALÍTICO.....	69
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	71
5.1.	INTRODUÇÃO.....	71
5.2.	PRIMEIRA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA.....	71
	5.2.1. <i>Concentrações dos principais parâmetros no decorrer do experimento</i>	73
	5.2.2. <i>Eficiências de remoção</i>	78
	5.2.3. <i>Características da biomassa</i>	81
	5.2.4. <i>Perfis temporais</i>	83
	5.2.4.1. <i>Primeiro perfil temporal</i>	84
	5.2.4.2. <i>Perfil temporal final</i>	95
5.3.	SEGUNDA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA.....	105
	5.3.1. <i>Concentrações dos principais parâmetros no decorrer do experimento</i>	111
	5.3.2. <i>Eficiências de remoção</i>	117
	5.3.3. <i>Características da biomassa</i>	124
	5.3.4. <i>Monitoramento de pH, redox e OD</i>	129
5.4.	EXPERIMENTO EM ESCALA PILOTO.....	131
	5.4.1. <i>Concentrações dos principais parâmetros no decorrer do experimento</i>	134
	5.4.2. <i>Eficiências de remoção</i>	136
	5.4.3. <i>Características da biomassa</i>	138
	5.4.4. <i>Perfis temporais</i>	140
	5.4.5. <i>Considerações sobre o processo de inibição da nitrificação</i>	144

5.5.	TESTES DE INIBIÇÃO.....	145
	5.5.1. <i>Teste de DBO última</i>	146
	5.5.2. <i>Testes respirométricos em batelada</i>	148
6.	CONCLUSÕES	152
7.	RECOMENDAÇÕES.....	156
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	157
9.	ANEXOS	167
A.1.	CÁLCULO DE EFICIÊNCIA DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO	167
A.2.	PRIMEIRA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA	169
A.3.	SEGUNDA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA	181
A.4.	EXPERIMENTO EM ESCALA PILOTO	188
A.5.	ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS EXPERIMENTOS	189

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1.	CLASSIFICAÇÃO DOS MICROORGANISMOS BASEADA NAS FONTES DE ENERGIA E CARBONO.	9
TABELA 3.2.	LEGENDA DOS PONTOS DE INFLEXÃO NOS PERFIS DE pH E REDOX.	47
TABELA 4.1.	COMPOSIÇÃO DO ESGOTO SINTÉTICO.	53
TABELA 4.2.	ESPECIFICAÇÃO DOS ELETRODOS DE pH, REDOX E OD.	56
TABELA 4.3.	CICLOS OPERACIONAIS RSBAN E 3 RSBs.	58
TABELA 4.4.	CICLOS OPERACIONAIS RSBAN E FERMENTADOR.	61
TABELA 4.5.	CICLOS OPERACIONAIS DO PRÉ-FERMENTADOR E DOS RSBs.	64
TABELA 4.6.	TESTES DE DBO ÚLTIMA.	66
TABELA 4.7.	CARACTERÍSTICAS DO SUBSTRATO E EFLUENTE DO UASB.	67
TABELA 4.8.	CARACTERÍSTICAS DO ESGOTO SINTÉTICO.	67
TABELA 4.9.	DESCRIÇÃO DOS TESTES RESPIROMÉTRICOS.	69
TABELA 4.10.	MÉTODOS ANALÍTICOS DE ANÁLISES.	70
TABELA 5.1.	PERFORMANCE DOS REATORES NA PRIMEIRA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA.	72
TABELA 5.2.	LEGENDA DAS MUDANÇAS DE ESTADO DE PROCESSO.	90
TABELA 5.3.	PERFORMANCE DOS REATORES NO PRIMEIRO PERÍODO DA SEGUNDA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA.	108
TABELA 5.4.	PERFORMANCE DOS REATORES NO SEGUNDO PERÍODO DA SEGUNDA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA.	109
TABELA 5.5.	PERFORMANCE DOS REATORES NO TERCEIRO PERÍODO DA SEGUNDA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA.	110
TABELA 5.6.	RELAÇÕES ENTRE OS PARÂMETROS DQO, NTK E ORTOFOSFATO NOS DIFERENTES PERÍODOS.	112
TABELA 5.7.	PERFORMANCE DOS REATORES NO EXPERIMENTO EM ESCALA PILOTO.	133
TABELA A.2.1.	RESULTADOS DO PERFIL DE IONS E DQO NO RSB1 E RSB3 NA PRIMEIRA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA.	169
TABELA A.2.2.	RESULTADOS DO PERFIL REALIZADO NOS TRÊS RSBs NO FINAL DA PRIMEIRA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA.	170
TABELA A.3.1.	DADOS UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DA IDADE DE LODO NOS TRÊS RSBs DA SEGUNDA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA.	181
TABELA A.4.1.	RESULTADOS DO PERFIL REALIZADO NOS DOIS RSBs NO FINAL DO EXPERIMENTO EM ESCALA PILOTO.	188
TABELA A.5.1.	ANÁLISE ESTATÍSTICA DA REMOÇÃO GLOBAL DE NITROGÊNIO NOS REATORES RSB1, RSB2 E RSB3 DA PRIMEIRA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA.	189
TABELA A.5.2.	ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PROCESSO DE NITRIFICAÇÃO NOS REATORES RSB1, RSB2 E RSB3 DA PRIMEIRA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA.	190
TABELA A.5.3.	ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PROCESSO DE DESNITRIFICAÇÃO NOS REATORES RSB1, RSB2 E RSB3 DA PRIMEIRA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA.	190
TABELA A.5.4.	ANÁLISE ESTATÍSTICA DA REMOÇÃO GLOBAL DE NITROGÊNIO NOS REATORES RSB1 E RSB3 DA SEGUNDA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA.	191

TABELA A.5.5.	ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PROCESSO DE NITRIFICAÇÃO NOS REATORES RSB1 E RSB3 DA SEGUNDA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA.....	191
TABELA A.5.6.	ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PROCESSO DE REMOÇÃO BIOLÓGICA DE FÓSFORO NOS REATORES RSB1 E RSB3 DA SEGUNDA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA.....	192
TABELA A.5.7.	ANÁLISE ESTATÍSTICA DA REMOÇÃO GLOBAL DE NITROGÊNIO NOS DOIS DIFERENTES PERÍODOS DE CARGA AFLUENTE AO REATOR RSB1 DA SEGUNDA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA.....	192
TABELA A.5.8.	ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PROCESSO DE NITRIFICAÇÃO NOS DOIS DIFERENTES PERÍODOS DE CARGA AFLUENTE AO RSB1 DA SEGUNDA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA. 192	
TABELA A.5.9.	ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PROCESSO DE REMOÇÃO BIOLÓGICA DE FÓSFORO NOS DOIS DIFERENTES PERÍODOS DE CARGA AFLUENTE AO RSB1 DA SEGUNDA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA.....	193
TABELA A.5.10.	ANÁLISE ESTATÍSTICA DA REMOÇÃO GLOBAL DE NITROGÊNIO NOS REATORES RSB1 DA PRIMEIRA E SEGUNDA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA.....	193
TABELA A.5.11.	ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PROCESSO DE NITRIFICAÇÃO NOS REATORES RSB1 DA PRIMEIRA E SEGUNDA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA.....	194
TABELA A.5.12.	ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PROCESSO DE DESNITRIFICAÇÃO NOS REATORES RSB1 DA PRIMEIRA E SEGUNDA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA.....	194
TABELA A.5.13.	ANÁLISE ESTATÍSTICA DO PROCESSO DE REMOÇÃO BIOLÓGICA DE FÓSFORO NOS REATORES RSB1 DA PRIMEIRA E SEGUNDA ETAPA DO EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA.....	194

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1.	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA DE LODOS ATIVADOS CONVENCIONAL.....	6
FIGURA 3.2.	SEQUÊNCIAS METABÓLICAS E GRUPOS MICROBIANOS ENVOLVIDOS NA DIGESTÃO ANAERÓBIA.	14
FIGURA 3.3.	TRANSFORMAÇÕES DO NITROGÊNIO EM PROCESSOS	15
FIGURA 3.4.	MECANISMO DE REMOÇÃO DE FÓSFORO.....	28
FIGURA 3.5.	ETAPAS TÍPICAS DE UM CICLO DE RSB.....	33
FIGURA 3.6.	CONFIGURAÇÃO ESQUEMÁTICA DE PERFIS TÍPICOS DE PH, REDOX E OD.....	48
FIGURA 3.7.	PERFIS TÍPICOS DE REDOX E PH.....	48
FIGURA 4.1.	EXPERIMENTO EM ESCALA DE BANCADA.....	54
FIGURA 4.2.	SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS E CONTROLE.....	55
FIGURA 4.3.	CONFIGURAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PRIMEIRA ETAPA DO EXPERIMENTO.....	57
FIGURA 4.4.	CONFIGURAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SEGUNDA ETAPA DO EXPERIMENTO.....	61
FIGURA 4.5.	EXPERIMENTO EM ESCALA PILOTO.....	63
FIGURA 4.6.	CONFIGURAÇÃO ESQUEMÁTICA DO EXPERIMENTO.....	64
FIGURA 4.7.	CONFIGURAÇÃO ESQUEMÁTICA DO TESTE RESPIROMÉTRICO	68
FIGURA 5.1.	RESULTADOS DE DQO.....	74
FIGURA 5.2.	NITROGÊNIO TOTAL AFLUENTE E EFLUENTE NOS TRÊS RSBs.....	75
FIGURA 5.3.	DIFERENTES FORMAS DE NITROGÊNIO EFLUENTES DO RSB1.....	76
FIGURA 5.4.	DIFERENTES FORMAS DE NITROGÊNIO EFLUENTES DO RSB2.....	77
FIGURA 5.5.	DIFERENTES FORMAS DE NITROGÊNIO EFLUENTES DO RSB3.....	77
FIGURA 5.6.	EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DE DQO.....	78
FIGURA 5.7.	EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO GLOBAL DE SÓLIDOS SUSPENSOS NOS TRÊS RSBs.....	79
FIGURA 5.8.	EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E NOS PROCESSOS DE NITRIFICAÇÃO E DENITRIFICAÇÃO NO RSB1.....	79
FIGURA 5.9.	EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E NOS PROCESSOS DE NITRIFICAÇÃO E DENITRIFICAÇÃO NO RSB2.....	80
FIGURA 5.10.	EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E NOS PROCESSOS DE NITRIFICAÇÃO E DENITRIFICAÇÃO NO RSB3.....	80
FIGURA 5.11.	EVOLUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SSV NOS TRÊS RSBs.....	82
FIGURA 5.12.	PERFIL TEMPORAL DE DQO SOLÚVEL RSB1.....	84
FIGURA 5.13.	PERFIL TEMPORAL DE IONS RSB1.....	85
FIGURA 5.14.	PERFIL TEMPORAL DE PH RSB1.....	85
FIGURA 5.15.	PERFIL TEMPORAL DE REDOX RSB1.....	85
FIGURA 5.16.	PERFIL TEMPORAL DE OD RSB1.....	86
FIGURA 5.17.	PERFIL TEMPORAL DE DQO SOLÚVEL RSB3.....	86
FIGURA 5.18.	PERFIL TEMPORAL DE IONS RSB3.....	86
FIGURA 5.19.	PERFIL TEMPORAL DE PH RSB3.....	87
FIGURA 5.20.	PERFIL TEMPORAL DE REDOX RSB3.....	87
FIGURA 5.21.	PERFIL TEMPORAL DE AMÔNIA E NITROGÊNIO ORGÂNICO RSB1.....	96
FIGURA 5.22.	PERFIL TEMPORAL DE ALCALINIDADE RSB1.....	96
FIGURA 5.23.	PERFIL TEMPORAL DE PH RSB1.....	96

FIGURA 5.24.	PERFIL TEMPORAL DE REDOX RSB1.....	97
FIGURA 5.25.	PERFIL TEMPORAL DE OD RSB1.....	97
FIGURA 5.26.	PERFIL TEMPORAL DE AMÔNIA E NITROGÊNIO ORGÂNICO RSB3.....	97
FIGURA 5.27.	PERFIL TEMPORAL DE ALCALINIDADE RSB3.....	98
FIGURA 5.28.	PERFIL TEMPORAL DE PH RSB3.....	98
FIGURA 5.29.	PERFIL TEMPORAL DE REDOX RSB3.....	98
FIGURA 5.30.	PERFIL TEMPORAL DE OD RSB3.....	99
FIGURA 5.31.	CRONOGRAMA TEMPORAL DOS RSBs NA SEGUNDA ETAPA.....	106
FIGURA 5.32.	RESULTADOS DE DQO.....	113
FIGURA 5.33.	NITROGÊNIO TOTAL AFLUENTE E EFLUENTE NOS TRÊS RSBs.....	113
FIGURA 5.34.	DIFERENTES FORMAS DE NITROGÊNIO EFLUENTES DO RSB1.....	114
FIGURA 5.35.	DIFERENTES FORMAS DE NITROGÊNIO EFLUENTES DO RSB2.....	114
FIGURA 5.36.	DIFERENTES FORMAS DE NITROGÊNIO EFLUENTES DO RSB3.....	115
FIGURA 5.37.	EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DE DQO.....	118
FIGURA 5.38.	EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO GLOBAL DE SÓLIDOS SUSPENSOS NOS TRÊS RSBs.....	118
FIGURA 5.39.	EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E NOS PROCESSOS DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO NO RSB1.....	119
FIGURA 5.40.	EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E NOS PROCESSOS DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO NO RSB2.....	120
FIGURA 5.41.	EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E NOS PROCESSOS DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO NO RSB3.....	120
FIGURA 5.42.	CURVA DE PERMANÊNCIA DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE FÓSFORO PARA RSB1.....	122
FIGURA 5.43.	EVOLUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SSV NOS TRÊS RSBs.....	126
FIGURA 5.44.	CURVA DE PERMANÊNCIA DA EFICIÊNCIA DE DQO PARA OS DOIS RSBs.....	137
FIGURA 5.45.	CURVA DE PERMANÊNCIA DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE FÓSFORO PARA OS DOIS RSBs.....	138
FIGURA 5.46.	PERFIL TEMPORAL DE DQO SOLÚVEL E ÁCIDO ACÉTICO RSB1.....	141
FIGURA 5.47.	PERFIL TEMPORAL DO GRUPO NITROGÊNIO E FOSFATO RSB1.....	141
FIGURA 5.48.	PERFIL TEMPORAL DE DQO SOLÚVEL E ÁCIDO ACÉTICO RSB2.....	141
FIGURA 5.49.	PERFIL TEMPORAL DO GRUPO NITROGÊNIO E FOSFATO RSB2.....	142
FIGURA 5.50.	PERFIL TEMPORAL DE PH RSB1 E RSB2.....	142
FIGURA 5.51.	PERFIL TEMPORAL DE OD RSB1 E RSB2.....	142
FIGURA 5.52.	RESULTADOS DO TESTE DE DBO ÚLTIMA.....	146
FIGURA 5.53.	RESULTADOS DOS TESTES RESPIROMÉTRICOS.....	148
FIGURA A.1.1.	BALANÇO DE MASSA DE NITROGÊNIO.....	167
FIGURA A.2.1.	PERFIS TEMPORAIS DE PH, REDOX E OD RSB1 - ETAPA 1.....	172
FIGURA A.2.2.	PERFIS TEMPORAIS DE PH, REDOX E OD RSB2 - ETAPA 1.....	175
FIGURA A.2.3.	PERFIS TEMPORAIS DE PH, REDOX E OD RSB3 - ETAPA 1.....	178
FIGURA A.3.1.	PERFIS TEMPORAIS DE PH, REDOX E OD RSB1 - ETAPA 2.....	183
FIGURA A.3.2.	PERFIS TEMPORAIS DE PH, REDOX E OD RSB2 - ETAPA 2.....	186
FIGURA A.3.3.	PERFIS TEMPORAIS DE PH, REDOX E OD RSB3 - ETAPA 2.....	187

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AGV:	Ácidos graxos voláteis
ATU:	Allylthiourea
ATP:	Adenosina trifosfato
DBO:	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO:	Demanda química de oxigênio
ETE:	Estação de tratamento de esgoto
NTK:	Nitrogênio Total Kjeldhal
OD:	Oxigênio dissolvido
PHB:	Polihidroxibutirato
Pi:	Ortofosfato
RSB:	Reator seqüencial em batelada
RSBAn:	Reator seqüencial em batelada anaeróbio
ST:	Sóldos totais
SS:	Sólidos suspensos
SSV:	Sólidos suspensos voláteis
TCO:	Taxa de consumo de oxigênio
TRC:	Tempo de residência celular
TRH:	Tempo de residência hidráulico
UASB:	Upflow anaerobic sludge blanket

1. INTRODUÇÃO

Tem-se observado, nos últimos anos, uma acelerada deterioração da qualidade das águas, resultante, entre outros motivos, da descarga em quantidades crescentes de efluentes nos cursos d'água. A remoção efetiva dos poluentes, particularmente os nutrientes carbono, nitrogênio e fósforo é de vital importância no controle da poluição crescente dos mananciais.

No intuito de estabelecer padrões aceitáveis para o lançamento desses poluentes, sem acarretar danos ao meio ambiente, entidades governamentais têm adotado uma rigidez crescente na fixação desses padrões, exigindo, por exemplo, concentrações máximas de 10 mg/L e 1mg/L para os parâmetros nitrogênio e fósforo, respectivamente (Rio Grande do Sul, 1989).

Uma alternativa economicamente viável aos sistemas mais elaborados de tratamento de esgotos sanitários é o tratamento anaeróbio. Embora eficiente em termos de remoção de matéria orgânica, apresenta problemas, entre outros, relacionados com o conteúdo de nitrogênio e fósforo no seu efluente, que acarretam obstáculos para a sua disposição final em corpos d'água.

Mais recentemente, tem-se dado ênfase nas remoções de nitrogênio e fósforo de efluentes, principalmente porque esses compostos estimulam o crescimento de algas e outros organismos fotossintéticos aquáticos que aceleram a eutrofização de rios, lagos e estuários. A eutrofização pode provocar a deterioração da aparência de águas límpidas, odor e baixos níveis de OD (oxigênio dissolvido), afetando a respiração de peixes e demais organismos aquáticos. Além disso, nitrogênio na forma de íon amônio pode ocasionar consumo extra de OD pelo processo de nitrificação. Já o nitrogênio na forma de amônia livre é responsável por efeitos de toxidez nos organismos aquáticos.

A remoção biológica de nutrientes é particularmente atrativa para o tratamento de efluentes domésticos quando comparada com a alternativa físico-química: custos com o tratamento biológico são geralmente menores, não ocorre o aumento das concentrações de sais nos efluentes, e evita-se a produção de lodos tóxicos, oriundos de processos com precipitação química. Os processos biológicos de nitrificação, desnitrificação e remoção de fósforo têm-se mostrado promissores no controle da presença de nitrogênio e fósforo nos efluentes líquidos.

Considerando-se que no esgoto doméstico fresco o nitrogênio está presente principalmente na forma orgânica, admite-se que o processo de remoção de nitrogênio ocorrerá em três estágios: a conversão de nitrogênio orgânico para amônia (amonificação), a oxidação da amônia a nitrato na presença de oxigênio (nitrificação) e, por fim, a conversão de nitrato a nitrogênio gasoso utilizando um composto orgânico como agente redutor na ausência de oxigênio (desnitrificação). Já o mecanismo de remoção biológica de fósforo é baseado na capacidade de certas bactérias de acumular fósforo em excesso. Este fenômeno ocorre quando se utilizam sistemas anaeróbios/aeróbios combinados com regimes de excesso e escassez de matéria orgânica, criando condições favoráveis ao desenvolvimento de bactérias removedoras de fósforo (EPA, 1987 e EPA,1993).

A utilização de reatores seqüenciais em batelada (RSB) é uma das possíveis alternativas tecnológicas capazes de proporcionar as variações das condições ambientais necessárias para a ocorrência dos processos acima mencionados. O RSB obedece a um ciclo de operação pré-determinado, composto por cinco etapas básicas: enchimento, reação, clarificação, retirada do efluente e repouso. Antes de começar o enchimento, já existe no reator a biomassa que permaneceu da fase anterior. Na etapa de reação, o liquor é misturado e/ou aerado, de acordo com o objetivo do processo biológico. Na fase de sedimentação, sem mistura, os sólidos são sedimentados, para então, durante a próxima fase, de retirada, o efluente clarificado ser removido. Depois dessa fase, o licor permanece no reator em repouso até o começo do próximo ciclo (Irvine e Richter, 1976).

O emprego de RSB traz consigo a necessidade de automação. Atualmente, aplicações deste tipo são automatizadas parcialmente, somente em termos do controle dos equipamentos de manobra. Ferramentas inferenciais de monitoramento medem parâmetros de estado do processo, sem medir diretamente as concentrações dos compostos envolvidos. O monitoramento “on-line” possibilita esse monitoramento do processo em si, com o emprego de sondas de pH, potencial redox e oxigênio dissolvido.

Neste trabalho, a remoção de nutrientes em RSB, de efluentes do tratamento anaeróbio, foi estudada em duas escalas diferentes. Primeiramente, em escala de laboratório, estudou-se o pós-tratamento de um esgoto sintético com características nitidamente domésticas, previamente tratado num reator seqüencial em batelada anaeróbio (RSBAn), em RSBs com diferentes rotinas operacionais. Todos os reatores foram automatizados e monitorados “on line” com respeito aos parâmetros pH, redox e oxigênio dissolvido. A seguir, em escala piloto, foram desenvolvidos estudos utilizando-se dois RSBs de 400 L, tratando o efluente de

uma estação de tratamento de esgoto anaeróbia, do tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), operada pelo DMAE (Departamento Municipal de Água e Esgotos) da cidade de Porto Alegre.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo desse trabalho foi a pesquisa da tecnologia dos RSBs para o pós-tratamento de efluentes originários de processos anaeróbios de tratamento. Também foram investigados potenciais parâmetros inferenciais de monitoramento "on-line" de RSBs operados para nitrificação, desnitrificação e remoção biológica de fósforo.

2.1. Objetivos do experimento em escala de bancada

- Verificar a viabilidade de um sistema de RSB, em bancada, capaz de ser operado nas condições ambientais dinâmicas necessárias para nitrificação, desnitrificação e remoção biológica de fósforo, em bases confiáveis e regulares. Este sistema deve receber o efluente tratado de um RSBAn;
- Verificar a variação do comportamento de sistemas de RSB, operados para a remoção de nutrientes, frente a diferentes estratégias de enchimento do esgoto afluente;
- Analisar o efeito da inclusão de um pré-fermentador, para produzir metade do efluente anaeróbio, na eficiência do processo de remoção de nutrientes;
- Verificar a adequação do acompanhamento "on line" de pH, potencial redox e OD, como instrumento inferencial no controle de processos biológicos;
- Monitorar a performance de cada reator para os objetivos operacionais acima descritos e tentar otimizar o correspondente ciclo operacional.

2.2. Objetivos do experimento em escala piloto:

- Construir um sistema de RSB, em escala piloto, para o pós- tratamento de efluente de um UASB, objetivando a remoção de nutrientes;
- Verificar os efeitos da variação na alimentação do RSB, causados pela utilização de esgoto real afluente à ETE (estação de tratamento de esgoto);
- Verificar o possível efeito inibitório de efluente anaeróbio em sistema de lodos ativados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Introdução

Neste capítulo serão abordados os assuntos pertinentes aos diferentes aspectos do estudo em questão. Primeiramente serão apresentados os fundamentos bioquímicos e microbiológicos dos dois sistemas de tratamento utilizados: sistema de lodos ativados e digestão anaeróbia. Dentro do sistema de lodos ativados, a atenção será concentrada no estudo de reatores seqüenciais em batelada, principalmente quanto a sua aplicação na remoção de nitrogênio e fósforo. Na seqüência do trabalho, será apresentada uma breve revisão sobre os assuntos referentes a pré-fermentadores e a processos de inibição em sistemas de lodos ativados. Por fim, será dada ênfase ao sistema de monitoramento "on-line", através do levantamento de informações referentes ao uso de sondas de pH, redox e OD, no controle de processos biológicos.

3.2. Lodos ativados

3.2.1. Conceito e evolução histórica

O processo de lodos ativados apresenta-se como o sistema mais utilizado para reduzir as concentrações de poluentes orgânicos e inorgânicos presentes no esgoto. O lodo ativado pode ser definido como uma massa ativa de microorganismos, capazes de estabilizar aerobiamente os principais contaminantes do esgoto (IWPC, 1987 e Tchobanoglous e Burton, 1991).

O componente essencial do lodo ativado é o floco biológico, produzido pelo crescimento e aglutinação de bactérias e/ou outros organismos na presença de oxigênio dissolvido. Muito embora sejam os microorganismos os agentes da remoção de matéria orgânica presente nos esgotos domésticos, o floco é de fundamental importância para o processo, pois torna possível a separação do líquido por simples mecanismos físicos de sedimentação (Horan, 1990).

Historicamente falando, com a finalidade de aumentar a eficiência do tratamento de águas residuárias, que restringia-se à remoção de sólidos sedimentáveis, iniciou-se, nas primeiras décadas do século XX, o desenvolvimento do tratamento secundário, que

caracterizou-se pelo uso de processos biológicos para a obtenção da remoção mais completa do material orgânico presente no esgoto. Arden e Lockett, em estudos realizados em batelada, perceberam que a aeração de águas residuárias municipais resultava na remoção de material orgânico, com a simultânea formação de flocos macroscópicos de microorganismos, que podiam ser separados da fase líquida através de simples estratégias de decantação. A grande contribuição de Arden e Lockett foi a constatação de que a adição deste lodo a uma outra batelada de água residuária, resultava numa aceleração notável do processo de remoção de material orgânico, e um crescimento adicional de lodo. A capacidade de acelerar a remoção do material orgânico de águas residuárias fez com que o lodo biológico fosse chamado de "lodo ativado" (Arden e Lockett, 1915).

O princípio do sistema de lodos ativados não mudou desde a sua concepção. No entanto, no decorrer dos anos, com o reconhecimento do caráter multidisciplinar da Engenharia Sanitária, vários pesquisadores, de diferentes áreas, realizaram contribuições importantes, que melhoraram o desempenho do sistema em termos de eficiência, capacidade de tratamento e operação.

A primeira grande mudança no desenvolvimento do sistema de lodo ativado, foi a transformação de regime de operação em batelada para regime contínuo, através da introdução de um decantador de lodo, após o reator biológico. A figura 3.1. apresenta o esquema tradicional de um sistema de lodo ativado operado continuamente.

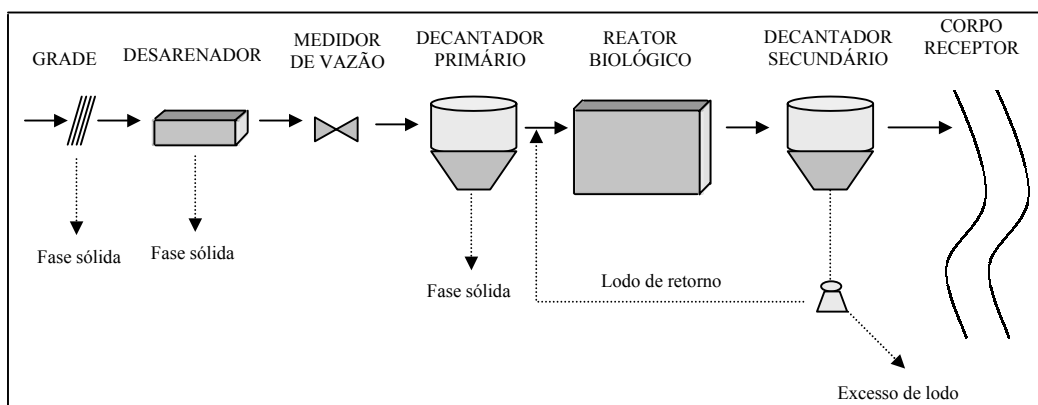


Figura 3.1. Representação esquemática do sistema de lodos ativados convencional

No reator biológico, o material orgânico é metabolizado pelos microorganismos presentes nos flocos macroscópicos de lodo que se mantêm em suspensão no reator, formando o chamado licor. Utiliza-se aeração mecânica ou difusa para fornecer o oxigênio necessário para o metabolismo e assegurar o contato entre a biomassa e o material afluente. No

decantador há a separação das fases sólida e líquida através da sedimentação. Parte do lodo sedimentado retorna para o reator e o restante é descartado como lodo excedente.

A importância de uma descarga de lodo de excesso controlada só foi reconhecida nos anos cinquenta, quando os primeiros modelos para descrever quantitativamente o comportamento do sistema de lodos ativados foram desenvolvidos. Nestes modelos, desenvolveu-se o conceito de idade de lodo, definida como a razão entre a massa de lodo presente no sistema e a taxa de descarga de lodo de excesso. Fisicamente, a idade de lodo é igual ao tempo médio de permanência do lodo no sistema de lodo ativado (van Haandel e Marais, 1999).

Também nos anos cinquenta, com o objetivo de reduzir a demanda por oxigênio nos corpos d'água, em função de descargas de efluentes contendo altas concentrações de amônia, introduziu-se um processo adicional à remoção carbonácea no sistema de lodo ativado, a chamada nitrificação. Observou-se que a incorporação deste processo somente era possível através do aumento da idade de lodo, devido ao lento crescimento das bactérias responsáveis pela oxidação da amônia. Finalmente, na década de sessenta passou a vigorar o tratamento terciário das águas residuárias. Estes sistemas de lodos ativados, além de remover os sólidos sedimentáveis (tratamento primário) e o material orgânico (tratamento secundário), também passaram a remover os nutrientes fósforo e nitrogênio (van Haandel e Marais, 1999).

3.2.2. Variantes do sistema de lodo ativado

Existem diversas variantes do sistema de lodos ativados com nomes comerciais diferentes, mas cujas diferenças às vezes apresentam-se mínimas. Basicamente há três classificações básicas, definidas a partir da carga da matéria orgânica disponível para os microorganismos: alta taxa, convencional e baixa taxa. A partir desta classificação, a configuração e o número de tanques de aeração podem ser modificados, de maneira a permitir variações da vazão afluyente ao sistema. Estas variações são de natureza essencialmente hidráulica e incluem principalmente os seguintes sistemas: mistura completa, plug-flow, estabilização por contato, alimentação escalonada, sistemas descontínuos (RSB), aeração prolongada, valos de oxidação e aeração de alta taxa (WEF, 1987 e Tchobanoglous e Burton, 1991).

O reator seqüencial em batelada (RSB) é uma destas variantes, onde a principal diferença em relação ao sistema contínuo diz respeito ao fluxo de esgoto. O princípio do

processo consiste na incorporação de todas unidades, processos e operações normalmente associados ao tratamento convencional de lodos ativados em um único tanque. Dessa forma, esses processos e operações passam a ser simplesmente seqüências no tempo e as etapas do tratamento são determinadas através do estabelecimento de ciclos com durações definidas. Devido à relevância do RSB no trabalho, esse assunto será abordado mais profundamente num item específico.

3.3. Microorganismos presentes nos processos biológicos

O tratamento biológico de esgotos, como o próprio nome já induz, ocorre inteiramente por mecanismos biológicos. Desta forma, a compreensão da microbiologia do tratamento de esgotos é de fundamental importância para a perfeita operação e controle dos sistemas de tratamento biológico.

Uma grande variedade de microorganismos são encontrados no esgoto, sendo que os principais são as bactérias, os protozoários, os fungos, as algas e os vermes.

As bactérias constituem o grupo de microorganismos mais numeroso e, sem dúvida, o mais importante na estabilização da matéria orgânica. Além da degradação da matéria carbonácea, o tratamento de esgotos, dependendo das condições ambientais do meio, pode incorporar ainda processos de remoção de outros substratos, que por sua vez também dependem da atividade bacteriana. Entre estes, pode-se citar os fenômenos conjuntos de nitrificação e desnitrificação, para a remoção de nitrogênio, e o processo de remoção biológica de fósforo, que serão discutidos no decorrer deste capítulo.

Aproximadamente 80% da célula bacteriana é composta de água e 20% de matéria seca. Desta matéria seca, em torno de 90% é orgânica e 10% é inorgânica. A fração orgânica das células bacterianas pode ser representada pelas seguintes fórmulas (von Sperling, 1996):

- $C_5H_7O_2N$, quando não inclui o fósforo;
- $C_{60}H_{87}O_{23}N_{12}P$, incluindo o fósforo.

Além destes nutrientes (ou macronutrientes), a biomassa também necessita de uma série de "elementos-traço" (ou micronutrientes), em quantidades bem menores, para realizar seus processos metabólicos. Eckenfelder e Musterman (1995) citam os seguintes micronutrientes: manganês, cobre, zinco, molibdênio, selênio, magnésio, cobalto, cálcio, sódio, potássio e ferro. Cabe ressaltar, que estes macro e micronutrientes devem ser obtidos do meio, ou seja, o

esgoto afluente ao sistema de tratamento deve suprir estas necessidades, sendo que a eventual falta de algum deles pode limitar o crescimento bacteriano.

As bactérias podem ser classificadas principalmente em termos de sua morfologia, estrutura celular, exigências nutritivas e atividade metabólica. Os dois tópicos mais importantes a serem estudados, do ponto de vista de processos biológicos de tratamento de esgoto, são as exigências nutritivas das bactérias e sua atividade metabólica.

3.4. Exigências nutritivas das bactérias

Todos os organismos vivos requerem uma fonte de energia para crescimento. As bactérias que dependem da oxidação de compostos químicos para a obtenção de energia são chamadas de quimiotróficas (tabela 3.1.). Este grupo passa a ser subdividido de acordo com o composto químico oxidado: quimiorganotróficos oxidam compostos orgânicos e quimiolitotróficos oxidam compostos inorgânicos para obtenção de energia. Além da fonte de energia, todos organismos vivos requerem também uma fonte de carbono para crescimento. As bactérias que utilizam apenas o dióxido de carbono como sua fonte nutritiva são chamadas de autotróficas; as bactérias que exigem fonte de carbono orgânica são chamadas de heterotróficas (Pelczar, Reid e Chan, 1980 e Tchobanoglous e Burton, 1991).

Tabela 3.1. Classificação dos microorganismos baseada nas fontes de energia e carbono.

Tipo	Fonte de energia para crescimento	Fonte de carbono para crescimento
Quimiorganotrófico (heterotrófico)	Oxidação de composto orgânico	Composto orgânico
Quimiolitotrófica (autotrófica)	Oxidação de composto inorgânico	CO ₂

3.5. Remoção de matéria orgânica

Os grupos de substâncias orgânicas nos esgotos são constituídos principalmente por compostos de proteína (40 a 60%), carboidratos (25 a 50%), gordura e óleos (10%) e, em menor quantidade, uréia, surfactantes, fenóis e pesticidas (Jordão et. al., 1975). Face à enorme variedade de substâncias orgânicas presentes na maioria das águas residuárias, é totalmente impraticável determiná-las individualmente. Na Engenharia Sanitária, para quantificar a massa de material orgânico presente no esgoto, utiliza-se a propriedade que todas as substâncias orgânicas apresentam, de serem oxidadas. Existem dois testes diferentes, baseados

neste princípio, utilizados para quantificar a matéria orgânica total: o teste de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e o teste de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).

A remoção da matéria orgânica presente no esgoto ocorre através de processos físicos ou bioquímicos, dependendo fundamentalmente do tamanho da partícula. O material particulado pode ser removido em decantadores, através de simples processos físicos de sedimentação. A remoção e estabilização da matéria orgânica coloidal e solúvel, presente no esgoto, depende de processos, conjuntos ou não, de adsorção, absorção, síntese e respiração, cuja ocorrência está relacionada com a facilidade de degradação da partícula orgânica.

Nos primeiros estágios do tratamento, as impurezas orgânicas são adsorvidas na superfície dos flocos ou grânulos biológicos, onde são sequencialmente hidrolisadas por enzimas extracelulares, que transformam-nas em simples moléculas que podem atravessar perfeitamente a parede celular bacteriana. Orgânicos complexos que não são hidrolisados, aderem-se à fração lipídica da membrana citoplasmática, onde são então absorvidos para dentro da célula bacteriana (IWPC, 1987).

Os substratos imediatamente disponíveis (rapidamente degradáveis), presentes diretamente no esgoto ou produtos dos processos de adsorção e absorção, são utilizados pelos microorganismos para a geração de energia e síntese celular, através de um processo conjunto denominado de metabolismo. A transformação química do substrato em produtos estáveis e energia é chamada de catabolismo ou dissimilação. Já no processo denominado anabolismo, ocorrem reações que conduzem à formação de material celular com a energia produzida no catabolismo. Por este motivo diz-se que estes dois processos (catabolismo e anabolismo) são interdependentes e sempre ocorrem simultaneamente (van Haandel e Marais, 1999).

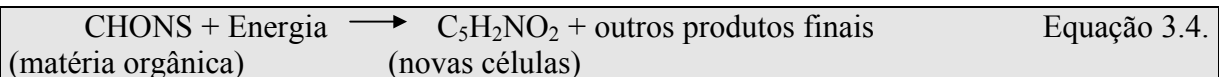
A remoção da matéria orgânica solúvel ocorre principalmente através dos processos de catabolismo. Os três tipos de catabolismo de interesse no tratamento de esgoto são o catabolismo oxidativo aeróbio e anóxico, e o catabolismo fermentativo.

3.5.1. Catabolismo aeróbio

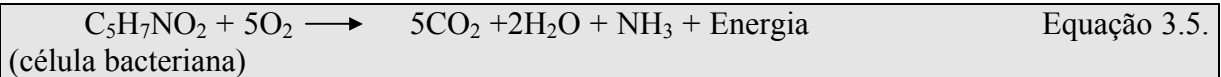
As bactérias quimiorganotróficas heterotróficas necessitam de compostos orgânicos como fontes de energia e carbono. Conseqüentemente, parte do carbono que entra na célula bacteriana pode ser degradado até CO₂, enquanto o restante pode ser incorporado no novo material celular, através de processos de síntese.

A glicose é, quantitativamente, o principal substrato oxidável para a maioria dos organismos, sendo por isso freqüentemente utilizada para ilustrar a seqüência de vias metabólicas utilizadas na degradação da matéria orgânica na respiração aeróbia. Como exemplo, será descrito neste item o caminho metabólico glicólise/Ciclo de Krebs (Mckane e Kandel, 1986). Os dois processos, junto com a cadeia respiratória, podem realizar a oxidação completa da glicose, levando-a a dióxido de carbono e água (equação 3.1.).

Através da glicólise, ocorre a conversão da glicose em piruvato, com a formação de ATP e a redução de NAD (nicotinamida adenina difosfato). A partir do piruvato, o metabolismo difere significativamente em condições aeróbias e anaeróbias. As moléculas de NADH₂ (nicotinamida adenina difosfato reduzido) necessitam ser reoxidadas a NAD, ou seja, os elétrons removidos da fonte de energia devem ser transferidos, através do carreador de elétrons (NAD), a um acceptor final de elétrons. Em condições aeróbias, este piruvato pode ser descarboxilado, formando Acetil- Coenzima, que entra no Ciclo de Krebs e, através de uma série de oxidações, é convertida a CO₂. A produção de energia, dá-se por uma série de reações de oxidação, envolvendo transporte de elétrons doadores para elétrons aceptores, numa chamada cadeia transportadora de elétrons. A função dessa seqüência é receber elétrons de compostos reduzidos (produzidos na glicólise e no Ciclo de Krebs), transferindo-os até o acceptor final, o oxigênio, para a formação de água (Pelczar, Reid e Chan, 1980). A energia produzida é armazenada na forma de ATP (equação 3.2.), ficando disponível, através da hidrólise (equação 3.3), para os processos de síntese celular (equação 3.4.).



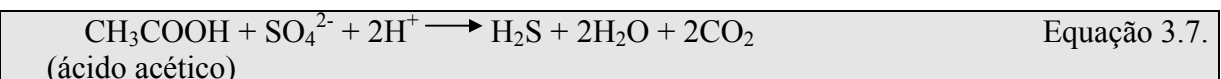
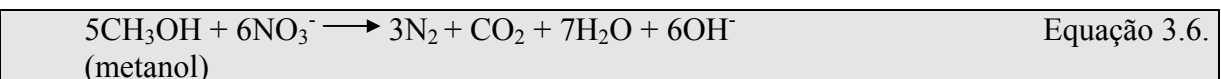
Cabe ressaltar ainda, que em condições de ausência de matéria orgânica no meio líquido, a própria massa celular, que contém material biodegradável, pode ser oxidada, pelo menos parcialmente, para produtos inorgânicos. Esta oxidação do material celular é chamada de respiração endógena. A estequiometria deste processo pode ser observada na equação 3.5. (Tchobanoglous e Burton, 1991).



3.5.2. Catabolismo anóxico

Da mesma maneira que o catabolismo aeróbio, o catabolismo anóxico é uma reação redox na qual a matéria orgânica é oxidada por um agente oxidante presente no meio líquido. Quando vários aceptores de elétrons encontram-se no meio, o sistema utiliza aquele que produz a maior quantidade de energia. Isto explica por que o oxigênio é utilizado primeiramente e, após sua exaustão, o sistema deixa de ser aeróbio. Desta forma, a respiração é dita aeróbia se o oxidante for o oxigênio molecular e anóxica se o oxidante for o nitrato ou o sulfato. O termo anóxico é freqüentemente utilizado para diferenciar as condições de ausência total de oxigênio (condições anaeróbias), daquelas onde o oxigênio não encontra-se disponível na forma molecular, mas apresenta-se na forma combinada (Horan, 1990).

Nos processos de desnitrificação e redução de sulfatos, os nitratos e sulfatos, respectivamente, da mesma maneira que o oxigênio, na respiração aeróbia, agem como aceptores finais de elétrons na cadeia transportadora de elétrons. Estes compostos servem como substitutos do oxigênio, incorrendo somente em pequenas modificações do sistema metabólico das bactérias. Estas mudanças referem-se às diferentes enzimas utilizadas em cada processo e à produção de energia. Utilizando nitrato no lugar de oxigênio, na cadeia transportadora de elétrons, ocorre a formação de uma menor quantidade de energia (ATP). Similarmente, mais energia é gerada quando utiliza-se nitrato como aceptor, comparando-se com o sulfato (EPA, 1993). As reações da desnitrificação e da dessulfatação podem ser observadas nas equações 3.6. e 3.7.



3.5.3. Digestão anaeróbia

O catabolismo fermentativo caracteriza-se pelo fato de não haver presença de um oxidante: o processo resulta num rearranjo dos elétrons na molécula fermentada, de tal modo que se formem duas (ou mais) moléculas novas (ácidos graxos, álcoois, hidrogênio,

dióxido de carbono, etc.). A via metabólica normalmente utilizada na fermentação é a glicólise. A partir do piruvato formado pela glicólise, as fermentações diferem-se pelas reações que levam à regeneração do poder redutor (NAD). Neste caso, o próprio piruvato serve como aceptor final de elétrons. É importante ressaltar que o catabolismo fermentativo é um processo de transformação de material orgânico. Como não há a participação de um oxidante no processo, a capacidade de transferência de elétrons dos produtos formados, permanece intacta. Desta forma, o efeito energético no catabolismo fermentativo é muito menor que no catabolismo oxidativo, incorrendo num conseqüente menor crescimento celular (Singleton, 1981 e van Haandel, 1994).

Na Engenharia Sanitária, a fermentação de particular interesse é a digestão anaeróbia. Esta fermentação caracteriza-se pela produção de metano, que é o composto orgânico mais reduzido, e de dióxido de carbono, que é o composto orgânico mais oxidado. A maior parte do metano é desprendida para a fase gasosa, resultando numa efetiva remoção de matéria orgânica.

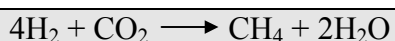
A digestão anaeróbia de compostos orgânicos complexos é normalmente considerada um processo de dois estágios. No primeiro estágio, um grupo de bactérias facultativas e anaeróbias, denominadas formadoras de ácidos ou fermentativas, convertem os orgânicos complexos em outros compostos. Compostos orgânicos complexos como carboidratos, proteínas e lipídios são hidrolisados, fermentados e biologicamente convertidos em materiais orgânicos mais simples, principalmente ácidos voláteis. No segundo estágio ocorre a conversão dos ácidos orgânicos, gás carbônico e hidrogênio em produtos finais gasosos (metano e gás carbônico). Esta conversão é realizada por um grupo especial de bactérias estritamente anaeróbias, denominadas metanogênicas.

A figura 3.2. apresenta a seqüência de etapas envolvidas na digestão anaeróbia da matéria orgânica.

Observando-se esta figura, pode-se verificar que existem dois mecanismos básicos de formação de metano: i) clivagem do ácido acético pelas bactérias metanogênicas acetotróficas (equação 3.8.) e ii) redução do gás carbônico pelas bactérias metanogênicas hidrogenotróficas (equação 3.9.) (Chernicharo, 1997; van Haandel, 1994).



Equação 3.8.



Equação 3.9.

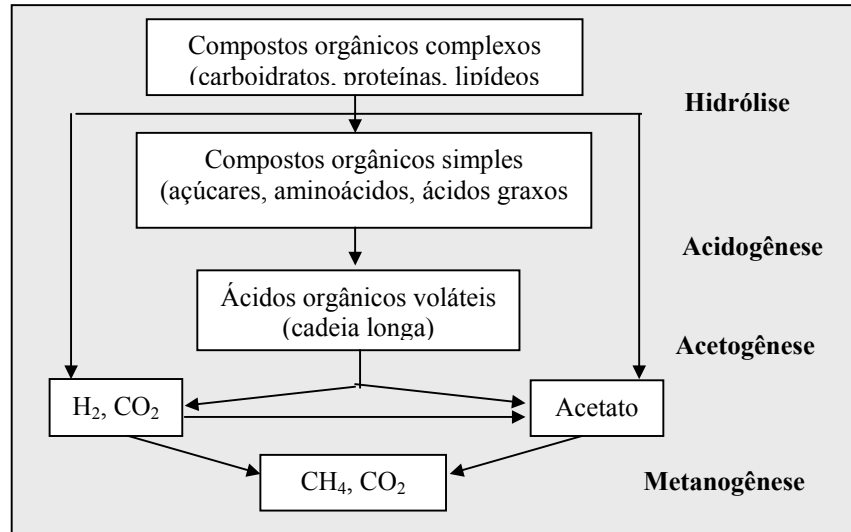


Figura 3.2. Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.

(Fonte: Chernicharo, 1997, p. 25)

Os diferentes grupos de bactérias que transformam o material orgânico afluente têm todos atividade catabólica e anabólica. Desse modo, paralelo à liberação dos diferentes produtos da fermentação, há a formação de novas células.

3.6. Remoção biológica de nitrogênio

O esgoto sanitário contém nitrogênio na forma de amônia e na forma orgânica, sendo que no esgoto fresco cerca de 60% do nitrogênio apresenta-se na forma orgânica (uréia, aminoácidos e outras substâncias orgânicas com o grupo amina) e 40% na forma de amônia (na forma livre de NH_3 , ou na forma iônica de NH_4^+). Ocasionalmente podem ocorrer traços de formas oxidadas do nitrogênio, na forma de nitrito (NO_2^-) e na forma de nitrato (NO_3^-). Para quantificar a quantidade de material nitrogenado presente no esgoto, determinam-se as concentrações de nitrogênio em suas diferentes formas. Para tanto, as análises normalmente utilizadas são os testes analíticos de nitrogênio total Kjeldahl (que dá a soma das formas de nitrogênio amoniacal e orgânica), de nitrogênio amoniacal, os testes espectrofotométricos e as cromatografias iônicas (van Haandel e Marais, 1999).

O nitrogênio que entra num sistema biológico de tratamento pode ser removido ou transformado em outras formas, de acordo com as condições ambientais do meio. As transformações dos compostos de nitrogênio podem ocorrer através de diversos mecanismos, sendo que os principais, do ponto de vista de tratamento de esgoto, são a amonificação, a síntese (ou assimilação), a nitrificação e a desnitrificação (figura 3.3.). Cada um destes mecanismos envolve a ação conjunta de vários microorganismos em reações de hidrólise, oxidação ou redução dos compostos nitrogenados. A remoção efetiva de nitrogênio do esgoto pode ser obtida por assimilação (saindo no lodo) e pela conversão a nitrogênio gasoso (escapando para a atmosfera), através dos processos de nitrificação e desnitrificação (EPA, 1993).

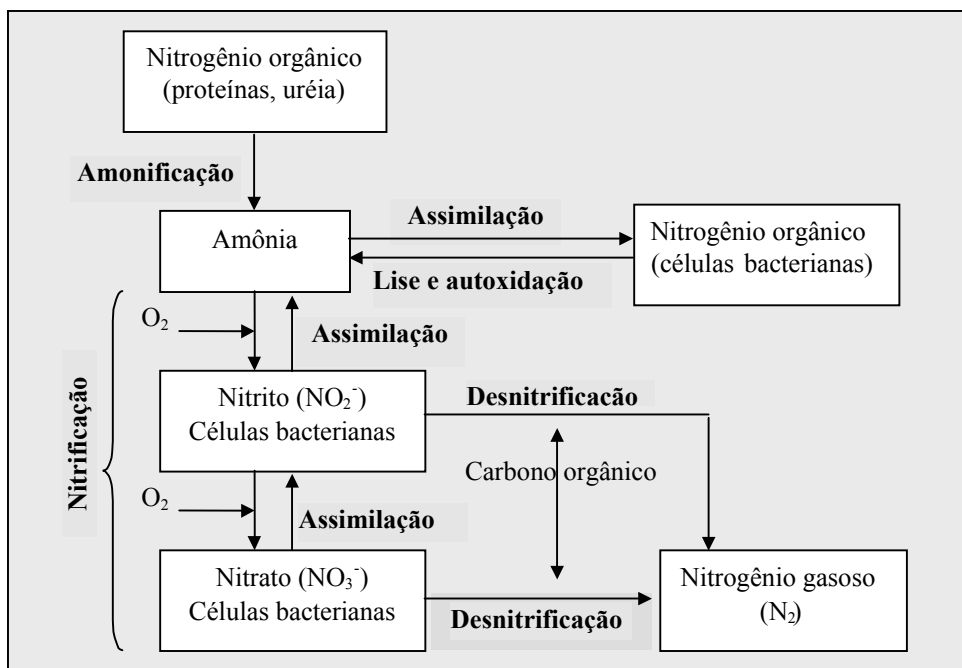


Figura 3.3. Transformações do nitrogênio em processos biológicos de tratamento

(Fonte: Adaptado de Sedlak, 1991, p. 4)

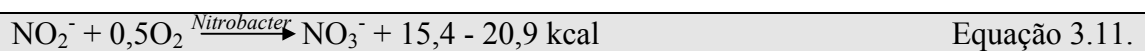
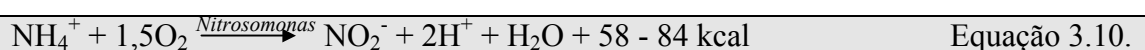
3.6.1. Nitrificação

3.6.1.1. Descrição do processo

A nitrificação é um processo biológico de oxidação do íon amônio a nitrato, com a formação intermediária de nitrito. Os dois gêneros principais de bactérias envolvidas nesse processo são as *Nitrosomonas* e as *Nitrobacter*. Por conveniência, estas bactérias serão utilizadas, em todo o texto que segue, como grupo funcional representante dos respectivos processos de oxidação de amônia e nitrito.

Os microorganismos responsáveis pela nitrificação são litotróficos porque derivam a energia para o crescimento da oxidação de compostos inorgânicos de nitrogênio, e são autotróficos, porque utilizam carbono inorgânico (CO₂), através da assimilação no Ciclo de Calvin, como fonte de carbono para os processos de síntese. Os dois grupos diferenciam-se na habilidade de oxidar somente espécies específicas de nitrogênio. As bactérias do gênero *Nitrosomonas* oxidam a amônia a nitrito e as do gênero *Nitrobacter* oxidam nitrito a nitrato, criando dessa forma uma reação seqüencial (Grady e Lim, 1980).

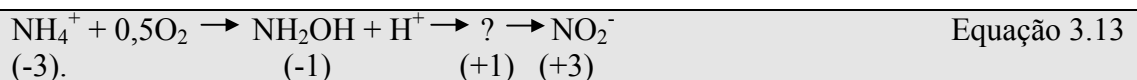
As reações bioquímicas de oxidação da amônia para os dois gêneros de bactérias envolvidos no processo, são descritas abaixo (Sharma e Ahlert, 1977).



A reação total da oxidação do ion amônio é obtida pela soma das duas equações anteriores (3.10. e 3.11.).

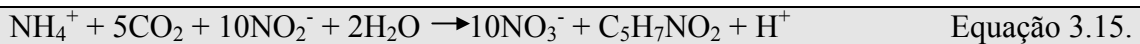
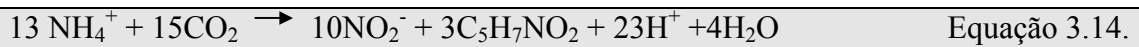


O caminho metabólico utilizado pelas *Nitrosomonas* para oxidar amônia a nitrito (nitritação) não foi totalmente esclarecido. Aleem e Nason (1963) apud Sharma e Ahlert (1977) sugerem que a reação apresentada na equação 3.10., ocorre em pelo menos três etapas, passando do estado de oxidação -3 até +3 (equação 3.13.). Grady e Lim (1980) relatam a necessidade da ocorrência de uma primeira ativação da amônia para permitir o início do metabolismo. A energia para o processo, na forma de ATP, é derivada da oxidação da hidroxilamina, através de uma cadeia transportadora de elétrons, até o oxigênio. Já a geração de energia pelas *Nitrobacter*, na chamada nitratação, envolve somente uma etapa de oxidação, passando do nitrato ao nitrito.



Os processos de geração de energia dos microorganismos do tipo quimiolitotróficos não caracterizam-se pela produção simultânea de poder redutor. Aparentemente, estes organismos realizam um processo chamado transporte reverso de elétrons, onde parte do ATP gerado pela célula é utilizado na formação do poder redutor, necessário para a fixação de carbono e biossíntese celular (Grady e Lim, 1980).

As reações para a síntese das *Nitrosomas* e *Nitrobacter* podem ser observadas nas equações 3.14 e 3.15, respectivamente (EPA, 1993). Assume-se que a formulação empírica da célula bacteriana é $C_5H_7NO_2$.

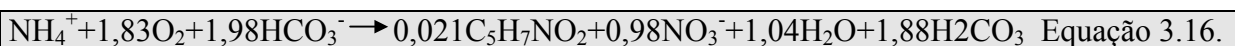


O crescimento bacteriano ocorre devido à combinação das reações que produzem energia (equações 3.10. e 3.11.) com as reações envolvendo a síntese celular (equações 3.14. e 3.15.). A eficiência dos organismos em converter a energia liberada em biomassa é que dita como essas equações estão combinadas. Esta eficiência pode ser medida em termos do crescimento observado, expresso como a massa celular produzida pela massa de substrato utilizada, também conhecido como coeficiente de produção celular.

Observando-se novamente as equações 3.10. e 3.11., verifica-se que a oxidação de amônia a nitrato incorre numa maior liberação de energia que a oxidação de nitrito a nitrato. Como a energia produzida no catabolismo é utilizada na síntese de novas células, através do anabolismo, conclui-se que os coeficientes de crescimento celular das *Nitrosomonas* apresentam-se superiores aos da *Nitrobacter*.

O coeficiente de produção celular das *Nitrosomonas* encontra-se na faixa de valores de 0,05-0,29 g SSV/g NH_4^+ -N oxidado e das *Nitrobacter* tais valores encontram-se na faixa de 0,02-0,08 g SSV/g NO_2^- -N oxidado (Sedlak, 1991).

A reação completa, envolvendo a oxidação e síntese é representada a seguir, onde utilizou-se o coeficiente de produção celular de 0,15 g SSV/g NH_4 -N.



A estequiometria da equação 3.16. indica que para cada grama de íon amônio removido são consumidos 4,33 g de O_2 e são destruídos 7,14 g de alcalinidade (como $CaCO_3$) (Sedlak, 1991 e Randall, Barnard e Stensel, 1992).

A amônia consumida nas reações que envolvem a síntese de novas células corresponde a uma fração negligenciável da amônia total processada pelos organismos, sendo no máximo 2%. Conseqüentemente, para o cálculo do consumo de oxigênio, é usual desprezar essa parcela e considerar que as nitrificantes agem somente como catalisadoras (van Haandel e

Marais, 1981 apud WRC, 1984). Baseado nisso, o oxigênio requerido para a completa oxidação da amônia passa a ser considerado 4,57 g/g N oxidado, sendo 3,43 g/g usados para a produção de nitrito e 1,14 g/g usados na produção de nitrato.

Assim como outros microorganismos, as nitrificantes podem crescer até sua máxima taxa de crescimento, desde que fatores ambientais e condições operacionais ótimos sejam mantidos, num ambiente sem qualquer substância tóxica. Os fatores ambientais ideais serão discutidos mais detalhadamente no próximo item. No tocante às condições operacionais, duas em especial devem ser obedecidas. Primeiramente, a idade de lodo deve ser suficientemente alta para prevenir a chamada "lavagem" das bactérias nitrificantes do sistema. E, em segundo lugar, o tempo de contato entre a massa bacteriana e o nitrogênio amoniacal deve ser longo o suficiente para oxidar todo o substrato. A necessidade da aplicação de maiores idades de lodo e tempos de detenção, em sistemas operados para nitrificação, é conseqüência direta das baixas taxas de crescimento celular deste tipo de microorganismos. Estima-se que no lodo de uma estação tratando esgoto sanitário, estes microorganismos representem apenas 2-5% da biomassa total (Randall, Barnard e Stensel, 1992).

3.6.1.2. Fatores ambientais que influenciam a nitrificação

Os seguintes fatores ambientais influenciam na taxa de crescimento dos organismos nitrificantes e, conseqüentemente, na taxa de oxidação da amônia: temperatura, pH, oxigênio dissolvido e a presença de substâncias tóxicas inibidoras.

1. Efeito da temperatura: A temperatura apresenta um efeito muito grande nas taxas de crescimento das bactérias nitrificantes. Temperaturas mais altas aparecem como sendo favoráveis ao desenvolvimento deste tipo de bactérias, sendo 28°-36° a faixa considerada ótima para a nitrificação (Sharma e Ahlert, 1977). Wong-Chong e Loher (1975) apud Grady e Lim (1980) relatam que a desativação da atividade metabólica para as *Nitrobacter* ocorre em menores temperaturas que para as *Nitrosomonas*, e que a dependência em relação à temperatura, para os dois gêneros, é função do pH. Borchardt (1966) apud Halling-Sorensen e Jorgensen (1993), sugerem que abaixo de 15°C, a taxa de nitrificação sofre uma grande queda, sendo reduzida em cerca de 50% na temperatura de 12°C. Barrit (1933) apud Sharma e Ahlert (1977), em estudos com culturas puras de *Nitrosomonas*, observaram que o ponto termal crítico destas bactérias ocorre entre 54° e 58°C, e nenhum crescimento das bactérias nitrificantes foi observado abaixo de 4 °C. Ao contrário de outros parâmetros, como pH e OD, a temperatura, do ponto de vista operacional, é um

parâmetro difícil de ser controlado. Conseqüentemente, em regiões de clima frio, há a necessidade de aplicação de maiores tempos de detenção para que ocorra a completa nitrificação.

2. Efeito do pH: A maioria dos pesquisadores refere-se a um valor praticamente constante das taxas de crescimento das nitrificantes, na faixa de pH de 7 a 8,5, observando-se uma rápida diminuição destas taxas em valores de pH fora desta faixa (van Haandel e Marais, 1999). Geralmente, as águas residuárias de origem sanitária, apresentam um pH entre 7 e 8. Mas, em sistema de lodos ativados, o pH tende a diminuir devido ao consumo de alcalinidade, causado pela nitrificação e pela oxidação do material orgânico. Desta forma, dificilmente o pH destes sistemas terá valores superiores a 8,5. O limite inferior de pH, que irá depender da alcalinidade do esgoto afluente, portanto, é o fator que acarreta em maiores cuidados. A faixa ótima de pH para a nitrificação tem sido apresentada, nos diversos estudos encontrados em literatura, numa ampla variedade de valores. Halling-Sorensen e Jorgensen (1993), num resumo de todos principais estudos realizados até o momento, apresentaram uma faixa de variação de pH de 7,0 a 9,0. Alleman (1984) apud Cybis (1992), sugeriu duas faixas diferentes, específicas para cada gênero de nitrificantes. A faixa ótima, para as *Nitrosomonas*, apresentou-se em 7,9 a 8,2, e para as *Nitrobacter*, a faixa sugerida foi de 7,2 a 7,6. Cabe ressaltar, que de uma maneira geral, torna-se difícil a interpretação destes valores, em virtude dos estudos terem sido realizados em testes em batelada sem aclimação. Stankewich (1972) e Haug e McCarty (1972) apud Randall, Barnard e Stensel (1992), observaram que as taxas de nitrificação podem ser reestabelecidas, atingindo a máxima taxa de crescimento, após um período de aclimação em baixos valores de pH. No entanto, mesmo com a aclimação, a nitrificação pode ser limitada para valores críticos de pH. Sharma e Ahlert (1977), sugeriram como limite inferior da atividade das nitrificantes o valor de 4,0, e como limite superior o valor de 11,0. Por fim, o pH pode afetar o equilíbrio químico entre formas ionizadas e não ionizadas de amônia e nitrito, que em concentrações específicas, podem inibir o processo de nitrificação.

3. Oxigênio dissolvido: O oxigênio dissolvido é um pré-requisito indispensável para a ocorrência da nitrificação. No entanto, da mesma forma que o pH, existe em literatura uma grande variação das concentrações de OD consideradas ótimas para a nitrificação. Tomando-se por base que o valor da concentração mínima de OD no seio do líquido, para manter um ambiente aeróbio dentro do floco, depende de vários fatores, como o tamanho do floco, intensidade da agitação, temperatura e taxa de consumo de OD, é fácil

compreender a grande variabilidade destas concentrações. Resultados de vários estudos sobre o efeito da concentração de OD no processo de nitrificação, resumidos por Sharma e Ahlert (1977), demonstraram que a concentração ótima para as nitrificantes encontra-se na faixa de 2 a 3 mg/L e que em concentrações abaixo de 0,2 mg/L o processo não ocorre. Os autores também concluíram que abaixo de 1 mg/L, a concentração de OD começa a ser um fator limitante nas taxas de crescimento celular das bactérias nitrificantes. Aparentemente, os organismos nitrificantes não são afetados por altas concentrações de OD. Okun (1949) e Haug e McCarty (1971) apud Randall, Barnard e Stensel (1992) não detectaram qualquer inibição do processo de nitrificação para concentrações de OD de 33 mg/L e 60 mg/L, respectivamente.

4. Relação entre material orgânico e nitrogênio: Existem vários estudos apresentados em literatura, relatando que a presença de matéria orgânica biodegradável inibe as bactérias nitrificantes. Segundo EPA (1993), esta inibição pode ser atribuída à condição autotrófica das bactérias nitrificantes, que por apresentarem menores taxas de crescimento que as bactérias heterotróficas, acabam sendo "lavadas" de sistemas operados com baixas idades de lodo. Já Grady e Lim (1980), sugerem que a nitrificação pode ocorrer com altas taxas, mesmo na presença de matéria orgânica, desde que fatores ambientais como pH e OD mantenham-se nas faixas ótimas. Painter (1977) apud Halling-Sorensen e Jorgensen (1993) observou que a presença de matéria orgânica pode inibir indiretamente a nitrificação, através da competição por OD entre as bactérias nitrificantes e as heterotróficas.

5. Substâncias tóxicas inibidoras: Em virtude da importância reservada a este aspecto no estudo em questão, este item será discutido mais detalhadamente num capítulo separado.

3.6.2. Desnitrificação

3.6.2.1. Descrição do processo

A reação biológica conhecida como redução dissimilativa de nitrogênio ou desnitrificação, que envolve a redução de nitratos ou nitritos a formas mais reduzidas, como N_2 , N_2O e NO , é um processo que desenvolve-se em duas etapas. Na primeira etapa ocorre a conversão de nitrato a nitrito. Na segunda etapa, o nitrito, passando por dois compostos

intermediários, é transformado em nitrogênio gasoso (equação 3.17.) (WRC, 1984 e Sedlak, 1991). As bactérias desnitrificantes também são capazes de realizar um processo de assimilação, através do qual os nitratos (passando por nitritos) são convertidos à amônia, que é utilizada para suprir as necessidades de nitrogênio das células bacterianas. No entanto, em presença de amônia no meio líquido, esta assimilação de nitratos pelas bactérias torna-se dispensável (Halling-Sorensen e Jorgensen, 1993).



Equação 3.17.

A remoção de nitrogênio pelo processo de desnitrificação dissimilativa é consequência de uma reação redox para obtenção de energia de compostos orgânicos. Nessa reação, nitritos e nitratos têm a mesma função que o oxigênio, ou seja, são aceptores de elétrons. Nitratos prontamente substituem o oxigênio porque na desnitrificação o caminho metabólico é bastante similar ao da respiração aeróbia, diferenciando-se somente nas enzimas catalisadoras da transferência final de elétrons (WRC, 1984). Nitratos são reduzidos a nitritos pela enzima nitrato-reductase, utilizando elétrons do citocromo b. Nitritos são seqüencialmente reduzidos aos gases N_2O e N_2 , sendo que a bioquímica destas reações ainda não é bem esclarecida. É de conhecimento, no entanto, que o composto NO apresenta-se como intermediário na reação, sendo formado a partir da atividade do citocromo-oxidase, que transfere elétrons do citocromo c ao nitrito. Em comparação com a respiração aeróbia, a cadeia transportadora de elétrons, na desnitrificação, apresenta-se mais curta, formando conseqüentemente uma menor quantidade de energia. Portanto, o crescimento através da respiração anóxica, onde nitratos e nitritos (ou sulfatos, no caso da atividade de bactérias sulfatoredutoras) são os aceptores finais de elétrons, apresenta-se menos eficiente que o crescimento através da respiração aeróbia (Grady e Lim, 1980).

Ao contrário da nitrificação, uma grande variedade de bactérias podem realizar o processo de desnitrificação. Os gêneros conhecidos de bactérias que realizam este processo incluem as *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Archromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Flavobacterium*, *Proteus*, *Thiobacillus* e *Bacillus*. Devido à habilidade destes microorganismos em utilizar tanto as formas oxidadas de nitrogênio (nitrato e nitrito), como o oxigênio, como aceptores finais de elétrons na oxidação da matéria orgânica, eles são chamados de bactérias heterotróficas facultativas (Grady e Lim, 1980 e Halling-Sorensen e Jorgensen, 1993).

Para que a desnitrificação desenvolva-se, além dos aceptores de elétrons, torna-se necessária a presença de doadores de elétrons, representados por compostos de origem orgânica. De acordo com a natureza do material orgânico, as seguintes fontes de carbono podem ser utilizadas no processo de desnitrificação (Abufayed e Schroeder, 1986 e Jones, Schroeder e Wilderer, 1990):

1. Fonte externa de carbono: corresponde a compostos que não estão presentes naturalmente no esgoto afluente. Os principais produtos utilizados são metanol, metano, etanol, acetona e ácido acético.

2. Fonte interna de carbono: corresponde à matéria orgânica presente no esgoto afluente. No entanto, uma vez que esta matéria orgânica seja totalmente removida da solução, é possível que uma série de reações intermediárias desenvolvam-se no sistema, liberando substratos que podem ser utilizados como fonte de carbono na desnitrificação. Substâncias orgânicas intracelulares são um exemplo deste tipo de substrato. Os principais representantes deste grupo são produtos de reserva, como glicogênios ou polihidroxibutiratos (PHB). Quando estas reservas celulares são exauridas ou simplesmente não foram desenvolvidas na célula bacteriana, a desnitrificação pode dar-se por produtos do decaimento bacteriano (endogenia). Além disso, produtos presentes na própria planta de tratamento de esgoto, como o lodo de tratamento primário, também são considerados como fonte interna de carbono para a desnitrificação. Neste caso, a capacidade de utilização deste lodo, que apresenta-se principalmente na forma particulada, será governada pela hidrólise deste material.

A reação estequiométrica descrevendo a desnitrificação depende da matéria orgânica envolvida no processo. Para o metanol, que é o composto orgânico mais utilizado como fonte externa de matéria orgânica, a reação apresenta-se da seguinte forma (Sedlak, 1991):



A equação 3.18 demonstra que para cada grama de nitrato-nitrogênio que é desnitrificado, 2,47 g de metanol (ou aproximadamente 3,47 g de DQO) são consumidos, 0,45 g de novas células são sintetizadas e 3,57 g de alcalinidade são produzidas (Sedlak, 1991).

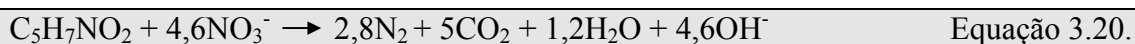
Em algumas circunstâncias, quando o efluente a ser desnitrificado contém nitrogênio oxidado na forma de nitritos, a reação representativa da remoção total deste íon apresenta-se da seguinte maneira (Halling-Sorensen e Jorgensen, 1993).



Procedendo-se a uma análise da equação 3.19., verifica-se que para cada grama de nitrito-nitrogênio desnitrificado, 1,53 g de metanol são consumidos, quantidade inferior de matéria orgânica à necessária para desnitrificar um grama de nitrato-nitrogênio. Portanto, a desnitrificação a partir do nitrito, além de incorrer numa economia significativa de matéria orgânica, também reduz a demanda por oxigênio na nitrificação, uma vez que este processo, com o fim único de produzir nitritos, desenvolver-se-á somente em nível de atividade das *Nitrosomonas*. Existem vários estudos em literatura, não citados neste trabalho, seguindo esta linha de pesquisa (Cybis, 1992).

Outra estratégia de remoção de nitrogênio que tem sido largamente estudada recentemente, é a chamada nitrificação e desnitrificação simultâneas, sem a necessidade de uma zona especificamente anóxica no sistema. O princípio deste processo consiste basicamente na manutenção de baixas concentrações de OD no meio líquido, de maneira a possibilitar a existência simultânea de regiões aeróbias e anóxicas no floco de lodo ativado. (Demoulin et. al., 1996).

Como já mencionado, os nitratos também podem substituir o oxigênio nas reações de respiração endógena. A reação proposta pode ser observada na equação 3.20. (Sedlak, 1991).



As taxas de desnitrificação dependem substancialmente da presença e do tipo de matéria orgânica utilizada em cada sistema. A maioria das pesquisas realizadas nesta área são direcionadas à utilização de fontes internas de carbono, como o próprio esgoto ou respiração endógena. Estudos realizados em RSB (Irvine et al., 1980 apud Abufayed e Schroeder, 1986) demonstraram que a taxa de desnitrificação é proporcional à carga aplicada, de maneira que as taxas utilizando matéria orgânica particulada apresentam-se até três vezes maiores que as obtidas através da respiração endógena. Abufayed e Schroeder (1986) observaram que após o consumo de todo material orgânico imediatamente disponível, as taxas de desnitrificação passam a depender e serem limitadas pela hidrólise e fermentação do material particulado. Henze (1989) apud Isaacs e Henze (1994), comparou taxas de desnitrificação utilizando várias fontes externas de matéria orgânica e o próprio esgoto afluyente. As taxas obtidas utilizando o esgoto como fonte carbonácea foram cerca de três vezes menores que as taxas utilizando fonte externa.

Taxas típicas de desnitrificação com esgoto e via respiração endógena encontram-se na faixa de 40-150 mg NO_3^- -N reduzido/g SSV.d (EPA, 1975 apud Randall, Barnard e Stensel, 1992) e 15-60 mg NO_3^- -N reduzido/g SSV.d, respectivamente (EPA, 1993).

3.6.2.2. Vantagens da desnitrificação

Em sistemas de tratamento de esgoto onde ocorre a nitrificação é sempre interessante de realizar-se também a desnitrificação. As principais vantagens advindas com a introdução deste processo são relatadas a seguir.

1. Economia de alcalinidade: A alcalinidade aumenta com a desnitrificação, revertendo parcialmente o efeito de consumo de alcalinidade produzido pela nitrificação. Conforme observado na reação da desnitrificação, apresentada a seguir (equação 3.21.), cada 1 mol de nitrato reduzido consome 1 mol de H^+ e durante a nitrificação (equação 3.10.), cada 1 mol de nitrato produzido implica na formação de 2 moles de H^+ . Desta forma, o processo de desnitrificação pode incorrer em uma redução teórica de 50% no consumo de alcalinidade (Sperling, 1997).



2. Economia de oxigênio: O oxigênio liberado durante a redução de nitratos pode ser imediatamente utilizado para a oxidação biológica da matéria orgânica. Estequiometricamente pode ser mostrado (equação 3.21.) que para cada 1 g NO_3^- reduzido são liberados 2,86 g O_2 para o sistema. Conforme o que foi descrito no item referente à nitrificação, a oxidação de 1 g de nitrogênio na forma de amônia implica no consumo de 4,57 g de O_2 . Desta forma, um sistema que consegue atingir 100% de eficiência no processo de desnitrificação pode ter uma economia de 62,5 % (2,86/4,57) no consumo de oxigênio usado na nitrificação (WRC, 1984).

3. Melhoria das características de sedimentabilidade do lodo: Sob determinadas condições, como altas temperaturas e um tempo de detenção elevado na etapa de sedimentação, passa a ser criada uma situação favorável para a ocorrência de desnitrificação nos decantadores. Nitratos formados na nitrificação são reduzidos a N_2 , que se aderem ao lodo, impedindo-o de sedimentar. A introdução de uma estratégia operacional que garanta a eficiência da desnitrificação, anteriormente à etapa de sedimentação, elimina o risco da ocorrência deste tipo de flotação do lodo, que pode deteriorar o sistema de tratamento de esgotos.

3.6.2.3. Fatores ambientais que influenciam a desnitrificação

A desnitrificação, quando comparada com a nitrificação, apresenta-se como um processo bastante robusto, sendo menos afetado pelas variações ambientais. Isto ocorre porque as bactérias responsáveis pela desnitrificação são microorganismos heterótrofos, que sabidamente são mais resistentes que as bactérias autotróficas. Os seguintes fatores ambientais influenciam a taxa de desnitrificação: temperatura, pH, oxigênio dissolvido e substâncias tóxicas inibidoras.

1. Efeito da temperatura: Muitas das bactérias responsáveis pela desnitrificação possuem uma boa capacidade de adaptação às variações de temperatura. EPA (1993), numa síntese de vários trabalhos encontrados em literatura, verificaram que estas bactérias são mais sensíveis a temperaturas abaixo de 20°C. Acima desta temperatura, as taxas de desnitrificação parecem manter-se constantes (Halling-Sorensen e Jorgensen, 1993). Barnes e Bliss (1983) apud Cybis (1992), sugeriram a faixa ótima de 25 a 35 °C para o desenvolvimento do processo de desnitrificação. Confirmando a maior resistênica deste tipo de bactérias às variações ambientais, os autores também observaram que alguma desnitrificação ocorre em temperaturas próximas a 0°C e superiores a 50°C.

2. Efeito do pH: Como já mencionado, o processo de desnitrificação incorre num aumento dos valores de pH no meio líquido. A magnitude deste aumento depende do efeito de tamponamento de cada sistema, da quantidade de nitratos desnitrificados e dos processos conjuntos de oxidação da matéria carbonácea e de nitrificação, que também como já relatado anteriormente, consomem alcalinidade do meio. Geralmente, em sistemas de lodos ativados, é muito pouco provável que o pH apresente-se com valores superiores a 8,5. Por outro lado, um pH baixo (menor que 6,0), além de inibir a desnitrificação, também prejudica o desenvolvimento da nitrificação, de maneira a tornar inviável o processo conjunto de remoção de nitrogênio (van Haandel e Marais, 1999). Grady e Lym (1980) apresentaram quatro curvas da variação da taxa de desnitrificação com o pH. As máximas taxas apresentaram-se na faixa de pH de 6,5 a 7,5, ocorrendo uma brusca queda nestas taxas para valores de pH acima de 8,0 e abaixo de 6,0. Estas faixas de pH conferem com os diversos estudos apresentados em literatura.

3. Oxigênio dissolvido: A ausência de OD é, obviamente um pré-requisito fundamental para a ocorrência da desnitrificação dissimilativa. Payne (1973) apud Halling-Sorensen e Jorgensen (1993) verificou que o oxigênio inibe a formação da enzima

nitrito-reductase ou simplesmente atua como o aceptor de elétrons no lugar das formas oxidadas de nitrogênio. Na redução assimilativa, no entanto, a presença de OD não afeta o processo. A maioria dos estudos mostram que as taxas de desnitrificação tendem a valores próximo de zero em concentrações de OD acima de 0,2 mg/L (Randall, Barnard e Stensel, 1992). A taxa de desnitrificação em condições aeróbias depende da fração anóxica do floco biológico e da concentração de matéria orgânica disponível no meio, sendo o processo totalmente inibido em concentrações de OD acima de 1mg/L (Sedlak, 1991).

4. Relação DQO/N: Valores de DQO/N requeridos para a completa desnitrificação encontram-se na faixa de 2,9 a 5, variando de acordo com a fonte de carbono utilizada (Halling-Sorensen e Jorgensen, 1993). Abufayed e Schroeder (1986) observaram ser necessária uma relação de $DQO/NO_3^- - N > 7$, independente da idade de lodo aplicada, para atingir-se eficiências de remoção de nitrogênio de 100 %. Kujawa e Klapwijk (1999), analisando vários trabalhos sobre desnitrificação encontrados em literatura, verificaram a ocorrência de uma ampla faixa de variação da relação DQO/N. Esta relação apresentou-se variando na faixa de 4 - 15 g DQO/g N. Os autores também verificaram que uma mínima relação de 3,5 a 4 g DQO/ g N é necessária para que o processo de desnitrificação ocorra, independente do tipo de matéria orgânica utilizada. Na prática, a quantidade de matéria orgânica necessária para satisfazer eficientemente o processo depende do fato de a DQO ser exclusivamente utilizada para a desnitrificação, da fração real biodegradável da DQO total afluente e da taxa de crescimento real dos microorganismos.

5. Substâncias tóxicas: As bactérias nitrificantes são muito mais sensíveis a substâncias tóxicas ou inibidoras que as bactérias heterotróficas responsáveis pela desnitrificação. No caso do processo conjunto de nitrificação e desnitrificação, caso haja a presença de substâncias tóxicas ou inibidoras, é bem provável que a desnitrificação seja bastante reduzida pela simples razão da nitrificação ter sido inibida.

3.7. Remoção biológica de fósforo

3.7.1. Descrição do processo

O fósforo é um elemento importante para os microorganismos nos processos de transferência de energia e como componente celular. A constituição típica de fósforo nas bactérias é de 1,5 a 3% de seu peso seco. A remoção biológica de fósforo envolve

modificações operacionais nos sistemas convencionais de tratamento que resultam no crescimento de uma população biológica que tem a capacidade de acumular uma maior quantidade de fósforo.

Em certos processos de tratamento de efluentes, microorganismos são sujeitos a um regime de “falta e fartura” de alimentos. Certos microorganismos respondem a esse regime acumulando polímeros de reserva quando o substrato está presente. Os polímeros de reserva são usados para crescimento quando o substrato externo torna-se escasso. Vários tipos de polímeros orgânicos de reserva foram descritos em literatura, podendo-se citar entre estes PHB (polihidroxibutirato), glicogênios e lipídeos (Zevenhuizen e Ebbink, 1974 apud van Loosdrecht, Pot e Heijnen, 1996). O produto de reserva orgânico mais comumente associado ao processo de remoção de fósforo é o PHB.

O mecanismo de remoção biológica de fósforo é baseado nos seguintes fatos (Sedlak, 1991):

1. Existência de bactérias capazes de armazenar quantidades em excesso de fósforo como polifosfatos;
2. Essas bactérias são capazes de remover substratos simples de fermentação produzidos na zona anaeróbia e assimilá-los como produtos de reserva dentro de suas células;
3. Na zona aeróbia, energia é produzida pela oxidação dos produtos de reserva, aumentando o armazenamento de polifosfatos nas células.

A figura 3.4. apresenta o mecanismo esquemático de remoção de fósforo.

A fermentação na zona anaeróbia é importante na produção de substratos apropriados para as bactérias armazenadoras de fósforo. Os produtos de fermentação produzidos por bactérias facultativas (normalmente presentes nos esgotos e na zona anaeróbia) são derivados da porção solúvel da DBO afluente. Durante a fase anaeróbia, esses produtos de fermentação (ácidos graxos de cadeia curta) são absorvidos utilizando energia derivada da hidrólise de polifosfatos, com a seqüente liberação de ortofosfatos para o meio líquido. Os ácidos graxos são então polimerizados em um ou mais PHBs e armazenados dentro da célula. Durante a fase aeróbia PHB é oxidado e o fósforo solúvel é absorvido do meio, sendo parte utilizado para o crescimento celular e o excesso armazenado como polifosfatos. (Manning e Irvine, 1985; EPA, 1987; Wentzel et al., 1991).

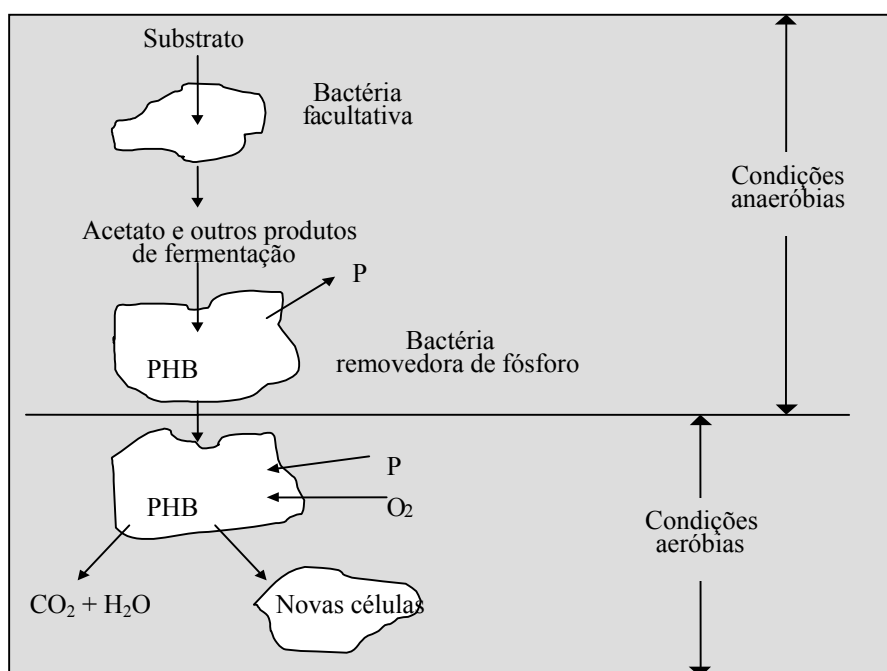


Figura 3.4. Mecanismo de remoção de fósforo.

(Fonte: EPA, 1987, p. 19)

Vários modelos foram desenvolvidos para descrever o processo de remoção de fósforo, diferenciando-se somente na fonte de poder redutor (NADH₂) necessário para converter os ácidos graxos em PHB. O modelo de Comeau/Wentzel hipotetiza que o NADH₂ é suprido pela operação do Ciclo Tricarboxílico em condições anaeróbicas. No modelo de Mino, carboidratos são consumidos em condições anaeróbicas pela via metabólica Embden-Meyerhof-Panas (EMP), também chamada de glicólise, para produzir o poder redutor necessário ao desenvolvimento do processo. Já no modelo de Mino adaptado, carboidratos também são consumidos em condições anaeróbicas para a produção de NADH₂, no entanto, o caminho metabólico Entner-Doudoroff (ED) é proposto como uma alternativa ao caminho EMP. Tanto no modelo de Mino, como em sua versão adaptada, a formação de carboidratos em condições aeróbicas é essencial para a formação de PHB na fase anaeróbia subsequente (Wentzel et al., 1991).

A magnitude e a taxa de liberação de fósforo na fase anaeróbia são função do tipo de substrato. Estudos mostram altas taxas para os seguintes compostos: acetato de sódio, ácido propiônico, glicose, ácido butírico, etanol e metanol (EPA, 1987).

3.7.2. Fatores ambientais que influenciam a remoção de fósforo

Existem vários fatores que podem afetar a eficiência de remoção de fósforo. Esses fatores podem ser divididos nas seguintes categorias:

1. Fatores ambientais, como OD, temperatura e pH.

Não existem estudos específicos a respeito de concentrações de OD na zona aeróbia que limitem o processo de remoção de fósforo. O mecanismo de remoção de fósforo sugere que a concentração de OD pode afetar a taxa de remoção, mas não a quantidade de remoção possível, desde que haja suficiente tempo de detenção em condições aeróbias. Estudos mostram que concentrações acima de 2 mg/L são suficientes para garantir a eficiência do processo (Sedlak, 1991).

A temperatura parece não influenciar o processo de remoção biológica de fósforo, de maneira que observa-se sucesso em aplicações dentro de uma vasta faixa de temperaturas. No entanto, há indicações que a taxa de liberação de fósforo seja menor para baixas temperaturas, o que implica em maiores tempos de detenção na zona anaeróbia para que se complete a fermentação. Baetens et al. (1999) observaram uma máxima absorção de fósforo no intervalo de temperatura compreendido entre 15 e 20 °C. Os resultados obtidos nos estudos desenvolvidos mostraram que todos os outros processos relativos à remoção de fósforo têm suas taxas aumentadas com o acréscimo de temperatura e, em condições de baixa temperatura, a remoção será efetiva somente com o aumento da idade de lodo.

Resultados de estudos sobre o efeito do pH sugerem uma maior eficiência do processo na faixa de pH de 7,5 a 8,0. A atividade dos microorganismos passa a decair em valores de pH abaixo de 6,5, tornando-se nula em pH de 5,2 (Sedlak, 1991).

2. Parâmetros de projeto, como idade de lodo e tempo de detenção na zona anaeróbia e aeróbia.

A idade de lodo deve ser selecionada de acordo com o tratamento requerido e tende a aumentar se o sistema é projetado para remoção carbonácea, nitrificação ou nitrificação-desnitrificação. Altas idades de lodo resultam em baixa produção celular e pequenas remoções de fósforo, já que o fósforo é removido com o lodo. Sistemas com elevada idade de lodo necessitam de relações DBO/P no afluente mais elevadas para atingir baixas concentrações de fósforo no efluente.

O tempo de detenção na zona anaeróbia é na maioria dos casos arbitrado entre 1 e 2 horas. O fator limitante na definição desse tempo é a eficiência da fermentação, já que a formação de PHB e liberação de ortofosfatos são processos que se desenvolvem rapidamente na presença de ácidos graxos em quantidades satisfatórias. Danesh & Oleszkiewicz (1996),

conseguiram diminuir o tempo de detenção da zona anaeróbia para menos de 50 minutos com a implantação de um pré-fermentador.

A zona aeróbia é importante para dar condições para a absorção de fósforo após a sua liberação na zona anaeróbia. Como geralmente a etapa aeróbia é dimensionada para a remoção carbonácea e/ou nitrificação, esse tempo é suficiente para a absorção do fósforo.

3. Substrato disponível no esgoto afluyente, produção de ácidos graxos voláteis (AGV) e presença de nitratos.

Todos os modelos desenvolvidos para remoção biológica de fósforo mostram a importância da disponibilidade de produtos de fermentação para os organismos acumuladores de fósforo. Quanto maior a quantidade, principalmente de acetato e propionato na zona anaeróbia, maior será a remoção de fósforo. É importante que a matéria orgânica no afluyente ao sistema de tratamento esteja disponível na forma solúvel (DBO solúvel), de forma a permitir a fermentação.

Hong et. al.(1982) apud Sedlak (1991) cita uma concentração mínima de DBO solúvel em relação ao fósforo, recomendável para o afluyente, de 15:1. Segundo recomendações da WRC (1984), caso a concentração de DQO solúvel no afluyente seja inferior a 60 mg/L, é pouco provável uma remoção efetiva de fósforo; caso seja superior a 60 mg/L, a remoção de fósforo pode ser alcançada, desde que se eliminem os nitratos da fase anaeróbia.

Fuchs e Chen (1975) apud Randall, Barnard e Stensel (1992), observaram em seus estudos a ocorrência de liberação de fosfatos sem a absorção de acetato do meio líquido durante a fase anaeróbia. Na fase aeróbia seqüente, os autores não detectaram a absorção de fósforo. Este fenômeno, denominado por Barnard (1984), apud Randall, Barnard e Stensel (1992) de "liberação secundária de fósforo", corresponde a uma liberação de fosfatos sem absorção associada de acetato. Esta liberação adicional de fosfatos no meio líquido, na ausência de ácidos graxos voláteis, pode vir a deteriorar o sistema de remoção biológica de fósforo.

A existência de nitratos na fase anaeróbia implica no processo de desnitrificação por organismos heterotróficos. Essas bactérias concorrem pelo mesmo substrato que os organismos responsáveis pela remoção de fósforo. Em decorrência, o nitrato tem o efeito de reduzir a relação DBO/P e, conseqüentemente, a eficiência do processo de remoção biológica de fósforo.

3.8. Reatores seqüenciais em batelada

Um sistema de reatores seqüenciais em batelada (RSB) representa uma modificação do sistema de lodos ativados convencional. O processo consiste de um reator onde ocorrem todas as etapas do tratamento através do estabelecimento de ciclos de operação com durações definidas. A massa biológica permanece no reator durante todos os ciclos, eliminando dessa forma a necessidade de decantadores separados e das elevatórias de recirculação do lodo.

A utilização dos chamados sistemas de enchimento e descarte (fill-and-draw), precursores dos atuais RSBs, data de períodos anteriores à descoberta do lodo ativado, em 1914. O próprio experimento desenvolvido por Arden e Lockett, em 1914, que incorreu na descoberta do lodo ativado, foi realizado num sistema baseado na sistemática de enchimento e descarte. No entanto, o interesse por este tipo de sistema decaiu a partir de meados de 1920, em favor do desenvolvimento de sistemas contínuos de tratamento de esgoto, relativamente mais facilmente operados. Somente nas últimas décadas, mais precisamente a partir de 1970, o interesse por sistemas intermitentes voltou a crescer. Este fato ocorreu em virtude da crescente disponibilidade de equipamentos voltados ao controle operacional, como válvulas solenóides, controladores de nível e timers automáticos. Em 1971, na Universidade de Notre Dame, em Indiana, nos Estados Unidos, um pesquisador chamado Irvine começou a trabalhar com uma unidade experimental de tratamento de esgoto, em escala de bancada, baseada na estratégia já conhecida de enchimento e descarte. Irvine propôs a mudança de nomenclatura deste tipo de sistema, que passou a ser chamado de reator seqüencial em batelada (RSB). A partir de então, vários trabalhos utilizando RSB para tratamento biológico de esgoto foram desenvolvidos por Irvine e seu grupo (Davis, Richter, Alleman, Ketchum, Wilderer e Schroeder). Atualmente, existem diversos pesquisadores desenvolvendo trabalhos em RSB por todo o mundo (Alleman e Irvine, 1980a e b e Cybis, 1992).

A característica fundamental de um RSB é a flexibilidade das etapas de um ciclo. Tal característica permite o estabelecimento de condições de processo que promovam a remoção biológica de nutrientes. O uso de RSB para remoção de nutrientes somente começou a ser desenvolvido em meados dos anos 80 e tem recebido considerável atenção recentemente. Na literatura existem vários trabalhos que demonstram a eficiência do uso de RSB nos processos de nitrificação, desnitrificação e remoção biológica de fósforo. O IPH também vem seguindo há alguns anos uma linha de pesquisa de emprego da tecnologia do tratamento em batelada. Entre os trabalhos desenvolvidos pode-se citar Monteggia (1980), Heck (1980), Cybis (1992), Pinto (1998), Finger (2000) e Santos (2001).

3.8.1. Descrição do processo

O RSB pode ser composto de um tanque único ou de múltiplos tanques em paralelo. No caso de sistemas múltiplos, quando o primeiro tanque enche, o fluxo de efluente é desviado para o segundo tanque, que já encontra-se em repouso à espera de uma nova batelada. Em sistemas de tanque único geralmente utiliza-se um tanque de armazenamento para a retenção do esgoto bruto afluente (Ketchum, Liao e Irvine, 1979).

A figura 3.3. ilustra um desses tanques e suas fases durante um ciclo de operação: enchimento, reação, sedimentação, descarte e descanso.

As cinco fases distintas são descritas a seguir (Schroeder, 1982; EPA, 1993; Ketchum, 1996):

1. Enchimento: corresponde ao período de alimentação do esgoto a ser tratado no reator. Esse enchimento pode ser estático, com mistura ou com aeração, dependendo do objetivo do tratamento de esgoto em questão. O enchimento estático envolve a introdução do esgoto sem mistura ou aeração, resultando em economia de energia e concentração de substrato. O enchimento com mistura pode resultar em desnitrificação, caso existam nitratos do ciclo operacional anterior dentro do reator. Já em condições estritamente anaeróbias, este mesmo tipo de enchimento pode propiciar o processo de liberação de ortofosfatos e seqüente formação de PHB, pelas bactérias removedoras de fósforo. Enchimento com aeração resulta no início imediato dos processos de degradação dos substratos e conseqüente redução do período de aeração. O sistema também pode alternar entre o enchimento estático, enchimento com mistura e enchimento com reação, ao longo do ciclo operacional. O ciclo de enchimento pode ser controlado por bóias ou temporizadores.

2. Reação: A etapa de reação pode compreender mistura, aeração ou ambos. A reação somente com mistura resulta em desnitrificação, caso existam nitratos e matéria orgânica no reator. Condições estritamente anaeróbias favorecem a fermentação, com seqüente formação de PHB e liberação de ortofosfatos para o meio. Na reação aeróbia pode ocorrer a degradação da matéria orgânica, nitrificação e absorção de ortofosfatos pelas bactérias removedoras de fósforo. Como no caso da etapa de enchimento, de acordo com o objetivo de tratamento de esgoto planejado, podem ser utilizadas estratégias compreendendo a alternância entre reação aeróbia e reação anóxica/anaeróbia. A duração da fase de reação

pode ser controlada por temporizadores, pelo nível do líquido ou pelo grau de tratamento, através do monitoramento do reator.

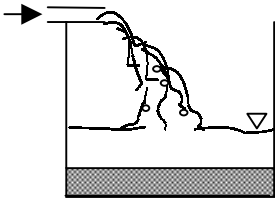
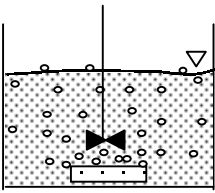
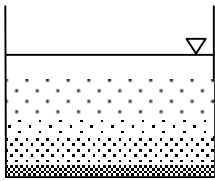
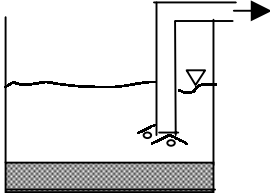
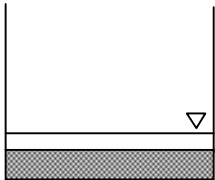
Enchimento		Aeração/Mistura ligado/desligado
Reação		Aeração/Mistura ligado/desligado
Sedimentação		Aeração/Mistura desligados
Descarte		Aeração/Mistura desligados
Descanso		Aeração/Mistura ligado/desligado

Figura 3.5. Etapas típicas de um ciclo de RSB.

3. Sedimentação: Após o período de reação, a mistura e/ou aeração são desligadas, permitindo a separação sólido/líquido, análoga à operação de um decantador secundário em uma ETE convencional.

4. Descarte: Corresponde à retirada do efluente clarificado.

5. Descanso: Após o descarte os flocos biológicos permanecem no reator durante um período, aguardando por um novo ciclo de tratamento. Estudos mostram que alguma desnitrificação pode ocorrer durante esta etapa.

A retirada do excesso de lodo, que determina o tempo de residência celular (idade de lodo) aplicado no sistema, pode ser feita no final da etapa de reação ou durante o descanso.

3.8.2. Vantagens e desvantagens no uso de RSB

As vantagens incorporadas ao sistema de RSB em comparação com o sistema contínuo são descritas a seguir.

1. Equalização: a tecnologia de RSB apresenta a facilidade de equalização das vazões e/ou cargas afluentes. Esta característica é particularmente vantajosa em sistemas onde as flutuações horárias do esgoto bruto são conhecidas. O RSB absorve estas variações durante o enchimento, de forma a garantir uma concentração equalizada no início da etapa de reação (Irvine e Richter, 1976).

2. Separação física: o sistema não sofre durante a etapa de sedimentação problemas de curto-circuito comuns em sistemas convencionais de alimentação contínua, devido à entrada e saída de líquidos. Os resultados obtidos em reatores seqüenciais em batelada, tanto em escala de bancada como em escala piloto, demonstraram a viabilidade do uso de sistemas de sedimentação estática também em escala real, atingindo-se remoções de sólidos em suspensão teoricamente esperadas (Irvine e Richter, 1976).

3. Viabilidade de escolha do regime de operação do sistema conforme tática de enchimento: pode-se aplicar regime plug-flow quando o enchimento for instantâneo ou aproximar-se de um regime de mistura completa quando o enchimento for prolongado (Dennis e Irvine, 1979).

4. Controle das taxas de reação: caso utilize-se a estratégia de enchimento instantâneo, o reator em batelada incorpora todas as vantagens de um sistema plug-flow. A concentração média dos poluentes num regime plug-flow é maior que num sistema de mistura completa. Desta forma, as remoções num sistema em batelada também apresentam-se maiores, necessitando-se de um menor volume de tanque para atingir-se a mesma qualidade de efluente (Irvine e Richter, 1976).

5. Flexibilidade do tempo de reação. Um sistema em batelada permite atingir-se com mais facilidade os requisitos de qualidade estabelecidos através da aplicação de maiores tempos de reação (Irvine e Richter, 1976).

6. Prevenção do desenvolvimento de filamentosas: a incorporação de enchimento anóxico estimula o desenvolvimento de organismos floculentos sobre os filamentosos, além de permitir a remoção de parte da matéria orgânica, reduzindo o consumo de oxigênio durante a fase de aeração (Schroeder, 1982).

As desvantagens do sistema em batelada estão abaixo discriminadas.

1. Variação da taxa de consumo de oxigênio: a taxa de aeração requerida aumenta da taxa necessária para a respiração endógena, durante o período de descanso onde tanto a concentração de substrato quanto o volume de líquido são baixos, a um pico no início da etapa de reação. Como os picos de demanda ocorrem durante um período pequeno, muita energia é suprida acima das reais necessidades, incorrendo em gastos adicionais (Ketchum, Liao e Irvine, 1979).

2. Aclimação: problemas de aclimação do esgoto afluyente são observados durante a etapa de enchimento, em virtude da aplicação de longos tempos de descanso onde a biomassa permanece sem alimento (Ketchum, Liao e Irvine, 1979).

3. Controle do processo: a necessidade de automação do sistema em batelada, com a utilização de diversos equipamentos, aumenta a probabilidade de falhas mecânicas.

3.9. Pré-fermentadores

3.9.1. Introdução

Sistemas de pré-fermentadores têm sido largamente utilizados nos últimos anos para produzir AGV, melhorando a performance e a confiança de plantas projetadas para a remoção biológica de nutrientes. Os produtos mais desejáveis do processo de fermentação anaeróbia são principalmente ácido acético, butírico e propiônico.

O uso de produtos dissolvidos de fermentação resulta em maiores taxas de desnitrificação quando comparadas com as taxas obtidas com fontes externas de carbono, como acetato e metanol. Da mesma forma, através da utilização de AGV formados em pré-

fermentadores, obtêm-se taxas similares de liberação de fósforo e absorção de substrato às alcançadas em experimentos desenvolvidos unicamente com acetato (Moser-Engeler et al., 1999).

3.9.2. Parâmetros de controle operacional

Os principais parâmetros de controle operacional influentes na taxa de produção de AGV são o tempo de residência hidráulico (TRH), o tempo de residência celular (TRC) e o tipo de alimento afluyente ao fermentador, que pode ser o esgoto bruto ou o lodo de decantador primário. Os pré-fermentadores não são projetados para alcançar altos níveis de remoção de matéria orgânica. Pelo contrário, mecanismos de conversão da matéria carbonácea a metano, comuns em reatores anaeróbios de alta taxa e digestores de lodo, são indesejáveis em sistemas operados como pré-fermentadores. Dessa forma, a produção de metano é minimizada pela manutenção de um TRC relativamente baixo (preferencialmente maior que o TRH) e pelo decréscimo de pH com a produção de AGV (Münch et. al., 1999). Pré-fermentadores que são alimentados por lodo de tratamento primário operam em valores de pH entre 5 e 6 (Rabinowitz, 1985 e Elefsiniotis, 1993 apud Münch e Greenfield, 1998). Quando esgoto bruto é utilizado como alimento, os valores de pH situam-se em torno de 7 (Gonçalves et al., 1994 e Danesh e Oleszkiewicz, 1995 apud Münch e Greenfield, 1998).

3.9.3. Tipos de pré-fermentadores

Os substratos normalmente utilizados na produção de AGV são materiais orgânicos, solúveis e coloidais, presentes no esgoto bruto, e sólidos sedimentáveis oriundos do decantador primário. Pré-fermentadores que recebem a vazão total de afluyente (esgoto bruto) são referidos muitas vezes como *pré-fermentadores na linha de corrente (in-line)*, enquanto que aqueles que recebem somente uma porção da vazão (na forma de lodo primário) são denominados como *pré-fermentadores laterais à linha de corrente (side-stream)*.

Os principais tipos de pré-fermentadores mais freqüentemente utilizados são descritos a seguir (Münch e Koch, 1999):

1. Tanque primário ativado (TPA). Recebe a vazão total de afluyente. Apresenta-se basicamente como um decantador primário com um manto de lodos bem superior ao normal, sendo este lodo descartado pelo fundo e reciclado de volta ao afluyente ao TPA, para "lavar" os ácidos graxos voláteis formados no manto de lodos.

2. Pré-fermentador de mistura completa. Recebe lodo de tratamento primário. O pré-fermentador é muito bem misturado e os tempos de residência hidráulica e celular são iguais.

3. Pré-fermentador estático. Recebe lodo de tratamento primário. Apresenta-se muito similar a um adensador convencional e não sofre qualquer processo de agitação. Os ácidos graxos voláteis produzidos no manto de lodos são, por algum método, elutriados ao sobrenadante.

4. Sistema de mistura completa seguido de adensador-pré-fermentador (também chamado de pré-fermentador de dois estágios). Recebe lodo primário. Consiste de um tanque de mistura completa seguido de um adensador, permitindo o controle separado dos tempos de residência celular e hidráulica.

5. Pré-fermentador em batelada. A operação do pré-fermentador em batelada segue basicamente a metodologia aplicada em um RSB normal. No entanto, com o objetivo de evitar a retenção da biomassa e conseqüente proliferação de bactérias metanogênicas, sugere-se a aplicação de um baixo TRC, através de descartes controlados de lodo. Moser-Engeler et. al. (1999), observaram que este tipo de pré-fermentador permite longos períodos de fermentação, altos níveis de produção de AGV e adição descontínua de produtos fermentados à planta principal de tratamento de esgoto, suprimindo eventuais necessidades de desnitrificação e remoção biológica de fósforo (por ex., durante à noite ou em fins-de-semana, períodos de menor carga orgânica).

3.9.4. Experiência histórica com pré-fermentadores

Gonçalves, Charlier e Sammut (1994), desenvolveram um novo tipo de reator, baseado na tecnologia de manto de lodo ascendente, para fermentar as frações particuladas e solúveis presentes em esgoto doméstico. A eficiência obtida na fermentação foi superior a outros fermentadores existentes. Os resultados obtidos demonstraram claramente que a maior parte de AGV formado é originária da fração solúvel do esgoto. Em condições ótimas testadas, com um TRH de 2,8 horas, 0,17 mg Hac/mg DQO_{total} foram formados, sendo que 60% foi gerado pela fermentação da matéria orgânica solúvel. Nestas condições, a máxima solubilização da fração particulada obtida foi estimada em 0,13 mg $DQO_{filtrada}$ /mg $DQO_{particulada}$.

Danesh e Oleskiewicz (1996), desenvolveram um sistema de RSB de dois estágios (anaeróbio-aeróbio), com o objetivo de aumentar a eficiência no processo de remoção

biológica de fósforo. No RSB anaeróbio, nomeado de FAP (fermentador ácido primário) e alimentado com esgoto bruto, foi aplicado um TRC de 12 dias e um TRH de 12 horas. O segundo RSB, operado para remoção de nutrientes, foi alimentado pelo efluente do FAP, com altas concentrações de AGV. Os resultados obtidos comprovaram o aumento de eficiência no processo de remoção de fósforo, atingindo-se concentrações no efluente menores que 0,5 mg/L. Além disso, com a implantação do pré-fermentador, diminuiu-se o tempo de detenção da zona anaeróbia do segundo reator para menos de 50 minutos.

Cuevas-Rodríguez, González-Barceló e González-Martínez (1998), analisaram a performance de um RSB, em escala piloto, projetado para remoção de nutrientes, quando alimentado com efluente anaerobiamente fermentado em outro RSB. O esgoto bruto (caracteristicamente doméstico) afluente ao fermentador foi incrementado com uma fonte de açúcar, no intuito de aumentar a concentração de DQO a 600 mg/L. As relações $DQO_{total}/DQO_{solúvel}$ permaneceram em torno de 1,53. O fermentador foi operado com ciclos de oito horas, sendo 25 minutos de enchimento, 6,4 horas de reação anaeróbia, 30 minutos de sedimentação e 25 minutos de descanso. Foram obtidas, através do fermentador, concentrações de AGV acima de 223 mg/L, aumentando consideravelmente a capacidade das bactérias de acumularem fosfatos.

Estudo recente, desenvolvido por Münch, Lant e Newell (1999), utilizando um modelo matemático aplicado a pré-fermentadores, verificou o efeito de quatro diferentes tipos de alimento (concentrações de DQO) na performance de pré-fermentadores, em diferentes condições de operação (diferentes TRH e TRC). De acordo com os resultados obtidos com as simulações, pôde-se concluir que *pré-fermentadores na linha de corrente* exigem tempos de residência celular maiores que *pré-fermentadores laterais à linha de corrente*, para se obter as máximas taxas de produção de AGV. Portanto, para um dado valor fixo de TRH, o TRC é tanto maior quanto menor for a concentração do esgoto afluente. Quanto ao TRH, para todos os pré-fermentadores testados, o tempo ótimo permaneceu em valores menores que 5 horas.

Münch e Koch (1999), realizaram um trabalho de análise de dados de *pré-fermentadores laterais à linha de corrente* em escala real, na Austrália e Canadá. Para calcular-se a eficiência dos pré-fermentadores, utilizou-se a taxa de produção de AGV em cada sistema. Todos os pré-fermentadores comparados neste estudo apresentaram taxas relativamente similares de produção de AGV (14 a 28 mg/L/h), e, com exceção de um, todos foram operados com TRH acima de 10 horas.

Moser-Engeler et al. (1999), desenvolveram um experimento piloto consistido em um reator em batelada, alimentado por lodo de tratamento primário e lodo de excesso, e um tanque de estoque, para armazenar os produtos elutriados de fermentação. A máxima concentração de partículas fermentadas, em 30 experimentos em batelada desenvolvidos, foi de aproximadamente 30% da DQO total.

3.10. Inibição do processo de lodos ativados por substâncias tóxicas

3.10.1. Tipos de inibição

Muitas substâncias apresentam concentrações críticas que podem inibir organismos heterotróficos e/ou organismos nitrificantes em processos de lodos ativados. A inibição pode ocorrer em consequência da diminuição da atividade enzimática, que causa uma consequente redução das taxas de consumo de oxigênio e do crescimento celular bacteriano. Os inibidores podem ser agrupados em duas grandes categorias, irreversíveis e reversíveis, segundo a estabilidade de sua ligação com a molécula de enzima (Marzocco e Torres, 1999).

Os inibidores irreversíveis reagem quimicamente com as enzimas, levando a uma inativação praticamente definitiva. Este tipo de inibidor é muito tóxico para os organismos, devido não só à irreversibilidade de sua ligação às enzimas, mas também em virtude de sua inespecificidade, sendo, em princípio capazes de inativar qualquer enzima. Por exemplo, o cianeto pode ser classificado nesta categoria, porque, além da particular inibição do citocromo-oxidase, que controla a transferência de elétrons ao oxigênio na respiração aeróbia, este composto apresenta-se também um inibidor efetivo de mais de quarenta enzimas. Além do cianeto, a azida, o sulfeto, o cloro e o ozônio, são outros exemplos de substâncias também classificadas nesta categoria de inibidores. A inibição por azida e sulfeto torna-se efetiva devido ao fato destes compostos terem a capacidade de formar complexos estáveis com metais, como o ferro e o cobre. Como em muitas enzimas estes átomos exercem um papel essencial no processo de catálise, esta combinação pode interferir no metabolismo celular (Gaudy e Gaudy, 1988 e Marzocco e Torres, 1999).

Os inibidores reversíveis são divididos principalmente em dois grupos: os competitivos e os não competitivos. O critério usado para esta divisão é o estabelecimento (ou não) de competição entre o inibidor e o substrato pelo centro ativo da enzima. Certas moléculas, por apresentarem a configuração espacial semelhante à do substrato, são capazes de ligarem-se ao

centro ativo da enzima, produzindo um complexo enzima-inibidor, semelhante ao complexo enzima-substrato. Portanto, o inibidor compete com o substrato por um lugar na enzima. São os chamados inibidores competitivos. Neste caso, o complexo enzima-inibidor jamais gera produtos, de maneira que a atividade enzimática estará diminuída de acordo com a fração de enzima que estiver ligada ao inibidor. É importante ressaltar, que neste tipo de inibição, o efeito inibitório pode ser superado através de um acréscimo das concentrações de substrato no meio. Já os inibidores pertencentes à classe dos não-competitivos, não apresentam qualquer semelhança estrutural com o substrato da reação que inibem. Seu efeito é provocado por ligações a radicais que não pertencem ao centro ativo enzimático. Estas ligações, no entanto, alteram a estrutura enzimática a tal ponto que inviabiliza a catálise. São exemplos de inibidores não-competitivos os metais pesados, como o mercúrio, o chumbo e a prata. Por fim, ainda em relação às inibições reversíveis, algumas reações enzimáticas podem também ser inibidas por altas concentrações de substratos (inibição por substrato) e outras através do acréscimo dos produtos das reações (inibição por produtos) (Grady e Lym, 1980; Gaudy e Gaudy, 1988 e Marzocco e Torres, 1999).

3.10.2. Inibição em sistemas de tratamento de esgoto

Com base nos aspectos descritos no item anterior, pode-se concluir que a identificação do tipo de inibição em um sistema de tratamento biológico de esgoto é um fator muito importante para o delineamento de estratégias voltadas à solução deste tipo de problema. Muitas vezes uma modificação das condições operacionais da ETE pode reverter ou diminuir o efeito inibidor. Por exemplo, sistemas utilizando licor misto com altas concentrações de sólidos suspensos são considerados mais resistentes a choques de carga. Neste caso, o efeito inibitório pode ser função da relação entre a concentração de poluente com a biomassa ativa (peso de poluente/peso de biomassa), podendo ser revertido com o aumento das concentrações de SSV do licor misto do reator. A alteração das características e/ou concentrações do esgoto afluente, através de estratégias de diluição do poluente ou concentração do substrato, também pode ser benéfica na reversão de processos inibitórios. A própria configuração da ETE, que pode ser baseada no regime plug-flow ou mistura completa, também influi no estabelecimento de um maior ou menor efeito inibidor. Em sistemas com tendência a regime plug-flow, onde ocorre uma maior concentração do substrato no início do reator, o efeito do choque desta maior carga inicial pode apresentar-se bem mais intenso que em sistemas de mistura completa, caracterizados pela imediata diluição do afluente. Por fim, é importante entender-se também a diferença entre o efeito inibitório de longo prazo e de pequeno prazo. Muitas

bactérias, através da aplicação de processos de aclimatação, são capazes de desenvolver processos de adaptação aos diversos componentes tóxicos, especialmente durante um longo tempo de contato (WEF, 1987 e Halling-Sorensen e Jorgensen, 1993).

3.10.3. Técnicas para detecção e avaliação do efeito inibitório

Existem em literatura vários protocolos desenvolvidos para testar processos inibitórios, podendo-se citar entre estes, o *Fed-Batch Reactor* de Philbrook, Grady, Watkin e Eckenfelder, o *OECD Method 209* de Volskay e Grady e o Teste de Inibição de Glicose de Larson e Schaeffer (Eckenfelder e Musterman, 1995). Técnicas respirométricas também são bastante utilizadas para determinar a máxima taxa específica de crescimento de organismos expostos a diferentes concentrações de compostos inorgânicos ou orgânicos. Lamb, et. al. (1964), desenvolveram um teste respirométrico simples, mas eficiente, para analisar a tratabilidade biológica de efluentes industriais. A habilidade dos microorganismos em degradar certos constituintes do efluente e a possibilidade de deterioração do sistema biológico, foi avaliada através da medida de taxas de consumo de oxigênio, em testes em batelada. O impacto causado por compostos inibidores ao crescimento dos microorganismos pode ser detectado através do decréscimo das TCO, quando comparadas com amostras sem adição de inibidor. Além da diminuição da TCO, os problemas de toxidade em uma estação de tratamento de efluentes podem também incorrer em mudanças bruscas na sedimentabilidade do licor. As mudanças observadas na estrutura e na estabilidade do floco, em decorrência da ação tóxica de compostos inibidores, têm importantes implicações na separação líquido/sólido em plantas de tratamento de lodo ativado (WEF, 1987).

3.10.4. Inibição do processo de nitrificação por substâncias tóxicas

As bactérias nitrificantes, como todas as autotróficas, são organismos muito suscetíveis a efeitos de toxidade. Estas bactérias normalmente constituem uma pequena fração da biomassa total em lodos ativados, devido as suas baixas taxas de crescimento. Conseqüentemente, bastam pequenas diminuições destas taxas de crescimento para que estas bactérias sejam lavadas do sistema. Da mesma maneira que as bactérias heterotróficas, o efeito tóxico nas bactérias nitrificantes pode ocorrer de diversas maneiras. Este efeito pode ser inibitório, de maneira que as bactérias continuem crescendo e oxidando amônia, mas em taxas reduzidas. A toxidade pode ser suficiente para matar as nitrificantes, interrompendo o processo de nitrificação, até que a substância tóxica seja removida do sistema e um novo

crecimento ocorra. Ou o efeito de toxidade pode ser reversível, de maneira a afetar a nitrificação temporariamente, podendo ser reativada através da remoção do composto tóxico ou simplesmente pela diluição deste. É importante ressaltar também que as bactérias nitrificantes são capazes de desenvolver uma adaptação à maioria dos compostos tóxicos, especialmente durante um longo tempo de contato.

Anthonisen et al. (1976) relatou em suas pesquisas o efeito de inibição causado por certas formas de nitrogênio. Segundo o autor, a inibição ocorre devido a formas não-ionizadas de amônia e ácido nitroso, sendo a toxidade função do pH, que afeta a distribuição iônica destes componentes. Observou-se inibição de *Nitrosomonas* através do acúmulo de ion amônio (NH_4^+), para concentrações de amônia livre (NH_3) na faixa de 10 a 150 mg/L. Já em concentrações de amônia livre na faixa de 0,1 a 1,0 mg/L, observou-se acúmulo de nitritos, fato que indica inibição das *Nitrobacter*. O gênero *Nitrobacter* também apresentou inibição por ácido nitroso livre (HNO_2) em concentrações de 0,22 mg/L a 2,8 mg/L. As concentrações de amônia livre e ácido nitroso livre estão diretamente correlacionadas ao pH e temperatura, e à concentração de ion amônio + amônia e nitrito + ácido nitroso, respectivamente. As concentrações de AL (amônia livre) e ANL (ácido nitroso livre) podem ser determinadas utilizando-se as equações 3.19 e 3.21.

$$\text{AL (mg/L)} = \frac{(\text{AT}) \cdot (10^{\text{pH}}) \cdot (17/14)}{(\text{K}_b/\text{K}_w) + 10^{\text{pH}}} \quad \text{Equação 3.22.}$$

onde:

AT = Amônia total na solução, incluindo amônia livre e ion amônio;

K_b = Constante de ionização na equação de equilíbrio da amônia;

K_w = Constante de ionização da água

As constantes K_b e K_w são função da temperatura:

$$\frac{\text{K}_b}{\text{K}_w} = e^{(6344)/(273+T)} \quad \text{Equação 3.23.}$$

$$\text{ANL (mg/L)} = \frac{(\text{NT}) \cdot (46/14)}{(\text{K}_a) \cdot (10^{\text{pH}})} \quad \text{Equação 3.24.}$$

onde:

ANT = Ácido nitroso e nitritos totais na solução;

K_a = Constante de ionização na equação de equilíbrio do ácido nitroso;

É incomum ocorrer este tipo de inibição em plantas de tratamento exclusivo de esgoto sanitário. No entanto, descargas de lodo altamente concentrado, oriundo de plantas industriais de tratamento, contendo estas formas de nitrogênio podem ocasionar inibição em sistemas municipais (EPA, 1993).

Efluente de tratamento anaeróbio também aparece como inibidor de processo de nitrificação. Quando o processo de digestão anaeróbia é incorporado numa planta de tratamento, muitas vezes como pré-tratamento para remoção do excesso de matéria orgânica, com o retorno do sobrenadante ao processo, pode ocorrer uma redução nas taxas de nitrificação. De acordo com Gujer, Tomlinson, Bruce, Plaza, Hultman e Trela apud EPA (1993), a taxa de crescimento das *Nitrosomonas* num reator de crescimento suspenso, tratando efluente municipal, pode ser inibida pela introdução de sobrenadante de digestor. Os resultados dos estudos de Gujer indicaram que a inclusão de uma linha de recirculação de sobrenadante de digestor, reduziu a taxa de crescimento das *Nitrosomonas* em aproximadamente 20%. O estudo assumiu que o processo inibitório originou-se a partir de uma possível combinação de um produto da degradação anaeróbia com alguma mudança nas condições de processo do reator de crescimento suspenso, causado pela introdução do sobrenadante do digestor.

Dixon et al. (1964) e Downing et al. (1964) apud Halling-Sorensen e Jorgensen (1993) observaram que a maioria dos inibidores mais potentes do processo de nitrificação são substâncias contendo enxofre. Este composto possui a propriedade de combinar-se com alguns metais, inibindo as enzimas que necessitam destes para sua ativação.

Os metais e os compostos orgânicos e inorgânicos que apresentam-se inibitórios ou tóxicos ao processo de nitrificação podem ser encontrados nas seguintes referências: EPA (1993), Randall, Barnard e Stensel (1992) e Sedlak, (1991).

3.11. Acompanhamento "on-line" de pH, redox e oxigênio dissolvido

3.11.1. Justificativa

Como já mencionado anteriormente, a tecnologia de RSB traz consigo a necessidade de automação para o controle das diferentes etapas inerentes ao processo. Atualmente, aplicações deste tipo são automatizadas parcialmente, somente em termos do controle dos equipamentos de manobra. No sentido de desenvolver novas estratégias de controle de processo, ferramentas

inferenciais de monitoramento têm sido utilizadas para medir parâmetros de estado do processo, sem a necessidade de medir diretamente as concentrações dos compostos envolvidos. O monitoramento “on-line” possibilita esse monitoramento do processo em si, com o emprego de sondas de pH, potencial redox e oxigênio dissolvido.

3.11.2. Parâmetros monitorados

Neste item, será realizada uma breve revisão, onde serão apresentadas informações referentes a cada parâmetro monitorado.

1. pH

A medida de pH pode ser considerada um dos testes mais importantes e freqüentemente realizados na chamada *análise química da água*. Praticamente todas as fases do tratamento, tanto de água, como de efluentes, são dependentes dos valores de pH.

Em 1909, Sorensen apud Sawyer e McCarty (1978), propôs expressar a atividade do ion hidrogênio em termos de seu logaritmo negativo e designar este valor como pH.

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad \text{ou} \quad \text{pH} = \log \frac{1}{a_{\text{H}^+}} \quad \text{Equação 3.25.}$$

onde, a_{H^+} representa a atividade do ion hidrogênio em solução.

A uma dada temperatura, a intensidade da característica básica ou ácida de uma solução é indicada pelo pH, sendo a escala usualmente representada na faixa de 0 a 14. O valor de pH igual a 7 indica a neutralidade. Valores de pH abaixo de 7 indicam que a concentração de íons de hidrogênio é maior que a concentração de íons de hidroxila, conferindo caráter ácido à solução. A condição oposta é aplicada quando o pH excede o valor de 7, sendo então a solução denominada básica.

O princípio básico da medida de pH consiste na determinação da atividade de íons de hidrogênio por medidas potenciométricas, através de um eletrodo padrão de hidrogênio e um eletrodo de referência. Devido à dificuldade no uso do eletrodo de hidrogênio, o eletrodo de vidro passou a ser normalmente utilizado. A força eletromotiva produzida no sistema de eletrodo de vidro varia linearmente com o pH. Esta relação linear é descrita plotando-se os valores da força eletromotiva medidos com os valores de pH para diferentes tampões. As amostras de pH são então determinadas por extrapolação (APHA, AWWA, WPCF, 1995).

O eletrodo de vidro é relativamente livre de interferências de cor, turbidez, material coloidal, oxidantes, redutores ou alta salinidade. No entanto, as medidas de pH são afetadas pela temperatura de duas maneiras: i) efeitos mecânicos causados por mudanças nas propriedades dos eletrodos e, ii) efeitos químicos causados por mudanças de equilíbrio (APHA, AWWA, WPCF, 1995). Para sanar este problema, a maioria dos medidores de pH já possui compensação automática de temperatura.

2. Redox

As reações de oxidação e redução (redox) exercem um papel central em muitas das reações que ocorrem em águas naturais e em processos de tratamento de águas e efluentes. O comportamento de compostos contendo carbono, nitrogênio, enxofre, ferro e manganês em águas naturais e de processos de tratamento é largamente influenciado pelas reações redox. Estas reações, catalisadas por sistemas biológicos (bactérias, algas e outros microorganismos), formam a base de processos de tratamento de efluentes como lodos ativados, filtros biológicos e digestão anaeróbia.

Uma reação redox é formada de duas partes ou "meia- reações", que consistem da reação de *oxidação*, onde a substância perde ou doa elétrons e da reação de *redução*, onde ocorre um ganho de elétrons. Uma reação de oxidação e uma reação de redução devem apresentar-se sempre acopladas, pois elétrons "livres" não podem existir em solução. O emparelhamento entre duas "meia-reações" ocorre pelos elétrons que são gerados (oxidação) ou consumidos (redução) (Snoeyink e Jenkins, 1980).

Assim como no caso dos valores de pH, que representam a atividade do ion hidrogênio de uma solução, o estado de oxidação-redução de um ambiente aquoso em equilíbrio pode ser estabelecido em termos de seu potencial redox, que indica a taxa de atividade das espécies oxidantes em relação à atividade das espécies redutoras (Sawyer e McCarty, 1978). O potencial redox é medido pela determinação potenciométrica da atividade (ou intensidade) dos elétrons através de um eletrodo de referência e um eletrodo indicador inerte. Idealmente, o eletrodo indicador serve tanto como doador e como aceptor de elétrons, dependendo da eletroatividade oxidante ou redutora dos constituintes da solução. No equilíbrio, a diferença entre o potencial do eletrodo indicador e o eletrodo de referência representa o potencial redox do sistema. Não existem eletrodos indicadores inertes que comportam-se idealmente em todos os sistemas aquáticos. Os eletrodos de platina são os mais frequentemente utilizados nas medidas de potencial redox em meios aquosos. Já no caso de eletrodos de referência, os

eletrodos de Ag:AgCl e Calomel apresentam-se como as opções mais utilizadas normalmente (APHA, AWWA, WPCF, 1995).

Interferências específicas podem ocorrer devido à operação do eletrodo, capacidade redox ou equilíbrio da amostra e equilíbrio de temperatura. Além disso, a contaminação da superfície do eletrodo e a precipitação de sais podem levar a respostas de potenciais inconfiáveis. Matéria orgânica, sulfeto e bromo podem causar este tipo de problema, principalmente em longos períodos de utilização. O potencial redox também é sensível ao pH se os íons hidrogênio e hidroxila participam das "meia-reações" de redox. O potencial tende a aumentar se o pH diminui e decrescer se a concentração de hidroxilas (e o pH) aumentam (APHA, AWWA, WPCF, 1995).

3. Oxigênio Dissolvido

Como já relatado anteriormente, o oxigênio dissolvido apresenta-se de vital importância para o metabolismo bacteriano, durante os processos de remoção carbonácea, nitrificação e remoção biológica de fósforo. Conseqüentemente, concentrações mínimas de oxigênio no meio líquido são necessárias para suprir a demanda decorrente dos processos acima mencionados.

As concentrações de oxigênio dissolvido (OD) são medidas através de técnicas polarográficas ou galvânicas, utilizando eletrodos envoltos por uma membrana seletiva por onde passam os reagentes de interesse. A diferença entre o sistema galvânico e polarográfico está na forma como ocorrem as reações no eletrodo, que podem ser, respectivamente, espontâneas, ou através da aplicação de uma fonte externa de voltagem para polarizar o eletrodo (APHA, AWWA, WPCF, 1995). Os eletrodos são constituídos de um cátodo (de ouro ou platina) e um ânodo tubular de prata, imersos em um eletrólito. Para a determinação do oxigênio dissolvido aplica-se uma diferença de potencial (d.d.p.) entre o ânodo e o cátodo. O oxigênio da amostra difunde-se através da membrana reduzindo-se no cátodo e formando no ânodo o produto de oxidação. A corrente elétrica resultante é proporcional à concentração de oxigênio presente.

As variações de temperatura afetam as determinações de OD de duas maneiras. Em primeiro lugar, através de mudanças elétricas e mecânicas dentro do eletrodo e, em segundo lugar, através de mudanças da solubilidade do oxigênio. As medidas de OD também são afetadas pela pressão atmosférica e pela salinidade da solução (Ingold, 1980 apud Cybis, 1992). Além disso, o consumo de oxigênio pela célula eletrolítica resulta da extração do

oxigênio da solução nas proximidades da membrana. O oxigênio, sendo extraído por difusão, não permite a obtenção real da sensibilidade na leitura. Sendo assim, há a necessidade de agitação na solução para que o oxigênio seja extraído tanto por difusão como por convecção, conseguindo-se com isso um acréscimo na taxa de sensibilidade, promovendo leituras mais adequadas.

3.11.3. Uso de pH, redox e OD no controle de processos biológicos

Em RSB, as fases (anaeróbias, anóxicas ou aeróbias) que definem cada ciclo geralmente são projetadas com tempos maiores que os necessários ao estabelecimento dos processos de remoção carbonácea e remoção de nutrientes. Pontos de inflexão ou pontos de máximo ou de mínimo, em perfis temporais de pH, redox e OD, podem representar o estado biológico do sistema, dando subsídios a uma definição precisa dos tempos de início e fim das diferentes fases dos ciclos.

Neste item será realizada uma revisão dos diversos trabalhos encontrados em literatura, empregando o uso de monitoramento de pH, redox ou OD no controle de processos biológicos. Com vistas a facilitar a compreensão e a identificação dos diversos pontos de controle no decorrer da leitura, serão apresentados dois gráficos, onde encontram-se representados os diferentes pontos de controle, em perfis temporais de pH, redox e OD. O primeiro gráfico (figura 3.6.) é uma representação esquemática, elaborada a partir da visualização dos diferentes perfis observados em literatura. Já o segundo gráfico (figura 3.7.), apresenta um perfil temporal real, onde foram monitorados os parâmetros pH e redox. Cabe ressaltar, que neste último gráfico, não encontram-se representados todos os pontos de controle. Na identificação dos diferentes pontos, a tabela 3.2. deve ser utilizada como legenda.

Tabela 3.2. Legenda dos pontos de inflexão nos perfis de pH e redox.

Perfis de pH		Perfis de redox		Perfis de OD	
1	Início da reação aeróbia volatilização de CO ₂	a	Início da reação aeróbia	α	Início da reação aeróbia
2	Início da nitrificação	b	Início da nitrificação		
3	Vale de amônia (fim nitrificação)	c	Cotovelo de redox	β	Breakpoint de oxigênio
4	Fim da absorção de fósforo				
5	Fim da aeração (estado de oxidação máxima)	d	Fim da aeração	χ	Fim da aeração
6	Início da reação anóxica (desnitrificação)	e	Início da reação anóxica	δ	Joelho de oxigênio
7	Fim do período de descanso				
8	Início da alimentação	f	Início da alimentação		
9	Início de reação anaeróbia	g	Início da reação anaeróbia	ϵ	Início da reação anaeróbia
10	Sistema bem homogeneizado				
11	Ápice de nitrato	h	Joelho de nitrato		
12	Fim da liberação de fósforo				

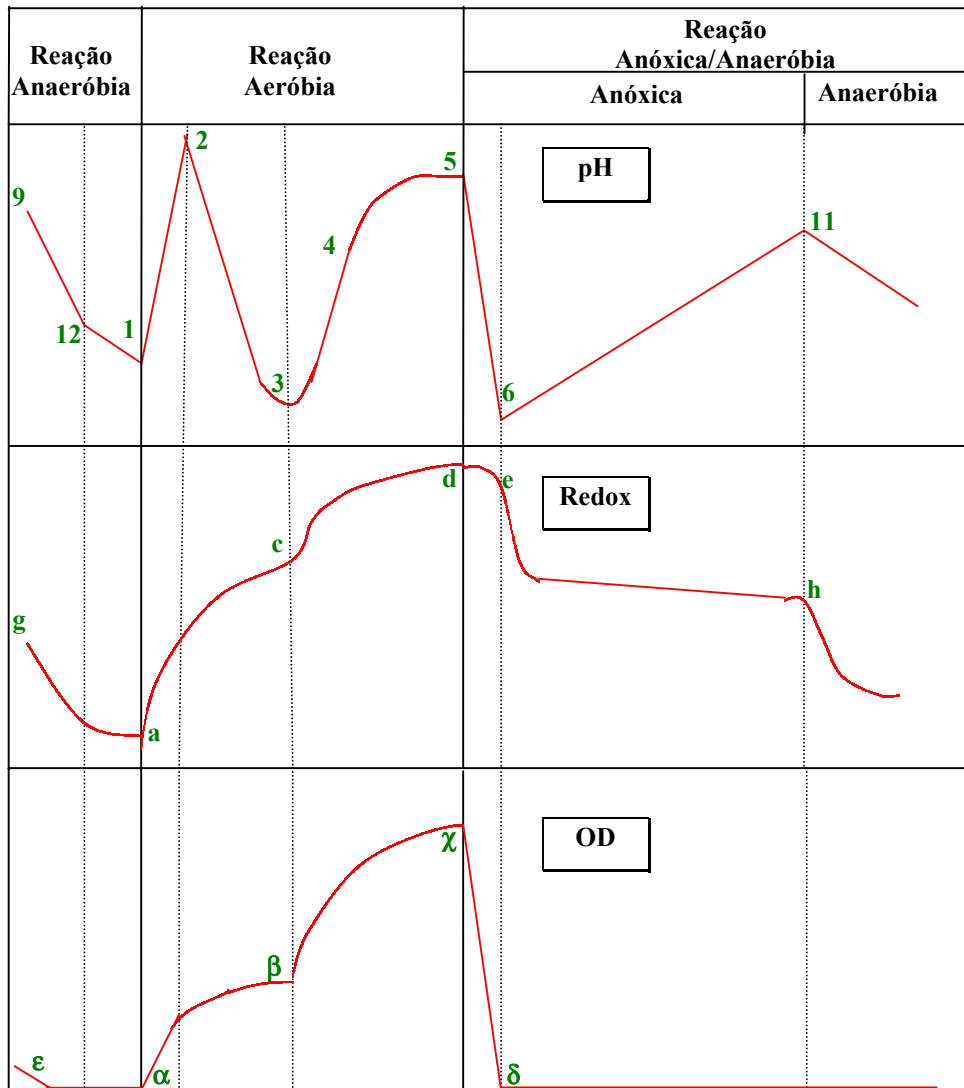


Figura 3.6. Configuração esquemática de perfis típicos de pH, redox e OD.

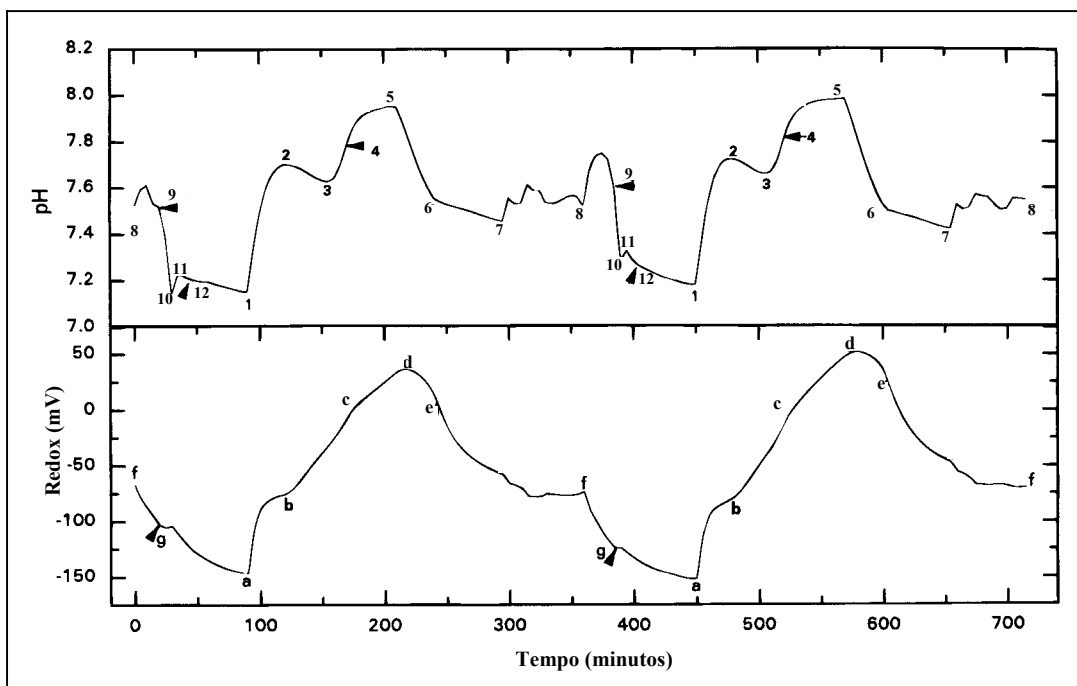


Figura 3.7. Perfis típicos de redox e pH.

(Fonte: Adaptado de Chang e Hao, 1996, p. 35)

Historicamente falando, as medidas de potencial redox, que eram comuns por volta de 1940, desapareceram quase que totalmente após este período. Isto ocorreu devido à falta de confiança nos equipamentos utilizados na época e à crescente utilização de medições eletroquímicas de OD (Charpentier, Florenz e David, 1987). Nas últimas décadas, porém, o uso do redox, como parâmetro de controle de processos, voltou a crescer enormemente. Tal fato se justificou pela necessidade de incorporação de zonas anaeróbias e anóxicas, visando o acoplamento de processos biológicos de remoção de nutrientes aos processos convencionais de remoção carbonácea.

O oxigênio dissolvido, apesar de largamente utilizado, apresenta alguns inconvenientes. Entre estes, pode-se citar o longo tempo de tentativa e erro para achar-se o melhor local de posição do sensor no tanque de aeração, a variabilidade da faixa ótima de valores de OD em diferentes plantas e posições do sensor (Charpentier, Florenz e David, 1987), e a incapacidade de obter-se informações, pelo monitoramento de OD, em sistemas anóxicos e anaeróbios. Vários autores também observaram, que para valores de $OD < 1 \text{ mg/L}$, a performance dos equipamentos de medição de OD não tem sido confiável. Além disso, as variações de redox, correspondentes a variações de OD de aproximadamente 1 mg/L , apresentam-se com uma maior magnitude, permitindo, conseqüentemente, uma melhor percepção visual das eventuais mudanças das condições ambientais do meio líquido (Rohlich, 1944; Shibai et al., 1974; Charpentier, Florenz e David, 1987).

Alguns autores (Bejaoui, 1977 e Bébin et al., 1971 apud Charpentier, Florenz e David, 1987) relacionaram medidas de redox a várias reações do ciclo de nitrogênio, especialmente nas fases de nitrificação e desnitrificação.

Koch e Oldham (1985), em estudos de monitoramento de redox em processos biológicos, determinaram, através de testes em batelada, dois pontos distintos de mudança de inflexão no perfil de redox. O primeiro ponto, observado como uma mudança de declividade na curva descendente de redox, durante a reação anóxica, correspondeu à eliminação de nitratos do meio líquido. Este ponto foi chamado de *joelho de nitratos*, e passou a caracterizar o final do processo de desnitrificação. Os autores também observaram que este ponto poderia ser utilizado para indicar as condições ambientais favoráveis ao início da liberação de fósforo no processo anaeróbio, representando a separação entre as fases anóxica e anaeróbia. O segundo ponto, ou *segundo joelho*, caracterizado pelo final de uma curva descendente no perfil de OD, foi associado com o completo desaparecimento do oxigênio dissolvido do meio líquido, representando o fim da atividade aeróbia. Charpentier, Florenz e David (1987),

estudando o comportamento dos sinais de redox num sistema de lodos ativados, alimentado com baixas cargas orgânicas, além de confirmarem os pontos obtidos pelos autores acima mencionados, determinaram um ponto de aumento da declividade no perfil ascendente de redox (*cotovelo de redox*), durante a reação aeróbia, correspondente à estabilização das concentrações de NO_3^- , na ausência de NH_4^+ a ser nitrificado. Este ponto, indicativo do final do processo de nitrificação, também coincidiu com um rápido acréscimo nas concentrações de oxigênio dissolvido (*breakpoint de oxigênio*), no perfil temporal de OD.

Peddie, Mavinic e Jenkins (1990) monitoraram continuamente redox e OD num digestor de lodo aeróbio, em escala de bancada e em escala piloto. Neste estudo, os autores obtiveram cinco pontos distintos nos perfis de acompanhamento, sendo que alguns destes, já haviam sido referenciados em estudos anteriores. O primeiro ponto correspondeu ao início da aeração, e ficou representado, no perfil de redox, como o início de uma curva ascendente. O segundo ponto, já identificado nos perfis de OD e redox por Charpentier Florenz e David (1987) (*cotovelo de redox e breakpoint de oxigênio*, respectivamente), foi também associado com o fim do processo de nitrificação. No entanto, o autor, contrariando o estudo anteriormente mencionado, coincidiu este ponto com o desaparecimento de NH_4^+ . O terceiro ponto, também durante a reação aeróbia, ocorrente após o final da demanda de oxigênio pelo processo de nitrificação, quando as concentrações de redox e OD tenderam a um chamado platô superior, ficou indicativo de um estado de oxidação máximo. O quarto ponto, também outrora já identificado por Koch e Oldham (1985), e associado com o completo desaparecimento do oxigênio dissolvido, após o desligamento da aeração, foi chamado de *joelho de oxigênio*. Por fim, os autores confirmaram a existência do ponto correspondente ao desaparecimento de nitratos, já anteriormente identificado e denominado de *joelho de nitratos* (Koch e Oldham, 1985 e Charpentier, Florenz e David, 1987).

Em comparação com os parâmetros redox e OD, os pontos de controle identificados nas curvas de pH, datam de períodos mais recentes. Como já é de conhecimento, o pH é um parâmetro que mostra-se de vital importância em sistemas biológicos, variando de acordo com as reações microbiológicas, e, conseqüentemente, dando uma boa indicação do estado dos processos biológicos. Chang e Hao (1996), em estudo voltado à utilização de parâmetros de controle para determinar a duração das fases de um RSB, identificaram, através de perfis de pH, os pontos de fim da nitrificação, durante a reação aeróbia, denominado de *vale de amônia*, e fim da desnitrificação, durante a reação anóxica, chamado de *ápice de nitrato* (Al-Ghusain et. al., 1994 apud Chang e Hao, 1996). No perfil de pH, o *vale de amônia* correspondeu a um ponto de mínimo na curva, atingido quando os valores de NH_4^+

aproximaram-se de zero. Este ponto coincidiu com o mesmo ponto identificado nas curvas de redox e OD como o *cotovelo de redox* e o *breakpoint de oxigênio*, respectivamente. Já o *ápice de nitrato*, que coincidiu ao *joelho de nitrato*, identificado no perfil de redox por Koch e Oldham (1985) e Charpentier, Florenz e David (1987), ficou representado por um ponto de máximo na curva de pH, coincidente com o final da produção de alcalinidade pela desnitrificação. No início da fase aeróbia, observou-se também um rápido acréscimo nos valores de pH, correspondente à chamada *volatilização do CO₂*. Quanto ao processo de remoção de fósforo, os autores observaram um decréscimo das taxas de diminuição dos valores de pH, coincidente com o final da liberação biológica de fosfato (fase anaeróbia), e um acréscimo de pH, após a nitrificação, representativo do final da absorção de fosfato pelas bactérias (fase aeróbia). Lee, Jeon e Park (2001), confirmaram as observações levantadas pelos autores anteriores no processo de remoção biológica de fósforo. Além disso, no perfil de redox, estes autores observaram que os valores deste parâmetro apresentaram um rápido decréscimo na primeira hora da reação anaeróbia, atingindo em seguida uma tendência de platô inferior. Este ponto pareceu ser coincidente com o final da liberação de fósforo.

Ros (1995), em estudo de cinética da desnitrificação, observou o início do processo de redução de sulfatos a sulfetos, coincidente com o desaparecimento das formas mais oxidadas de nitrogênio. Plisson-Saune et al. (1996), confirmaram este fenômeno utilizando monitoramento de redox e OD. Estes autores, além de observarem em seu estudo os pontos de inflexão já anteriormente identificados (*cotovelo de redox*, *joelho de oxigênio* e *joelho de nitrato*), associaram o *joelho de nitrato*, correspondente à mudança da declividade no perfil de redox (fase anóxica-anaeróbia), com o início da atividade das bactérias sulfato-redutoras. Tal afirmação contrariou vários estudos anteriores que relacionavam este ponto ao início da atividade de bactérias fermentadoras (Al-Ghusain et al., 1993; Sasaki et al., 1993 e Wouters-Wasiak et al., 1994 apud Plisson-Saune et al., 1996).

Por fim, procedendo-se a uma análise conclusiva, com base nos estudos apresentados, pode-se afirmar que os pontos que indicam o fim da desnitrificação e da nitrificação são os que apresentam-se mais importantes em termos de controle de processo. É de conhecimento também que tanto os perfis de pH quanto de redox mostram de maneira bastante clara os pontos de inflexão referentes a cada mudança. Nos últimos anos, vários trabalhos foram desenvolvidos utilizando o monitoramento de pH, redox e OD, com o objetivo de identificar os pontos acima relatados. Entre estes trabalhos pode-se citar Cybis (1992), Yu et. al. (1996), Hao e Huang (1996), Paul et al. (1998), Charpentier et al. (1998), Yu et al. (1998), Furumai et al. (1999) e Andreottola, Foladori e Ragazzi (2001).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta pesquisa foi desenvolvida em duas escalas diferentes. Primeiramente, no Laboratório de Tecnologias Ambientais do IPH/UFRGS, foi utilizado um sistema de RSB, em escala de bancada, tratando o efluente anaeróbio de um RSBA_n, com a finalidade de estudar os processos de nitrificação, desnitrificação e remoção biológica de fósforo. Em segundo lugar, foi montado um experimento em escala piloto para verificar os aspectos referentes à operação real de uma estação de tratamento de esgoto do tipo anaeróbio, com pós-tratamento em RSB, visando à remoção biológica de nutrientes. Este experimento foi desenvolvido numa ETE do tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), operada pelo DMAE (Departamento Municipal de Água e Esgotos) da cidade de Porto Alegre. Finalmente, objetivando-se pesquisar as causas de um possível processo de inibição de nitrificação, desenvolvido no experimento em escala piloto, realizou-se uma série de testes de inibição no Laboratório de Tecnologias Ambientais.

4.1. Experimento em escala de bancada

Este experimento foi dividido em duas etapas de trabalho. Na primeira etapa, foram utilizados três RSBs, com ciclos operacionais diferenciados, tratando o efluente de um RSBA_n. Na segunda etapa, utilizou-se um pré-fermentador e um RSBA_n (similar ao da primeira etapa), para gerar o efluente anaeróbio a ser tratado em dois RSBs, com diferentes ciclos operacionais. Para a alimentação do RSBA_n e do pré-fermentador, optou-se por utilizar um substrato sintético com composição orgânica e inorgânica similar a uma água residuária doméstica.

Os RSBs foram automatizados e monitorados "on line" por um sistema de aquisição de dados e controle. Os parâmetros monitorados "on-line" foram pH, redox e OD.

4.1.1. Caracterização do esgoto sintético

O esgoto sintético, preparado em laboratório, possuía características típicas de esgoto sanitário (Torres et al., 1996 apud Cybis e Pescador, 1999). A parcela orgânica da água residuária apresentava na fração de proteína, 50% da DQO, na fração carboidrato, 40% da DQO e na fração lipídeos, os restantes 10% da DQO. A composição do esgoto sintético pode ser observada na tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composição do esgoto sintético.

Compostos orgânicos*	Micronutrientes	Macronutrientes
Extrato de carne: 0,2514g/L	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O: 12,8g	CaCO ₃ : 12g
Amido comercial: 0,0928g/L	CoCl ₂ .6H ₂ O: 0,024g	
Sacarose: 0,0308 g/L	CaCl ₂ .2H ₂ O: 0,1g	
Celulose: 0,0308 g/L	H ₃ BO ₃ : 0,01 g	
Azeite comestível: 0,0216 mL/L	N(CH ₂ COOH) ₃ : 0,024g	
	Na ₂ SeO ₃ .5H ₂ O: 0,026g	
	NiCl ₂ .6H ₂ O: 0,12g	
	NaCl: 1g	

Nota: Prepara-se 1L de solução concentrada de compostos orgânicos, sendo a concentração de cada composto referente ao volume final de esgoto diluído a ser utilizado.

Estas soluções foram refrigeradas a 4°C e diluídas diariamente para a preparação do esgoto sintético de alimentação dos reatores. Nesta preparação, foram utilizados 1L de solução concentrada de compostos orgânicos, 1mL/L de micronutrientes, 10 mL/L de macronutrientes e o sal KH₂PO₄ como fonte de fósforo. As soluções e o sal foram diluídos ao volume final com água da torneira.

4.1.2. Montagem experimental

4.1.2.1. Caracterização física

Os três RSBs e o RSBA foram desenvolvidos em quatro reatores cilíndricos de acrílico que apresentavam aberturas laterais, contendo rolhas de borracha para a introdução dos eletrodos.

O esgoto sintético e o efluente anaeróbio foram armazenados em dois reservatórios de plástico e misturados mecanicamente através de um sistema de mistura de baixa rotação, composto de motor e controlador de velocidade (marca Motron) conectados a hastes com hélices, com o objetivo de manter a homogeneização durante a alimentação dos reatores.

As alimentações do afluente e retiradas do efluente foram realizadas através de bombas peristálticas da marca Masterflex. Em virtude de não terem sido utilizados controladores de níveis, elaborou-se uma curva-chave para cada bomba, a fim de estabelecer-se o tempo necessário para atingir ou descartar o volume determinado para cada reator. Durante o experimento, o tempo ou a velocidade do misturador foram eventualmente alterados em virtude da formação de biofilmes nas mangueiras.

Cada reator foi equipado com um sistema de mistura de baixa rotação similar ao utilizado nos reservatórios de esgoto sintético e efluente anaeróbico, anteriormene já descrito. A velocidade de mistura foi determinada de tal maneira a garantir o contato entre a biomassa e o esgoto afluente, sem provocar a quebra dos flocos ou a sedimentação do lodo, em altas ou baixas velocidades, respectivamente.

O sistema de aeração dos RSBs foi composto inicialmente de um compressor de ar conectado a pedras porosas, localizadas na base inferior dos reatores. A entrada de ar foi controlada através de válvulas solenóides. No entanto, devido ao rápido desgaste dessas válvulas, ocasionando problemas de alimentação contínua de ar e conseqüente perda de lodo, optou-se por substituir o sistema compressor de ar e válvulas solenóides por bombas de aeração utilizadas em aquários.

Os RSBs operaram com temperatura ambiente. Para o RSBA foi montado um sistema de aquecimento composto de reservatório de água, aquecedor, mangueiras e bomba centrífuga de recirculação, de forma a manter uma temperatura no interior do reator de aproximadamente 35°C.

A figura 4.1. apresenta uma vista do experimento realizado no laboratório.



Figura 4.1. Experimento em escala de bancada.

Os reatores foram conectados a um sistema de aquisição de dados e controle, composto por controladores ligados a um microcomputador. Os controladores foram compostos por condicionadores A/D (analógico/digital), para o condicionamento dos sinais analógicos emitidos pelos eletrodos de pH, redox e OD; e acionadores de saídas digitais, para o controle das bombas de alimentação e descarte, misturadores e aeradores (válvulas solenóides ou bombas de aeração).

A figura 4.2. representa um esquema do sistema descrito.

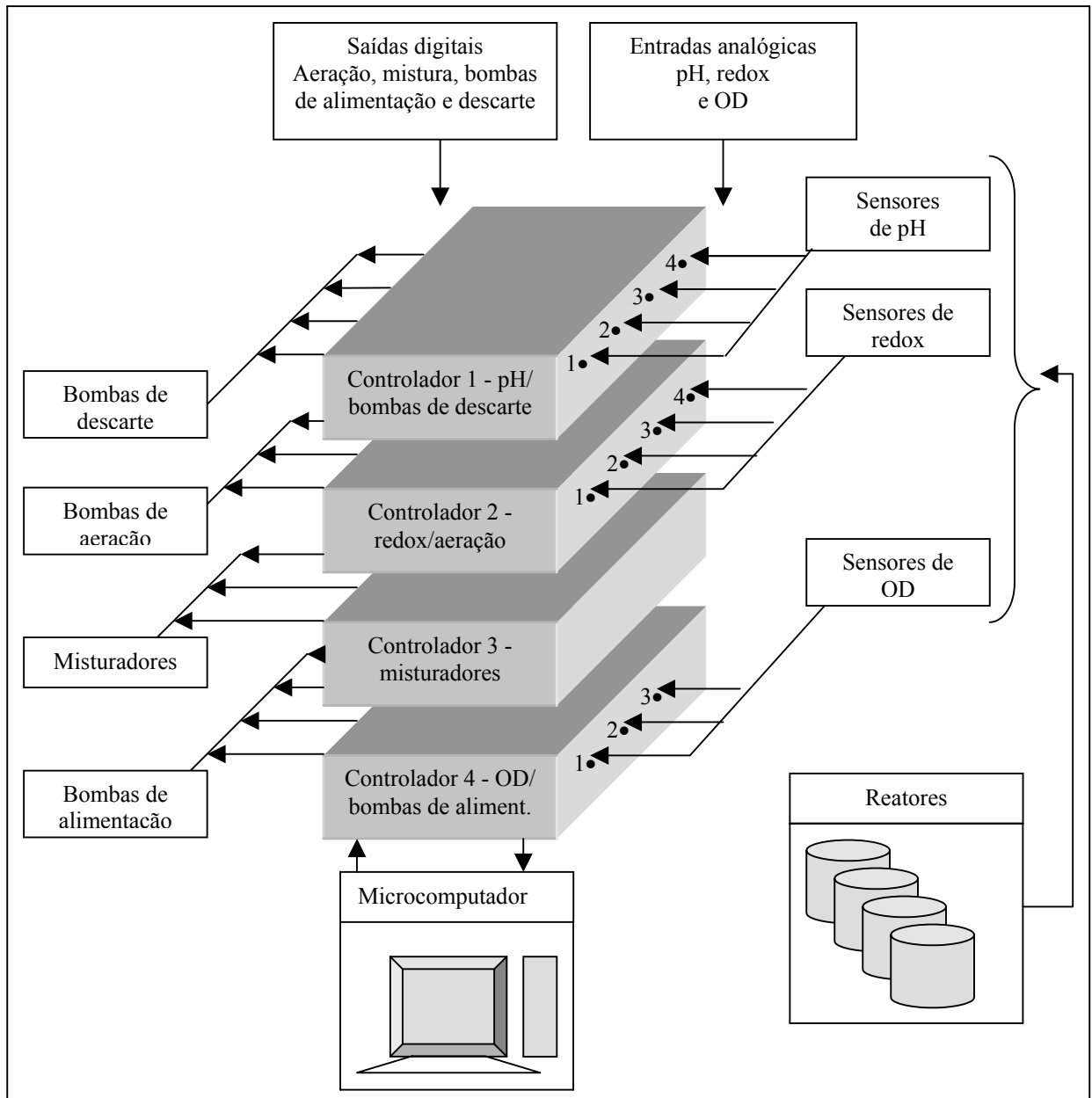


Figura 4.2. Sistema de aquisição de dados e controle.

Os eletrodos de pH, redox e OD utilizados nas duas etapas do experimento em bancada estão especificados na tabela 4.2.

Tabela 4.2. Especificação dos eletrodos de pH, redox e OD.

Eletrodo	Especificação
pH	Eletrodo combinado de vidro, marca Digimed, modelo DMC-V1, sistema Ag/AgCl, tipo escoamento, com barreira iônica, faixa de pH de 0 a 14, faixa de temperatura de 0 a 100 °C.
Redox	Eletrodo de metal, marca Digimed, modelo DMR-CP1, tipo anel de platina, escoamento ou difusão, com cerâmica pontual ou anular.
Oxigênio dissolvido (OD)	Célula de oxigênio dissolvido, marca Digimed, modelo DM-C01, tipo polarográfica de Clark, com ânodo de Ag e cátodo de Pt.

4.1.2.2. Caracterização operacional

4.1.2.2.1. Primeira etapa do experimento

Nesta primeira etapa foram utilizados três RSBs tratando o efluente de um RSBA. Este experimento foi desenvolvido com o propósito de atingir os seguintes objetivos:

1. Implementação de ciclos operacionais diferenciados em RSB, que possibilitassem os processos de remoção carbonácea, nitrificação, desnitrificação e remoção biológica de fósforo.
2. Monitoramento desses processos através de análises químicas e medições "on line" de pH, redox e OD.
3. Realização de perfis de análises, de 15 em 15 minutos, durante um ciclo completo de operação.
4. Comparação da performance dos três RSBs.

O sistema composto pelos três RSBs foi operado com ciclos operacionais de 12 horas (dois ciclos diários) e o RSBA com ciclos operacionais de 6 horas (quatro ciclos diários).

O RSBA teve um volume de trabalho de 15 litros e volumes de alimentação e descarte de 10 litros. Já os três RSBs tiveram um volume de trabalho de 10 litros e volumes de alimentação e descarte de 6 litros por ciclo operacional. Cada RSB foi operado com períodos diferenciados de enchimento e reação (anaeróbia, aeróbia e anóxica), sedimentação, retirada e descanso.

A configuração esquemática do experimento pode ser observada na figura 4.3.

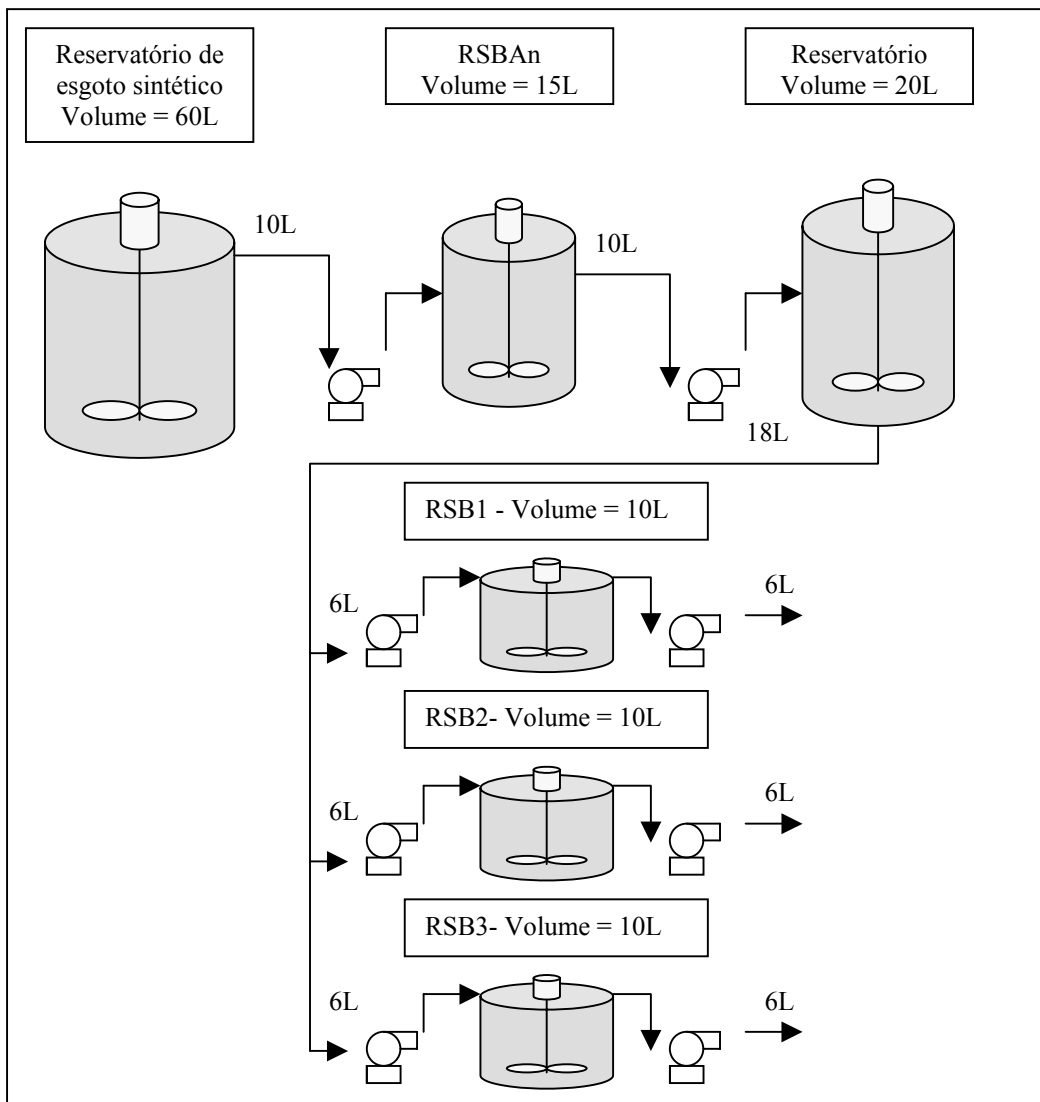


Figura 4.3. Configuração esquemática da primeira etapa do experimento.

O RSB1 teve seu volume total alimentado no início do ciclo. O RSB2 foi operado com um período de enchimento contínuo em fases alternadas de reação aeróbia e anóxica, e o RSB3 teve sua alimentação realizada em duas etapas (início do ciclo e início da fase anóxica). O objetivo da variação do enchimento do RSB2 e RSB3 foi de suprir matéria orgânica para o processo de desnitrificação durante o período de reação anóxica.

A configuração dos ciclos operacionais dos quatro reatores pode ser observada na tabela 4.3.

Tabela 4.3. Ciclos operacionais RSBAn e 3 RSBs.

RSBAn – Ciclo de 6 horas			
Tempo	Fase		
30min	Enchimento		S/M
4h 30min	Reação Anaeróbia		M
30min	Sedimentação		S/M e S/A
30min	Retirada		S/M
RSB 1 – Ciclo de 12 horas - Tempo de alimentação = 15 minutos			
15min	Enchimento		S/M e S/A
1h 30min	Reação Anaeróbia		M e S/A
2h 30min	Reação Aeróbia		M e A
5h	Reação Anóxica/Anaeróbia		M e S/A
15min	Reação Aeróbia		M e A
45min	Sedimentação		S/M e S/A
15min	Retirada		S/M e S/A
1h 30min	Descanso		
RSB 2 – Ciclo de 12 horas - Tempo de alimentação = 6 horas e 45 minutos			
15min	Enchimento		S/M e S/A
1h 30min	Enchimento	Reação Anaeróbia	M e S/A
1h	Enchimento	Reação Aeróbia	M e A
1h	Enchimento	Reação Anóxica/Anaeróbia	M e S/A
1h	Enchimento	Reação Aeróbia	M e A
1h	Enchimento	Reação Anóxica/Anaeróbia	M e S/A
1h	Enchimento	Reação Aeróbia	M e A
2h 30min	Reação Anóxica/Anaeróbia		M e S/A
15min	Reação Aeróbia		M e A
45min	Sedimentação		S/M e S/A
15min	Retirada		S/M e S/A
1h 30min	Descanso		
RSB 3– Ciclo de 12 horas - 2 alimentações de 15 minutos			
15min	Enchimento		S/M e S/A
1h 30min	Reação Anaeróbia		M e S/A
2h 30min	Reação Aeróbia		M e A
15min	Enchimento		S/M e S/A
4h 45min	Reação Anóxica/Anaeróbia		M e S/A
15min	Reação Aeróbia		M e A
45min	Sedimentação		S/M e S/A
15min	Retirada		S/M e S/A
1h 30min	Descanso		

Nota: M– reação com mistura; A– reação com aeração; S/M– reação sem mistura; S/A– reação sem aeração

Para a partida do RSBAn foi inoculado lodo proveniente do UASB da fábrica de gelatinas Leiner, localizada na cidade de Estância Velha. O RSBAn operou com uma concentração de ST (sólidos totais) do licor próxima a 5000 mg/L.

Os RSBs foram inoculados com lodo proveniente de uma estação de lodos ativados em batelada, tratando esgoto sanitário, tentando-se atingir uma concentração inicial de sólidos suspensos voláteis (SSV) próxima a 2000 mg/L.

O descarte de lodo dos RSBs foi realizado manualmente, sendo o controle deste inicialmente feito através da aplicação de uma idade de lodo pré-estabelecida de 20 dias. No decorrer do experimento, no entanto, este controle passou a ser função da manutenção de uma concentração constante de SSV no licor.

Durante o período do experimento foram realizadas duas coletas semanais (terças e quintas-feiras) para a análise de parâmetros físico-químicos. Os pontos coletados foram o esgoto sintético, o efluente do RSBA_n e os efluentes tratados dos três RSBs.

Além das análises freqüentes dos afluentes e efluentes, realizadas para efeito de cálculo da eficiência do sistema, também realizou-se nesta etapa dois perfis contínuos de acompanhamento nos reatores. O perfil é feito com o objetivo de analisar a evolução dos parâmetros de interesse nos processos de remoção de nutrientes no decorrer do ciclo operacional. O primeiro perfil foi realizado após dois meses de desenvolvimento do experimento, com o objetivo de analisar principalmente o comportamento iônico do processo. Para tanto, amostras foram coletadas e devidamente armazenadas de 15 em 15 minutos a fim de serem posteriormente submetidas às análises de NO₃, NO₂, PO₄ e DQO. No final do experimento, procedeu-se a outro perfil de acompanhamento. Neste foram coletadas e armazenadas amostras para a análise dos seguintes parâmetros: alcalinidade, DQO, nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio amoniacal, NO₃, NO₂ e PO₄. As análises, nos dois perfis, foram realizadas com amostras filtradas do licor.

Todos os reatores e os dois reservatórios (esgoto sintético e efluente anaeróbio) foram limpos semanalmente de modo a manter suas paredes limpas e livres do acúmulo de lodo. Da mesma forma, realizou-se semanalmente a calibração dos eletrodos, sendo necessário, para tanto, proceder à parada do processo durante um ciclo operacional.

4.1.2.2.2. Segunda etapa do experimento

Nesta etapa, foi utilizado um pré-fermentador e o RSBA_n da etapa anterior para gerar o efluente anaeróbio. O pós-tratamento foi realizado em dois RSBs com estratégias similares às aplicadas na primeira etapa. Entre os três RSBs utilizados na etapa anterior, optou-se por escolher trabalhar com o RSB1 e o RSB2, pelo fato destes dois reatores apresentarem estratégias de operação bastante contrastantes. O RSB1, com o enchimento do afluente concentrado num período de 15 minutos, aproximou-se de um regime plug-flow. Já o RSB2, pelo efeito de diluição do afluente provocado pelo enchimento lento de 6 horas e 45 minutos,

representou um sistema de mistura completa. Além disso, outro motivo que influenciou na escolha do RSB2 nesta etapa, foi a avaliação questionável da eficiência deste reator durante a etapa anterior, em decorrência de uma perda significativa de sua biomassa.

Este experimento foi desenvolvido com o propósito de atingir os seguintes objetivos:

1. Estudo da variação da eficiência dos processos de remoção de nitrogênio e fósforo pela introdução de um pré-fermentador para gerar 50% do efluente anaeróbio.
2. Monitoramento desses processos através de análises químicas e medições "on line" de pH, redox e OD.
3. Comparação da performance de dois RSBs.

Como já verificado na literatura e comentado anteriormente, sistemas de pré-fermentadores são utilizados para produzir AGV, melhorando a performance e a confiança de plantas projetadas para a remoção biológica de nutrientes. No entanto, devido à aplicação ainda restrita deste tipo de tecnologia, pouco se conhece a respeito do controle do processo de fermentação.

Neste experimento, optou-se por utilizar um sistema de pré-fermentador em batelada, devido à carência de equipamento para a realização de um sistema contínuo. A estratégia de operação utilizada foi baseada na experiência de fermentador em batelada apresentada por Danesh e Olezkiewicz (1996). Os resultados obtidos com este fermentador comprovaram o aumento de eficiência no processo de remoção de fósforo, atingindo-se concentrações no efluente menores que 0,5 mg/L.

Todos os reatores, um RSBAn, um pré-fermentador e dois RSBs, foram operados com ciclos operacionais de 12 horas (dois ciclos diários).

A configuração esquemática do experimento pode ser observada na figura 4.4.

O RSBAn e o pré-fermentador tiveram um volume de trabalho de 11 litros e volumes de alimentação e descarte de 7 litros. O efluente do pré-fermentador e do RSBAn foram coletados e equalizados num reservatório mantido sob mistura.

A configuração dos ciclos operacionais do RSBAn e do fermentador pode ser observada na tabela 4.4.

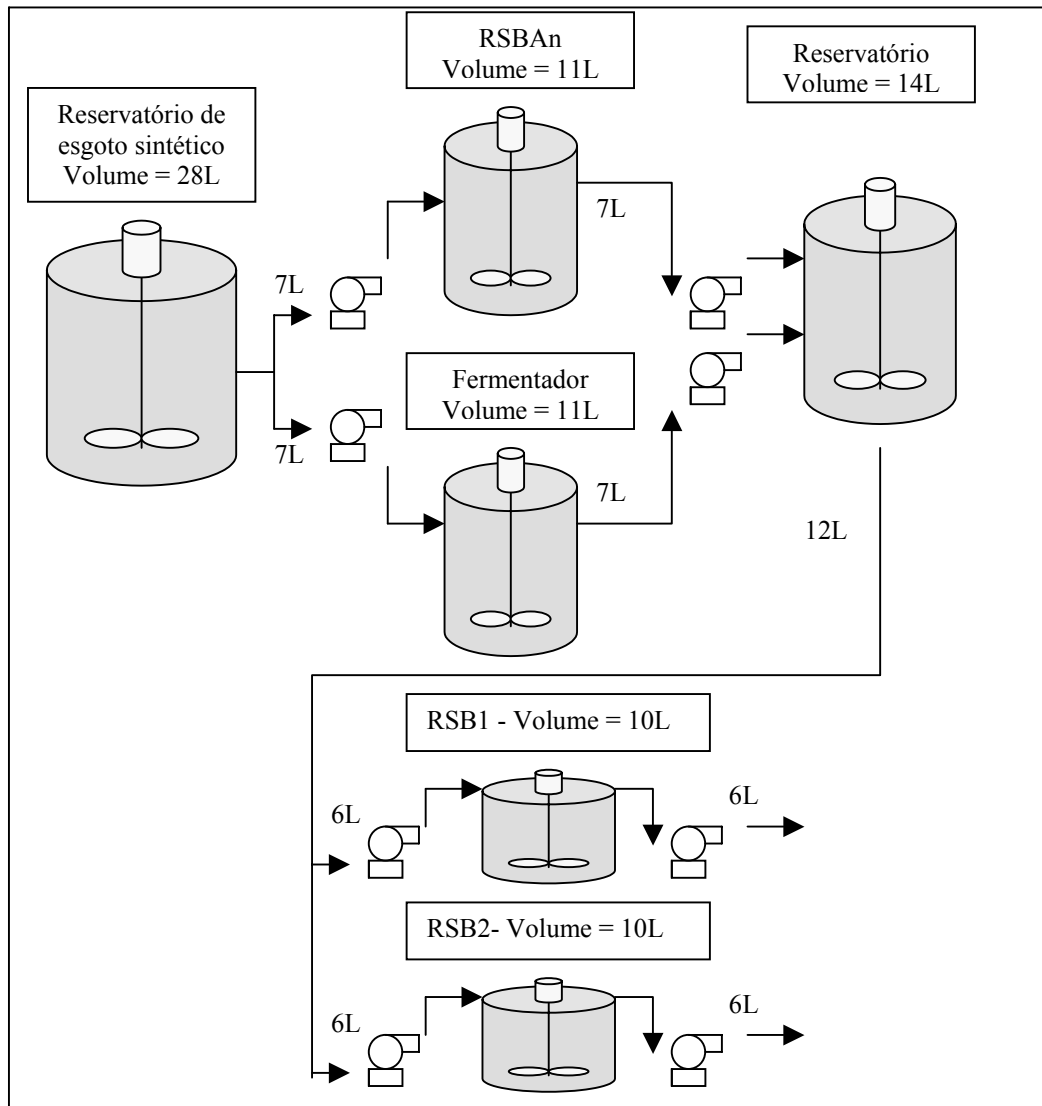


Figura 4.4. Configuração esquemática da segunda etapa do experimento.

Tabela 4.4. Ciclos operacionais RSBAn e Fermentador.

RSBAn – Ciclo de 12 horas		
Tempo	Fase	
15min	Enchimento	S/M
11h	Reação Anaeróbia	M
30min	Sedimentação	S/M E S/A
15min	Retirada	S/M
Fermentador		
10h	Enchimento	S/M E S/A
20min	Reação Anaeróbia	M E S/A
1h 20min	Sedimentação	S/M E S/A
20min	Retirada	S/M E S/A

Nota: M– reação com mistura; A– reação com aeração; S/M– reação sem mistura; S/A– reação sem aeração

Para a partida do fermentador foi inoculado lodo proveniente de um tanque Imhoff. Este reator operou com uma concentração inicial de ST (sólidos totais) no licor próxima a

5000 mg/L. No RSBA_n utilizou-se o mesmo lodo do experimento anterior, numa concentração de ST = 5000 mg/L.

Para a inoculação dos RSBs obedeceu-se a um processo similar ao descrito na primeira etapa do experimento. Inicialmente o controle do descarte de lodo dos RSBs foi feito através da aplicação de uma idade de lodo pré-estabelecida de 20 dias, aumentando-se gradativamente esta idade no decorrer do experimento.

Todos os reatores e os dois reservatórios (esgoto sintético e equalizador) foram limpos semanalmente de modo a manter suas paredes limpas e livres do acúmulo de lodo. Da mesma forma, realizou-se semanalmente a calibração dos eletrodos, sendo necessário, para tanto, proceder à parada do processo durante um ciclo operacional.

Durante o período do experimento foram realizadas duas coletas semanais (terças e quintas-feiras). Os pontos coletados foram o esgoto sintético, o efluente equalizado (RSBA_n + pré-fermentador) e os efluentes tratados dos três RSBs.

4.2. Experimento em escala piloto

O experimento foi realizado em dois RSBs (RSB1 e RSB2) alimentados com o efluente anaeróbio de uma estação de tratamento do tipo UASB, objetivando a remoção biológica de nutrientes. Com base em resultados obtidos no experimento em bancada e objetivando aumentar a concentração de ácidos graxos voláteis (AGV) no afluente ao RSB1, introduziu-se outro reator operando como um pré-fermentador de esgoto bruto.

O UASB localizava-se na Vila Esmeralda, na cidade de Porto Alegre, sendo esta ETE cedida para a realização do experimento pelo DMAE (Departamento Municipal de Água e Esgotos).

4.2.1. Montagem experimental

4.2.1.1. Caracterização física

Cada RSB constituiu-se de um cilindro de ferro, com altura de 1,5m e diâmetro de 0,8m. Estes tanques foram previamente tratados com pintura epoxi e jateamento de areia, de

maneira a prevenir processos de degradação do material devido ao contato com a água residuária. Para o pré-fermentador foi utilizado uma caixa d'água de PVC de 500L.

As alimentações de afluentes e descartes de efluentes foram realizados por bombas dosadoras da marca Netzsh, sendo o controle das vazões efetuado através de inversores de frequência adaptados às bombas. Para o controle dos níveis dos reatores (inferior e superior), cada bomba foi ligada a uma bóia elétrica de mercúrio.

Para a mistura do esgoto com a biomassa foram utilizados sistemas de moto-redutores da marca Geremia conectados a hastes com hélices de alumínio.

O sistema de aeração dos RSBs foi composto de um compressor de ar conectado a difusores de membrana de bolhas finas, localizados na base inferior dos reatores. A abertura e o fechamento de ar foi controlado através de válvulas solenóides de uso industrial.

Todos os equipamentos (bombas, misturadores, bóias de nível e válvulas solenóides) foram controlados por um conjunto de timers analógicos, previamente programados.

Na figura 4.5. pode ser observada uma vista do experimento.



Figura 4.5. Experimento em escala piloto.

4.2.1.2. Caracterização operacional

Os dois RSBs foram operados com o volume de trabalho de 600 litros e volumes de alimentação e descarte de 400 litros por ciclo operacional. O pré-fermentador foi operado com

um volume de trabalho de 300 litros e volumes de alimentação e descarte de 200 litros. O RSB1 foi alimentado por duas correntes totalizando 400 litros: efluente do UASB (200 litros) e efluente do pré-fermentador (200 litros). O RSB2 teve seu volume total de alimentação (400 litros) composto pelo efluente do UASB.

Os três reatores (pré-fermentador, RSB1 e RSB2) foram operados com ciclos de 8 horas, perfazendo 3 ciclos diários.

A configuração esquemática do experimento e os ciclos operacionais aplicados podem ser observados na figura 4.6. e tabela 4.6., respectivamente.

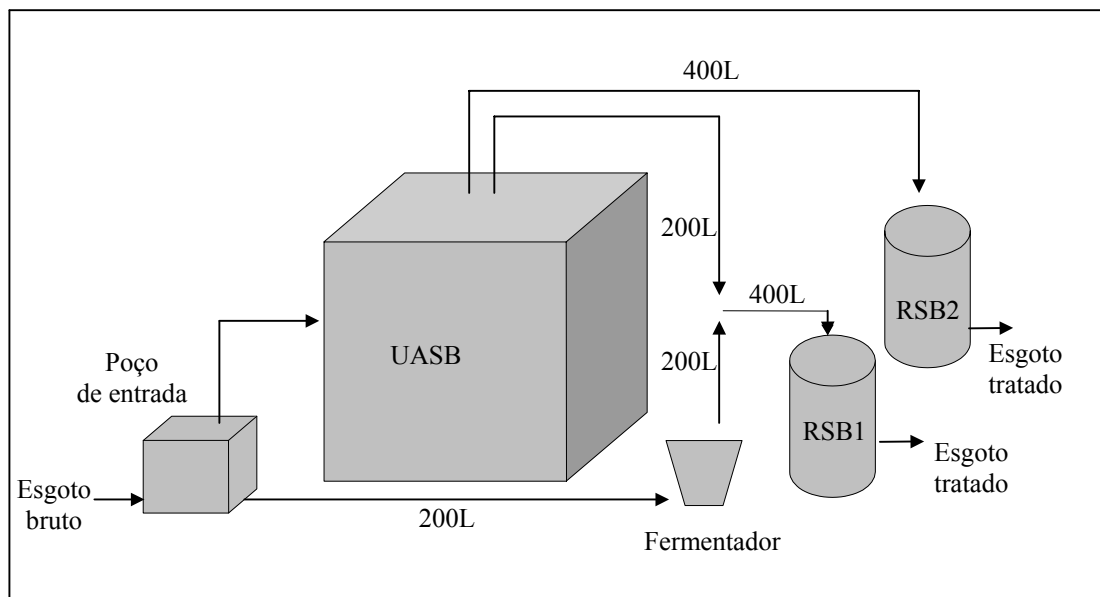


Figura 4.6. Configuração esquemática do experimento.

Tabela 4.5. Ciclos operacionais do pré-fermentador e dos RSBs.

Pré-fermentador – Ciclo de 8 horas		
Tempo	Fase	
8 h	Enchimento contínuo	
3 h	Reação Anaeróbia	M
1 h	Sedimentação	S/M e S/A
15 min	Retirada	S/M
RSB 1 e RSB2 – Ciclo de 8 horas		
30 min	Enchimento	S/M e S/A
1 h	Reação Anaeróbia	M e S/A
2 h	Reação Aeróbia	M e A
2 h 30min	Reação Anóxica/Anaeróbia	M e S/A
15 min	Reação Aeróbia	M e A
45 min	Sedimentação	S/M e S/A
30 min	Retirada	S/M e S/A
30 min	Descanso	

Nota.: M-reação com mistura; A-reação com aeração; S/M-reação sem mistura; S/A-reação sem aeração

Na partida do experimento os dois RSBs foram inoculados com lodo proveniente de uma estação de tratamento de esgoto, do tipo lodo ativado em batelada. A concentração de SSV inicialmente resultante nos RSB foi na faixa de 1000 mg/L. O descarte do lodo excedente foi realizado manualmente e inicialmente os sistemas foram operados com uma idade de lodo de 20 dias.

Durante o período do experimento foram realizadas na ETE Vila Esmeralda duas coletas semanais (terças e quintas-feiras). Os pontos coletados foram o esgoto bruto, o afluente aos dois RSBs e o efluente tratado dos dois reatores.

Também realizou-se no final deste experimento um perfil de acompanhamento dos reatores. Foram coletadas e armazenadas amostras para a análise dos seguintes parâmetros: alcalinidade, DQO, nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio amoniacal, NO_3 , NO_2 , e PO_4 . Estas análises foram realizadas de amostras filtradas do licor. No decorrer do perfil, também monitorou-se nos dois reatores os parâmetros pH e OD.

4.3. Testes de inibição

Os resultados obtidos com o experimento em escala piloto demonstraram o estabelecimento de algum tipo de inibição no processo de nitrificação. Este fenômeno, no entanto, não ocorreu no experimento em escala de bancada, onde a nitrificação desenvolveu-se com bastante eficiência. Segundo dados de literatura e tomando-se por base que o esgoto sintético utilizado no experimento em laboratório não continha em sua constituição concentrações significativas de enxofre, concluiu-se que este processo de inibição poderia estar relacionado com a concentração de sulfetos do efluente anaeróbio real.

O objetivo geral dos testes de inibição consistiu na análise da tratabilidade biológica de esgoto sanitário na presença de composto inibidor, através da realização de testes respirométricos, descritos a seguir.

4.3.1. Testes de DBO última

Este teste foi realizado no intuito de proceder-se a uma análise qualitativa do efeito inibidor do efluente anaeróbio. A comparação visual do comportamento das curvas de DBO última de amostras contendo diferentes porcentagens de efluente anaeróbio e de uma solução

de substrato de glicose e ácido glutâmico possibilitou a obtenção de uma relação entre a concentração e o efeito inibidor do efluente tóxico.

O princípio de operação destes testes baseou-se na medição do consumo de oxigênio pelos processos biológicos, através da variação (decréscimo) de pressão do sistema a um volume constante. O CO₂ envolvido nos processos biológicos foi absorvido por pastilhas de NaOH inseridas num recipiente acoplado na parte superior do sistema. Desta forma, o decréscimo de pressão foi simplesmente resultante do consumo de oxigênio (Ramalho, 1983).

Os seguintes materiais foram utilizados no teste:

- Medidores de DBO Oxitop;
- Água de diluição (nutrientes);
- Substrato: solução de ácido glutâmico + glicose;
- Efluente anaeróbio: efluente de um UASB;
- Inóculo: lodo da ERQA (estação de tratamento do tipo lodo ativado);

O procedimento consistiu na realização de testes de DBO para diferentes concentrações de composto tóxico (efluente anaeróbio). Os testes realizados em duplicata e as diferentes diluições aplicadas podem ser observadas na tabela 4.6. O inóculo representou os microorganismos que realizaram a degradação dos substratos e foi inoculado em todas as diferentes amostras testadas. Para obter-se a DBO deste inóculo, realizou-se um teste com uma alíquota deste e água contendo somente nutrientes.

Tabela 4.6. Testes de DBO última.

Teste	Amostra
1	Inóculo + Água de Diluição
2	Inóculo + 100% Substrato
3	Inóculo + 75% Substrato + 25% Efluente UASB
4	Inóculo + 50% Substrato + 50% Efluente UASB
5	Inóculo + 25% Substrato + 75% Efluente UASB
6	Inóculo + 100% Efluente UASB

As amostras foram incubadas a 20°C durante um período de 20 dias. Como o sistema de DBO pelo método do Oxitop não permite a leitura da DBO última, procedeu-se à leitura automática até o quinto dia, quando então zerou-se o aparelho para iniciar uma nova seqüência de cinco dias, até completar a DBO última. Cabe salientar que esta metodologia utilizada não é normalizada e nem recomendada pelo fabricante, podendo incorrer, desta forma, em erros adicionais.

As características do substrato e do efluente do UASB utilizados no teste podem ser observadas na tabela 4.7.

Tabela 4.7. Características do substrato e efluente do UASB.

Parâmetro	Substrato	Efluente UASB
DQO (mg/L)	772,0	217,0
Nitrogênio Orgânico (mg/L)	28,2	4,4
Nitrogênio Amoniacal (mgNH ₄ -N/L)	17,1	25,0
Sulfetos (mg S ²⁻ /L)	-	0,53

4.3.2. Testes respirométricos em batelada

O objetivo deste teste consistiu na verificação da atividade biológica dos organismos através da medição da taxa de consumo de oxigênio (TCO) e análise dos efeitos da adição de diferentes concentrações de composto inibidor nesta taxa. Os testes realizados foram baseados na metodologia proposta por Lamb et. al. (1964) e Surmacz-Gorzca et. al. (1996).

Os seguintes materiais foram utilizados no teste:

- 1 respirômetro: cilindro de acrílico de 2,9 L;
- Misturador magnético;
- Sonda de oxigênio dissolvido;
- Sistema de aquisição de dados composto por controladores e microcomputador;
- Biomassa inoculada numa concentração de SSV = 2940 mg/L;
- Água de diluição (nutrientes);
- Substrato: esgoto sintético utilizado no experimento em escala de bancada;
- Fonte de sulfetos: solução concentrada de Na₂S;
- Inibidor de nitrificação: solução concentrada de ATU (allylthiourea);

As características do esgoto sintético podem ser observadas na tabela 4.8.

Tabela 4.8. Características do esgoto sintético.

Parâmetro	Esgoto sintético
DQO (mg/L)	517,2
Nitrogênio Orgânico (mg/L)	29,2
Nitrogênio Amoniacal (mgNH ₄ -N/L)	0,0
pH	7,6

Os seguintes procedimentos foram estabelecidos para a realização dos testes desenvolvidos num período de dois dias.

No primeiro dia:

1. Coleta de lodo de uma estação de tratamento em operação, do tipo lodo ativado;
2. Concentração deste lodo através da retirada do clarificado, após sedimentação;
3. Aeração do lodo sem adição de substrato durante um período de aproximadamente 20h, no intuito de submeter a biomassa ao estado de endogenia;

No segundo dia:

4. Retirada de uma alíquota de lodo para ser submetida à análise de sólidos suspensos voláteis (SSV);
5. Adição de um volume pré-estabelecido de lodo aerado no respirômetro;
6. Adição de um volume pré-estabelecido de água de diluição ou substrato, de acordo com o teste em andamento;
7. Agitação e injeção de ar até atingir-se uma concentração de OD próxima à saturação;
8. Adição de sulfeto ou allylthiourea, de acordo com o teste em andamento. A allylthiourea foi adicionada de maneira a atingir-se uma concentração final de 5 mg/L;
9. Retirada da aeração e início da aquisição de dados para a realização da TCO. Os dados armazenados foram o tempo e a concentração de OD;

Na figura 4.7. pode ser observada uma configuração esquemática do teste respirométrico.

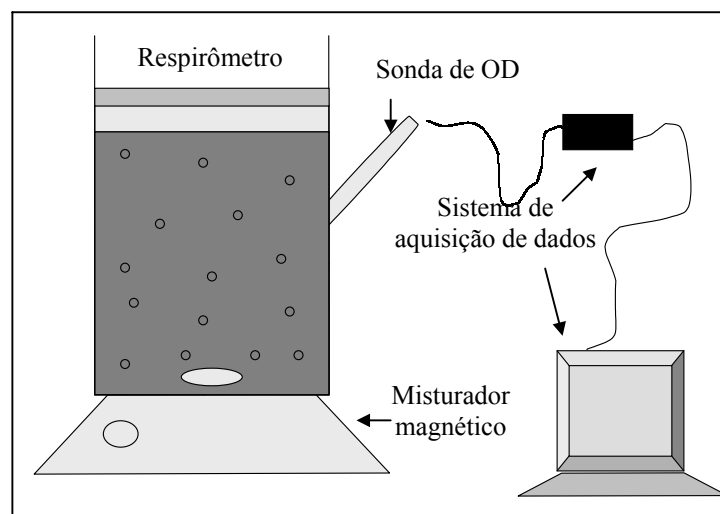


Figura 4.7. Configuração esquemática do teste respirométrico

A descrição dos testes realizados pode ser observada na tabela 4.9.

Tabela 4.9. Descrição dos testes respirométricos.

Teste	Objetivo	Estratégia
1	Obtenção da taxa de respiração endógena, a ser descontada da TCO dos outros testes	1,4 L de lodo + 1,5 L água de diluição
2	Obtenção da TCO total, utilizando-se esgoto sintético como substrato	1,4 L de lodo + 1,5 L substrato sintético
3	Repetição do teste anterior	1,4 L de lodo + 1,5 L substrato sintético
4	Obtenção da TCO total e nitrogenada	1,4 L de lodo + 1,5 L substrato sintético + ATU em OD = 4 mg/L
5	Obtenção da TCO com a adição de sulfeto	1,4 L de lodo + 1,5 L substrato sintético + S ²⁻ = 0,5 mg/L
6	Obtenção da TCO com a adição de sulfeto	1,4 L de lodo + 1,5 L substrato sintético + S ²⁻ = 0,75 mg/L
7	Obtenção da TCO com a adição de sulfeto	1,4 L de lodo + 1,5 L substrato sintético + S ²⁻ = 1,0 mg/L
8	Obtenção da TCO com a adição de sulfeto	1,4 L de lodo + 1,5 L substrato sintético + S ²⁻ = 1,5 mg/L
9	Obtenção da TCO com a adição de sulfeto	1,4 L de lodo + 1,5 L substrato sintético + S ²⁻ = 2,0 mg/L

4.4. Monitoramento analítico

Os experimentos foram monitorados por meio de análises físico-químicas convencionais: pH, DQO, sólidos totais, sólidos fixos, sólidos voláteis, sólidos suspensos totais, sólidos suspensos voláteis, NTK (nitrogênio total Kjeldhal), nitrogênio amoniacal, nitratos, nitritos, alcalinidade total, ortofosfatos e fósforo total (APHA, AWWA, WPCF, 1995).

As amostras destinadas a determinação de DQO, NTK e nitrogênio amoniacal foram preservadas com 2 mL de ácido sulfúrico concentrado por litro de amostra e estocadas na geladeira a 4°C. As amostras para cromatografia iônica foram filtradas e congeladas. Para as demais análises físico-químicas, as amostras foram apenas conservadas em 4°C na geladeira.

A tabela 4.10. apresenta os métodos analíticos que foram utilizados durante este trabalho.

Tabela 4.10. Métodos analíticos de análises.

Parâmetro	Método	Descrição
SS	2540 D	SS a 105 °C
SSV	2540 E	SSV a 550°C
DQO	5220 C	Refluxo fechado Método titulométrico
NTK	4500 - N _{org} C	Semi-micro-Kjeldhal
NH ₄ ⁺ -N	4500 - NH ₃	Destilação preliminar Método titulométrico
NO ₃ ⁻ -N NO ₂ ⁻ -N	4110 B	Cromatografia iônica
Alcalinidade	2320 B	Método titulométrico
Fósforo Total Ortofosfato	4500 P	Método do cloreto estanoso
Sulfetos	4500 - F ⁻	Método iodométrico

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Introdução

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos experimentos, realizados conforme a metodologia descrita no capítulo 4. Para cada experimento serão discutidos os seguintes aspectos: (i) concentrações dos principais parâmetros no decorrer do experimento, (ii) eficiências de remoção, (iii) características da biomassa, (iv) perfis temporais (quando realizados) e (v) monitoramento de pH, redox e OD. Por fim serão apresentados ainda os resultados obtidos com os testes de inibição.

Para os cálculos de eficiência dos experimentos realizados em escala de bancada, analisou-se o sistema reator anaeróbio e pós-tratamento em RSB de uma forma global, ou seja, a eficiência foi calculada em relação ao esgoto sintético afluente ao sistema anaeróbio. Somente para fins de cálculo da eficiência dos processos de nitrificação e desnitrificação utilizou-se o efluente anaeróbio, a ser tratado nos RSBs, como parâmetro comparativo. Já no experimento em escala piloto, a eficiência foi calculada em relação ao afluente aos RSBs (efluente anaeróbio), devido às variações diárias de concentração a que está sujeito normalmente um esgoto bruto afluente a uma ETE.

As equações utilizadas para o cálculo das eficiências da nitrificação e desnitrificação encontram-se descritas no item A.1., em anexo.

5.2. Primeira etapa do experimento em escala de bancada

O experimento foi operado durante 251 ciclos, no período de fevereiro a julho de 2000. Experimentos preliminares realizados de novembro de 1999 a janeiro de 2000 ajudaram no delineamento deste experimento. Concluiu-se, com estes dados preliminares, que os processos de desnitrificação e remoção biológica de fósforo não estavam sendo suficientemente eficientes. Como ação corretiva, optou-se por dar início a uma nova etapa modificando os ciclos operacionais. Aumentou-se o tempo de detenção na fase anóxica, objetivando-se atingir desnitrificação baseado em produtos de respiração endógena. Os ciclos operacionais de cada reator já foram apresentadas no capítulo 4.

Os resultados das análises físico-químicas realizadas nesta etapa, assim como a estatística destes dados, podem ser observados na tabela 5.1.

Tabela 5.1. Performance dos reatores na primeira etapa do experimento em escala de bancada.

Parâmetro	Ponto de amostragem	Unidade	Valor médio	Desvio Padrão	Valor máximo	Valor mínimo
SS	Licor misto RSB1	mg/L	2890,7	663,5	4968,5	1867,3
	Licor misto RSB2	mg/L	1787,9	1073,7	4982,7	713,0
	Licor misto RSB3	mg/L	2911,8	781,0	4961,6	1621,9
SSV	Licor misto RSB1	mg/L	2086,2	457,6	3434,3	1367,7
	Licor misto RSB2	mg/L	1323,2	746,4	3491,2	562,6
	Licor misto RSB3	mg/L	2100,3	541,0	3487,2	1210,3
SSV/SS	RSB1	-	72,3%	1,9%	76,7%	67,9%
	RSB2	-	75,0%	2,7%	80,5%	70,6%
	RSB3	-	72,3%	1,4%	74,6%	69,7%
SS	Esgoto Sintético	mg/L	127,6	49,1	227,0	46,0
	Efluente Anaeróbio	mg/L	76,5	33,1	148,0	20,0
	Efluente RSB1	mg/L	9,9	9,8	50,0	nd
	Efluente RSB2	mg/L	11,9	12,2	67,0	1,0
	Efluente RSB3	mg/L	6,6	7,6	40,0	nd
	Remoção global RSB1	-	90,7%	11,8%	100,0%	37,5%
	Remoção global RSB2	-	90,7%	8,8%	99,1%	52,8%
Remoção global RSB3	-	94,2%	6,1%	100,0%	73,3%	
DQO	Esgoto Sintético	mg/L	398,1	97,2	548,6	171,0
	Efluente Anaeróbio	mg/L	160,4	62,6	324,2	58,7
	Efluente Anaeróbio Filtrado	mg/L	35,7	14,2	59,2	9,9
	Efluente RSB1	mg/L	25,0	17,2	96,6	5,8
	Efluente RSB2	mg/L	26,2	11,2	66,2	4,3
	Efluente RSB3	mg/L	19,5	13,5	60,7	1,5
	Remoção global RSB1	-	93,3%	5,0%	98,7%	72,2%
	Remoção global RSB2	-	92,9%	3,9%	98,8%	82,1%
Remoção global RSB3	-	94,7%	4,8%	100,0%	82,1%	
NTK	Esgoto Sintético	mg/L	29,7	5,1	40,8	19,5
	Efluente Anaeróbio	mg/L	34,1	7,7	56,8	23,1
	Efluente RSB1	mg/L	1,5	2,6	9,0	nd
	Efluente RSB2	mg/L	3,0	4,5	15,9	nd
	Efluente RSB3	mg/L	6,4	4,4	17,9	nd
Amônia	Efluente Anaeróbio	mgNH ₄ -N/L	24,1	4,5	38,4	17,4
	Efluente RSB1	mgNH ₄ -N/L	0,4	1,2	4,2	nd
	Efluente RSB2	mgNH ₄ -N/L	1,5	3,4	13,2	nd
	Efluente RSB3	mgNH ₄ -N/L	3,9	3,3	13,2	nd
Nitrato	Efluente RSB1	mgNO ₃ -N/L	15,8	5,2	26,0	3,7
	Efluente RSB2	mgNO ₃ -N/L	18,6	7,7	33,5	0,8
	Efluente RSB3	mgNO ₃ -N/L	9,9	6,1	35,7	0,7
Nitrito	Efluente RSB1	mgNO ₂ -N/L	0,3	1,0	4,7	nd
	Efluente RSB2	mgNO ₂ -N/L	0,9	1,9	6,5	nd
	Efluente RSB3	mgNO ₂ -N/L	1,8	2,9	10,4	nd

Nota: n.d. = não detectado

Tabela 5.1. Performance dos reatores na primeira etapa do experimento em escala de bancada (continuação).

Parâmetro	Ponto de amostragem	Unidade	Valor médio	Desvio Padrão	Valor máximo	Valor mínimo
Nitrogênio Total	Esgoto Sintético	mgN/L	30,4	5,3	41,5	19,5
	Efluente Anaeróbio	mgN/L	34,7	7,8	57,4	23,8
	Efluente RSB1	mgN/L	17,6	4,7	30,2	8,1
	Efluente RSB2	mgN/L	22,6	6,3	35,3	8,8
	Efluente RSB3	mgN/L	18,1	6,6	42,2	8,9
	Remoção global RSB1	-	43,1%	14,4%	73,7%	0,7%
	Remoção global RSB2	-	28,3%	16,7%	66,7%	4,0%
	Remoção global RSB3	-	44,1%	16,4%	75,5%	11,3%
Eficiência Nitrificação	RSB1	-	98,8%	3,2%	100,0%	87,6%
	RSB2	-	87,3%	16,1%	100,0%	51,6%
	RSB3	-	87,4%	10,9%	100,0%	50,0%
Taxa específica de Nitrificação	RSB1	gN/kgSSV.dia	79,4	33,3	161,0	34,0
	RSB2	gN/kgSSV.dia	114,2	49,7	264,4	22,6
	RSB3	gN/kgSSV.dia	69,5	29,8	130,1	13,5
Eficiência Desnitrificação	RSB1	-	51,2%	14,3%	84,5%	21,9%
	RSB2	-	40,4%	21,9%	96,1%	9,2%
	RSB3	-	61,1%	18,7%	93,3%	18,4%
Ortofosfato	Esgoto Sintético	mgPO ₄ -P/L	6,0	1,0	7,8	4,1
	Efluente Anaeróbio	mgPO ₄ -P/L	6,8	1,5	9,5	2,0
	Efluente RSB1	mgPO ₄ -P/L	7,1	1,1	10,3	5,0
	Efluente RSB2	mgPO ₄ -P/L	7,0	1,7	11,8	2,6
	Efluente RSB3	mgPO ₄ -P/L	6,8	1,5	9,9	4,0
pH	Esgoto Sintético	-	7,0	0,2	7,2	6,5
	Efluente Anaeróbio	-	7,4	0,3	8,8	7,1
	Efluente RSB1	-	7,4	0,2	7,6	6,6
	Efluente RSB2	-	7,4	0,2	7,9	7,0
	Efluente RSB3	-	7,3	0,1	7,5	7,2
Alcalinidade	Esgoto Sintético	mgCaCO ₃ /L	203,6	29,0	249,0	138,8
	Efluente Anaeróbio	mgCaCO ₃ /L	256,4	46,3	347,8	109,6
	Efluente RSB1	mgCaCO ₃ /L	101,2	28,1	208,7	55,8
	Efluente RSB2	mgCaCO ₃ /L	97,7	47,5	278,5	50,5
	Efluente RSB3	mgCaCO ₃ /L	137,7	29,2	193,3	71,2

Nota: n.d. = não detectado

5.2.1. Concentrações dos principais parâmetros no decorrer do experimento

Como pode-se observar pelos resultados médios referentes aos parâmetros nitrogênio e fósforo, constantes na tabela 5.1., o objetivo de remoção de nutrientes não foi atingido com total sucesso nesta primeira etapa experimental. As principais causas da eficiência somente parcial na remoção de nitrogênio e da ineficiência no processo de remoção de fósforo, parecem estar nas características do efluente anaeróbio, quanto aos parâmetros DQO, NTK e fósforo. A relação entre os valores médios de DQO e NTK do efluente anaeróbio permaneceu em torno de 4,5 mg DQO/mg NTK, considerada próxima ao limite inferior da faixa normalmente especificada em literatura, para que ocorra a completa remoção de nitrogênio do

sistema. Esta faixa apresenta-se em 4 - 15 mg DQO/ mg N (Kujawa e Klapwijk, 1999). A desnitrificação por produtos de endogenia, objetivo almejado nesta etapa, também não desenvolveu-se com a eficiência esperada, apesar da alta idade de lodo aplicada no sistema, e da provável alta produção de resíduo endógeno. Quanto à remoção biológica de fósforo, e segundo referências encontradas em literatura (WRC, 1984), pode-se afirmar que o processo dificilmente teria condições de desenvolver-se com concentrações médias de DQO solúvel do afluente (efluente anaeróbio) abaixo de 60 mg/l (figura 5.1.), principalmente pelo agravante da presença de nitratos do ciclo anterior, na fase inicial dos três RSBs. Segundo estudos desenvolvidos por Wentzel e Ekama (1997), para cada 1 mg $\text{NO}_3\text{-N}$ que entra na fase anaeróbia, são consumidos 3 mg de DQO na desnitrificação, que representa uma fração de matéria orgânica bastante considerável que deixa de ser utilizada no metabolismo da remoção de fósforo. Além disso, em virtude das baixas concentrações de DQO solúvel em relação à DQO total (22%), as taxas de desnitrificação e remoção biológica de fósforo podem também ter sido limitadas, em parte, pela cinética da hidrólise e fermentação do material particulado, constante no efluente anaeróbio.

As concentrações de DQO total do efluente dos três RSBs permaneceram bastante baixas durante toda a fase experimental, como pode ser observado na figura 5.1. As médias apresentaram-se com os valores de 25,0 mg/L, 26,2 mg/L e 19,5 mg/L, para o RSB1, RSB2 e RSB3, respectivamente.

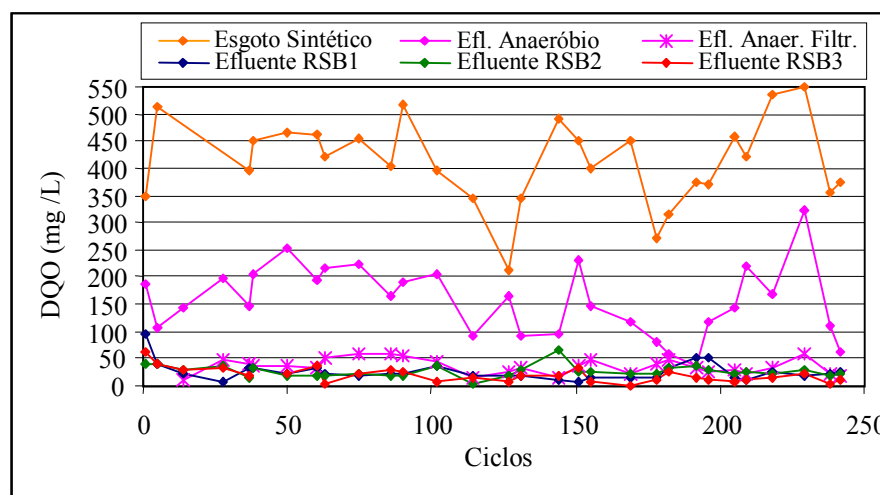


Figura 5.1. Resultados de DQO.

A figura 5.2 apresenta as concentrações de nitrogênio total nos diferentes pontos amostrados. O aumento das concentrações de nitrogênio do esgoto sintético em relação ao efluente anaeróbio, pode ser explicado por perdas de biomassa do RSBAn, causadas pela eventual ressuspensão do lodo durante a sedimentação. Este fato ocorreu provavelmente

devido ao reduzido tempo de reação do RSBAn, determinado de maneira a propiciar uma menor eficiência de remoção de matéria orgânica e garantir maiores concentrações de DQO para o pós-tratamento. Analisando-se as concentrações de nitrogênio no efluente dos três RSBs, em comparação com o efluente anaeróbico, pode-se observar que as diferenças não foram muito significativas, principalmente para o RSB2. Desta forma, estas remoções de nitrogênio apresentadas nos três RSBs, não foram suficientes para garantir a permanência das concentrações dos efluentes, abaixo do limite máximo de 10 mg N/L, estipulado pelos órgãos ambientais (Rio Grande do Sul, 1989).

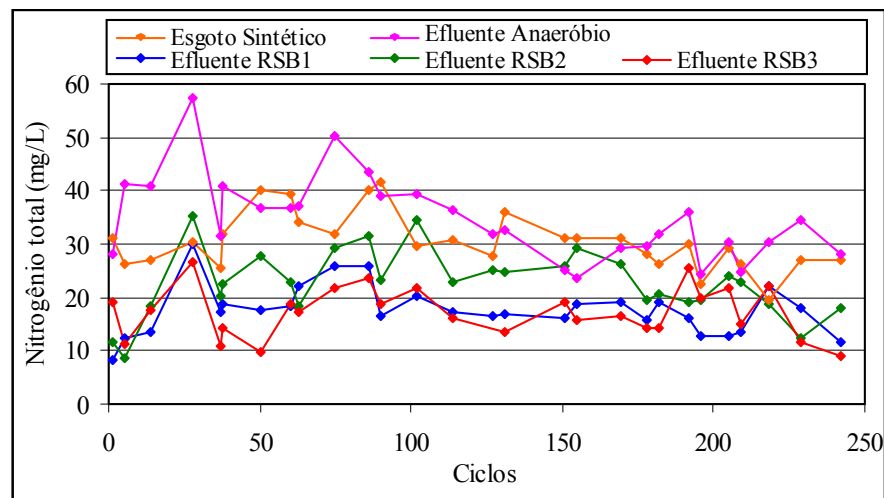


Figura 5.2. Nitrogênio total afluente e efluente nos três RSBs.

Quando o esgoto bruto entra num processo de tratamento, a maior parte do nitrogênio orgânico transforma-se em amônia pelo processo de amonificação. No experimento realizado, o esgoto sintético utilizado era constituído praticamente de 100% de nitrogênio orgânico. Pôde-se observar uma grande amonificação dentro do RSBAn, com o aumento das concentrações de amônia de valores próximos de zero, no esgoto sintético, a valores médios de 24,1 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$ no efluente anaeróbico (tabela 5.1.).

Como explicado no anexo A.1., a eficiência da nitrificação foi calculada através dos parâmetros NTK e nitrogênio orgânico. Pelo fato de NTK representar a soma de formas orgânicas e amoniacais de nitrogênio, e pela possibilidade de ocorrer amonificação após à entrada do afluente nos RSBs, reduções nos valores de NTK, desconsiderando-se o consumo por assimilação e as perdas de amônia por volatilização, são representativas das transformações das formas de nitrogênio reduzidas às oxidadas, através do processo de nitrificação. O nitrogênio orgânico remanescente no efluente deve ser desconsiderado, em termos de cálculo de eficiência, pelo fato de não ter sido amonificado, não estando dessa forma disponível às bactérias nitrificantes.

Após períodos de aclimação de aproximadamente 37 ciclos para o RSB1 e o RSB3, e 28 ciclos para o RSB2, necessários para a familiarização das bactérias ao novo alimento e dinâmica aplicados, estabeleceu-se a nitrificação, como pode ser observado nas figuras 5.3, 5.5. e 5.4., respectivamente.

O estabelecimento do processo de nitrificação ficou evidente através da observação das altas concentrações das formas oxidadas de nitrogênio nos efluentes, em detrimento das formas reduzidas, representadas pelos valores de NTK. Dentre as formas oxidadas, os nitratos foram predominantes nos três RSBs. A presença de nitritos somente em pontos isolados pode ser explicada pela interferência na detecção deste ion, provocada pelas altas concentrações de Cl^- nas amostras. Nos cromatogramas gerados através de cromatografia iônica, altos picos de um determinado ion podem impedir a captação do pico de um ion com o tempo de detenção muito próximo a este último. Este fato provavelmente ocorreu com os ions Cl^- e NO_2^- , comprometendo principalmente os resultados de baixas concentrações de nitrito (provavelmente menores que 5 mg $\text{NO}_2\text{-N/L}$), obtidas durante a operação do experimento. Aparentemente, através de um balanço de massa simplista e pelas altas concentrações de nitratos nos efluentes, pode-se concluir que não houve acúmulo de nitritos por qualquer processo de inibição das *Nitrobacter*. Ainda analisando-se as mesmas figuras, observou-se que o RSB3, pelo fato de ter em sua estratégia uma alimentação de afluente realizada no início da fase anóxica, após a aeração, apresentou concentrações de NTK maiores em seu efluente, em comparação com os outros dois reatores. E, finalmente, podem-se observar certos pontos, para o efluente dos três RSBs, com maiores valores de concentrações de NTK, indicando a diminuição da eficiência do processo de nitrificação. Estes pontos coincidiram com períodos de falhas no sistema de aeração.

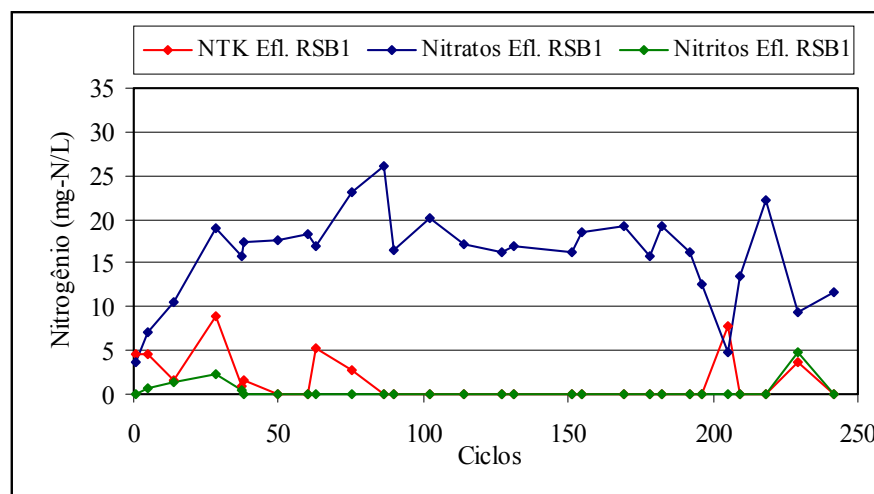


Figura 5.3. Diferentes formas de nitrogênio efluentes do RSB1.

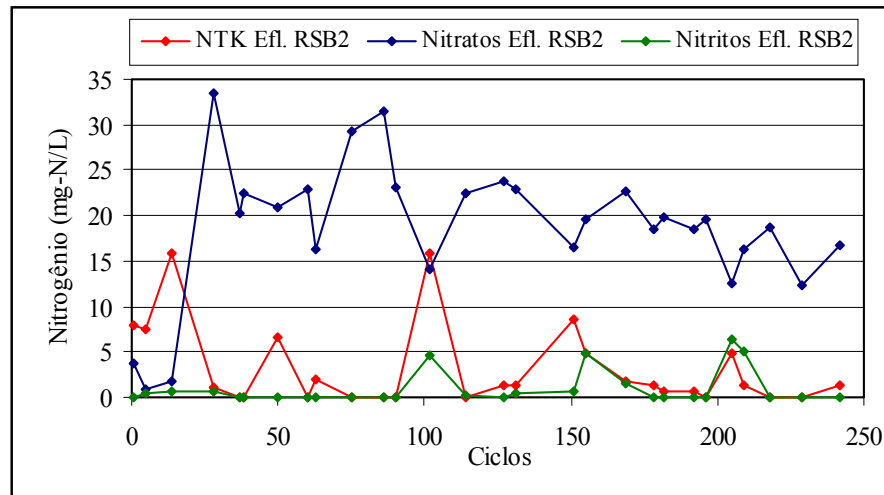


Figura 5.4. Diferentes formas de nitrogênio efluentes do RSB2.

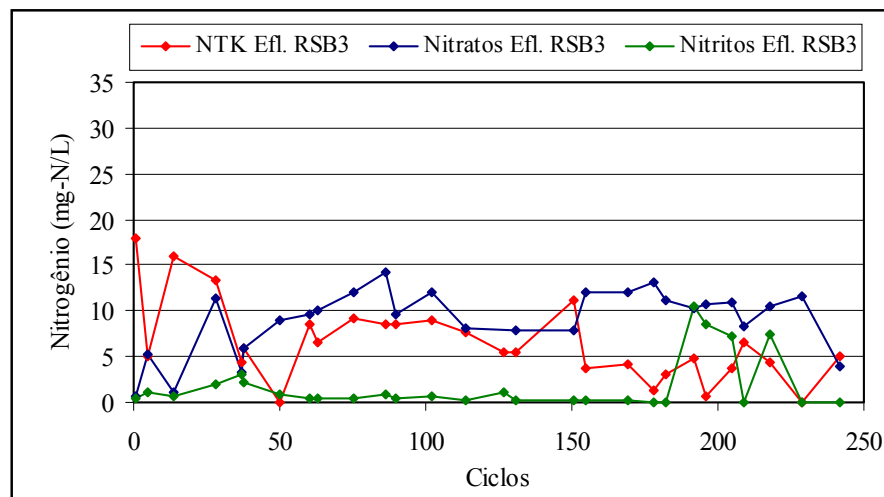


Figura 5.5. Diferentes formas de nitrogênio efluentes do RSB3.

A análise das concentrações médias de alcalinidade, constantes na tabela 5.1., permitiu o levantamento de algumas considerações. O aumento de alcalinidade no RSBAn, comum em reatores anaeróbios onde ocorre remoção carbonácea, deveu-se provavelmente aos processos de amonificação e metanogênese. Já no efluente dos três RSBs, observou-se um decréscimo das concentrações de alcalinidade em relação ao afluente. Este fato já era esperado, pois a nitrificação incorre em consumo de alcalinidade. Coerentemente com a maior eficiência de nitrificação apresentada no RSB1 e no RSB2, este consumo apresentou-se mais significativo nestes reatores.

As concentrações médias de ortofosfato, observadas na tabela 5.1., com valores muito próximos entre o efluente anaeróbio e o efluente dos três RSBs, indicam a ineficiência do processo de remoção biológica de fósforo. Constatou-se, em alguns ciclos, um aumento nas concentrações de ortofosfato no efluente dos RSBs em relação ao efluente anaeróbio, o que pode ser um indício da ocorrência do efeito de liberação secundária, já explicado no capítulo

3. Observou-se também um relativo aumento das concentrações de ortofosfato no RSBA_n, provavelmente devido à liberação de ortofosfatos por bactérias removedoras de fósforo, que, por serem facultativas, podem existir neste reator.

5.2.2. Eficiências de remoção

A partir de uma análise dos valores médios de DQO, constantes na tabela 5.1., em conjunto com a figura 5.6., constatou-se que após um período de aclimatação, foram obtidos bons resultados de remoção para este parâmetro: acima de 85% para o RSB1 e RSB2 e acima de 90% para o RSB3. O RSBA_n atingiu as expectativas com este tipo de reator, operando com baixo tempo de detenção. As eficiências de remoção de DQO variaram na faixa de 40 a 80%.

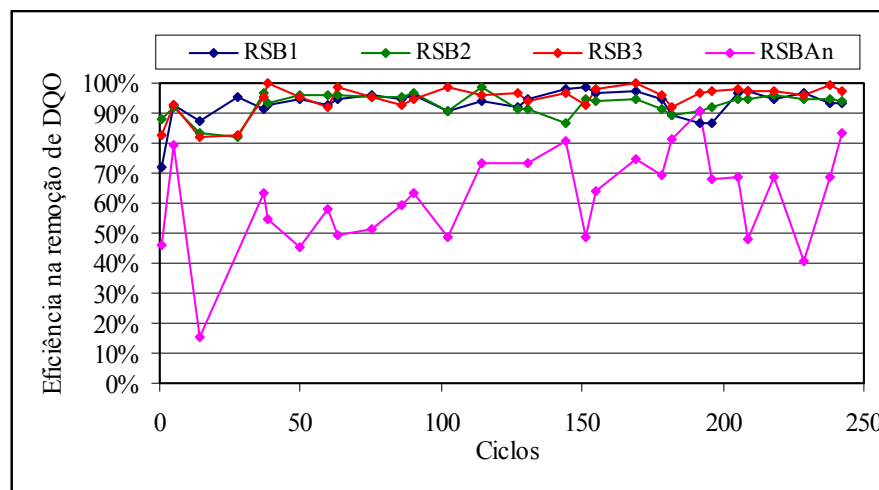


Figura 5.6. Eficiência na remoção de DQO.

Quanto à remoção de SST (figura 5.7.), obtiveram-se resultados acima de 90% para os três RSBs, do início até a metade do período de operação do experimento. A diminuição da eficiência, observada principalmente no período final do experimento, pode estar associada à seleção de uma microfauna caracteristicamente mais fraca ou a produtos de utilização anóxica da matéria orgânica, em virtude do estabelecimento dos processos de nitrificação e/ou desnitrificação.

No ciclo 98, o RSB2 sofreu uma grande perda de biomassa, ocasionada pela ruptura de uma válvula solenóide durante o fim-de-semana. Esta falha operacional condicionou uma situação de aeração contínua, inclusive durante a etapa de sedimentação, implicando, desta forma, no descarte de parte do lodo deste reator. Este acidente justifica o declínio na

eficiência de remoção de SST e nitrificação no RSB2, que pode ser observado a partir do ciclo 100, nas figuras 5.7. e 5.9.

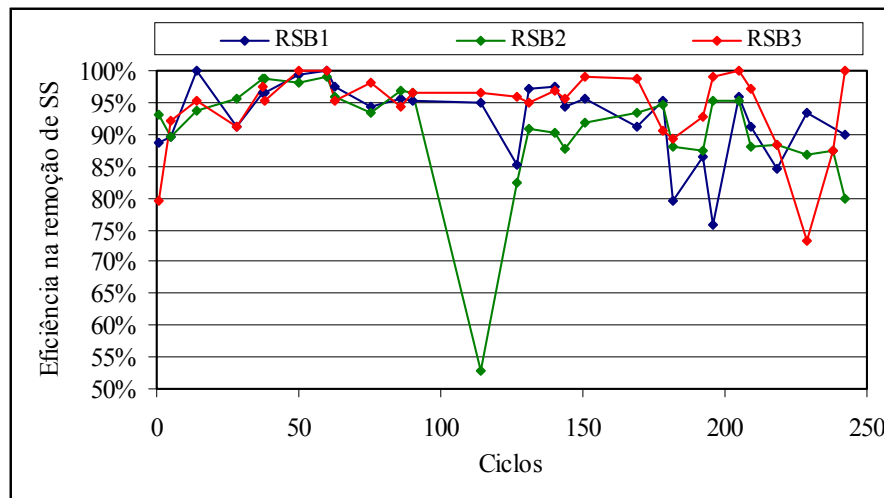


Figura 5.7. Eficiência na remoção global de sólidos suspensos nos três RSBs.

Nas figuras 5.8. a 5.10. são apresentados os resultados referentes às eficiências de remoção global de nitrogênio, nitrificação e desnitrificação, nos três RSBs.

O processo de nitrificação desenvolveu-se com ótima eficiência no RSB1 (figura 5.8.), atingindo valores de 100% durante praticamente todo o experimento. O RSB2 sofreu períodos de redução de eficiência do processo (figura 5.9.), principalmente devido a falhas no sistema de aeração, como já mencionado anteriormente. Os resultados obtidos no RSB3 também atingiram as expectativas, com eficiências variando na faixa de 80 a 100% (figura 5.10.). Resultados similares foram observados por Cybis (1992) em estudos sobre nitrificação e desnitrificação em RSB, realizados também em escala de bancada.

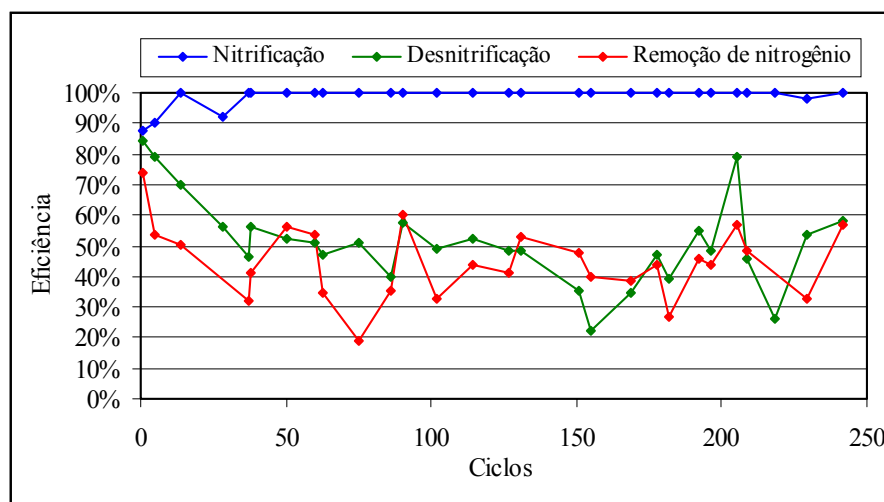


Figura 5.8. Eficiência na remoção de nitrogênio e nos processos de nitrificação e desnitrificação no RSB1.

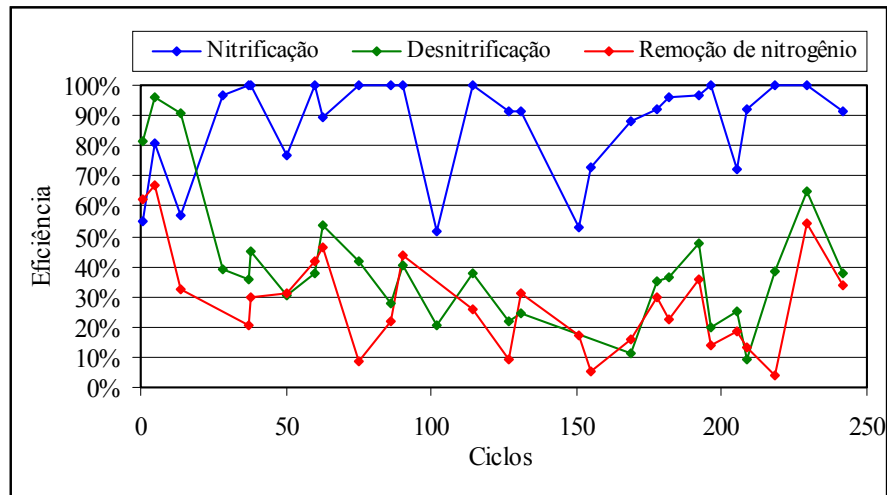


Figura 5.9. Eficiência na remoção de nitrogênio e nos processos de nitrificação e desnitrificação no RSB2.

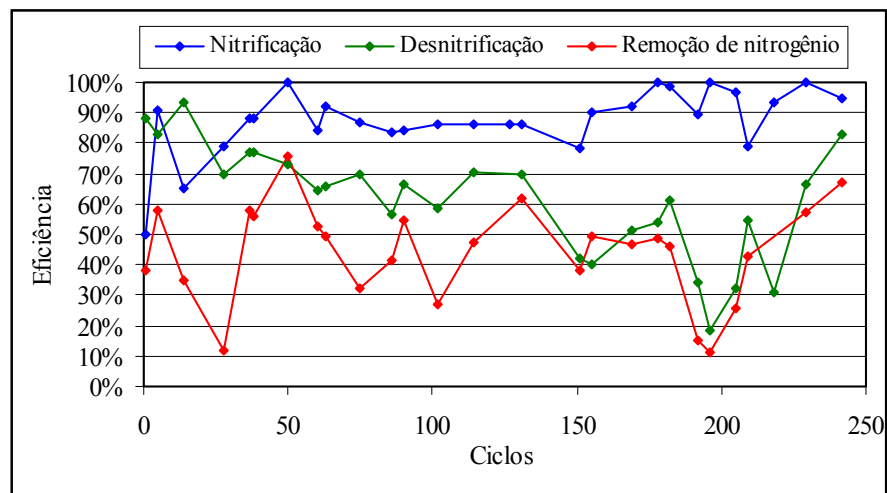


Figura 5.10. Eficiência na remoção de nitrogênio e nos processos de nitrificação e desnitrificação no RSB3.

As taxas específicas de nitrificação, calculadas de acordo com a equação A.1.2., apresentada no anexo A.1., apresentaram os valores médios de 79,4 g N/kg SSV.dia, 114,2 g N/kg SSV.dia e 69,5 g N/kg SSV.dia, para o RSB1, o RSB2 e o RSB3, respectivamente. Palis e Irvine (1985), em experimento realizado em RSBs, observaram taxas de nitrificação da ordem de 21,6 a 62,4 g N/kg SSV.dia. Carucci et. al. (1999) em recente trabalho desenvolvido em RSBs tratando o efluente de curtume, observaram taxas específicas máximas de nitrificação de 16 a 120 g N/kg SSV.dia. Segundo EPA (1993), em sistemas operados exclusivamente para nitrificação, onde as relações de DBO/N apresentam-se entre 1 e 3, são encontradas taxas de nitrificação superiores às obtidas em sistemas convencionais. As taxas encontradas nestes sistemas variam de 42,8 a 173,0 g N/kg SSV.dia (Randall, Barnard e Stensel, 1992), que aproximam-se da ordem de grandeza das taxas obtidas neste experimento. Esta alta eficiência apresentada com a nitrificação nos três RSBs foi propiciada pela aplicação

de fatores ambientais favoráveis ao desenvolvimento deste tipo de processo. Altas idades de lodo e baixas concentrações de matéria orgânica no afluente, de forma a evitar a competição com bactérias heterotróficas, foram condições ideais ao pleno desenvolvimento das bactérias nitrificantes, conhecidas pelas baixas taxas de crescimento celular.

Quanto à eficiência do processo de desnitrificação e remoção de nitrogênio nos três RSBs, observadas nas figuras 5.8. a 5.10., pôde-se concluir que estes processos sofreram bastante alternância, provavelmente em função das maiores ou menores concentrações de DQO no efluente anaeróbio. Cabe ressaltar que grande parte destas eficiências podem ser justificadas pelos mecanismos de volatilização de amônia e assimilação. De uma maneira geral, o RSB2 foi o reator que apresentou-se menos eficiente. A discussão sobre o processo de desnitrificação, desenvolvido no RSB1 e no RSB3, será abordada mais profundamente no item de análise dos perfis temporais.

Com o objetivo de verificar a ocorrência de diferenças significativas entre as médias dos três RSBs, quanto às eficiências dos processos de remoção de DQO, SS, nitrogênio total, nitrificação e desnitrificação, foram realizados uma série de testes estatísticos, apresentados e devidamente explicados no item A.5.1., constante no anexo A.5. Pelos resultados destes testes, pôde-se observar que ocorreu diferença significativa entre as médias de eficiência de remoção de nitrogênio e desnitrificação, para o RSB2, em relação ao RSB1 e ao RSB3, não ocorrendo diferença entre os dois últimos. Provavelmente a menor eficiência apresentada no RSB2, em relação aos outros dois reatores, foi consequência do acidente ocorrido neste reator, que acarretou na perda de parte de sua biomassa. Como já era esperado, o teste estatístico realizado para analisar a eficiência dos três RSBs em relação à nitrificação, resultou em diferenças significativas do RSB1 em relação ao RSB2 e ao RSB3. Esta maior eficiência do RSB1, em relação aos outros dois reatores, pode ser comprovada analisando-se novamente as figuras 5.8. a 5.10.

5.2.3. Características da biomassa

Para dar a partida do experimento foi inoculado lodo da estação de tratamento de esgoto da Cavallhada, do tipo lodo ativado em batelada. Este lodo não tinha capacidade comprovada de remover nitrogênio e fósforo, já que esta estação não foi projetada para atingir estes objetivos. O lodo foi concentrado para garantir uma concentração de sólidos nos reatores de aproximadamente 3000 mg SSV/L. O descarte de lodo foi realizado a partir do ciclo 5, de maneira a estabelecer no sistema uma idade de lodo de 20 dias. No entanto, em virtude da

grande diminuição das concentrações de SSV, como pode ser observado na figura 5.11., optou-se por encerrar o descarte e esperar mais um determinado tempo, para permitir a aclimatação da biomassa. O descarte de lodo foi então retomado a partir do ciclo 37, mas novamente, devido ao declínio da concentração de SSV nos três RSBs, esta alternativa de controle de processo teve que ser encerrada. A conclusão levantada para explicar a falha deste processo foi, que para a configuração de RSB empregada, o esgoto afluyente (efluente anaeróbio) apresentou-se muito fraco para manter a população bacteriana dentro do reator. Palis e Irvine (1985), estudando o comportamento de RSB alimentado com esgoto de baixa carga, observaram o decréscimo da biomassa em consequência do descarte de lodo, de maneira a encerrar este processo de descarte em um dos RSBs estudados. Vários outros autores, não citados neste trabalho, estudando o comportamento de RSBs, observaram problema similar em seus experimentos. Schroeder (1982) comentou, que pelo fato de um RSB não operar em condições de *steady-state*, modelos de controle baseados na relação A/M (alimento/microorganismo) ou idade de lodo, aplicados em sistemas convencionais, apresentam-se completamente inválidos para este tipo de reator. Somado a este fato, a sistemática de descarte aplicada neste experimento, que baseou-se em três descartes semanais, pareceu exercer um choque na biomassa, que com as baixas taxas de crescimento celular, ficou impossibilitada de recuperar-se. Devido às baixas concentrações de sólidos remanescentes nos reatores, passou-se, do ciclo 60 em diante, a realizar descartes de lodo esporádicos, de maneira a controlar o processo através da concentração de SSV no licor.

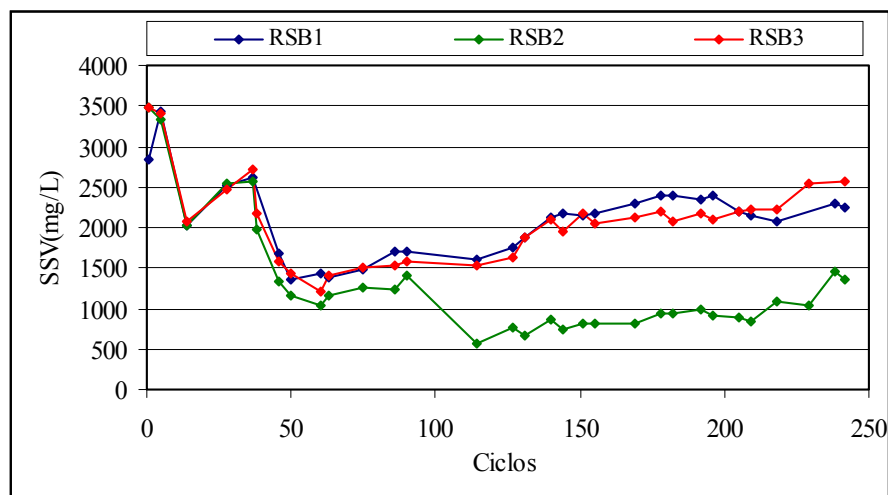


Figura 5.11. Evolução da concentração de SSV nos três RSBs.

Cabe ressaltar que este fato esteve fortemente ligado ao insucesso do processo de remoção de fósforo nesta etapa experimental. Altas idades de lodo resultam em baixa produção celular e pequenas remoções de fósforo, já que o fósforo é removido com o lodo.

Sistemas com elevada idade de lodo necessitam de relações DBO/P no afluente mais elevadas para atingir baixas concentrações de fósforo no efluente. No experimento realizado ocorreu o efeito conjunto, de forma negativa, das duas principais estratégias de controle do processo de remoção biológica de fósforo: altas idades de lodo com baixas concentrações de DQO no afluente.

A partir do ciclo 60, pode-se observar, ainda na figura 5.11., a evolução do crescimento celular nos três RSBs no decorrer dos ciclos operacionais. Verifica-se também a perda de biomassa ocorrida no RSB2 no ciclo 98, já mencionada anteriormente. Aproximando-se as curvas crescentes de SSV de uma reta, e utilizando-se os resultados médios de consumo de DQO no período, estimou-se os valores de coeficiente de produção celular da biomassa heterotrófica, para cada RSB. Os valores obtidos foram 0,062 g SSV/g DQO removida, 0,038 g SSV/g DQO removida e 0,053 g SSV/g DQO, respectivamente para o RSB1, RSB2 e RSB3. Estes valores de coeficientes de produção celular heterotrófica encontram-se bem abaixo da faixa de 0,4 - 0,6 g/g, normalmente observada em sistemas de tratamento operados para remoção carbonácea (Horan, 1990).

As porcentagens de SSV em relação a SS permaneceram acima de 70% nos três RSBs, com médias de 72,3%, 75,0% e 72,3% para os RSB1, RSB2 e RSB3, respectivamente (tabela 5.1.). Tais valores encontram-se abaixo da faixa de 80 a 90% normalmente observada em sistemas convencionais de lodos ativados. No entanto, considerando-se a elevada idade de lodo aplicada, que implica em maiores remoções da fração orgânica representada pelos SSV, pode-se aproximar o sistema utilizado neste experimento de um sistema de aeração prolongada. Desta forma, observa-se que a relação SSV/SST encontra-se dentro da faixa de 60 a 75%, apresentada em literatura para esta alternativa de sistema utilizado (von Sperling, 1997).

5.2.4. Perfis temporais

Na primeira etapa do experimento em escala de bancada foram realizados dois perfis temporais nos reatores. O primeiro perfil foi realizado com o intuito de confirmar as conclusões obtidas até o momento, levantadas através da observação dos resultados das análises do afluente e efluente. Neste perfil procedeu-se somente à análise de ions e DQO, por incorrerem em menores volumes para a execução das análises e, conseqüentemente, em menores perdas de biomassa nos reatores. Já no segundo perfil, realizado no final do

experimento, os reatores foram submetidos à análise temporal de praticamente todos os parâmetros monitorados no decorrer do experimento.

Neste item, pretende-se discutir mais profundamente os resultados levantados em cada um destes perfis temporais e correlacioná-los com as curvas obtidas através do monitoramento de pH, redox e OD. Por fim, também será feita uma avaliação, para os três RSBs, do comportamento destes perfis temporais "on line", durante o decorrer de todo o experimento.

5.2.4.1. Primeiro perfil temporal

No ciclo 102 procedeu-se à determinação de um perfil temporal no RSB1 e no RSB3, através do qual foram analisados os parâmetros nitratos, nitritos, fosfatos e DQO. Todos os resultados obtidos com estas análises encontram-se em anexo, na tabela A.2.1. O RSB2, em virtude da perda de biomassa ocorrida no ciclo 98, não foi submetido a este perfil.

As figuras 5.12 a 5.16. apresentam os resultados obtidos no RSB1 e as figuras 5.17. a 5.20. são referentes ao RSB3.

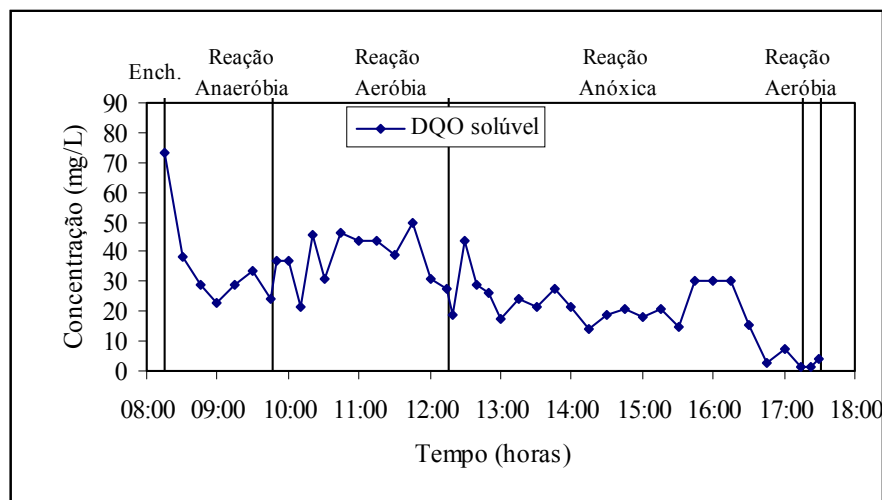


Figura 5.12. Perfil temporal de DQO solúvel RSB1.

As concentrações de DQO solúvel apresentaram-se bastante variáveis no decorrer do tempo nos dois RSBs (figuras 5.12. e 5.17.). Este fato pode ser explicado pela precisão limitada na detecção de baixos valores de DQO do método analítico aplicado, e pela ocorrência de altas relações médias de $DQO_{total}/DQO_{solúvel}$, que podem induzir a processos de hidrólise e fermentação durante a reação, causando o aumento das concentrações de formas solúveis no reator. Pode-se observar nos dois reatores uma tendência de solubilização de

DQO na etapa anaeróbia e um consumo desta durante a reação aeróbia e anóxica, atingindo valores finais abaixo de 10 mg/L.

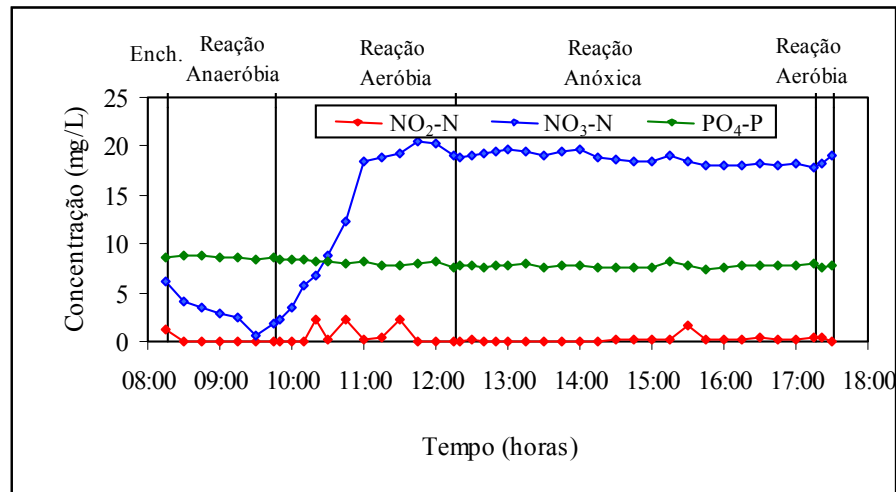


Figura 5.13. Perfil temporal de íons RSB1.

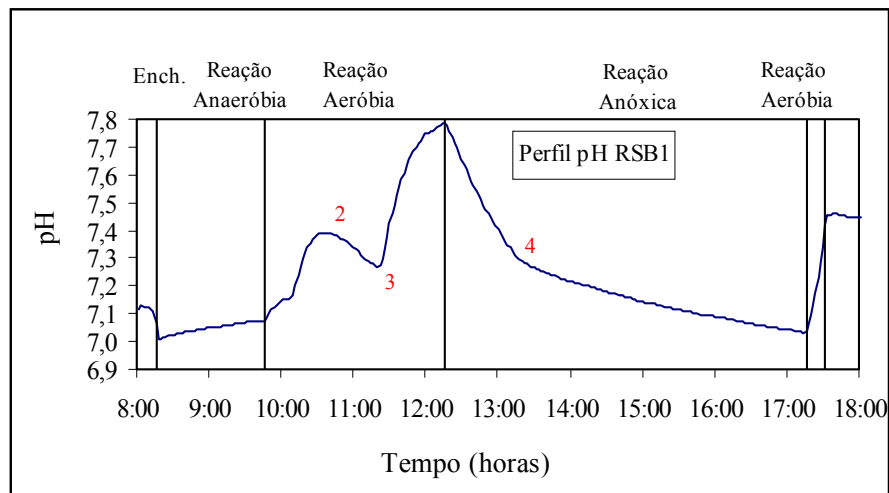


Figura 5.14. Perfil temporal de pH RSB1.

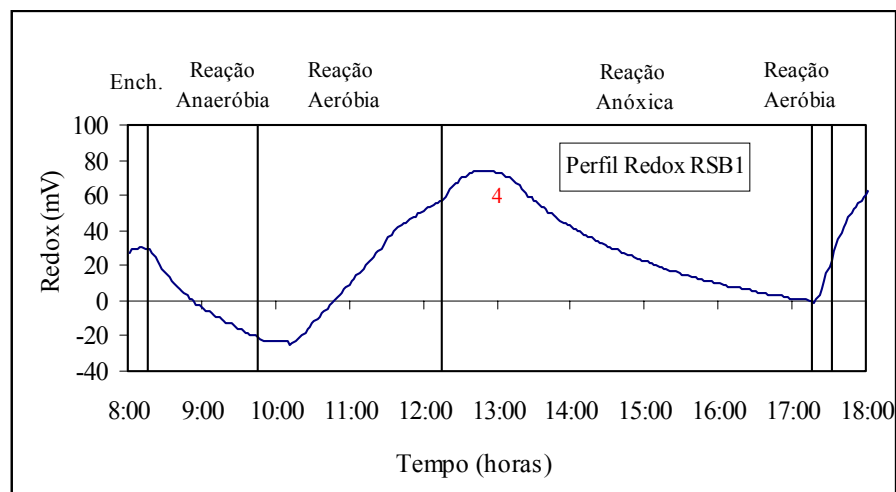


Figura 5.15. Perfil temporal de redox RSB1.

Nota: 1 = fim da desnitrificação; 2 = início da nitrificação; 3 = fim da nitrificação; 4 = início da desnitrificação

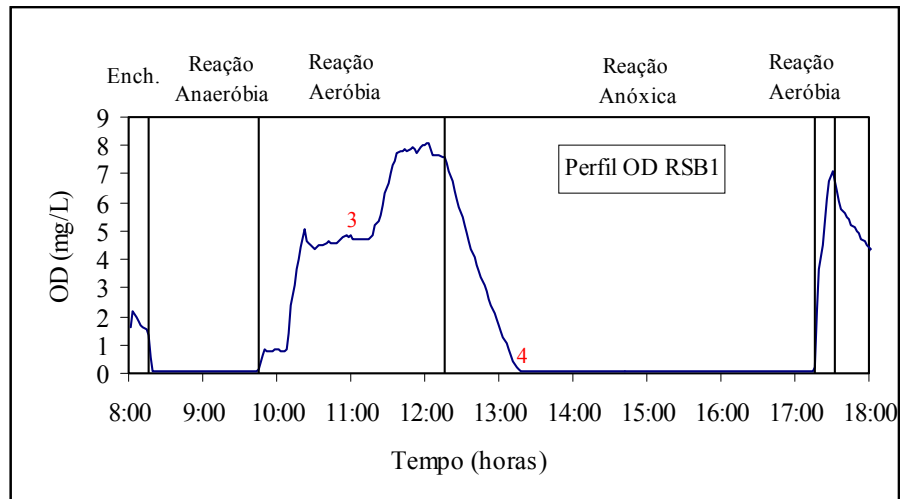


Figura 5.16. Perfil temporal de OD RSB1.

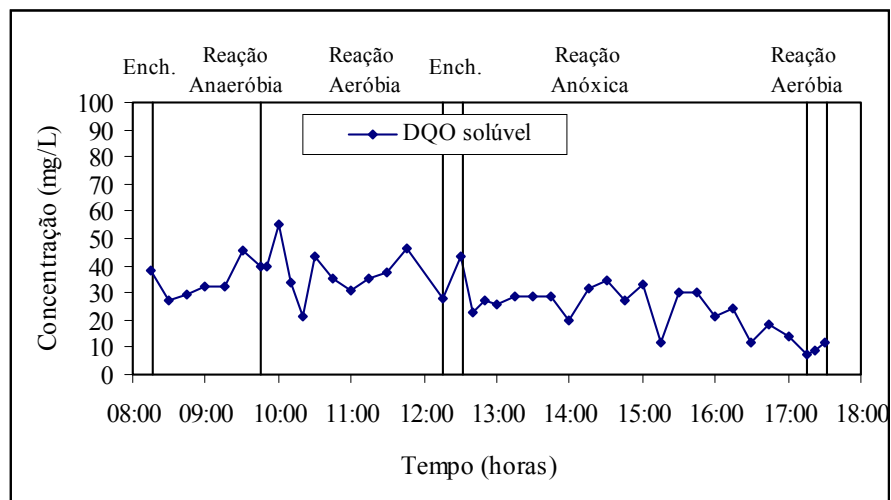


Figura 5.17. Perfil temporal de DQO solúvel RSB3.

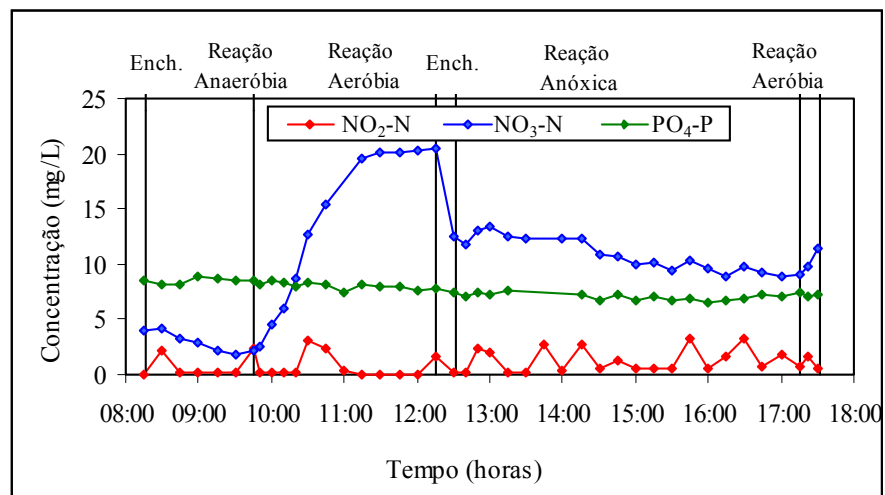


Figura 5.18. Perfil temporal de ions RSB3.

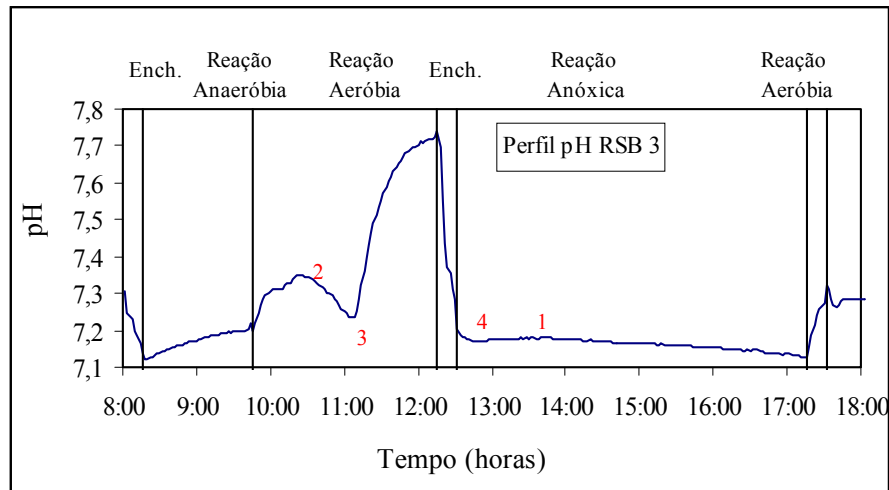


Figura 5.19. Perfil temporal de pH RSB3.

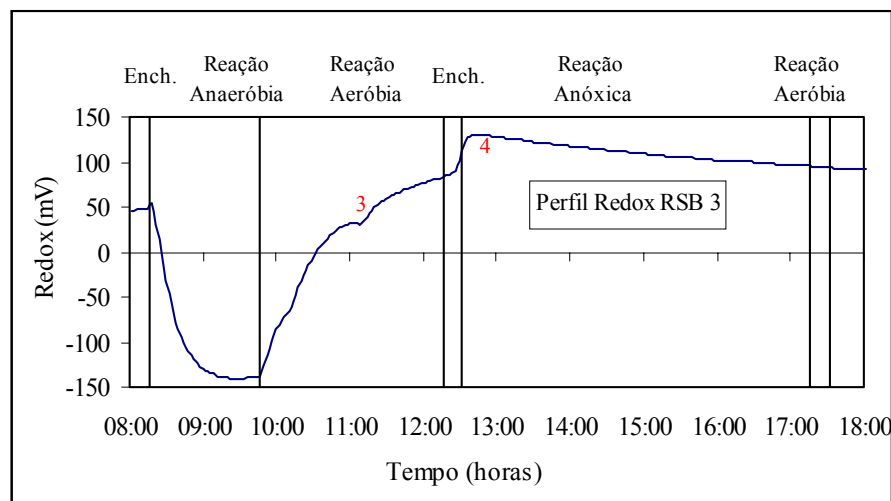


Figura 5.20. Perfil temporal de redox RSB3.

As discussões com relação aos parâmetros nitratos, nitritos, ortofosfatos, processos de nitrificação e desnitrificação, serão feitas com base na análise das figuras 5.13. e 5.18., referentes ao RSB1 e RSB3, respectivamente.

Como era esperado, o processo de nitrificação desenvolveu-se significativamente, sendo os nitratos a forma predominante de nitrogênio oxidado durante todo o ciclo operacional, nos dois RSBs. As inconstâncias das baixas concentrações de nitritos, que apresentaram-se com valores inferiores a 5 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$, visíveis principalmente no RSB3, não podem ser explicadas por processos biológicos. Tais variações devem-se provavelmente à interferência causada por formas de Cl^- nas amostras, como já explicado anteriormente. Os valores máximos de nitratos formados no RSB1 e RSB3 foram de aproximadamente 20 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$. Esta concentração está de acordo com o balanço de massa efetuado, levando em conta o efeito de diluição do esgoto afluente, e as formas de nitrogênio presentes neste ciclo

ou remanescentes do ciclo anterior. A declividade das curvas crescentes de nitratos foi utilizada para a determinação da taxa horária de nitrificação, que apresentou-se em 14,8 mg N/L.h e em 12,1 mg N/L.h, para o RSB1 e o RSB3, respectivamente. Conhecendo-se a concentração de SSV de ambos reatores, calculou-se a taxa específica de nitrificação, sendo esta 186,4 g N/kg SSV.dia para o RSB1 e 119,9 g N/kg SSV.dia para o RSB3. Apesar da alta eficiência de nitrificação atingida nos dois RSBs durante a fase aeróbia, cabe ressaltar, porém, que o RSB3 apresentou concentrações significativas de NTK no efluente final. Este fato ocorreu em virtude da estratégia de operação deste reator, que incluiu uma segunda alimentação de afluente, contendo NTK, após a etapa aeróbia destinada à nitrificação.

Observaram-se dois tipos de desnitrificação nos reatores durante o perfil temporal: desnitrificação pré-anóxica (pré-D) e desnitrificação pós-anóxica (pós-D). A desnitrificação pré-D ocorre em sistemas com a presença de zonas anóxicas precedendo a aeração. Nesta zona (ou fase, no caso do RSB) a DQO do esgoto afluente é utilizada como fonte de carbono para a desnitrificação. Este tipo de desnitrificação pré-D ou exógena, apresentou-se durante a fase anaeróbia inicial dos dois RSBs, e após o segundo enchimento do RSB3 (início da fase anóxica). A desnitrificação pós-D ocorre geralmente em reatores anóxicos (ou fases anóxicas) posicionados após o tanque de aeração (ou fase de aeração). Após a nitrificação, a concentração de substrato orgânico encontra-se muito baixa. A taxa de desnitrificação passa a ser dependente da taxa de respiração das bactérias utilizando produtos de reserva ou principalmente substratos liberados pelo decaimento endógeno (Randall, Barnard e Stensel, 1992). A desnitrificação pós-D ou endógena, apresentou-se com taxas muito pouco significativas neste experimento, e ocorreu durante a fase anóxica do RSB1 e no final da fase anóxica do RSB3 (após a depleção da fonte de carbono do esgoto). No próximo parágrafo será discutido detalhadamente cada um destes processos.

Os nitratos presentes na fase anaeróbia inicial dos dois RSBs foram resultantes de uma nitrificação seguida de desnitrificação incompleta, ocorrida durante a fase anóxica do ciclo anterior. As concentrações de 6,1 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$ e 4,5 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$, apresentadas imediatamente após o enchimento, para o RSB1 e o RSB3, respectivamente, foram conseqüência do efeito de diluição, comum no sistema de reator seqüencial em batelada. Observou-se, no RSB1, uma desnitrificação total por volta das 9:30h. Para o RSB3, no entanto, não observou-se uma redução completa de nitratos durante esta fase, provavelmente em conseqüência das menores concentrações iniciais de DQO apresentadas neste reator, quando comparadas ao RSB1 (figuras 5.12. e 5.17.). A declividade das curvas decrescentes de nitratos durante esta fase foi utilizada para a determinação da taxa horária de desnitrificação,

que apresentou-se em 4,4 mg N/L.h e em 2,3 mg N/L.h, para o RSB1 e o RSB3, respectivamente. Conhecendo-se a concentração de SSV de ambos reatores, calculou-se a taxa específica de desnitrificação, sendo esta 55,0 g N/kg SSV.dia para o RSB1 e 32,8 g N/kg SSV.dia para o RSB3. A desnitrificação endógena, com taxas menores que as anteriores, ocorreu durante a fase de reação anóxica, após a aeração, nos dois RSBs. Tais taxas apresentaram-se com os valores de 0,6 mg N/L.h para o RSB1 e 1,0 mg N/L.h para o RSB3. Da mesma forma, calculou-se a taxa específica de desnitrificação endógena, que ficou em 7,7 g N/kg SSV.dia e 14,5 g N/kg SSV.dia para o RSB1 e RSB3, respectivamente. Taxas típicas de desnitrificação com esgoto e via respiração endógena encontram-se na faixa de 40-150 g NO_3^- -N reduzido/kg SSV.d (EPA, 1993) e 15-60 g NO_3^- -N reduzido/kg SSV.d (EPA, 1975 apud Randall, Barnard e Stensel, 1992), respectivamente. No entanto, as taxas de desnitrificação endógena para o RSB1, encontraram-se mais próximas daquelas apresentadas em recente estudo sobre taxas de desnitrificação, desenvolvido por Kujawa e Klapwijk (1999). Os autores sugerem taxas de desnitrificação, via produtos de endogenia, relativamente menores que as anteriores, na faixa de 4,8-14,4 mg NO_3^- -N reduzido/g SSV.d. Para o RSB1, comparando-se a taxa de desnitrificação obtida com fonte exógena de carbono, durante a reação anaeróbia inicial, com a taxa de desnitrificação endógena, durante a reação anóxica final, verificou-se que esta última apresentou-se cerca de sete vezes inferior à primeira, incorrendo numa diferença muito significativa entre as duas taxas observadas. Pode-se concluir, com estes resultados, que o processo de desnitrificação pós-D não atingiu as expectativas iniciais para este reator. Para o RSB3, a maior taxa obtida durante a reação anaeróbia inicial, em relação ao período seqüente ao segundo enchimento, deveu-se à maior concentração de biomassa presente no primeiro período, em consequência da alimentação de somente metade do volume de esgoto nesta fase. Cabe ressaltar também, que apesar de não quantificado, é provável que nos dois RSBs, durante os períodos de enchimento, também tenha ocorrido a redução das formas oxidadas de nitrogênio.

Os valores de ortofosfato mantiveram-se constantes durante todo o perfil temporal, aparentemente não havendo formação de PHB (polihidroxibutiratos) durante a fase anaeróbia, e absorção de ortofosfatos do meio líquido durante a fase aeróbia. O pressuposto é que esse processo foi inibido pela presença de nitratos na fase anaeróbia e pela eficiência na remoção de matéria orgânica no RSBA_n, fato que acarretou em baixas concentrações de acetato (menores que 10 mg/L provavelmente) no afluente aos RSBs. Baixos valores de matéria orgânica e longos períodos anóxicos/anaeróbios são relacionados como as maiores causas de ineficiência em remoção de fósforo em RSB (Danesh e Oleszkiewicz, 1996). As altas idades

de lodo aplicadas também prejudicaram o processo, uma vez que o fósforo só é eliminado do sistema através do lodo descartado.

As figuras 5.14. a 5.16., para o RSB1, e 5.19. e 5.20., para o RSB3, apresentam os perfis on-line de pH, redox e OD, realizados durante este perfil temporal. O perfil de OD do RSB3 não foi apresentado pela ocorrência de interferências na transmissão dos sinais da sonda, que impossibilitaram a análise dos dados. A comparação destes perfis com os anteriores permitiu o levantamento de várias considerações, que serão discutidas a seguir.

Com vistas a facilitar a observação dos principais pontos detectados nos perfis de acompanhamento de pH, redox e OD (mudança de declividade, máximos ou mínimos), que representam as alterações de determinado estado de processo, identificou-se estes pontos por números similares nos diferentes gráficos. Por exemplo, uma mudança referente ao final da oxidação de amônia foi identificada pelo mesmo ponto 3 nos diferentes gráficos de acompanhamento (pH, redox e OD). Desta forma, sempre que forem discutidos os perfis de acompanhamento "on-line", será utilizada a simbologia apresentada na tabela 5.2. Nesta tabela constam somente os pontos que foram detectados durante este trabalho.

Tabela 5.2. Legenda das mudanças de estado de processo.

Símbolo	Mudança de processo	pH	Redox	OD
1	Fim da desnitrificação	Ápice de nitrato: ponto de máximo	Joelho de nitrato: mudança de declividade na curva decrescente	Zero
2	Início da nitrificação	Decréscimo de pH	-	-
3	Fim da nitrificação	Vale de amônia: ponto de mínimo	Cotovelo de redox: ponto de inflexão na curva ascendente	Breakpoint de oxigênio: acréscimo repentino de OD
4	Início da desnitrificação	Decréscimo ou acréscimo de pH	Segundo joelho: decréscimo de redox	Joelho de oxigênio: decréscimo de OD

Além da tabela 5.2., também constará, no rodapé de cada página que contém gráficos referentes aos perfis de acompanhamento de pH, redox e OD, uma legenda resumida da simbologia utilizada na identificação dos pontos de controle.

Primeiramente será feita uma análise do RSB1, e para tanto serão observadas as figuras 5.14. a 5.16.

O período de enchimento foi caracterizado pela diluição do afluente com a biomassa em repouso do ciclo anterior. Sendo o enchimento estático, as leituras das sondas não apresentaram-se representativas das eventuais transformações desenvolvidas dentro do reator,

devido à inexistência de fluxo constante de líquido na frente das sondas. De qualquer forma, pôde-se observar neste período um decréscimo nos valores de pH e OD, devido à condição anaeróbia do afluente.

Durante a reação anaeróbia inicial, observou-se um pequeno aumento dos valores de pH de 7 a aproximadamente 7,1, com uma tendência à estabilização no final da fase. Este acréscimo de pH foi decorrente da produção de alcalinidade pelo processo de desnitrificação, já observado na figura 5.13., através da diminuição das concentrações de nitratos. O decréscimo de redox, de valores positivos a negativos, indicou a passagem do meio de um estado oxidante a um estado redutor. Durante toda a fase anaeróbia, como era de esperar-se, as concentrações de OD permaneceram iguais a zero.

Na fase seguinte, com o início da aeração, observaram-se mudanças significativas nas três curvas monitoradas. Para o pH, verificou-se um rápido acréscimo em seus valores, passando de 7,1 a 7,4. Este fenômeno foi provável consequência da volatilização de CO₂ do meio líquido, em função da agitação das bolhas de ar. Após atingir o máximo, representado pelo ponto 2 no gráfico, observou-se um decréscimo dos valores de pH, até o valor mínimo de 7,3 (ponto 3). A possível explicação para este fato pode ser a combinação de dois processos: a diminuição do consumo de DQO, simultaneamente com um aumento das taxas de nitrificação (Cybis, 1992). O ponto de mínimo na curva de pH (ponto 3), induzido pelo final do processo de nitrificação, é chamado de vale de amônia (Al-Ghusain et. al., 1994 apud Chang e Hao, 1996), e pode ser utilizado como um ponto de controle para a determinação do fim da reação aeróbia. Finalizado o processo de nitrificação, cessado o consumo de alcalinidade, os valores de pH voltaram a crescer rapidamente, até o final da fase aeróbia. A curva de redox, como já era esperado, foi afetada significativamente pelo efeito da aeração. A transferência de um grande volume de oxigênio para o meio líquido provocou uma modificação na curva de redox, que passou da condição decrescente da fase anaeróbia anterior, para valores crescentes, a partir do início da aeração. A melhor estratégia para identificar o exato momento em que ocorrem os pontos de inflexão na curva de redox é através da plotagem da derivada primeira desta curva (Cybis, 1992). Na curva da derivada primeira de redox, os pontos de controle passam a ser identificados como máximos, mínimos ou pontos que cruzam o eixo das abscissa, facilitando muito sua visualização. No entanto, o ponto de inflexão, conhecido como cotovelo de redox, e indicativo do fim da nitrificação, não foi detectado, mesmo utilizando-se as derivadas primeiras. Paul et. al. (1998), estudando o monitoramento de pH, redox e OD em sistema de lodos ativados, observaram que em altas concentrações de OD (maiores que 2 mg/L), pequenas variações nas taxas de consumo de oxigênio não são detectadas nos perfis de

redox, o que pode vir a explicar a ausência do cotovelo de redox neste perfil. Já a curva de OD, mostrou claramente o ponto indicativo do final do processo de nitrificação, através do chamado breakpoint de oxigênio. Como observado no gráfico de OD, cessando a demanda de oxigênio pelos processos biológicos, as concentrações deste parâmetro tenderam a um estado de saturação, até o final da fase aeróbia. Observando-se a faixa de horário de ocorrência do ponto 3 nas curvas de pH e OD, que foi de 11:20h - 11:30h, observou-se que esta coincidiu com a faixa de horário onde ocorreu a diminuição da taxa de nitrificação (figura 5.13.).

Na etapa seguinte, de reação anóxica, pôde-se observar que o comportamento inicial dos parâmetros pH e redox foi dependente das concentrações de OD no licor. Os valores de redox atingiram um máximo aproximadamente às 13:00. A partir deste horário, quando as concentrações de OD passaram a apresentar-se abaixo de 1,5 mg/L, a curva de redox apresentou-se decrescente. Rohlich (1943), estudando o comportamento de redox em lodos ativados, observou o decréscimo de redox, após a parada da aeração, para concentrações de OD menores que 1 mg/L. Para o pH, observou-se uma mudança na declividade da curva, no mesmo momento em que zeraram-se as concentrações de OD. Este ponto, representado pelo número 4 nos gráficos de pH, redox e OD, ocorreu às 13:25h, e indicou o estabelecimento de condições ambientais favoráveis ao desenvolvimento da desnitrificação, com a passagem da fase aeróbia para a anóxica. A partir deste ponto, os valores de pH, durante a suposta desnitrificação endógena, decaíram de 7,3 até 7,0. O acréscimo ou decréscimo de pH, durante o processo de desnitrificação exógeno ou endógeno, será discutido mais profundamente no final deste item. A curva de redox apresentou-se decrescente neste período, sem qualquer ponto de inflexão aparente, e as concentrações de OD permaneceram em zero.

Na última etapa de aeração, de 15 minutos, observou-se um rápido aumento de pH, novamente devido à volatilização de CO₂. Na curva de OD, a falta de demanda causada pela ausência de amônia, ocasionou a imediata saturação deste parâmetro no meio líquido.

Como esperado, nenhum ponto relativo ao processo de remoção de fósforo foi detectado nos perfis de pH, redox e OD, confirmando a ineficiência deste processo, já observada anteriormente no perfil de ions (figura 5.13.).

Na análise dos perfis de acompanhamento de pH e redox do RSB3 serão observadas as figuras 5.19. e 5.20. Pelo fato da estratégia de ciclo operacional aplicada nos dois RSBs ser similar, diferenciando-se somente pela inclusão de um segundo enchimento, anterior à etapa anóxica no RSB3, ocorreu uma repetição de vários pontos já detectados nos perfis do RSB1.

Dessa forma, dar-se-á ênfase nesta análise do RSB3 somente às modificações observadas no sistema, decorrentes da mudança de estratégia deste reator em relação ao anterior.

Na fase aeróbia, o ponto indicativo de depleção da amônia (ponto 3), além de ter sido identificado na curva de pH, também ficou representado na curva de redox (cotovelo de redox), fato não ocorrente no RSB1. Pôde-se concluir, com este fato, que os sinais obtidos de redox apresentam-se mais representativos quando utilizados em sistemas com altas concentrações de SSV, que induzem provavelmente à ocorrência de maiores taxas nos processos biológicos e menores concentrações de OD no licor. O RSB3, pelo fato de ter sido alimentado somente pela metade do volume no primeiro enchimento, apresentou uma biomassa mais concentrada até o final da fase aeróbia, o que vem a justificar a melhor detecção dos pontos de inflexão da curva de redox neste reator. Observando-se a faixa de horário de provável ocorrência do ponto 3 nas curvas de pH e redox, que foi de 11:10h - 11:15h, verificou-se que esta coincidiu com a faixa de horário onde ocorreu a diminuição da taxa de nitrificação (figura 5.18.).

Analisando-se gráficos de perfis de OD de ciclos anteriores, observou-se que durante o segundo enchimento, também estático e sem aeração, as concentrações de OD tenderam a valores bem baixos, apresentando-se próximos a zero logo no início da mistura, na fase anóxica seguinte. Face a isto, pôde-se concluir que as condições ambientais favoráveis ao desenvolvimento do processo de desnitrificação, estabeleceram-se neste reator praticamente no início da reação anóxica. Tomando-se por base que o processo de desnitrificação acarreta em produção de alcalinidade, os valores levemente crescentes de pH até às 13:50h, indicam a ocorrência de desnitrificação exógena neste período. Este ponto de máximo na curva de pH (ponto 1), conhecido na literatura como ápice de nitrato, indica o fim do processo de desnitrificação, normalmente pela exaustão de nitratos do meio líquido. Neste caso, no entanto, o ponto de máximo indicou o fim da desnitrificação por exaustão da fonte exógena de carbono. Valores decrescentes observados a partir deste horário podem ser indicativos do estabelecimento de desnitrificação endógena. Na curva de redox, o ponto de inflexão, conhecido como joelho de nitrato e coincidente com o ápice de nitrato da curva de pH, não foi detectado. Plisson-Saune et. al. (1996), estudando o controle de processo de remoção de nitrogênio, através da identificação de pontos de inflexão, observaram que o joelho de nitrato somente é obtido em sistemas onde não ocorre limitação de matéria orgânica e nem a presença de inibidores da atividade sulfato-redutora, como é o caso de nitratos. Estes autores, contrariando estudos anteriores, afirmaram que o ponto de inflexão na curva de redox, observado no final da desnitrificação, não era relacionado ao início da atividade fermentadora

das bactérias, mas sim, à produção de sulfetos. Como a desnitrificação não apresentou-se total no RSB3, as formas oxidadas de nitrogênio provavelmente inibiram a atividade das bactérias sulfato-redutoras, impedindo a visualização do joelho de nitrato na curva de redox.

Da mesma forma que nos perfis temporais do RSB1, nenhum ponto relativo à remoção de fósforo foi detectado nos perfis do RSB3, confirmando a ineficiência deste processo já observada no perfil de ortofosfatos deste reator (figura 5.18.).

Nos perfis de ions (figuras 5.13. e 5.18.), como já discutido anteriormente, foi observado o processo de desnitrificação com fonte de carbono proveniente do esgoto afluente, durante a fase anaeróbia inicial, e uma pequena taxa de desnitrificação por produtos de endogenia, durante a fase anóxica posterior à aeração. Analisando-se os perfis de pH durante estas duas fases distintas, pôde-se observar a ocorrência de acréscimo em seus valores, durante a desnitrificação por fonte de carbono exógena, e decréscimos durante a desnitrificação endógena. A maioria dos autores afirma que o aumento de alcalinidade e pH no processo ocorre devido à produção de ions hidroxila, omitindo o impacto causado pela produção de dióxido de carbono. Em virtude de existirem resultados demonstrando o decréscimo de pH no processo, por razões desconhecidas, Drtil et al. (1995) descrevem em detalhe todas as reações químicas relacionadas à desnitrificação. Segundo os autores, a composição do substrato orgânico (doador de elétrons) define a produção de ions reativos ácidos nas reações assimilativas e ions reativos básicos nas reações dissimilativas, ou vice-versa, sendo o valor de pH resultante, dependente do coeficiente de produção da biomassa. As reações dissimilativas apresentam-se sempre acompanhadas por correspondentes reações assimilativas, as quais podem equilibrar o balanço de pH. Em casos onde o metabolismo de substrato exógeno é baixo, o metabolismo endógeno passa a representar uma grande proporção de todo o processo de respiração. Esta proporção pode influenciar fortemente o balanço acidobásico do sistema. No curso da desnitrificação dissimilativa endógena de $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$, ocorre somente a formação de dióxido de carbono, sem a formação de hidroxilas, incorrendo num decréscimo de pH, enquanto que no curso de $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$ o pH cresce em função da produção conjunta de dióxido de carbono e hidroxilas. Por este motivo, no balanço acidobásico final, principalmente em sistemas onde predominam nitratos como aceptores de elétrons, o valor de pH tende a decrescer. Além disso, outros fatores podem influenciar este balanço, como o consumo de amônia na assimilação, o processo de amonificação, a produção de CO_2 na fermentação e a redução de sulfatos a sulfetos (após o final da desnitrificação).

5.2.4.2. Perfil temporal final

No ciclo 253 foi realizado um perfil temporal, dos três RSBs, no intuito de analisar, durante a reação, o comportamento dos principais parâmetros envolvidos nos processos de remoção de nitrogênio e fósforo. Foram analisados os seguintes parâmetros: DQO, alcalinidade total, NTK, nitratos, nitritos e fosfatos. Todos os resultados obtidos com estas análises encontram-se em anexo, na tabela A.2.2.

Vários problemas ocorreram com estes perfis, principalmente nos referentes às análises realizadas por cromatografia iônica. Após a análise cromatográfica de 87 amostras, realizadas num período aproximado de duas semanas, foram elaborados gráficos similares ao apresentados no perfil anterior. Os resultados demonstraram a ocorrência de um possível problema de contaminação dos padrões utilizados para a calibração do cromatógrafo iônico. Praticamente dois terços das amostras foram perdidas, impossibilitando a representação gráfica dos perfis dos ions nitratos, nitritos e fosfatos.

Através dos resultados de eficiência e/ou análise das curvas de perfil temporal de pH, redox e OD, apresentados no decorrer do experimento, tem-se uma expectativa do comportamento do perfil em cada reator, mesmo antes de sua realização. O RSB1, por exemplo, já vinha apresentando problemas referentes à diminuição das taxas de nitrificação, detectados através de mudanças nos perfis de acompanhamento "on-line". Como será apresentado a seguir, este problema ficou evidenciado nos perfis temporais deste reator. No RSB2, porém, os resultados dos perfis demonstraram que ocorreu um problema relacionado à sistemática de coletas realizadas durante o perfil. Pelo fato do RSB2 ter sua vazão de enchimento muito baixa, da ordem de 0,89 L/h, a retirada muito freqüente de alíquotas para a realização das diversas análises químicas, afetou o desenvolvimento dos processos biológicos. Pôde-se concluir que os resultados obtidos não atingiram as expectativas, não sendo representativos do comportamento real deste reator. Em virtude disto, os gráficos dos perfis do RSB2 não serão apresentados, sendo a discussão limitada ao RSB1 e ao RSB3.

As figuras 5.21. a 5.25. apresentam os resultados obtidos no RSB1 e as figuras 5.26. a 5.30. são referentes ao RSB3.

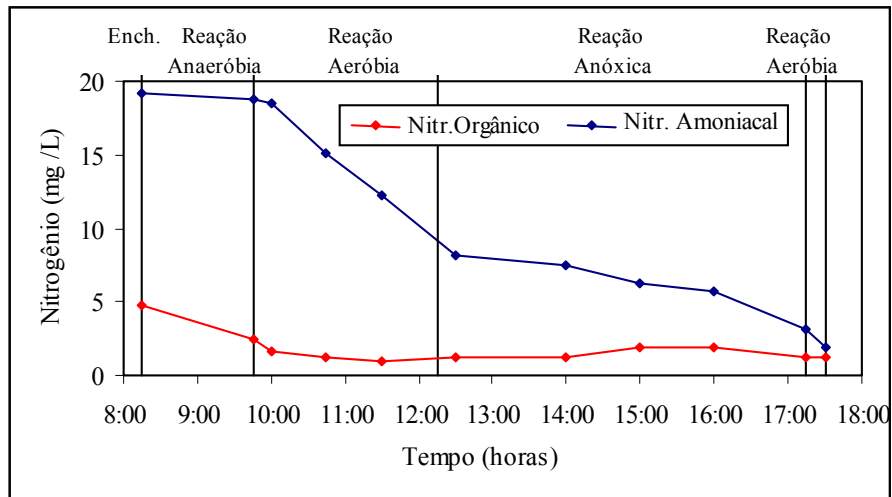


Figura 5.21. Perfil temporal de amônia e nitrogênio orgânico RSB1

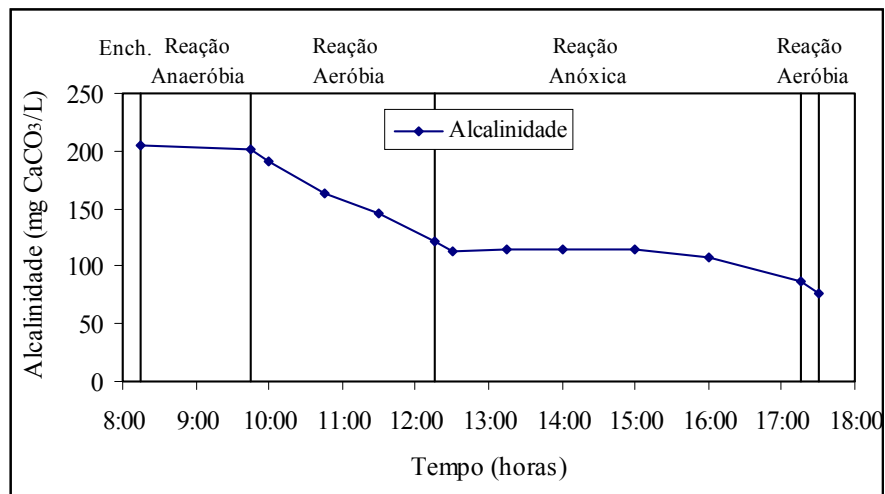


Figura 5.22. Perfil temporal de alcalinidade RSB1.

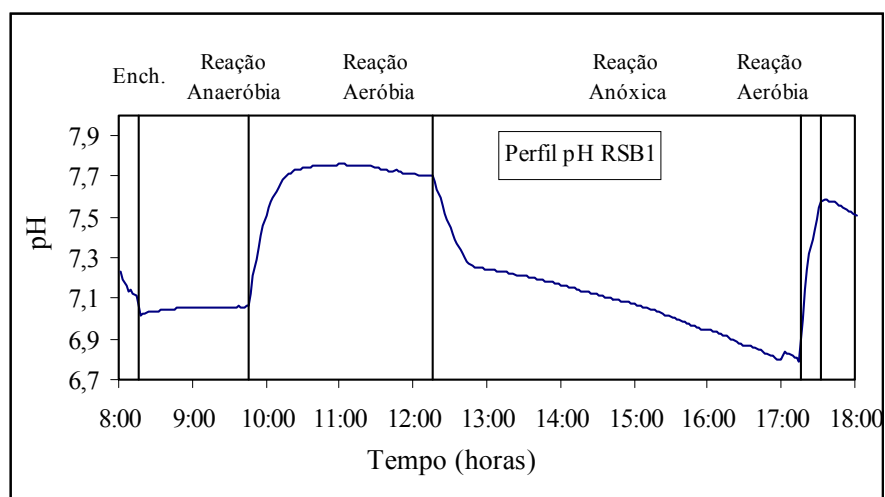


Figura 5.23. Perfil temporal de pH RSB1.

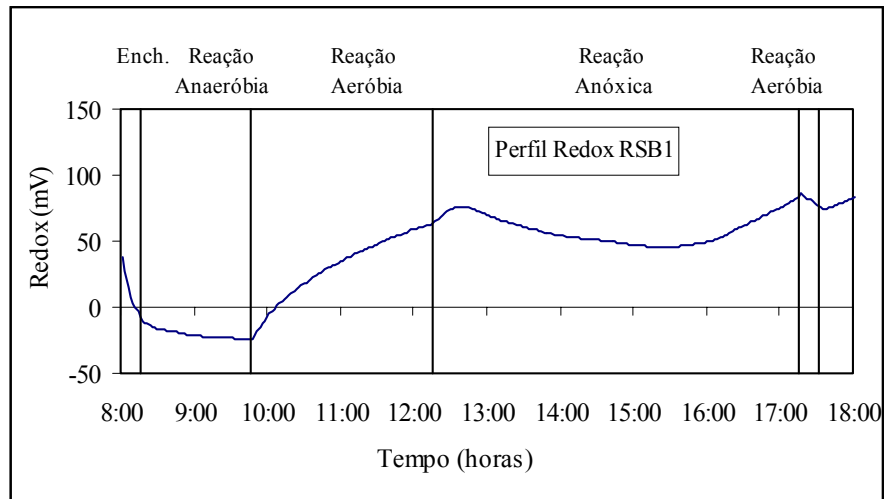


Figura 5.24. Perfil temporal de redox RSB1.

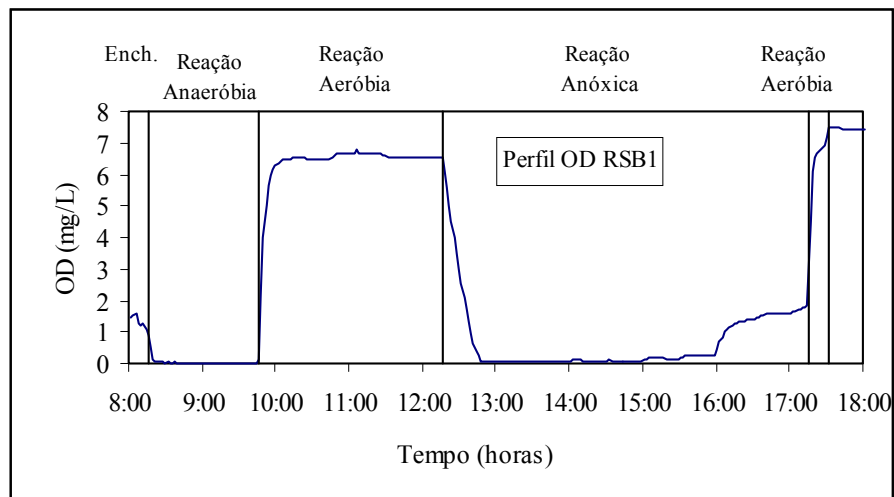


Figura 5.25. Perfil temporal de OD RSB1.

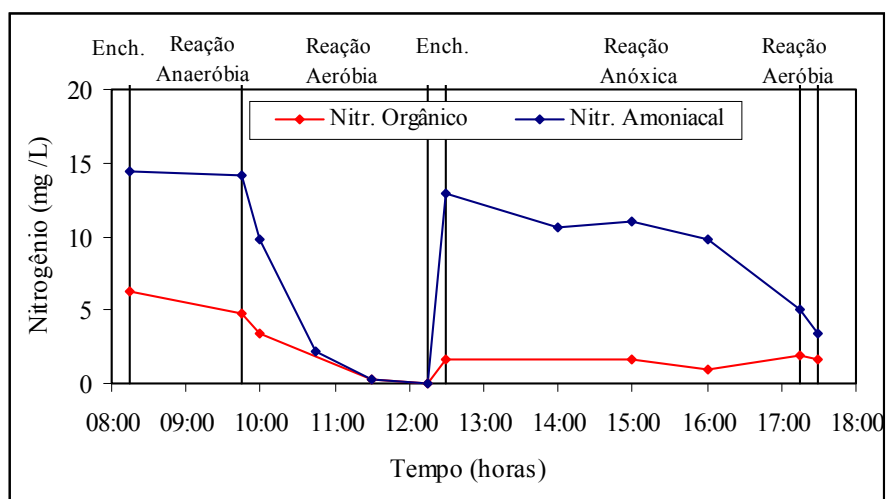


Figura 5.26. Perfil temporal de amônia e nitrogênio orgânico RSB3.

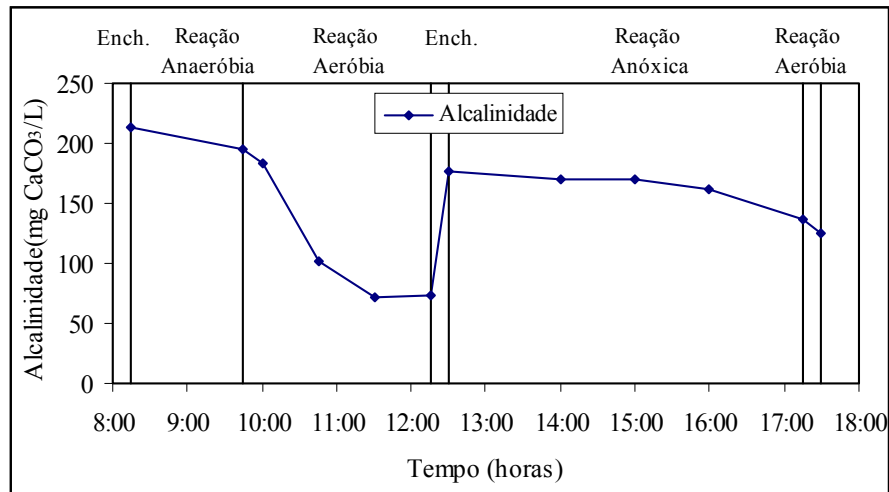


Figura 5.27. Perfil temporal de alcalinidade RSB3.

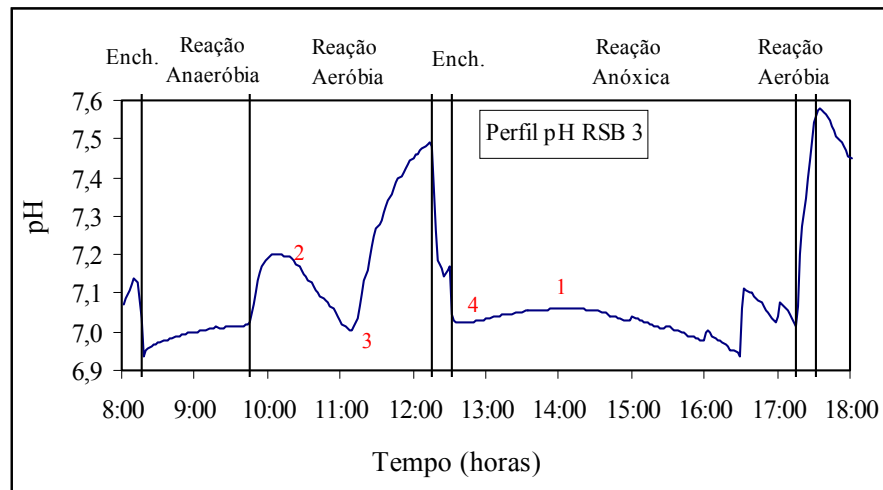


Figura 5.28. Perfil temporal de pH RSB3.

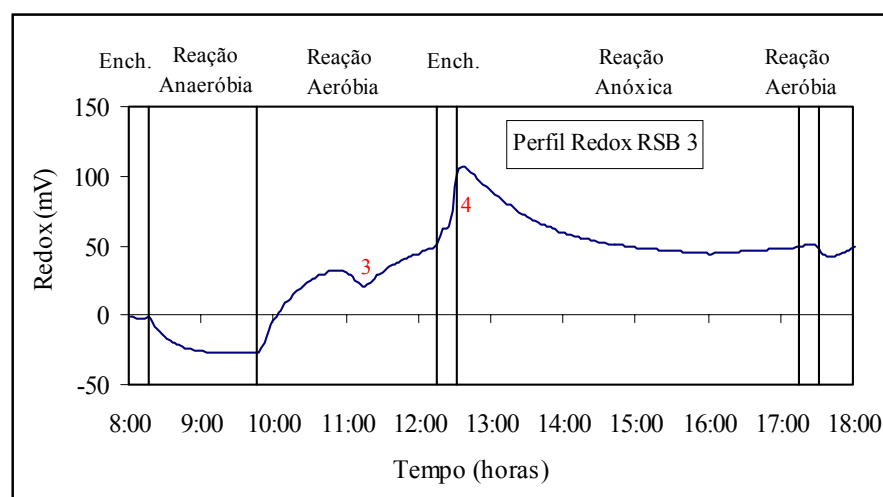


Figura 5.29. Perfil temporal de redox RSB3.

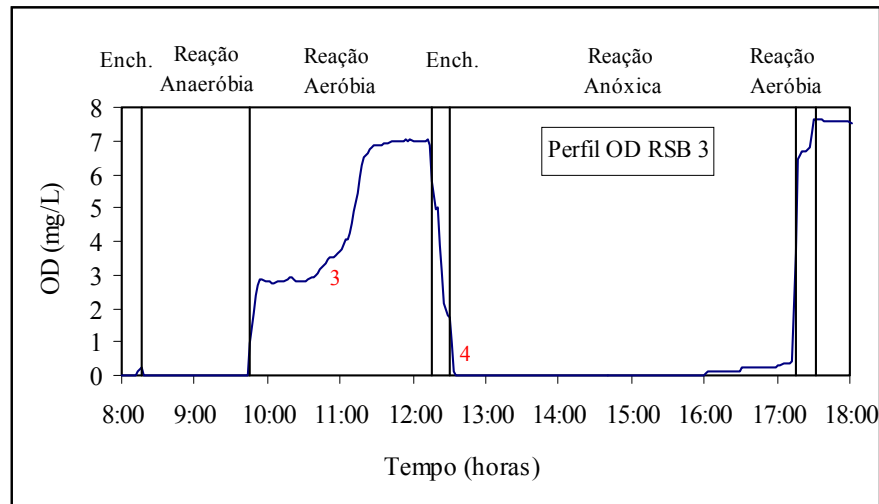


Figura 5.30. Perfil temporal de OD RSB3.

Os gráficos de DQO solúvel não foram apresentados porque o comportamento das concentrações de DQO, da mesma forma que ocorreu no experimento anterior, apresentou-se bastante variável no decorrer do tempo nos dois RSBs. Torna-se relevante para o trabalho somente salientar que as concentrações deste parâmetro permaneceram menores que 40 mg/L, durante as reações anaeróbia e aeróbia, com um consumo mais significativo durante a reação anóxica, atingindo valores abaixo de 10 mg/L no final do ciclo operacional.

Com base nas figura 5.21. e 5.26., procedeu-se à análise do comportamento das formas reduzidas de nitrogênio no RSB1 e RSB3, respectivamente. O pequeno decréscimo observado nas concentrações de nitrogênio orgânico e amoniacal durante a reação anaeróbia inicial, deveu-se provavelmente aos processos de amonificação e assimilação. As concentrações de nitratos e nitritos, como já mencionado, não foram graficadas, devido à inconsistência de seus valores com o balanço de massa de nitrogênio durante o perfil. No entanto, através da análise dos dados constantes na tabela A.2.2., em anexo, pôde-se comprovar o estabelecimento do processo de nitrificação nos dois RSBs, pela tendência de crescimento destas formas oxidadas de nitrogênio, a partir das 9:45 h, horário de início da etapa aeróbia. A diminuição das concentrações de amônia, observada nas figuras 5.21. e 5.26., respectivamente para o RSB1 e para o RSB3, confirmam este fato. A declividade da curva decrescente da amônia, na falta da curva das formas oxidadas de nitrogênio, foi utilizada para a determinação da taxa horária de nitrificação. Esta taxa apresentou-se com os valores de 3,9 mg NH₄-N/L.h e 11,9 mg NH₄-N/L.h, para o RSB1 e o RSB3, respectivamente. Conhecendo-se a concentração de SSV de ambos reatores, calculou-se a taxa específica de nitrificação, que apresentou-se em 40,5 g/kg.dia para o RSB1 e em 110,1 g/kg.dia para o RSB3. Comparando-se com o primeiro perfil, percebe-se uma significativa perda de eficiência no RSB1. Enquanto que no primeiro

perfil, a depleção de amônia ocorreu em aproximadamente 1 hora e 45 minutos, neste perfil observou-se um acúmulo de amônia, sendo 2 h e 30 minutos tempo insuficiente para o consumo total deste composto. As possíveis causas desta diminuição das taxas de oxidação de amônia serão discutidas mais adiante neste item. Ainda analisando-se as curvas de amônia dos dois RSBs, observou-se um consumo significativo durante a fase anóxica, principalmente na última hora deste período. Este fato ocorreu provavelmente devido a processos assimilativos.

O processo de nitrificação incorre em consumo de alcalinidade. Quando a síntese de biomassa é negligenciada, pode-se calcular que 7,1 mg CaCO_3 são destruídos para cada mg de nitrogênio amoniacal oxidado (Sedlak, 1991). Comparando-se o nitrogênio amoniacal oxidado (figuras 5.21. e 5.26.) com a alcalinidade consumida (figuras 5.22. e 5.27.), obtiveram-se as relações de 8,4 mg $\text{CaCO}_3/\text{mg NH}_4\text{-N}$ e 8,9 mg $\text{CaCO}_3/\text{mg NH}_4\text{-N}$, para o RSB1 e RSB3, respectivamente. As relações obtidas apresentaram-se bastante próximas das teóricas.

O processo de desnitrificação, ao contrário da nitrificação, estabeleceu-se com baixas taxas durante este experimento, como já pôde ser observado no perfil anterior. Desta forma, necessita-se de uma precisão bastante acurada das análises cromatográficas para poder analisar-se o comportamento deste processo. Devido à incoerência dos resultados de nitrogênio oxidado, não foi possível chegar a qualquer conclusão a respeito da desnitrificação neste perfil. Da mesma forma, o comportamento de ortofosfato também não pôde ser avaliado com os dados obtidos através das cromatografias iônicas.

As figuras 5.23. a 5.25., para o RSB1, e 5.28. a 5.30., para o RSB3, apresentam os perfis de acompanhamento on-line de pH, redox e OD, realizados durante o perfil temporal. Na identificação dos pontos de inflexão, máximos ou mínimos detectados nas curvas, será utilizada a simbologia numérica já aplicada no perfil anterior e constante na tabela 5.2. da página 90 deste trabalho.

Assim como já era esperado, não ocorreu qualquer ponto indicativo do final do processo de nitrificação nas curvas de pH, redox e OD do RSB1. Analisando-se a figura A.2.1., em anexo, que apresenta a evolução dos perfis temporais durante o decorrer do experimento, observou-se um decréscimo das taxas de nitrificação a partir do ciclo 192. Esta queda das taxas ficou evidente pelo atraso do ponto representativo de final da nitrificação (ponto 3) nos perfis de pH e OD. Através do perfil temporal, pôde-se verificar que houve acúmulo de amônia no reator, indicando no mínimo inibição do gênero *Nitrosomonas*. As seguintes

possíveis causas conhecidas de inibição foram levantadas, para tentar justificar este decréscimo das taxas de nitrificação no RSB1:

1. Efeito do pH: Analisando-se os perfis temporais (figura A.2.1., em anexo), pôde-se observar, que a partir do ciclo 192, a volatilização de CO₂ passou a exercer um efeito mais significativo nos valores de pH. As variações deste parâmetro, que eram da ordem de 0,1 a no máximo 0,3 unidades, passaram a ser de 0,4 ou mais unidades. Com isto, o início da nitrificação, representado pelo ponto 2 nos gráficos, que ocorria em valores de pH próximos a 7,2, passou a ocorrer em valores próximos a 7,7. Anthonisen et al. (1976), observou inibição de *Nitrosomonas* através do acúmulo de ion amônio (NH₄⁺), para concentrações de amônia livre (NH₃) na faixa de 10 a 150 mg/L. Já em concentrações de amônia livre na faixa de 0,1 a 1,0 mg/L, observou acúmulo de nitritos, fato que indica inibição das *Nitrobacter*. Calculou-se a concentração de amônia livre para a pior situação no RSB1, que ocorreu na fase inicial da nitrificação, quando as concentrações de amônia apresentaram-se máximas. O máximo valor obtido, para pH na faixa próxima a 7,7, temperatura média de 15-20°C e concentrações de amônia em torno de 20 mg NH₄-N/L, foi de 0,5 mg/L de amônia livre. Esta concentração não apresenta-se inibitória para as *Nitrosomonas*. A inibição das *Nitrobacter* não foi evidenciada, pelo fato de não ter ocorrido acúmulo de nitritos, em concentrações maiores que 5 mg NO₂-N/L (provavelmente detectáveis através da cromatografia iônica), no decorrer desta fase final do experimento.

2. Idade de lodo: A idade de lodo aplicada no experimento, através de pequenos descartes eventuais de biomassa, foi certamente superior à necessária para o desenvolvimento de uma fração suficiente de organismos nitrificantes, capazes de converter amônia a nitrato, sem riscos de serem eliminadas do sistema.

3. Substância inibidora no afluente: O RSB1, com o enchimento instantâneo, apresentou a configuração que mais aproximou-se de um regime plug-flow. O RSB2, pelo fato de apresentar um enchimento lento durante grande parte da reação, proporcionando uma imediata diluição do afluente, foi o reator mais próximo de uma configuração de sistema de mistura completa. Já o RSB3 representou um sistema intermediário entre os dois últimos. Os reatores do tipo plug-flow, apesar de mais eficientes na remoção de substrato, são conhecidos pela maior sensibilidade a cargas de choque ou cargas tóxicas que sistemas do tipo mistura completa. Este fato, somado a uma eventual mudança

ocorrida nas características do efluente anaeróbio, pode vir a justificar o estabelecimento de um processo inibitório somente no RSB1.

4. Tanto o processo de aeração como o processo de volatilização, envolvem a transferência de massa entre o sistema gas - líquido, onde as forças de deslocamentos são criadas através de uma perda de equilíbrio do sistema. Esta força de deslocamento é representada por um gradiente de pressão parcial na fase gasosa e um gradiente de pressão concentrado na fase líquida. Se uma solução é suficientemente agitada, a taxa de transferência através da interface gás-líquido torna-se o fator de controle. Para gases pouco solúveis como o oxigênio e o dióxido de carbono, a resistência do filme líquido é que controla a taxa de transferência do gás (Halling-Sorensen e Jorgensen, 1993). O aumento das concentrações de CO_2 volatilizadas, já discutido no item (1), pode ser o indicativo de uma possível mudança na dinâmica do sistema de aeração, ocorrida no RSB1 a partir do ciclo 192. Esta mudança, por sua vez, pode ter ocasionado uma diminuição da transferência de O_2 do meio líquido para o floco biológico, interferindo nas taxas de oxidação de amônia. A figura 5.25. apresenta a curva de OD durante o perfil temporal do RSB1. Comparando-se com perfis anteriores (figura A.2.1., em anexo), pode-se observar pouco ou nenhum consumo de OD, evidenciado pelas altas e constantes concentrações deste parâmetro em toda a fase de aeração.

A hipótese (4) parece ser a mais plausível para explicar o fenômeno inibitório desenvolvido no RSB1. Restam dúvidas, no entanto, das causas da mudança na dinâmica do sistema de aeração ocorrente no reator.

Na análise dos perfis de acompanhamento de pH e redox do RSB3 serão observadas as figuras 5.28. a 5.30.

Durante a reação anaeróbia inicial, observou-se um pequeno aumento dos valores de pH de 6,95 a aproximadamente 7,0, com uma tendência à estabilização no final da fase. Este acréscimo de pH foi em decorrência provável da produção de alcalinidade pelo processo de desnitrificação. A tendência de decréscimo das concentrações de nitratos durante este período, observada na tabela A.2.2., em anexo, confirma o estabelecimento da desnitrificação. O decréscimo de redox, de valores positivos a negativos indicou a passagem do meio de um estado oxidante a um estado redutor. As condições anaeróbias do meio líquido também explicam as concentrações zeradas de OD nesta fase.

Na fase seguinte, com o início da aeração, observou-se um rápido acréscimo nos valores de pH, passando de 7,1 a 7,2, ocasionado pelo fenômeno de volatilização de CO_2 do meio líquido. Após atingir um máximo, representado pelo ponto 2 no gráfico, os valores de pH começaram a decrescer, resultado do início do processo de nitrificação, até o valor mínimo de 7,0, representado pelo ponto 3 no gráfico. Finalizado o processo de nitrificação e cessando conseqüentemente o consumo de alcalinidade, os valores de pH voltaram a crescer rapidamente, até o final da fase aeróbia. A curva de redox, similarmente ao perfil anterior, apresentou os pontos de inflexão indicativos de mudança de ambiente redutor a oxidante e vice-versa. O ponto indicativo de depleção da amônia (ponto 3), também ficou representado na curva de redox (cotovelo de redox) e na curva de OD (breakpoint de oxigênio). Observando-se a faixa de horário de ocorrência do ponto 3 nas curvas de pH redox e OD, que foi de 11:10h - 11:20h, verificou-se que esta encontrou-se anterior à completa depleção de amônia, que somente ocorreu após às 11:30h (figura 5.27.). Concluiu-se, portanto, que estes pontos não representam a completa depleção da amônia, mas sim, o momento em que ocorre uma diminuição bastante significativa das taxas de oxidação, provavelmente em concentrações de amônia abaixo de 1 mg/L. Os estudos apresentados por Hao e Huang (1996), pesquisando o comportamento de curvas de pH, redox e OD, em sistemas de aeração intermitente, podem servir para corroborar a afirmação anterior. Os autores verificaram que, devido às altas concentrações de amônia presentes no início da fase aeróbia, observaram-se altas taxas de oxidação deste composto, governadas por reações de ordem zero. Esta oxidação continuou até ocorrer a limitação da nitrificação por baixas concentrações de NH_4^+ (\cong 1 mg/L) ou alcalinidade (\cong 30 mg/L), modificando a cinética das reações para ordens superiores. Este ponto de mudança de ordem da reação pode ser o ponto exato de mudança de declividade nas curvas de pH, redox e OD.

Na etapa seguinte, de reação anóxica, as condições ambientais para o desenvolvimento do processo de desnitrificação estabeleceram-se imediatamente após o término do segundo enchimento (ponto 4), similarmente ao ocorrido no perfil anterior. Os valores levemente crescentes de pH até às 14:15h (ponto 1), indicam a ocorrência de desnitrificação exógena neste período. Valores decrescentes observados a partir deste horário, podem ser conseqüência da desnitrificação endógena ou de outro processo desenvolvido em condições anaeróbias, que porventura podem interferir no comportamento acidobásico do meio líquido. Da mesma forma que no perfil anterior, o ponto de inflexão conhecido como joelho de nitrato na curva de redox não foi detectado, possivelmente devido às pequenas taxas de desnitrificação e à presença de nitratos nesta fase (inibição de sulfato-redutoras).

Após a identificação e correlação dos pontos de controle das curvas de pH, redox e OD, com as curvas de nitrogênio e fósforo dos dois perfis temporais, procedeu-se à checagem dos perfis das sondas de todos os ciclos que foram submetidos a coletas durante o experimento, para a verificação da repetibilidade destes pontos. As figuras A.2.1., A.2.2. e A.2.3. apresentam alguns destes perfis para os três parâmetros monitorados, mostrando a evolução destas curvas no decorrer do experimento. As seguintes observações foram levantadas

1. No ciclo 14, os três RSBs encontravam-se no período de aclimatação das bactérias ao novo alimento e dinâmica aplicados. O processo de nitrificação, apesar de já estabelecido, desenvolvia-se com taxas menores. Este fato pode ser confirmado, observando-se a inexistência do ponto 3, indicativo do final da nitrificação, nas curvas decrescentes de pH, durante a fase aeróbia dos três RSBs. Já no ciclo 37, este ponto de controle passou a ser visível, tanto nas curvas de pH como nas curvas de OD, indicando o pleno estabelecimento do processo de nitrificação, nesta fase de desenvolvimento do experimento.

2. Para o RSB1 e o RSB3, pôde-se observar que em praticamente todos os ciclos ocorreu aumento de pH na reação anaeróbia inicial, devido à desnitrificação de nitratos remanescentes de ciclos anteriores. Somente em alguns destes ciclos detectou-se o final deste processo, representado pelo ápice de nitrato na curva de pH. Este fato vem a confirmar a ineficiência do processo de remoção biológica de fósforo, que ocorreu provavelmente em virtude da concorrência por matéria orgânica, entre os organismos removedores de fósforo e as bactérias desnitrificantes, durante praticamente toda fase anaeróbia inicial.

3. As curvas de pH, durante a fase anóxica, mostraram-se sempre decrescentes em todos os perfis do RSB1, indício de ocorrência de desnitrificação via produtos de endogenia neste período. Já no RSB3, várias curvas de pH apresentaram-se com períodos crescentes seguidos de períodos decrescentes, ou então somente períodos decrescentes, mas com declividades menos acentuadas que às ocorrentes no RSB1. Estes fatos podem ser indício da seqüência ou coexistência de desnitrificação exógena e endógena no período anóxico deste reator.

4. No RSB2, o período de uma hora para as fases anóxicas, intercaladas com as fases aeróbias, pareceu ser insuficiente para o estabelecimento de condições ambientais favoráveis ao desenvolvimento do processo de desnitrificação. Como pode ser observado nos perfis de pH, redox e OD deste reator, a diminuição das concentrações de OD até valores próximos a zero, consumiu totalmente ou grande parte do período anóxico.

5. De todos os eletrodos utilizados, o de pH mostrou-se o mais confiável, devido à maior estabilidade da calibração. O principal problema enfrentado com o eletrodo de redox, foi a dificuldade de estabilização dos sinais durante a calibração em condições anaeróbias. Para o eletrodo de OD, foram enfrentados problemas com a baixa capacidade de manutenção da calibração e com a grande sensibilidade de captação de interferências eletromagnéticas. Por este motivo, os valores absolutos destes dois últimos parâmetros não foram confiáveis. No entanto, em termos de controle de processo, quando interessam somente pontos de inflexão nas curvas dos perfis, os valores relativos acabam mostrando-se suficientes. Exemplos de interferências elétricas nos sinais de OD podem ser observadas nos ciclos 75 do RSB1, 192 do RSB2 e 242 do RSB3. Cabe ressaltar que interferências eletromagnéticas também foram diagnosticadas com os sinais dos outros dois eletrodos, mas numa frequência muito menor.

6. De todas as curvas obtidas com os três parâmetros monitorados, as curvas de pH mostraram-se as mais eficientes em termos de controle de processo. Através delas, observou-se a possibilidade de detecção de quatro importantes pontos no processo de remoção de nitrogênio: início e fim da nitrificação e início e fim da desnitrificação. Como já discutido, as curvas de redox não mostraram-se uma ferramenta eficaz em sistemas operados com pequenas taxas nos processos biológicos e/ou baixas concentrações de SSV no licor.

5.3. Segunda etapa do experimento em escala de bancada

Este experimento consistiu no pós-tratamento do efluente anaeróbio, produzido por um RSBA_n e um pré-fermentador, em dois RSBs com as mesmas estratégias operacionais, já utilizadas na primeira etapa experimental. Como já justificado no capítulo 4, optou-se por desenvolver o experimento no RSB1 e no RSB2. No entanto, a estratégia operacional aplicada no RSB2 mostrou-se propícia ao desenvolvimento de organismos filamentosos, de maneira que este reator teve que ter sua operação encerrada. Em função do fato ocorrido, com um novo lodo, reativou-se o reator, porém com ciclos operacionais similares ao RSB3 da primeira etapa. O experimento foi operado durante o período de agosto de 2000 a janeiro de 2001, perfazendo 300 ciclos para o RSB1, 160 ciclos para o RSB2 e 128 ciclos para o RSB3. Não foi possível realizar o perfil temporal, no final do experimento, devido à ocorrência de um acidente de trabalho, que ocasionou o descarte de todo o lodo anaeróbio para dentro dos RSBs.

A figura 5.31. permite uma melhor visibilidade da seqüência temporal de desenvolvimento experimental de cada reator durante esta etapa.

Figura 5.31. Cronograma temporal dos RSBs na segunda etapa

Reator	Ciclos operacionais					
	0	50	100	150	200	250
RSB1						
RSB2						
RSB3						

Manning e Irvine (1985), estudando o processo de remoção biológica de fósforo em RSBs, com baixa relação DQO/NTK no afluente, testaram várias estratégias diferentes até conseguir o estabelecimento do processo. Para criar condições ao mecanismo inicial de liberação de ortofosfatos na fase anaeróbia inicial, os autores concluíram ser imprescindível, além da remoção de nitratos remanescentes do ciclo anterior, a manutenção de condições não-limitantes de substrato durante esta fase. Na primeira etapa do experimento, observou-se que a fase anaeróbia inicial operou na verdade como uma fase anóxica, onde o consumo de DQO acarretou na redução de nitratos, sem a ocorrência de qualquer liberação de ortofosfatos. Um aumento relativo ao tempo de reação da fase anaeróbia não representou uma solução plausível, pois as baixas concentrações de DQO solúvel, após a desnitrificação total, provavelmente seriam o fator limitante. Optou-se então por tentar diminuir a relação DQO total/DQO solúvel, através da introdução de um fermentador, para gerar a metade do afluente. Com as maiores concentrações de matéria orgânica imediatamente disponível ao consumo das bactérias, pressupunha-se aumentar as taxas de redução inicial de nitratos, permitindo a liberação seqüencial de ortofosfatos ainda durante a fase anaeróbia. O fator limitante na definição do tempo necessário para a liberação de ortofosfatos é a eficiência da fermentação, já que a formação de PHB e liberação de ortofosfatos são processos que se desenvolvem rapidamente na presença de ácidos graxos em quantidades satisfatórias. Danesh & Oleszkiewicz (1996), conseguiram diminuir o tempo de detenção da zona anaeróbia para menos de 50 minutos com a implantação de um pré-fermentador.

Pelos resultados obtidos com o experimento da primeira etapa, pôde-se concluir que o processo de desnitrificação por produtos de endogenia desenvolveu-se com taxas bem menores do que às esperadas. Desta forma, nesta segunda etapa pretendeu-se atingir alguma desnitrificação via DQO do esgoto afluente, também na fase anóxica seqüente à fase aeróbia. Para que as concentrações de DQO mantivessem-se até a fase anóxica, planejou-se restringir o tempo de reação aeróbia ao mínimo necessário para a oxidação da amônia. Como o tempo de reação de cada fase era estipulado anteriormente à operação experimental, previa-se que

este procedimento poderia incorrer na eliminação eventual de NTK no efluente, principalmente durante a aclimação das bactérias nitrificantes e em períodos de altas concentrações de nitrogênio no afluente. No entanto, sabe-se que os processos de remoção de nitrogênio e remoção de fósforo, dificilmente desenvolvem-se com a eficiência simultânea de 100%, principalmente num reator seqüencial em batelada, alimentado com baixas concentrações de matéria orgânica. Nesta etapa do trabalho, procurou-se então uma situação ambiental ideal, que permitisse atingir uma eficiência relativamente razoável para os três processos envolvidos na remoção de nutrientes (nitrificação, desnitrificação e remoção biológica de fósforo), mesmo que isto significasse diminuir a eficiência de um processo em prol do aumento da eficiência de outro.

Esta fase experimental pode ser dividida em três períodos, que distinguiram-se pela variação da concentração de DQO do esgoto sintético. O primeiro período compreendeu os primeiros 133 ciclos, o segundo período foi desenvolvido em aproximadamente 60 ciclos e o terceiro período desenvolveu-se do ciclo 188 até o final do experimento, no ciclo 298. No RSB1, o primeiro período foi caracterizado por uma aclimação das bactérias nitrificantes, estabelecendo-se taxas de oxidação da amônia inferiores às apresentadas na primeira etapa. No RSB2, observou-se a deterioração da sedimentabilidade do lodo, devido ao desenvolvimento de organismos filamentosos. O processo de desnitrificação estabeleceu-se nos dois reatores com uma eficiência superior à etapa anterior. No entanto, o processo de remoção biológica de fósforo não mostrou-se confiável, apresentando somente alguns pontos isolados de eficiência nos dois RSBs. Observou-se neste período um decréscimo muito grande das concentrações de SSV em ambos reatores. No segundo período, tentou-se realizar uma aclimação das bactérias removedoras de fósforo e uma recuperação da biomassa, através de um aumento das relações DQO/P do afluente aos RSBs. Com este propósito, as concentrações de DQO do esgoto sintético foram aumentadas, de maneira a tentar manter uma relação da DQO/P do efluente anaeróbio acima de 20, condição para o desenvolvimento de uma fração razoável deste tipo de bactérias. O objetivo foi atingido, observando-se uma grande eficiência de remoção de fósforo. No entanto, neste período observou-se que o tempo de detenção na fase aeróbia passou a ser limitante para o processo de nitrificação, provavelmente pelas altas concentrações de nitrogênio vinculadas ao acréscimo da DQO. A partir do estabelecimento do processo de remoção de fósforo, partiu-se para o terceiro período. As concentrações de DQO foram mantidas num valor intermediário, visando atingir um equilíbrio, com o estabelecimento mútuo entre os processos de remoção de nitrogênio e remoção de fósforo, mesmo com eficiências abaixo de 100%.

Tanto o RSB2 como o RSB3 operaram durante alguns ciclos do segundo período. No entanto, devido ao fato de terem sido poucos ciclos e, como para o RSB2 estes ciclos coincidiram com o final da operação do reator, devido ao desenvolvimento de filamentosas, e para o RSB3 coincidiram com o início da operação do reator, quando ocorre a aclimação das bactérias, optou-se por desconsiderar este período no cálculo das médias nos dois RSBs. Desta forma, o RSB2 somente foi analisado para o primeiro período, e o RSB3 restringiu-se ao terceiro período.

Os resultados das análises físico-químicas realizadas durante os diferentes períodos, assim como a estatística destes dados, podem ser observados nas tabelas 5.3, 5.4. e 5.5., apresentadas a seguir. Cabe ressaltar, que as características do efluente anaeróbio são referentes à amostra equalizada de 50% do efluente do RSBA_n e 50% do pré-fermentador.

Tabela 5.3. Performance dos reatores no primeiro período da segunda etapa do experimento em escala de bancada.

Parâmetro	Ponto de amostragem	Unidade	Valor médio	Desvio Padrão	Valor máximo	Valor mínimo
SS	Licor misto RSB1	mg/L	2689,9	1018,5	4503,3	1584,0
	Licor misto RSB2	mg/L	2220,2	831,0	3781,2	1230,0
SSV	Licor misto RSB1	mg/L	1921,3	670,8	3182,4	1032,9
	Licor misto RSB2	mg/L	1605,7	527,3	2640,4	996,7
SSV/SS	RSB1	-	72,3%	5,1%	79,6%	59,9%
	RSB2	-	73,6%	4,7%	81,0%	64,7%
SS	Esgoto Sintético	mg/L	147,4	61,2	262,0	44,0
	Efluente Anaeróbio	mg/L	55,4	23,0	120,0	28,0
	Efluente RSB1	mg/L	9,4	10,3	48,0	n.d.
	Efluente RSB2	mg/L	13,3	20,8	85,0	n.d.
	Remoção global RSB1	-	92,0%	7,9%	100,0%	71,1%
	Remoção global RSB2	-	90,6%	12,6%	100,0%	48,8%
DQO	Esgoto Sintético	mg/L	492,0	116,6	694,7	288,6
	Efluente Anaeróbio	mg/L	177,9	55,9	299,8	72,7
	Efluente Anaeróbio Filtrado	mg/L	75,7	30,9	161,1	31,8
	Efluente RSB1	mg/L	28,1	14,2	63,8	4,5
	Efluente RSB2	mg/L	26,8	25,9	119,6	n.d.
	Remoção global RSB1	-	94,0%	3,3%	99,1%	86,8%
	Remoção global RSB2	-	94,2%	5,7%	100,0%	75,3%
NTK	Esgoto Sintético	mg/L	35,4	8,6	49,2	22,7
	Efluente Anaeróbio	mg/L	37,4	8,2	55,2	25,6
	Efluente RSB1	mg/L	5,1	5,7	18,2	n.d.
	Efluente RSB2	mg/L	3,1	5,5	15,1	n.d.
Amônia	Efluente Anaeróbio	mgNH ₄ -N/L	25,8	8,5	49,2	12,8
	Efluente RSB1	mgNH ₄ -N/L	3,5	4,6	14,4	n.d.
	Efluente RSB2	mgNH ₄ -N/L	1,8	3,7	12,2	n.d.
Nitrato	Efluente RSB1	mgNO ₃ -N/L	8,1	7,8	35,6	1,0
	Efluente RSB2	mgNO ₃ -N/L	13,0	12,0	58,2	1,3
Nitrito	Efluente RSB1	mgNO ₂ -N/L	2,0	3,3	9,0	n.d.
	Efluente RSB2	mgNO ₂ -N/L	0,8	1,6	5,1	n.d.

Nota: n.d. = não detectado

Tabela 5.3. Performance dos reatores no primeiro período da segunda etapa do experimento em escala de bancada (continuação).

Parâmetro	Ponto de amostragem	Unidade	Valor médio	Desvio Padrão	Valor máximo	Valor mínimo
Nitrogênio Total	Esgoto Sintético	mg-N/L	35,5	8,6	49,4	22,7
	Efluente Anaeróbio	mg-N/L	38,1	8,3	55,2	25,7
	Efluente RSB1	mg-N/L	15,3	9,7	44,3	5,3
	Efluente RSB2	mg-N/L	16,1	12,0	58,2	7,7
	Remoção global RSB1	-	62,1%	16,6%	86,0%	28,5%
	Remoção global RSB2	-	62,0%	12,4%	83,1%	39,0%
Eficiência Nitrificação	RSB1	-	90,4%	11,8%	100,0%	59,3%
	RSB2	-	96,6%	7,6%	100,0%	76,5%
Taxa específica Nitrificação	RSB1	gN/kgSSV.dia	94,4	20,6	125,1	57,6
	RSB2	gN/kgSSV.dia	76,3	27,2	134,6	23,6
Eficiência Desnitrificação	RSB1	-	70,4%	18,4%	88,4%	14,1%
	RSB2	-	68,8%	13,1%	95,6%	49,9%
Taxa específica Desnitrificação		gN/kgSSV.dia	37,3	12,6	52,2	6,8
		gN/kgSSV.dia	40,5	15,0	77,5	14,1
Ortofosfato	Esgoto Sintético	mgPO ₄ -P/L	7,9	2,3	12,4	4,0
	Efluente Anaeróbio	mgPO ₄ -P/L	10,1	2,1	13,1	6,1
	Efluente RSB1	mgPO ₄ -P/L	7,1	3,3	14,0	n.d.
	Efluente RSB2	mgPO ₄ -P/L	8,9	2,0	13,1	5,5
	Remoção global RSB1	-	1,9%	49,4%	100,0%	-84,1%
	Remoção global RSB2	-	-19,8%	26,8%	19,8%	-75,9%
pH	Esgoto Sintético	-	7,1	0,2	7,5	6,7
	Efluente Anaeróbio	-	7,5	0,1	7,7	7,2
	Efluente RSB1	-	7,4	0,2	8,0	7,2
	Efluente RSB2	-	7,4	0,2	7,9	7,2
Alcalinidade	Esgoto Sintético	mgCaCO ₃ /L	223,3	67,2	319,5	99,8
	Efluente Anaeróbio	mgCaCO ₃ /L	278,4	51,9	361,0	203,0
	Efluente RSB1	mgCaCO ₃ /L	153,7	47,2	244,3	100,9
	Efluente RSB2	mgCaCO ₃ /L	129,7	51,5	227,5	61,4

Nota: n.d. = não detectado

Tabela 5.4. Performance dos reatores no segundo período da segunda etapa do experimento em escala de bancada.

Parâmetro	Ponto de amostragem	Unidade	Valor médio	Desvio Padrão	Valor máximo	Valor mínimo
SS	Licor misto RSB1	mg/L	2252,5	542,8	3007,0	1596,7
SSV	Licor misto RSB1	mg/L	1861,8	458,4	2551,1	1313,3
SSV/SS	RSB1	-	82,6%	2,1%	86,0%	80,2%
SS	Esgoto Sintético	mg/L	178,9	94,5	339,0	61,0
	Efluente Anaeróbio	mg/L	78,5	40,6	160,0	42,0
	Efluente RSB1	mg/L	16,1	10,4	33,0	2,0
	Remoção global RSB1	-	87,8%	11,5%	99,0%	63,9%
DQO	Esgoto Sintético	mg/L	891,1	83,1	990,0	745,3
	Efluente Anaeróbio	mg/L	249,7	59,7	312,2	161,9
	Efluente Anaeróbio Filtrado	mg/L	153,7	44,6	204,4	78,1
	Efluente RSB1	mg/L	36,1	19,3	80,0	17,8
	Remoção global RSB1	-	96,3%	1,5%	98,0%	92,9%
NTK	Esgoto Sintético	mg/L	66,8	9,2	76,5	51,0
	Efluente Anaeróbio	mg/L	61,0	11,8	74,3	42,7
	Efluente RSB1	mg/L	23,0	15,7	46,8	5,7

Tabela 5.4. Performance dos reatores no segundo período da segunda etapa do experimento em escala de bancada (continuação).

Parâmetro	Ponto de amostragem	Unidade	Valor médio	Desvio Padrão	Valor máximo	Valor mínimo
Amônia	Efluente Anaeróbio	mgNH ₄ -N/L	44,9	10,9	58,7	30,4
	Efluente RSB1	mgNH ₄ -N/L	19,1	13,9	40,6	2,8
Nitrato	Efluente RSB1	mgNO ₃ -N/L	1,8	1,8	5,8	0,7
Nitrito	Efluente RSB1	mgNO ₂ -N/L	7,8	4,1	12,2	n.d.
Nitrogênio Total	Esgoto Sintético	mg-N/L	66,8	9,2	76,5	51,0
	Efluente Anaeróbio	mg-N/L	61,2	12,0	74,4	42,7
	Efluente RSB1	mg-N/L	32,5	12,0	54,6	20,4
	Remoção global RSB1	-	52,0%	13,3%	63,0%	27,9%
Eficiência Nitrificação	RSB1	-	68,6%	20,2%	92,9%	40,4%
Taxa específica Nitrificação	RSB1	gN/kgSSV.dia	107,9	30,5	147,7	53,5
Eficiência Desnitrificação	RSB1	-	75,5%	11,7%	97,7%	60,2%
Taxa específica Desnitrificação	RSB1	gN/kgSSV.dia	44,7	12,7	61,8	21,3
Ortofosfato	Esgoto Sintético	mgPO ₄ -P/L	10,1	2,1	13,9	7,6
	Efluente Anaeróbio	mgPO ₄ -P/L	11,1	2,5	16,3	9,7
	Efluente RSB1	mgPO ₄ -P/L	3,6	4,8	11,6	n.d.
	Remoção global RSB1	-	78,1%	35,4%	100,0%	5,3%
pH	Esgoto Sintético	-	6,6	0,3	7,1	6,1
	Efluente Anaeróbio	-	7,5	0,3	7,9	6,9
	Efluente RSB1	-	7,8	0,1	8,0	7,6
Alcalinidade	Esgoto Sintético	mgCaCO ₃ /L	217,3	31,0	265,9	176,9
	Efluente Anaeróbio	mgCaCO ₃ /L	312,9	48,3	368,6	248,1
	Efluente RSB1	mgCaCO ₃ /L	222,7	62,8	302,0	119,6

Nota: n.d. = não detectado

Tabela 5.5. Performance dos reatores no terceiro período da segunda etapa do experimento em escala de bancada.

Parâmetro	Ponto de amostragem	Unidade	Valor médio	Desvio Padrão	Valor máximo	Valor mínimo
SS	Licor misto RSB1	mg/L	2208,8	387,6	3090,5	1705,2
	Licor misto RSB3	mg/L	2426,2	392,9	3170,3	1683,0
SSV	Licor misto RSB1	mg/L	1805,9	283,2	2562,0	1404,7
	Licor misto RSB3	mg/L	1828,1	302,7	2420,2	1193,1
SSV/SS	RSB1	-	82,1%	4,7%	92,1%	70,1%
	RSB3	-	75,6%	7,2%	90,1%	61,4%
SS	Esgoto Sintético	mg/L	162,6	76,3	305,0	63,0
	Efluente Anaeróbio	mg/L	69,2	31,5	124,0	27,0
	Efluente RSB1	mg/L	15,6	22,9	84,0	n.d.
	Efluente RSB2	mg/L	10,7	15,7	66,0	n.d.
	Remoção global RSB1	-	93,2%	9,1%	100,0%	61,8%
	Remoção global RSB3	-	94,7%	6,0%	100,0%	79,3%
DQO	Esgoto Sintético	mg/L	644,6	90,8	792,4	424,4
	Efluente Anaeróbio	mg/L	190,1	60,9	345,6	82,0
	Efluente Anaeróbio Filtrado	mg/L	89,2	32,7	167,5	49,0
	Efluente RSB1	mg/L	26,3	15,1	51,7	1,3
	Efluente RSB3	mg/L	23,1	10,3	40,1	1,5
	Remoção global RSB1	-	95,8%	2,3%	99,7%	92,1%
Remoção global RSB3	-	96,2%	1,9%	99,8%	92,6%	

Nota: n.d. = não detectado

Tabela 5.5. Performance dos reatores no terceiro período da terceira etapa do experimento em escala de bancada (continuação).

Parâmetro	Ponto de amostragem	Unidade	Valor médio	Desvio Padrão	Valor máximo	Valor mínimo
NTK	Esgoto Sintético	mg/L	46,7	7,7	59,2	32,8
	Efluente Anaeróbio	mg/L	45,6	7,7	56,1	34,5
	Efluente RSB1	mg/L	1,6	3,0	13,1	n.d.
	Efluente RSB3	mg/L	9,1	4,2	20,7	1,8
Amônia	Efluente Anaeróbio	mgNH ₄ -N/L	32,7	5,3	39,2	21,1
	Efluente RSB1	mgNH ₄ -N/L	0,7	2,9	11,8	n.d.
	Efluente RSB3	mgNH ₄ -N/L	6,7	2,7	12,5	1,5
Nitrato	Efluente RSB1	mgNO ₃ -N/L	7,9	3,1	13,3	1,6
	Efluente RSB3	mgNO ₃ -N/L	5,9	3,2	12,4	1,7
Nitrito	Efluente RSB1	mgNO ₂ -N/L	2,2	3,4	9,0	n.d.
	Efluente RSB3	mgNO ₂ -N/L	1,4	3,0	9,8	n.d.
Nitrogênio Total	Esgoto Sintético	mg-N/L	47,3	7,9	59,4	32,9
	Efluente Anaeróbio	mg-N/L	46,4	7,1	56,2	34,5
	Efluente RSB1	mg-N/L	11,6	4,2	20,4	3,5
	Efluente RSB3	mg-N/L	16,5	4,9	27,7	10,4
	Remoção global RSB1	-	74,5%	9,8%	94,2%	59,1%
	Remoção global RSB3	-	63,6%	14,5%	80,2%	29,6%
Eficiência Nitrificação	RSB1	-	98,7%	5,3%	100,0%	78,2%
	RSB3	-	84,7%	5,5%	96,5%	71,3%
Taxa específica Nitrificação	RSB1	gN/kgSSV.dia	127,5	24,2	189,4	90,6
	RSB3	gN/kgSSV.dia	75,3	22,4	127,1	46,4
Eficiência Desnitrificação	RSB1	-	76,8%	10,2%	94,4%	62,3%
	RSB3	-	79,8%	15,0%	95,9%	41,0%
Taxa específica Desnitrificação	RSB1	gN/kgSSV.dia	55,9	14,3	84,7	31,5
	RSB3	gN/kgSSV.dia	36,4	14,6	68,0	15,8
Ortofosfato	Esgoto Sintético	mgPO ₄ -P/L	10,1	1,5	12,7	7,9
	Efluente Anaeróbio	mgPO ₄ -P/L	11,1	1,9	13,3	6,6
	Efluente RSB1	mgPO ₄ -P/L	5,6	3,5	10,9	0,4
	Efluente RSB3	mgPO ₄ -P/L	8,5	1,6	11,8	5,1
	Remoção global RSB1	-	44,7%	34,3%	95,9%	-18,2%
	Remoção global RSB3	-	13,8%	21,7%	55,0%	-22,0%
P/SSV	Licor misto RSB1	-	15,6%	3,8%	22,7%	8,2%
	Licor misto RSB3	-	11,6%	3,2%	15,5%	3,8%
pH	Esgoto Sintético	-	7,0	7,0	7,0	6,6
	Efluente Anaeróbio	-	7,5	7,5	7,5	7,1
	Efluente RSB1	-	7,5	7,5	7,5	7,1
	Efluente RSB3	-	7,4	7,4	7,4	7,0
Alcalinidade	Esgoto Sintético	mgCaCO ₃ /L	185,4	187,0	190,6	187,2
	Efluente Anaeróbio	mgCaCO ₃ /L	260,1	262,1	264,4	250,3
	Efluente RSB1	mgCaCO ₃ /L	86,4	86,3	90,8	91,1
	Efluente RSB3	mgCaCO ₃ /L	138,7	140,2	141,7	140,6

Nota: n.d. = não detectado

5.3.1. Concentrações dos principais parâmetros no decorrer do experimento

Observando-se a figura 5.32., em conjunto com os resultados constantes nas tabelas 5.3., 5.4. e 5.5., pode-se constatar o estabelecimento dos três períodos distintos neste experimento. O primeiro período foi caracterizado por uma DQO média do esgoto sintético de 492 mg/L. Decorridas aproximadamente 8 semanas de operação experimental, e sem qualquer

indício do estabelecimento do processo de remoção de fósforo, iniciou-se um período de aclimação das bactérias removedoras de fósforo. Para tanto, aumentou-se a concentração da DQO do esgoto sintético para uma faixa de valores entre 600-700 mg/L. Decorrida uma semana, efetuou-se um novo acréscimo neste parâmetro, para uma concentração média de 891 mg/L, no intuito de aumentar-se a relação DQO/P do efluente anaeróbio, para um valor acima de 20. O terceiro período ficou caracterizado por uma concentração média de DQO de 645 mg/L, valor intermediário entre os dois períodos anteriores. Objetivou-se, com isso, manter um equilíbrio entre os processos de remoção de nitrogênio e remoção de fósforo, como já discutido anteriormente.

Com base nos resultados médios de DQO, NTK e ortofosfato do efluente anaeróbio, constantes nas tabelas 5.3., 5.4. e 5.5., respectivamente referentes ao primeiro, segundo e terceiro períodos, calculou-se as seguintes relações (tabela 5.6.).

Tabela 5.6. Relações entre os parâmetros DQO, NTK e ortofosfato nos diferentes períodos.

	DQO_{solúvel}/DQO_{total}	DQO/NTK	DQO/P
Período 1	43%	4,7	17,7
Período 2	62%	4,0	23,0
Período 3	47%	4,2	17,2

As relações DQO/NTK, da mesma forma que ocorreu na primeira etapa do experimento, permaneceram na faixa de 4 a 5. No entanto, comparando-se as porcentagens médias de DQO solúvel em relação à DQO total, apresentadas nos diferentes períodos deste experimento, com a relação obtida na etapa anterior do experimento, que permaneceu em 22%, constata-se que o objetivo de aumentar as concentrações de matéria orgânica imediatamente disponível, através do pré-fermentador, foi atingido com sucesso. Este fato vem a explicar a maior eficiência no processo de desnitrificação, obtida já no primeiro período do experimento, quando as concentrações de DQO do esgoto sintético permaneciam similares às aplicadas na primeira etapa do experimento. No segundo período, além do aumento da relação DQO/P, observou-se um acréscimo bastante significativo da porcentagem de material orgânico solúvel no efluente anaeróbio, o que provavelmente influenciou no estabelecimento do processo de remoção de fósforo. Cabe ressaltar, ainda, que apesar de não ocorrer uma grande diferença entre as relações obtidas no primeiro e no terceiro período, observou-se um grande aumento de eficiência no terceiro período, o que vem a retificar o aspecto positivo da aclimação no desenvolvimento dos processos biológicos.

As concentrações de DQO total do efluente dos três RSBs, nos diferentes períodos, permaneceram bastante baixas durante toda a fase experimental, como pode ser observado na figura 5.32. Para o RSB1, as concentrações médias apresentaram-se com os valores de 28,1 mg/L, 37,1 mg/L e 26,3 mg/L, respectivamente para o primeiro, o segundo e o terceiro período. No RSB2 e no RSB3, as concentrações médias da DQO do efluente foram de 26,8 mg/L e 23,2 mg/L, respectivamente.

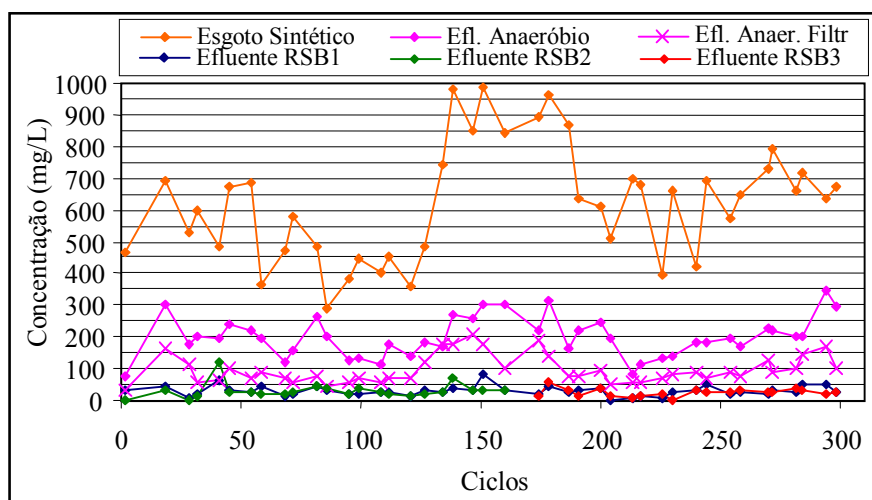


Figura 5.32. Resultados de DQO.

A figura 5.33. apresenta as concentrações de nitrogênio total nos diferentes pontos amostrados no decorrer de toda segunda etapa experimental.

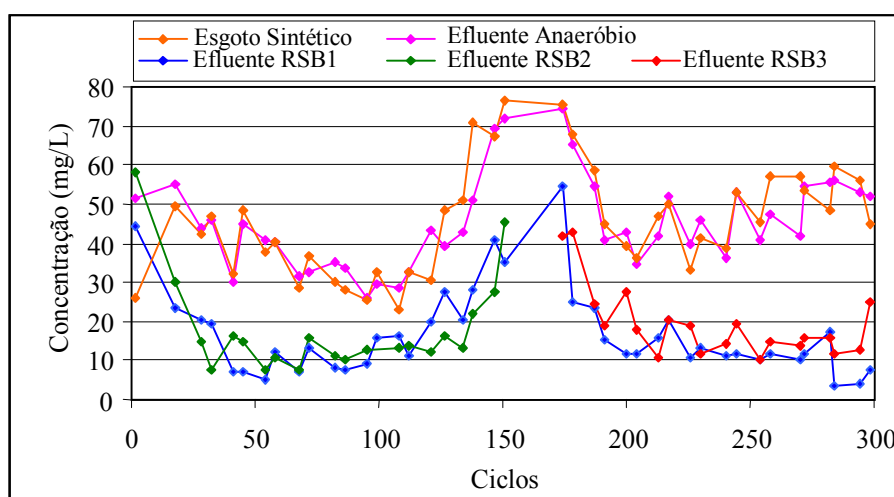


Figura 5.33. Nitrogênio total afluente e efluente nos três RSBs.

No primeiro período, após uma fase de aclimação das bactérias ao novo alimento e dinâmica aplicados, passou-se a observar uma remoção global de nitrogênio bastante significativa nos dois RSBs. A partir do início do segundo período, as concentrações de nitrogênio no efluente dos dois reatores começaram a aumentar, pelo fato do tempo de

detenção na fase aeróbia não ter sido suficiente para oxidar toda a amônia afluente. Decorrido este período, observou-se, para o RSB1, o restabelecimento imediato do processo de remoção de nitrogênio, atingindo concentrações no efluente próximas e até inferiores a 10 mg/L. O RSB3, em sua fase inicial de operação, que ocorreu no final do segundo período, além de encontrar-se dentro da fase normal de aclimatação das bactérias ao novo ambiente, também sofreu limitações do processo de nitrificação, pelo baixo tempo de detenção na fase aeróbia. No entanto, após o início do terceiro período, este reator também apresentou um rápido estabelecimento do processo de remoção de nitrogênio.

As figuras 5.34. a 5.36. apresentam as diferentes formas de nitrogênio nos efluentes do RSB1, RSB2 e RSB3.

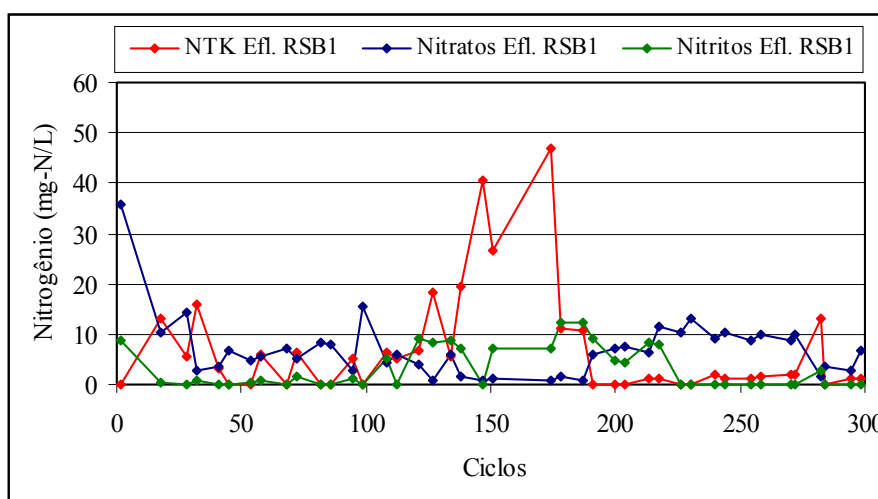


Figura 5.34. Diferentes formas de nitrogênio efluentes do RSB1.

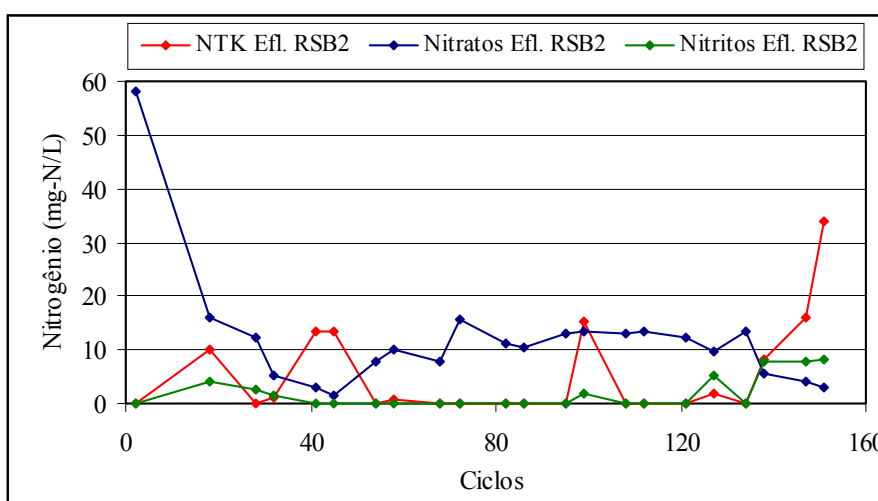


Figura 5.35. Diferentes formas de nitrogênio efluentes do RSB2.

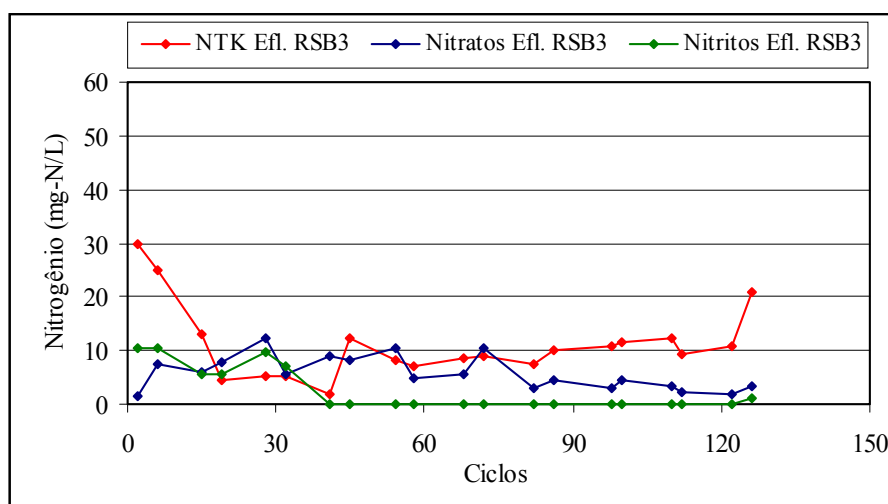


Figura 5.36. Diferentes formas de nitrogênio efluentes do RSB3.

Observando-se a figura 5.34., pôde-se concluir que o processo de nitrificação não obteve um pleno estabelecimento durante o primeiro período desta etapa experimental. Já o processo de desnitrificação, passando por uma etapa inicial de aclimação, onde observou-se um acúmulo de nitratos no efluente, estabeleceu-se com uma eficiência razoável. Como já mencionado anteriormente, procurou-se diminuir ao máximo a fase aeróbia, no intuito de manter uma concentração de DQO suficiente para a realização da desnitrificação na fase anóxica seqüente. A definição de um tempo de detenção bastante limitado durante a fase aeróbia teve como embasamento as taxas temporais de nitrificação obtidas no experimento anterior. O tempo de 2 horas e 30 minutos seria suficiente para garantir toda a oxidação da amônia afluente. No entanto, não previa-se uma fase de aclimação tão extensa das bactérias nitrificantes, perfazendo praticamente todo o primeiro período. Provavelmente devido à concorrência com as bactérias heterotróficas, que passaram a prevalecer no meio, em virtude das maiores concentrações de matéria orgânica afluente, e pela idade de lodo relativamente baixa, as bactérias nitrificantes não desenvolveram-se da maneira intensa como ocorreu na primeira etapa do experimento. Este fato justifica as oscilações nas concentrações de NTK do efluente, que após um período inicial, variaram de 0 a 7 mg/L. Optou-se por não aumentar o tempo de detenção na fase aeróbia para não prejudicar o processo global de remoção de nitrogênio, que apresentou-se mais eficiente que na primeira etapa experimental. As formas predominantes de nitrogênio oxidado durante este período foram os nitratos. Com o estabelecimento do segundo período, as concentrações de NTK no efluente aumentaram, em decorrência das altas concentrações de nitrogênio no afluente. Da mesma forma, devido à nitrificação incompleta, os nitritos passaram a representar a forma de nitrogênio oxidado predominante no efluente. Este período, apesar de não ter apresentado altas eficiências na nitrificação, pela limitação do tempo de reação aeróbia, caracterizou-se por um aumento

bastante significativo das taxas específicas de nitrificação, como será discutido no item a seguir. As altas concentrações de nitrogênio no afluente parecem ter incentivado o desenvolvimento dos organismos nitrificantes. No terceiro período, após o decréscimo das concentrações de NTK do afluente para valores da ordem de 40 a 50 mg/L, observou-se o pleno estabelecimento do processo de nitrificação, que pôde ser comprovado, observando-se concentrações bastante baixas de NTK no efluente. Da mesma forma, a nitrificação total incorreu na predominância de nitratos no efluente.

No RSB2 (figura 5.35.), também observou-se um acúmulo de nitratos bastante significativo durante a fase inicial da operação do reator. Este acúmulo, da mesma forma que no RSB1, ocorreu provavelmente devido à aclimação das bactérias desnitrificantes ao novo meio. Concentrações de nitratos abaixo de 15 mg/L foram observadas durante praticamente todo o período experimental. Para a nitrificação, observou-se que, após um período de aproximadamente 45 ciclos, atingiu-se a total eficiência deste processo, fato que pode ser comprovado analisando-se as concentrações não detectáveis de NTK no efluente. Os nitratos representaram a forma predominante de nitrogênio oxidado no efluente, e, da mesma forma que no RSB1, somente pequenas concentrações de nitritos foram observadas eventualmente no decorrer do experimento. No final da operação deste reator, que coincidiu com o início do segundo período experimental, pôde-se observar o efeito que o grande acréscimo das concentrações de NTK do afluente exerceram no processo de nitrificação, através do acréscimo das concentrações de NTK e nitritos no efluente.

Comparando-se o RSB1 com o RSB2, no decorrer do primeiro período, observou-se o impacto que a estratégia de operação exerceu no processo de nitrificação. No RSB1, onde a estratégia de operação aproximou o sistema de um regime plug-flow, observou-se um efeito inibitório das bactérias nitrificantes, em virtude das maiores concentrações de DQO no afluente, mais intenso que no RSB2. Este último, em decorrência da baixa vazão de enchimento durante um longo período da reação, aproximou-se de um sistema de mistura completa, propiciando, desta forma, a diluição das concentrações do substrato, e, conseqüentemente, um menor impacto com as altas cargas afluentes.

O RSB3 (figura 5.36.), que teve seu período de operação inicializado no segundo período, necessitou de aproximadamente 41 ciclos para estabelecer o processo de nitrificação. O decréscimo das concentrações de NTK e nitritos do efluente demonstraram o pleno estabelecimento deste processo no reator. Similarmente à primeira etapa do experimento, e como já era esperado, pelo fato deste reator ter em sua estratégia uma alimentação de afluente

realizada no início da fase anóxica, após a aeração, foram observadas, durante o mesmo período, concentrações de NTK maiores em seu efluente, em comparação com o RSB1.

Através da análise das concentrações médias de alcalinidade, nos diferentes períodos do experimento (tabelas 5.3. a 5.5.), pôde-se levantar algumas considerações. Similarmente à primeira etapa, observou-se um aumento de alcalinidade no efluente anaeróbio em relação ao esgoto sintético, devido aos processos de amonificação e metanogênese. Da mesma forma, no efluente dos três RSBs, observou-se um decréscimo das concentrações de alcalinidade em relação ao afluente, devido ao processo de nitrificação.

Analisando-se o parâmetro ortofosfato, observado nas tabelas 5.3. a 5.5., pôde-se concluir que as concentrações médias no efluente dos RSBs apresentaram-se consideravelmente menores que no afluente, somente no RSB1, e somente durante o segundo e o terceiro período experimental. No entanto, mesmo com eventuais ciclos operacionais apresentando ótima eficiência de remoção de fósforo, com concentrações não detectáveis no efluente, as concentrações médias obtidas no efluente do RSB1, de 3,6 mg PO₄-P/L, no segundo período, e 5,6 mg PO₄-P, no terceiro período, encontraram-se acima do limite superior de 1 mg P/L, estipulado pelos órgãos ambientais (Rio Grande do Sul, 1989). O processo, desta forma, não mostrou-se confiável.

5.3.2. Eficiências de remoção

A partir de uma análise dos valores médios de DQO, constantes nas tabelas 5.3. a 5.5., em conjunto com a figura 5.37., constatou-se que foram obtidos bons resultados de remoção para este parâmetro: acima de 85% para o RSB1, nos três períodos distintos, acima de 75 % para o RSB2 e acima de 90% para o RSB3. O efluente anaeróbio, formado pela equalização do efluente do RSBA_n com o efluente do pré-fermentador, apresentou uma eficiência de remoção de DQO total acima da expectativa. Este fato ocorreu devido ao maior tempo de detenção aplicado no RSBA_n durante esta etapa experimental, e ao provável desenvolvimento de uma fração considerável de bactérias metanogênicas no pré-fermentador em batelada, provavelmente devido à retenção da biomassa. As eficiências de remoção de DQO no tratamento anaeróbio variaram na faixa de 30 a 90%.

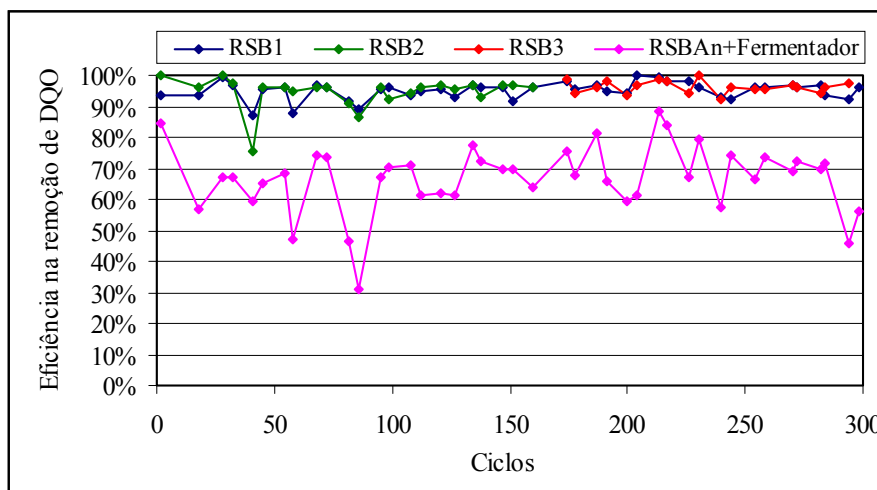


Figura 5.37. Eficiência na remoção de DQO.

Quanto à remoção de SST (figura 5.38.), obtiveram-se bons resultados para o RSB1, com eficiências superiores a 84%, principalmente no primeiro e no terceiro período. Alguns pontos durante o segundo período, apresentaram-se com eficiências menores, em decorrência da instabilidade deste período, ocasionada pelas mudanças nas concentrações de substrato no afluente. No RSB2, passou-se a observar uma crescente deterioração das características de sedimentabilidade, já a partir do ciclo 20. No intuito de evitar a perda de biomassa através do descarte do clarificado, aumentou-se sucessivamente o tempo destinado à sedimentação. No entanto, o intenso desenvolvimento de bactérias filamentosas no decorrer da operação deste reator, incorreu na necessidade de interrupção desta estratégia operacional. As possíveis causas do desenvolvimento de filamentosas no RSB2 serão discutidas no próximo item. O RSB3, no início de sua operação, que ocorreu no final do segundo período, apresentou uma menor eficiência na remoção de SS, em decorrência da aclimatação das bactérias ao novo meio e das concentrações de DQO bastante elevadas durante este período. No decorrer do terceiro período as eficiências estabilizaram-se, apresentando-se superiores a 85%.

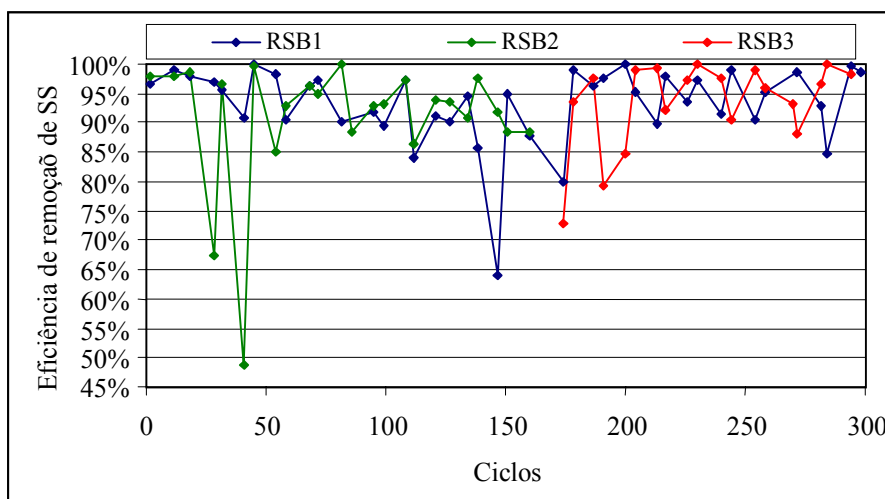


Figura 5.38. Eficiência na remoção global de sólidos suspensos nos três RSBs.

Nas figuras 5.39. a 5.41. são apresentados os resultados referentes às eficiências de remoção global de nitrogênio, nitrificação e desnitrificação, nos três RSBs. Muitas das observações realizadas com base nestas figuras, confirmarão o que já foi comentado a respeito dos processos de nitrificação e desnitrificação no item anterior.

Durante o primeiro período experimental, observou-se que, após um período inicial de aclimatação de aproximadamente 30 ciclos, os processos de nitrificação e desnitrificação estabeleceram-se no RSB1, com eficiências variando respectivamente na faixa de 80 a 100%, e 50 a 90%. Observou-se também, que o processo de desnitrificação apresentou uma eficiência bem mais oscilante que a nitrificação. Analisando-se conjuntamente as figuras 5.32. e 5.39., pode-se verificar a dependência da eficiência do processo de desnitrificação em relação às concentrações de DQO do afluente. As menores eficiências observadas no final deste período, coincidiram com as menores concentrações de DQO no afluente. O processo de remoção global de nitrogênio seguiu a tendência de eficiência da desnitrificação: maior após a aclimatação, numa faixa de 60 a 90%, e menor no final do período, numa faixa de 30 a 70%. No segundo período as eficiências de nitrificação e remoção global de nitrogênio sofreram um decréscimo significativo, devido às altas concentrações de nitrogênio no afluente. Já o processo de desnitrificação apresentou boas eficiências, variando na faixa de 55 a 100%. O terceiro período, como já bastante discutido, apresentou-se muito estável, com eficiências bastante razoáveis. A nitrificação manteve-se com 100% de eficiência em praticamente todo o período. O processo de desnitrificação apresentou uma eficiência crescente, variando de 60% no início do período, a 80 a 90% no final deste. Coerentemente, a remoção de nitrogênio seguiu a tendência da desnitrificação, tendo sua eficiência variando praticamente na mesma faixa de valores.

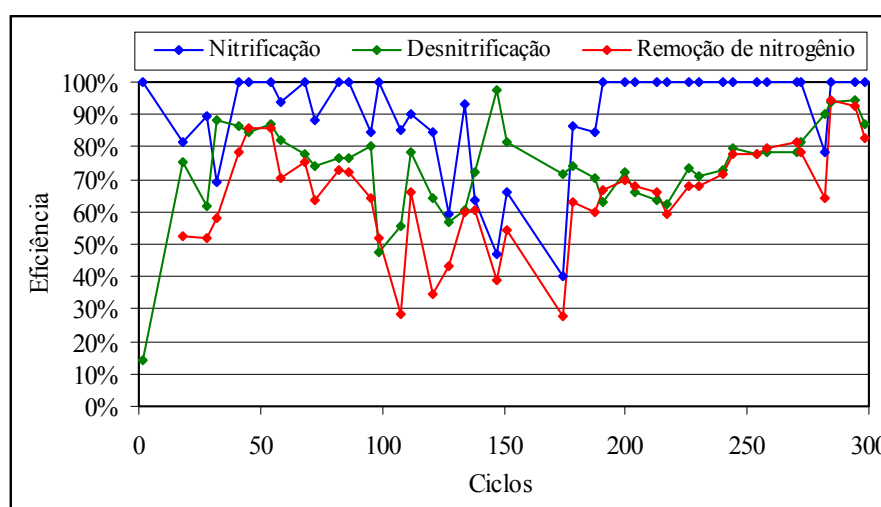


Figura 5.39. Eficiência na remoção de nitrogênio e nos processos de nitrificação e desnitrificação no RSB1.

Na figura 5.40. pode-se observar que o processo de nitrificação, no RSB2, desenvolveu uma eficiência bem mais estável que o RSB1, como já discutido anteriormente, mantendo-se em 100%, praticamente durante todo o primeiro período. Os processos de desnitrificação e remoção de nitrogênio, oscilaram respectivamente na faixa de 40 a 85%, e 50 a 95%. O decréscimo das eficiências, observado no final do gráfico, refere-se aos últimos ciclos operacionais, que foram operados durante o terceiro período. É interessante observar que o desenvolvimento de organismos filamentosos pareceu não interferir nos processos biológicos deste reator. O fator limitante do RSB2, que ocasionou a parada da operação experimental, foi a sedimentação.

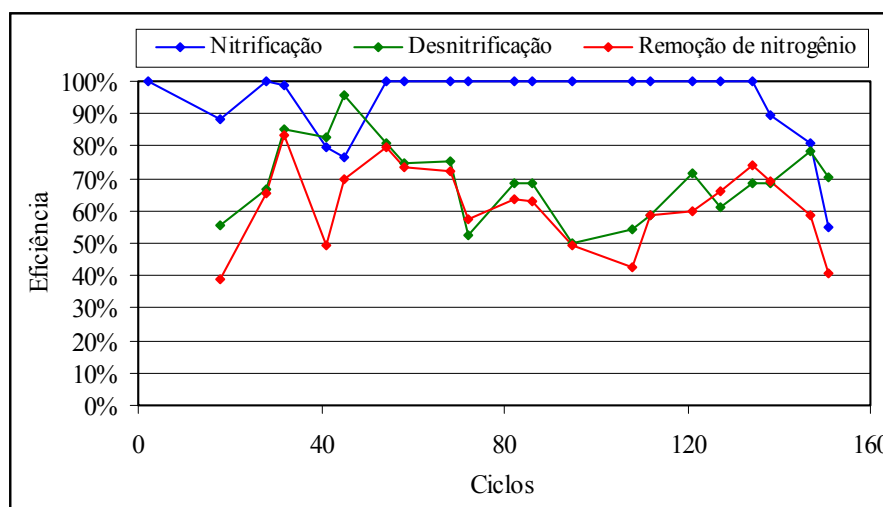


Figura 5.40. Eficiência na remoção de nitrogênio e nos processos de nitrificação e desnitrificação no RSB2.

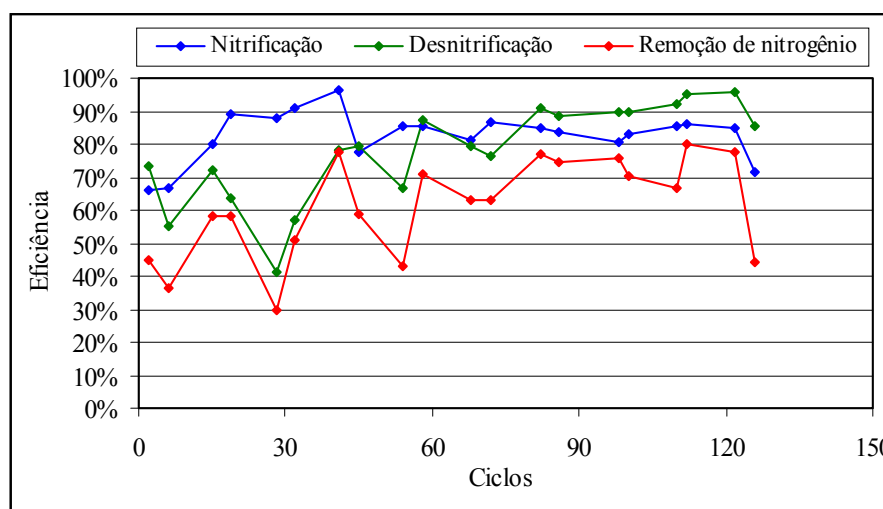


Figura 5.41. Eficiência na remoção de nitrogênio e nos processos de nitrificação e desnitrificação no RSB3.

As eficiências observadas no RSB3 (figura 5.41.), após um período de aclimação de aproximadamente 15 ciclos para a nitrificação, e 28 ciclos para a desnitrificação,

apresentaram-se respectivamente na faixa de 80 a 96%, e 57 a 96%. A eficiência de remoção de nitrogênio, também após 28 ciclos, manteve-se na faixa de 40 a 80%. A perda de eficiência ocorrida no último ciclo apresentado no gráfico, ocorreu em virtude de uma falha do sistema de aeração deste reator.

As taxas específicas de nitrificação foram calculadas de acordo com a equação A.1.2., apresentada no anexo A.1., na parte final deste trabalho. Para o RSB1, estas taxas apresentaram os valores médios de 94,4 g N/kg SSV.dia, 107,9 g N/kg SSV.dia e 127,5 g N/kg SSV.dia, para o primeiro, segundo e terceiro períodos, respectivamente. Observou-se um aumento bastante representativo das taxas de nitrificação do primeiro para o terceiro período, fato que comprovou-se através da análise das eficiências do processo de nitrificação nestes períodos. No RSB2 e RSB3, as taxas específicas de nitrificação apresentaram-se com os valores de 76,3 g N /kg SSV.dia e 75,3 g N /kg SSV.dia, respectivamente. As taxas desenvolvidas nesta segunda etapa do experimento, aproximaram-se de taxas típicas de sistemas operados exclusivamente para nitrificação. Tais taxas encontram-se na faixa de 42,8 a 173,0 g N /kg SSV.dia (Randall, Barnard e Stensel, 1992). As taxas observadas no RSB1, no terceiro período, foram as maiores taxas obtidas durante todo este trabalho, indicando a formação de um lodo rico em bactérias nitrificantes, provavelmente devido às altas concentrações de nitrogênio no afluente, durante o segundo período experimental, que incentivaram o desenvolvimento deste tipo de bactérias .

As taxas específicas de desnitrificação foram calculadas de acordo com a equação A.1.3., apresentada no anexo A.1. Para o RSB1, estas taxas apresentaram os valores médios de 37,3 g N /kg SSV.dia, 44,7 g N /kg SSV.dia e 55,9 g N /kg SSV.dia, para o primeiro, segundo e terceiro períodos, respectivamente. Da mesma forma que na nitrificação, observou-se um aumento bastante representativo das taxas de desnitrificação do primeiro para o terceiro período, fato que também comprovou-se através da análise das eficiências do processo de desnitrificação nestes períodos. No RSB2 e RSB3, as taxas específicas de desnitrificação apresentaram-se com os valores de 40,5 g N /kg SSV.dia e 36,4 g N /kg SSV.dia, respectivamente. Taxas típicas de desnitrificação com esgoto e via respiração endógena encontram-se na faixa de 40-150 g NO_3^- -N reduzido/kg SSV.d (Randall, Barnard e Stensel) e 15-60 g NO_3^- -N reduzido/kg SSV.d (EPA, 1993), respectivamente. As taxas específicas de desnitrificação apresentadas neste experimento provavelmente foram uma combinação destes dois tipos de desnitrificação.

Em virtude da grande variação da eficiência do processo de remoção biológica de fósforo, e também, devido à presença freqüente de eficiências de ordem negativa, optou-se por graficar estes dados através de uma curva de permanência. Como já explicado no início deste capítulo, a análise de eficiência dos parâmetros foi realizada de uma forma global, ou seja, em relação às características do esgoto sintético. No entanto, observou-se a ocorrência de um relativo acréscimo das concentrações de ortofosfatos nos reatores anaeróbios, o que incorreu, muitas vezes, em concentrações maiores no efluente dos RSBs em relação ao esgoto sintético, originando eficiências globais negativas. Esta foi a principal causa da ocorrência de eficiências negativas nos reatores. Porém, em casos isolados, observou-se também um aumento de ortofosfatos nos reatores, ocasionado provavelmente pelo efeito de liberação secundária, sem a formação de PHB e conseqüente absorção na fase aeróbia. Em decorrência destes problemas, o RSB1 foi o único reator a demonstrar alguma representatividade nos resultados de fósforo. O melhor desenvolvimento do processo de remoção de fósforo no RSB1, em relação aos outros RSBs já era um fato esperado, pois este reator foi o que mais aproximou-se de um regime plug-flow, que é ideal para o desenvolvimento de bactérias removedoras de fósforo. Reatores que apresentam estratégias operacionais com ciclos curtos e grandes tempos de enchimento, como foi o caso do RSB2, tendem a promover uma diluição imediata do substrato, que passa a ser o fator limitante no processo de remoção biológica de fósforo (Kuba et. al., 1997).

A figura 5.42. apresenta a permanência das eficiências do processo de remoção biológica de fósforo, no decorrer dos três períodos experimentais, para o RSB1.

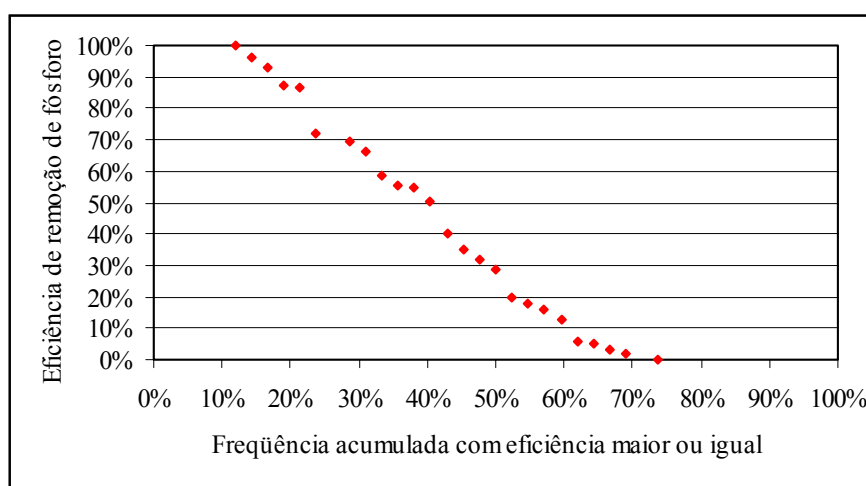


Figura 5.42. Curva de permanência da eficiência de remoção de fósforo para RSB1.

Através desta curva, pode-se concluir, por exemplo, que em uma eficiência maior ou igual a 50% no processo de remoção de fósforo, ocorreu somente em 40% do tempo da

operação experimental. Também pode-se verificar que eficiências menores ou iguais a zero foram obtidas em 26% do tempo. Em virtude da curva de permanência não permitir a análise isolada de cada período, serão feitas ainda algumas considerações sobre este assunto. Apesar de ter ocorrido um aumento de eficiência no RSB1, durante o segundo período, esta eficiência somente manteve-se alta durante as primeiras semanas do terceiro período. A partir de então, passou-se a observar períodos oscilantes entre boas, médias e pequenas eficiências. No entanto, de uma maneira geral, este terceiro período apresentou uma permanência de eficiência relativamente superior ao primeiro período, como pode ser observado pelas médias de eficiência de remoção, constantes nas tabelas 5.3 e 5.5.

Como pôde-se observar pelo que foi discutido nos itens anteriores, o segundo período do experimento pareceu funcionar como um seletor de bactérias responsáveis pelos processos de remoção de nutrientes. A explicação mais coerente para justificar este fenômeno foi o grande acréscimo das concentrações de SSV, que provavelmente permitiu o desenvolvimento de uma biomassa específica durante este período, em virtude do estabelecimento de condições ambientais favoráveis, principalmente pelo excesso de alimento na forma solúvel. Segundo dados de literatura, as bactérias removedoras de fósforo apresentam taxas de crescimento muito baixas, cerca de 13% menor que as taxas desenvolvidas pelas bactérias heterotróficas normais (Mino, Van Loosdrecht e Heijnen, 1998). Tam et al. (1992) apud Kazmi, Fujita e Furumai (2001) observaram que somente se o substrato aflente a um sistema de remoção de nutrientes apresenta-se composto de quantidades significantes de produtos de fermentação, os processos de desnitrificação e liberação de fósforo desenvolvem-se simultaneamente, fato que deve ter ocorrido no segundo período deste experimento. Já no caso de limitação de produtos de fermentação, o processo de liberação de fósforo somente estabelece-se após a desnitrificação. As concentrações de DQO solúvel durante o primeiro período provavelmente não foram suficientes para permitir a simultaneidade dos processos de desnitrificação e liberação de fósforo, induzindo à seleção do primeiro tipo de bactérias, em detrimento do desenvolvimento do segundo tipo. Na literatura, existem vários trabalhos aplicando estratégias de aclimação, principalmente para permitir o desenvolvimento de bactérias removedoras de fósforo (Carucci et al. 1995; Finger, 2000).

Com o objetivo de verificar a ocorrência de diferenças significativas entre as médias dos três RSBs, quanto às eficiências dos processos de remoção de DQO, SS, nitrogênio total, nitrificação e desnitrificação, foram realizados uma série de testes estatísticos, apresentados e devidamente explicados no anexo A.5.2. As seguintes observações podem ser realizadas com base na análise destes testes.

1. Não ocorreram diferenças significativas entre as médias do RSB1 e do RSB2, para os diversos parâmetros analisados, durante o primeiro período. Os dois reatores, portanto, apresentaram eficiências similares neste período.

2. Ocorreram diferenças significativas entre as médias do processo de nitrificação, remoção de nitrogênio e remoção biológica de fósforo, para o RSB1 e o RSB3, durante o terceiro período. O RSB1 apresentou-se mais eficiente que o RSB3 nos processos acima referenciados.

3. Ocorreram diferenças significativas entre as médias do processo de nitrificação, remoção de nitrogênio e remoção biológica de fósforo, quando comparou-se o primeiro e o terceiro período de operação do RSB1. O RSB1 apresentou-se mais eficiente nos processos acima referenciados durante o terceiro período operacional.

Por fim, realizou-se ainda uma série de testes estatísticos, para observar a ocorrência de diferenças entre as eficiência médias do RSB1 da primeira e segunda etapa. Os resultados dos testes demonstraram que o RSB1 mostrou-se mais eficiente nos processos conjuntos de remoção de nitrogênio e fósforo, durante a segunda etapa do experimento em escala de laboratório. Cabe ressaltar, no entanto, que as diferenças entre as médias de remoção de fósforo apresentaram-se significativas, pelo fato das médias terem passado de valores negativos, da primeira etapa experimental, a valores positivos, mas baixos, no primeiro período da segunda etapa experimental. Portanto, esta significância da diferença entre as médias das duas etapas experimentais, não representou o estabelecimento de uma boa eficiência do processo na segunda etapa, mas sim, a passagem de uma condição ambiental propícia à liberação secundária de fósforo, a uma condição mais estável, porém, sem grandes eficiências. Com base nos fatos relatados, é possível verificar-se que a introdução de um pré-fermentador, para gerar a metade do efluente anaeróbico a ser tratado em sistema de RSBs, apresentou um efeito mais positivo no processo de remoção de nitrogênio. Quanto ao processo de remoção de fósforo, esta estratégia não mostrou-se suficiente para incentivar o desenvolvimento das bactérias removedoras de fósforo, de maneira a atingir bons resultados de eficiência do processo.

5.3.3. Características da biomassa

Para dar a partida do experimento, foi inoculado lodo da estação de tratamento de esgoto do Arvoredo, do tipo lodo ativado em batelada. Da mesma forma que na etapa anterior,

este lodo não tinha capacidade comprovada de remover nitrogênio e fósforo, já que esta estação não foi projetada para atingir estes objetivos. A estratégia de concentração do lodo, no intuito de atingir uma concentração de sólidos nos reatores de aproximadamente 2500 mg SSV/L foi novamente aplicada nesta etapa.

O descarte de lodo foi realizado a partir do ciclo 17, de maneira a tentar estabelecer no sistema uma idade de lodo de 20 dias, procurando-se dar condições ambientais ao desenvolvimento simultâneo de bactérias nitrificantes e removedoras de fósforo. Para evitar a ocorrência de choques na biomassa, com a retirada de lodo concentrada em somente três dias, como ocorreu na primeira etapa, passou-se a distribuir os descartes nos cinco dias da semana. Na verdade, era de conhecimento que esta estratégia encontrava-se longe da ideal, que seria um controle rigoroso, através de descartes realizados a cada ciclo operacional. Mas, em virtude das maiores concentrações de matéria orgânica no efluente anaeróbio, com a introdução do pré-fermentador, esperava-se que um crescimento celular mais acentuado pudesse compensar as perdas de biomassa pelo descarte de lodo.

A figura 5.43. apresenta a evolução do crescimento celular nos três RSBs, durante os diferentes períodos do experimento. Pode-se observar, que após um acréscimo inicial, as concentrações de SSV, em ambos reatores apresentaram uma tendência decrescente, similar à primeira etapa experimental. No entanto, decidiu-se não interromper esta estratégia de controle operacional, no intuito de tentar atingir alguma eficiência no processo de remoção biológica de fósforo. Decorridos aproximadamente 97 ciclos, e observando-se concentrações de SSV abaixo de 1500 mg/L, aumentou-se a idade de lodo, no intuito de tentar recuperar a biomassa. No entanto, não observou-se tal recuperação. Após dois meses de operação, as concentrações de SSV dos dois RSBs atingiram valores da ordem de 1000 mg/L, que podem ser considerados limitantes para sistemas de lodos ativados. Partiu-se então para uma tentativa conjunta de aclimatação das bactérias removedoras de fósforo e de recuperação da biomassa, através do aumento das concentrações de DQO do esgoto sintético. Observou-se um acréscimo bastante acentuado das concentrações de SSV no RSB1. O RSB2, no entanto, no auge do desenvolvimento de bactérias filamentosas, passou a eliminar grandes concentrações de biomassa durante o descarte do clarificado, como pode ser observado na curva de SSV deste reator. Encerrou-se então sua operação e reativou-se o RSB3 ainda no segundo período operacional. Após alguns ciclos, recuperada a biomassa do RSB1 e estabelecido o processo de remoção biológica de fósforo, iniciou-se o terceiro período, com concentrações intermediárias de DQO no esgoto sintético. O decréscimo das concentrações de SSV, tanto no RSB1, como no RSB3, no terceiro período, demonstrou o quão difícil apresenta-se o controle operacional

por descarte de lodo neste tipo de sistema. Por outro lado, também é de pleno conhecimento que sistemas operados para remoção de fósforo não desenvolvem-se com altas idades de lodo. Seria interessante, portanto, realizar a automação do descarte de lodo por ciclo operacional, para garantir a capacidade de recuperação da biomassa. O acréscimo nas curvas do RSB1 e RSB3, observado na fase final do terceiro período, ocorreu devido a um período de quatro dias, onde não foi realizado descarte de lodo.

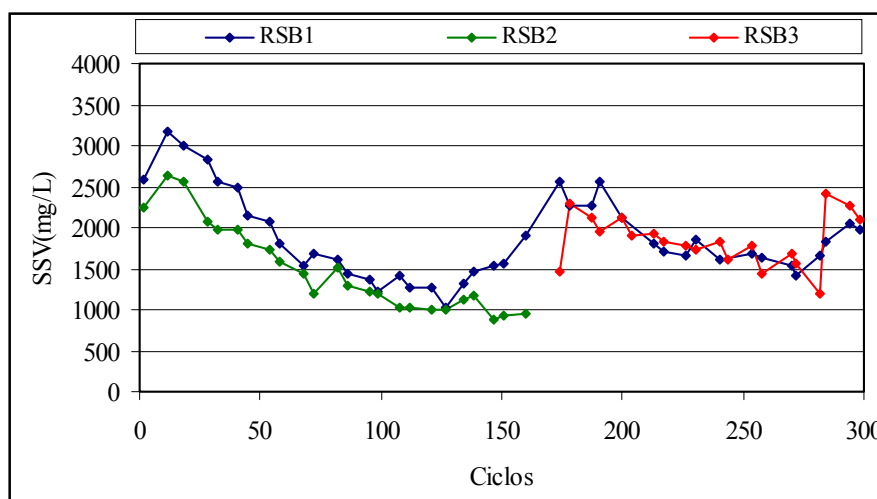


Figura 5.43. Evolução da concentração de SSV nos três RSBs.

As idades de lodo finais obtidas para os três RSBs, através da média dos descartes no período experimental, apresentaram-se com os valores de 26,9 dias para o RSB1, 26,7 dias para o RSB2 e 27,3 dias, para o RSB3. Os dados utilizados para o cálculo destas idades de lodo apresentam-se na tabela A.3.1., em anexo. Como já relatado, a remoção de fósforo do sistema dá-se através do descarte de lodo, sendo portanto proporcional à idade de lodo. As idades de lodo acima de 25 dias estabelecidas nesta etapa experimental provavelmente influenciaram na permanência bastante irregular de eficiência do processo de remoção biológica de fósforo.

As porcentagens de SSV em relação a SS apresentaram-se com valores médios de 73,6% para o RSB2 e 75,6% para o RSB3 (tabelas 5.3 e 5.5, respectivamente). No RSB1, observou-se uma porcentagem média de 72,3% no primeiro período, 82,6% no segundo período, e 82,1% no terceiro período (tabelas 5.3. a 5.5.). Conclui-se que ocorreu um grande aumento da fração ativa do lodo durante o segundo período de operação do RSB1, e esta alta relação SSV/SS manteve-se durante o terceiro período. Este fato justifica o acréscimo de eficiência nos processos de remoção de nitrogênio e fósforo do terceiro período em relação ao primeiro. As relações SSV/SS do RSB1, nos dois últimos períodos, encontraram-se na faixa de 80 a 90%, normalmente observada em sistemas convencionais de lodos ativados. Já para o

primeiro período do RSB1, e para o RSB2 e o RSB3, as relações SSV/SS aproximaram-se das faixas típicas apresentadas em sistemas de aeração prolongada, de 65 a 70% (Sperling, 1997).

Por fim, pretende-se realizar uma discussão sobre as possíveis causas que levaram ao desenvolvimento de organismos filamentosos no RSB2, provocando o chamado fenômeno de bulking do lodo e interferindo, conseqüentemente, no processos de sedimentação.

O floco de lodo ativado é composto de dois componentes: um componente biológico, que consiste numa grande variedade de bactérias, fungos, protozoários e alguns metazoários, e um componente formado por partículas orgânicas e inorgânicas. A base do floco é composta por bactérias heterotróficas. Estudos sugerem que existem dois níveis de estruturas no floco de lodo ativado: a "microestrutura" e a "macroestruturura" (Sezgin et al., 1978 apud Jenkins et al., 1993). A microestrutura é formada por processos de adesão microbiológica, agregação e biofloculação. Apresenta-se como a base da formação do floco, porque, sem a habilidade de um microorganismo aderir-se a outro, os grandes agregados de microorganismos, comuns no sistema de lodos ativados, jamais se formariam. Polímeros microbiológicos extracelulares, chamados de "glicolax" por Costerton e Irvin (1981) apud Jenkins et al. (1993), formam uma espécie de envelope ao redor das células individuais ou agrupadas. Estes polímeros são representados por vários tipos de fibras de polissacarídeos e glicoproteínas. Sezgin et al. (1978) apud Jenkins et al. (1993), propôs que a "macroestrutura" dos flocos apresenta-se provida por microorganismos filamentosos. Estes organismos formam uma espécie de rede onde as bactérias formadoras de floco ficam aderidas. A estrutura desses organismos filamentosos é que dá ao floco a força necessária para que ele possa suportar a turbulência da aeração. Flocos grandes, contendo organismos filamentosos, apresentam-se em formas irregulares, ao contrário de flocos com formas arredondadas, comuns em situação de ausência ou pequeno número de filamentosas. Os problemas comuns de sedimentação, encontrados em sistemas de lodos ativados, podem ser interpretados em termos de falta da "microestrutura" ou da "macroestrutura" do floco de lodo ativado. O chamado bulking filamentoso consiste numa falha da macroestrutura, no sentido de existir excesso de macroestrutura. Organismos filamentosos que representam a macroestrutura estão presentes em grande número. Estes organismos estendem-se do floco para o corpo líquido, interferindo na compactação, sedimentação, adensamento e concentração do lodo. Sistemas que desenvolvem bulking filamentoso caracterizam-se por alto IVL (índice volumétrico de lodo), tornando o processo de retenção de sólidos hidráulicamente sobrecarregado.

O RSB2, por volta do ciclo 20, já começou a demonstrar características de pior sedimentabilidade que o RSB1. À medida em que o problema foi agravando-se, procurou-se contorná-lo através do aumento sucessivo do tempo de sedimentação. No entanto, por volta do ciclo 138, a má sedimentação tornou-se um fator limitante para o desenvolvimento do processo, de maneira a provocar o encerramento da operação deste reator. A análise microscópica do lodo permitiu a observação e identificação de um número bastante avantajado de organismos filamentosos, confirmando a hipótese de ocorrência de bulking filamentosos no reator.

Goronsky (1986), analisando as características de sistemas de lodo ativado em batelada, no tratamento de esgoto sanitário, levantou algumas considerações a respeito do desenvolvimento de bulking filamentosos neste tipo de sistema. O autor enumerou os principais fatores que, sozinhos ou em conjunto, são conhecidos por causar o desenvolvimento de um lodo com características de má sedimentabilidade. Estes fatores foram (i) baixa relação alimento/microorganismo (A/M), (ii) baixas concentrações de OD, (iii) presença de sulfetos, (iv) baixo pH e (v) deficiência de nutrientes (N e/ou P). Limitações na transferência de massa e disponibilidade de substratos solúveis e/ou oxigênio via mecanismos de transporte difuso para dentro do floco, exercem uma grande influência no tipo de lodo formado. Observou-se que em sistemas com baixa disponibilidade de orgânicos solúveis, a taxa de crescimento de organismos filamentosos excede a taxa de crescimento de organismos floculentos, com o resultante predomínio do primeiro tipo. Em sistemas que operam com regime plug-flow, a alta concentração inicial de substrato permite um rápido transporte de substâncias orgânicas solúveis para dentro da biomassa celular, impedindo o excessivo desenvolvimento das filamentosas. Casey et. al. (1994), em estudo sobre as causas de bulking filamentosos em sistemas de lodos ativados, concluíram que o maior fator influenciando o bulking filamentosos, por baixos A/M, foi a variação entre condições anóxicas e aeróbias, forçando os organismos heterotróficos a alternar entre os diferentes aceptores de elétrons (oxigênio, nitrato e nitrito). Pela hipótese formulada, em condições anóxicas, organismos formadores de flocos realizam a desnitrificação de nitrato até nitrogênio gasoso, num processo onde o óxido nítrico (NO) aparece como um produto intermediário. No caso de desnitrificação incompleta, estes organismos podem vir a acumular NO intracelularmente. NO intracelular aparece como inibidor na utilização de oxigênio na fase aeróbia seguinte. Desta forma, em condições aeróbias, os organismos formadores de floco passam a ter desvantagem na competição por substrato, em relação aos floculentos, permitindo o maior desenvolvimento destes últimos.

Analisando-se os diversos fatores discutidos no parágrafo anterior, conclui-se que a causa do desenvolvimento do fenômeno de bulking filamentoso no RSB2 foi uma possível combinação de alguns destes fatores. O sistema de enchimento lento, proporcionando uma baixa relação A/M, associado com a alternância de várias fases aeróbias e anóxicas, aparece como a explicação mais aceitável para este problema. Observou-se, através do acompanhamento on-line, como será discutido a seguir, a ocorrência de desnitrificação incompleta nas fases anóxicas, posicionadas entre as fases aeróbias, o que provavelmente ocasionou a liberação de substâncias que inibiram os organismos formadores de flocos. Este mesmo fenômeno de bulking não ocorreu no RSB2 da etapa anterior do trabalho, porque, devido às menores concentrações de DQO no afluente, não foi detectada nenhuma ocorrência de desnitrificação durante estas fases anóxicas, intercaladas entre as fases aeróbias. Conseqüentemente não ocorreu a liberação de NO ao meio, permitindo o desenvolvimento normal dos organismos formadores de flocos.

5.3.4. Monitoramento de pH, redox e OD

Para a identificação de pontos característicos nas curvas de pH, redox e OD, procedeu-se à checagem dos perfis das sondas de todos os ciclos que foram submetidos a coletas durante o experimento, para a verificação da repetibilidade destes pontos. Devido à impossibilidade de realização do perfil temporal final neste experimento, que permitiria a correlação das curvas dos diversos parâmetros de interesse (DQO, grupo nitrogênio, ortofosfato e alcalinidade) com as curvas de acompanhamento "on-line", tomou-se por base os pontos já identificados nas curvas de pH, OD e redox dos perfis temporais da etapa anterior, e os resultados observados em literatura. Na identificação dos pontos de inflexão, máximos ou mínimos detectados nas curvas, será utilizada a simbologia numérica já aplicada na etapa anterior, e constante na tabela 5.2., da página 90 deste trabalho.

As figuras A.3.1, A.3.2 e A.3.3. apresentam alguns destes perfis para os três parâmetros monitorados, mostrando a evolução destas curvas no decorrer do experimento. As seguintes observações foram levantadas.

1. Nas curvas de pH e OD dos três RSBs, observou-se, durante a fase aeróbia de vários ciclos operacionais, o ponto de mínimo (ponto 3), correspondente ao final do processo de nitrificação. A presença deste ponto serve também como indício do pleno estabelecimento do processo de nitrificação, com a oxidação de todo o nitrogênio amoniacal afluente ao sistema. No RSB1, confirmando as conclusões obtidas com a análise

dos diversos parâmetros amostrados durante as coletas, o primeiro período mostrou-se com as taxas de nitrificação menores que no terceiro período. Este fato pode ser verificado na figura A.3.1., através do retardamento (ou até não aparecimento) do ponto 3, nas curvas de pH e OD, do primeiro período (ciclos 16, 45, 68 e 108) em relação ao terceiro período (ciclos 191, 200, 204, 270 e 298).

2. Pôde-se observar, também nos perfis de pH dos três RSBs, o aparecimento bastante freqüente do ponto 1 (ápice de nitrato), indicativo do final do processo de desnitrificação, durante a fase anaeróbia inicial. No RSB1, este ponto apresentou-se logo após o início da fase anaeróbia, atingindo o objetivo de acelerar a eliminação de nitratos nesta fase, para permitir a liberação seqüente de ortofosfatos. No RSB2, ao contrário da etapa anterior, verificou-se, através das curvas crescentes de pH durante as fases anóxicas, intercaladas entre as fases aeróbias, o estabelecimento da desnitrificação nestes períodos. No entanto, nenhum ponto 1, indicativo do final do processo, foi observado nestes mesmos períodos, indicando uma provável desnitrificação incompleta nestas fases. Também ao contrário da etapa anterior, e atingindo mais um objetivo desta etapa, foi observada, no RSB1 e RSB2, a presença freqüente do ponto 1 na fase anóxica, após a aeração, indicando a ocorrência de desnitrificação via carbono do esgoto nestes reatores. No entanto, devido à variabilidade da eficiência de desnitrificação, ocorreram perfis onde este ponto não foi detectado, como nos ciclos 68, 204 e 270 do RSB1 (figura A.3.1.) e ciclo 108 do RSB2 (figura A.3.2.). Nestes casos, provavelmente predominou a desnitrificação via produtos de endogenia.

3. O decréscimo das curvas de pH na fase anaeróbia inicial, após o final da desnitrificação, pode ser um indicativo do início do processo de liberação de ortofosfatos. Vários autores, estudando o comportamento da curva de pH, em relação ao processo de remoção de fósforo, observaram um decréscimo em seus valores, coincidente com a liberação de fósforo (Chang e Hao, 1996 e Lee, Jeon e Park, 2001). Da mesma forma, em alguns perfis das curvas de redox, observaram-se decréscimos em seus valores, com a tendência de atingir um platô, característica observada como indicativa do final da liberação de fósforo, em estudo desenvolvido por Lee, Jeon e Park (2001). No entanto, estes fatos observados nas curvas de pH e redox não puderam ser confirmados através da correlação com os perfis de ions, restando, portando, dúvidas da sua real significância.

4. As curvas de redox não mostraram-se muito eficientes na representação dos pontos de controle de processo, como o fim dos processos de nitrificação e desnitrificação, principalmente no RSB1 e no RSB2. Os pontos de inflexão nas curvas de redox

apresentam-se menos representativos em reatores operados com baixas concentrações de SSV, em sistemas onde ocorrem baixas taxas dos processos biológicos e em condições de altas concentrações de OD. Em tais situações, a utilização destas curvas restringiu-se à visualização dos pontos de mudança de ambiente oxidante a redutor, e vice-versa, que ficam claramente representados nas curvas. No RSB3, similarmente à etapa anterior, os pontos indicativos de final da nitrificação (ponto 3) e final da desnitrificação (ponto 1) apresentaram-se mais claramente, como pode ser observado, respectivamente, nos ciclos 75 e 131 (figura A.3.3.). Porém, observou-se, nas duas etapas experimentais, que a mudança de inflexão, indicativa do final do processo de desnitrificação, jamais foi detectada na fase anóxica, após a aeração, como ocorreu na curva de pH. Sabe-se que a desnitrificação foi limitada pela concentração de substrato nesta fase. Nas curvas de pH, o ponto 1 pôde ser visualizado porque a diminuição das taxas de desnitrificação, pela falta de matéria orgânica, incorreu no decréscimo da produção de alcalinidade, afetando, portanto, o balanço acidobásico. Na curva descendente de redox, no entanto, o ponto de inflexão indicativo do final da desnitrificação, ocorre devido à atividade de bactérias sulfato-redutoras, como já observado por autores como Plisson-Saune et al. (1996). Porém, na presença de nitratos, estas bactérias inibem-se, omitindo desta forma, a indicação deste ponto.

5. Os problemas observados na primeira etapa, quanto à calibração e interferências eletromagnéticas, foram novamente verificados nesta etapa. De todas as sondas, a de pH mostrou-se a mais confiável.

6. Com base nas observações feitas, pôde-se verificar que novamente, assim como na primeira etapa, as curvas de pH mostraram-se as mais eficientes em termos de controle de processo.

5.4. Experimento em escala piloto

Este experimento consistiu no pós-tratamento do efluente anaeróbio real, produzido por um UASB tratando esgoto sanitário, em dois RSBs, em escala piloto. Com base nos resultados positivos principalmente em termos de remoção de nitrogênio obtidos com o experimento em escala de bancada, pela introdução de um pré-fermentador para gerar metade do volume afluente aos RSBs, optou-se por seguir a mesma linha de pesquisa no experimento piloto. Desta forma, o RSB1 foi alimentado por duas correntes (efluente do fermentador e efluente do UASB), e o RSB2 restringiu-se ao tratamento do efluente produzido pelo UASB.

A estratégia aplicada no fermentador, assim como no experimento em bancada, baseou-se num enchimento lento, período de mistura, sedimentação e descarte do efluente. A diferença deste sistema, ao aplicado no laboratório, foi a condição de partida do reator. Para evitar o desenvolvimento de bactérias metanogênicas, e por trabalhar-se com esgoto real, que sabidamente apresenta em sua constituição uma vasta flora bacteriana, não procedeu-se à inoculação de lodo neste reator. O desenvolvimento da biomassa deu-se somente através da proliferação de bactérias introduzidas através do esgoto afluente. Além disso, procurou-se, através de descartes de lodo periódicos, impedir a retenção de biomassa no fermentador, no intuito de dar condições favoráveis ao desenvolvimento restrito dos processos acidogênicos e acetotróficos.

O experimento foi operado durante sete meses, no período compreendido entre janeiro a julho de 2001. Como já é de conhecimento, o sistema de RSB traz consigo a necessidade de automação em termos de equipamentos mecânicos. Ocorreram vários problemas no decorrer da pesquisa, principalmente em função de ser um experimento piloto, desenvolvido numa estação de tratamento de esgoto real (UASB), e não contar com operadores em tempo integral. Por se tratar de um sistema de lodos ativados, o efeito principal percebido em decorrência destes problemas, esteve relacionado a falhas dos equipamentos utilizados para produzir a aeração nos reatores. Períodos sem aeração, em plantas desenvolvidas com o objetivo de remoção de nutrientes, afetam primeiramente o desenvolvimento de bactérias nitrificantes, que são bastante sensíveis a tais mudanças. Além disso, quanto à remoção biológica de fósforo, períodos sem oxigênio dissolvido interrompem a seqüência de absorção de ortofosfatos do meio líquido, durante a fase aeróbia. Ocorre um desequilíbrio do processo com conseqüente perda de eficiência. A ocorrência deste fato incorreu em períodos onde as concentrações de ortofosfatos no efluente apresentaram-se bem maiores que no afluente. Outro problema enfrentado por duas vezes no decorrer da pesquisa, foi a alimentação acidental dos RSBs pelo manto de lodos do UASB, devido à falha no controle operacional da estação de tratamento. Tal situação provocou um aumento exacerbado nas concentrações de SSV dos reatores e concentrações de OD abaixo das mínimas requeridas para os processos biológicos. Em tais ocasiões, optou-se pela reinoculação do lodo nos dois RSBs. Problemas de ordem de segurança da ETE a ações de vândalos também incorreram na perda de uma etapa de análise do trabalho. Neste caso, a abertura de um registro lateral de um dos RSBs ocasionou a perda de grande parte da biomassa deste reator, exigindo também uma reinoculação. Apesar de todos estes acontecimentos, que afetaram a representatividade dos

resultados deste experimento, algumas conclusões importantes puderam ser levantadas e serão discutidas a seguir.

Os resultados das análises físico-químicas realizadas neste experimento, assim como a estatística destes dados, podem ser observados na tabela 5.7.

Tabela 5.7. Performance dos reatores no experimento em escala piloto.

Parâmetro	Ponto de amostragem	Unidade	Valor médio	Desvio Padrão	Valor máximo	Valor mínimo
SS	Esgoto Bruto	mg/L	117,1	92,0	480,0	14,0
	Afluente RSB1 (Efl. UASB+Ferm.)	mg/L	39,8	36,8	169,0	8,0
	Afluente RSB2 (Efl. UASB)	mg/L	43,8	60,1	318,0	5,0
	Efluente RSB1	mg/L	37,0	32,4	156,0	6,4
	Efluente RSB2	mg/L	41,2	37,6	193,0	3,0
DQO	Esgoto Bruto	mg/L	272,0	185,5	856,3	46,8
	Afluente RSB1 (Efl. UASB+Ferm.)	mg/L	122,3	73,8	429,9	20,1
	Afluente RSB1 Solúvel	mg/L	66,1	59,4	365,4	7,3
	Afluente RSB2 (Efl. UASB)	mg/L	110,0	57,5	261,2	17,5
	Afluente RSB2 Solúvel	mg/L	63,8	25,8	123,7	28,7
	Efluente RSB1	mg/L	55,8	31,4	160,9	6,7
	Efluente RSB2	mg/L	79,6	63,3	327,6	17,0
DBO	Esgoto Bruto	mg/L	134,7	96,0	360,0	45,0
	Afluente RSB1 (Efl. UASB+Ferm.)	mg/L	87,2	60,9	290,0	35,0
	Afluente RSB2 (Efl. UASB)	mg/L	72,8	26,9	130,0	35,0
	Efluente RSB1	mg/L	49,9	32,9	100,0	12,0
	Efluente RSB2	mg/L	43,9	31,9	94,0	8,0
NTK	Esgoto Bruto	mg/L	35,7	19,9	86,0	7,2
	Afluente RSB1 (Efl. UASB+Ferm.)	mg/L	27,0	7,4	46,1	15,3
	Afluente RSB2 (Efl. UASB)	mg/L	28,0	5,9	39,1	17,4
	Efluente RSB1	mg/L	22,1	6,5	34,7	8,9
	Efluente RSB2	mg/L	21,3	6,0	33,4	5,6
Amônia	Esgoto Bruto	mgNH ₄ -N/L	14,7	8,2	38,6	3,8
	Afluente RSB1 (Efl. UASB+Ferm.)	mgNH ₄ -N/L	21,7	6,4	34,1	6,4
	Afluente RSB2 (Efl. UASB)	mgNH ₄ -N/L	23,7	5,0	33,8	12,5
	Efluente RSB1	mgNH ₄ -N/L	17,3	5,7	26,4	6,6
	Efluente RSB2	mgNH ₄ -N/L	16,6	5,5	27,6	3,6
Nitrato	Efluente RSB1	mgNO ₃ -N/L	0,1	0,5	2,9	n.d.
	Efluente RSB2	mgNO ₃ -N/L	0,1	0,3	2,1	n.d.
Nitrito	Efluente RSB1	mgNO ₂ -N/L	1,5	3,3	16,2	n.d.
	Efluente RSB2	mgNO ₂ -N/L	1,8	3,9	17,7	n.d.
Nitrogênio Total	Esgoto Bruto	mgN/L	36,8	19,4	86,0	8,8
	Afluente RSB1 (Efl. UASB+Ferm.)	mgN/L	27,0	7,4	46,1	15,5
	Afluente RSB2 (Efl. UASB)	mgN/L	28,1	5,8	39,2	17,4
	Efluente RSB1	mgN/L	24,0	5,5	34,8	14,5
	Efluente RSB2	mgN/L	23,3	6,0	33,4	7,1
Ortofosfato	Esgoto Bruto	mgPO ₄ -P/L	2,9	1,9	8,5	0,4
	Afluente RSB1 (Efl. UASB+Ferm.)	mgPO ₄ -P/L	3,1	1,1	5,8	1,1
	Afluente RSB2 (Efl. UASB)	mgPO ₄ -P/L	3,6	1,2	6,0	1,1
	Efluente RSB1	mgPO ₄ -P/L	2,0	1,9	8,3	0,0
	Efluente RSB2	mgPO ₄ -P/L	2,3	1,6	7,4	0,0

Nota: n.d. = não detectado

Tabela 5.7. Performance dos reatores no experimento em escala piloto (continuação).

Parâmetro	Ponto de amostragem	Unidade	Valor médio	Desvio Padrão	Valor máximo	Valor mínimo
pH	Esgoto Bruto	-	7,0	0,3	7,9	6,5
	Afluente RSB1 (Efl. UASB+Ferm.)	-	7,0	0,2	7,5	6,7
	Afluente RSB2 (Efl. UASB)	-	6,9	0,1	7,2	6,6
	Efluente RSB1	-	7,3	0,3	7,9	6,8
	Efluente RSB2	-	7,5	0,4	8,3	6,9
Alcalinidade	Esgoto Bruto	mgCaCO ₃ /L	109,6	34,6	200,0	64,8
	Afluente RSB1 (Efl. UASB+Ferm.)	mgCaCO ₃ /L	171,4	38,2	253,8	87,8
	Afluente RSB2 (Efl. UASB)	mgCaCO ₃ /L	182,6	33,9	254,5	92,6
	Efluente RSB1	mgCaCO ₃ /L	139,8	31,1	191,6	87,8
	Efluente RSB2	mgCaCO ₃ /L	187,4	94,6	571,3	93,0
Sulfetos	Efluente UASB	mgS ²⁻ /L	4,2	1,9	5,5	0,5

Nota: n.d. = não detectado

5.4.1. Concentrações dos principais parâmetros no decorrer do experimento

Resultados observados na tabela 5.7. demonstram que o esgoto bruto afluente à estação apresentou-se com concentrações médias de DQO de 272 mg/L. Estes baixos valores de DQO conferiram a este esgoto bruto, segundo Tchobanoglous e Burton (1991), uma caracterização típica de esgoto fraco. Considerando-se ainda uma remoção aproximada de 60% no UASB, as concentrações médias de DQO do efluente anaeróbio, a ser tratado nos RSBs, encontraram-se na ordem de 110 mg/L.

O fermentador não apresentou-se como um sistema muito eficiente para o objetivo especificado, que era solubilizar o máximo possível da DQO do esgoto bruto. Da mesma forma, esperava-se um aumento das concentrações de DQO total do afluente ao RSB1, em virtude da introdução de uma corrente de efluente mais concentrado. Porém, os resultados demonstraram uma DQO média afluente ao RSB1 (efluente do UASB + efluente fermentador), de 122,3 mg/L, somente pouco superior ao efluente estritamente anaeróbio. A relação média de DQO/NTK do efluente anaeróbio (afluente ao RSB2) manteve-se em 3,9, e no afluente ao RSB1, composto pelos efluentes do UASB e fermentador, esta relação apresentou-se com o valor de 4,5.

Cabe ressaltar, que observou-se uma variabilidade sazonal muito significativa nas concentrações de todos os parâmetros que caracterizaram o esgoto bruto. No inverno, as chuvas intensas produziram um efeito muito grande de diluição no afluente à ETE, com concentrações de DQO predominantemente abaixo de 200 mg/L. Numa primeira análise, pela presença de concentrações tão baixas de matéria orgânica, e tendo como base o experimento realizado em laboratório, esperava-se o pleno estabelecimento do processo de nitrificação, e

dificuldades para manter a simultaneidade dos processos de desnitrificação e remoção de fósforo. No entanto, como pode-se observar pelos resultados médios do grupo nitrogênio (tabela 5.7.), ocorreu uma completa ineficiência do processo de nitrificação para os dois RSBs. Em ambos os reatores, o consumo de nitrogênio constatado pode ser explicado pelas necessidades das bactérias. Não existiu evidência alguma de nitrificação.

O fato de ter ocorrido um pleno estabelecimento da nitrificação no experimento em laboratório, inoculado com um lodo da mesma origem deste experimento, mostrou que o problema somente poderia estar relacionado com a composição do esgoto afluente ao sistema. Concluiu-se que possivelmente existia alguma substância tóxica no efluente anaeróbio real, causando a inibição do processo de nitrificação. Um estudo realizado por Gujer, Tomlinson, Bruce, Plaza, Hultman e Trela apud EPA (1993), confirmou a hipótese levantada. Segundo resultados obtidos pelos autores, a inclusão de uma linha de recirculação de sobrenadante de digestor reduziu a taxa de crescimento das *Nitrosomonas* em aproximadamente 20%. O estudo assumiu que o processo inibitório originou-se a partir de uma possível combinação de um produto da degradação anaeróbia com alguma mudança nas condições de processo do reator de crescimento suspenso, causado pela introdução do sobrenadante do digestor. Outros experimentos de pós-tratamento de efluente anaeróbio, dentro do mesmo projeto de pesquisa (PROSAB), realizados em sistemas de lodos ativados, também demonstraram problemas com o desenvolvimento da nitrificação (Vieira et. al., 2000 e van Haandel e Guimarães, 2000). Em reuniões do PROSAB, realizadas para discutir o desenvolvimento das diversas pesquisas realizadas na área, foi levantada a possibilidade do sulfeto, produto da atividade de bactérias sulfatoredutoras em ambiente anaeróbio, ser o causador da inibição do processo. No experimento piloto, em função dos afluentes aos dois sistemas de RSBs originarem-se, ao menos parcialmente, do reator UASB, foi razoável supor-se que os mesmos continham sulfeto. O efluente anaeróbio do UASB apresentou uma concentração média de sulfetos de 4,23 mg/L (tabela 5.7.)

No experimento em escala de bancada, foram observadas grandes variações de alcalinidade em virtude do consumo pelo processo de nitrificação. Neste experimento, as pequenas variações nas concentrações médias de alcalinidade afluentes e efluentes, observadas na tabela 5.7., servem também como indicativo da ausência dos processos de oxidação nos reatores.

RSBs são sistemas que possuem como vantagem a característica de boa sedimentabilidade do lodo (Irvine e Richter, 1976). As concentrações médias de sólidos

suspensos nos efluentes apresentaram-se bastante altas para este tipo de sistema aplicado, com as médias de 37,1 mg/l e 41,2 mg/L, para o RSB1 e o RSB2, respectivamente (tabela 5.7). Problemas de má sedimentabilidade do lodo foram detectados principalmente no RSB2, alimentado somente pelo efluente do UASB. As causas deste problema serão discutidas mais adiante, no item de caracterização da biomassa.

Quanto à remoção biológica de fósforo, observou-se o estabelecimento deste processo, através da liberação de ortofosfatos durante a fase anaeróbia e seqüente absorção na fase aeróbia. Parece bastante óbvio que, com a ineficiência do processo de nitrificação e a conseqüente ausência de nitratos na fase anaeróbia inicial, as bactérias removedoras de fósforo encontraram condições ideais para o seu desenvolvimento. A relação DQO/P do afluente apresentou-se com os valores de 39,4 e 31,0 para o RSB1 e o RSB2, respectivamente, e as concentrações médias de DQO solúvel permaneceram acima de 60 mg/L, nos dois RSBs (tabela 5.7.). Segundo recomendações da WRC (1984), caso a concentração de DQO solúvel no afluente seja superior a 60 mg/L, a remoção de fósforo pode ser alcançada, desde que se eliminem os nitratos da fase anaeróbia. No entanto, os resultados de ortofosfato, constantes na tabela 5.7., demonstram somente um pequeno decréscimo das concentrações dos efluentes em relação aos afluentes. Isto ocorreu, como será verificado nos perfis temporais, devido a uma liberação de ortofosfatos durante a fase "anóxica", posterior à fase aeróbia. Pela ineficiência do processo de nitrificação, entende-se que esta fase anóxica na verdade apresentou-se como uma fase anaeróbia. Em virtude da presença de matéria orgânica nesta fase, ocorreu uma nova liberação de ortofosfatos. Eventualmente na ausência de matéria orgânica, pode também ter ocorrido liberação secundária de ortofosfatos em alguns ciclos. Além disto, os diversos problemas de aeração ocorridos durante o experimento, incorreram em alguns ciclos operacionais predominantemente anaeróbios, provocando uma grande liberação de ortofosfatos para o meio líquido e um desbalanceamento de fósforo na célula bacteriana. Conseqüentemente, eficiências negativas foram desenvolvidas em tais situações.

5.4.2. Eficiências de remoção

Em virtude da grande variação da eficiência dos processos de remoção de DQO e remoção biológica de fósforo, com a presença freqüente de eficiências de ordem negativa, optou-se por graficar estes dados através de curvas de permanência. Como já explicado no início deste capítulo, a análise de eficiência dos parâmetros neste experimento foi realizada de uma forma parcial, ou seja, em relação às características do afluente aos RSBs.

A figura 5.44. apresenta a permanência das eficiências de remoção de DQO, no decorrer deste experimento, para os dois RSBs. Através desta curva, pode-se concluir que uma eficiência maior ou igual a 47% e 50% de remoção de DQO, ocorreu somente em 50% do tempo da operação experimental do RSB1 e do RSB2, respectivamente. Esta eficiência é muito baixa para este tipo de sistema aplicado, o que pode induzir à conclusão de que os processos de oxidação da matéria orgânica possivelmente também foram inibidos por ação tóxica do sulfeto. Também pode-se verificar que eficiências menores ou iguais a zero foram obtidas em 6% e 28% do tempo, para o RSB1 e o RSB2, respectivamente. Estas eficiências negativas ocorreram em virtude de problemas de sedimentação observados nos RSBs.

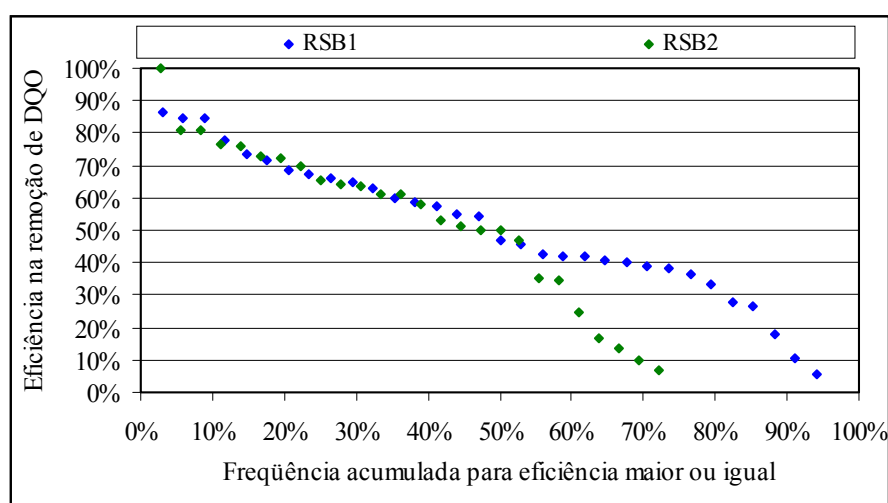


Figura 5.44. Curva de permanência da eficiência de DQO para os dois RSBs.

A figura 5.45. apresenta a permanência das eficiências de remoção de fósforo, no decorrer deste experimento, para os dois RSBs. Através desta curva, pode-se concluir, que uma eficiência maior ou igual a 50% de remoção de ortofosfato, para os dois RSBs, ocorreu somente em torno de 30% do tempo da operação experimental. Eficiências negativas ocorreram em aproximadamente 20% do tempo para o RSB1, e em 11% do tempo para o RSB2. Esta pequena permanência em eficiências razoavelmente altas, explica-se pelos diversos problemas operacionais enfrentados e também pela ocorrência da liberação de ortofosfatos na segunda fase anaeróbia, em virtude da ausência de nitratos. É interessante ressaltar novamente a dificuldade de controle dos processos simultâneos de remoção de nitrogênio e fósforo. Por um lado, no experimento em escala de bancada, observou-se a inibição do processo de remoção de fósforo, em decorrência da concorrência por matéria orgânica com as bactérias desnitrificantes. Já neste experimento, em escala piloto, o processo foi prejudicado justamente pela ausência de nitratos e presença de matéria orgânica durante a fase destinada à desnitrificação. De uma maneira geral, o processo de remoção biológica de

fósforo desenvolveu-se com eficiência em pontos dispersos, não mostrando-se dessa forma como um sistema confiável.

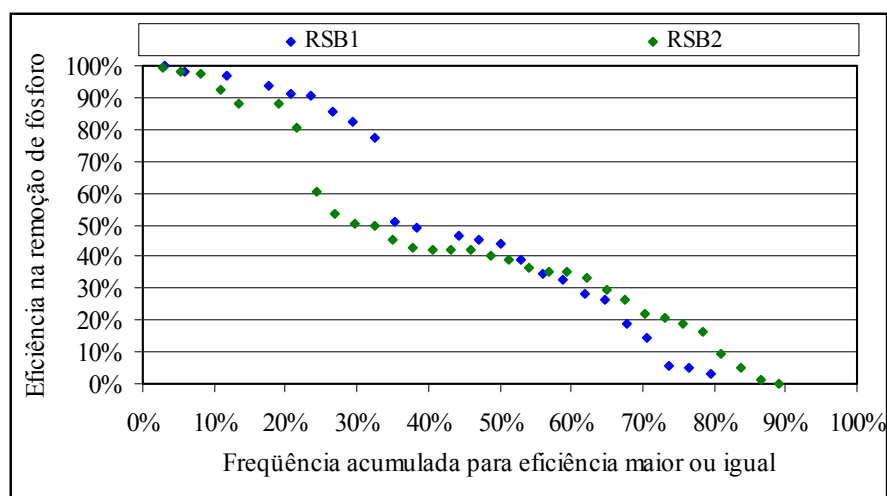


Figura 5.45. Curva de permanência da eficiência de remoção de fósforo para os dois RSBs.

5.4.3. Características da biomassa

Devido aos problemas operacionais enfrentados no decorrer deste experimento, os RSBs foram submetidos a três inoculações durante o período. Por duas vezes, como já mencionado, devido ao bulking do manto de lodos do UASB, os RSBs foram alimentados por lodo anaeróbio, comprometendo completamente o processo. A outra inoculação ocorreu em virtude da ação de vândalos, que esvaziaram propositalmente o RSB1, durante o fim-de-semana. Nesta situação, optou-se por reinocular também o RSB2, devido ao estágio avançado de desenvolvimento de um processo de má sedimentabilidade neste reator.

Para as partidas do experimento, foi inicialmente inoculado lodo da estação de tratamento de esgoto do Arvoredo, do tipo lodo ativado em batelada. Em virtude das características de sedimentação não apresentarem-se razoáveis no decorrer do experimento, decidiu-se, nas outras inoculações, coletar lodo de outra ETE. Para tanto, escolheu-se a estação de tratamento de esgoto de Sapucaia do Sul, também do tipo lodo ativado em batelada, por ser uma estação apresentando maiores concentrações de SSV no licor e melhores resultados de eficiência que a estação Arvoredo. Mas, novamente foram observados problemas sérios de sedimentabilidade. As baixas cargas orgânicas aplicadas e a possível inibição por sulfeto foram as hipóteses levantadas para explicar a ocorrência da má sedimentabilidade, principalmente para o sistema alimentado unicamente pelo efluente do UASB. Segundo (IWPC, 1987), sulfetos aparecem como causadores de bulking filamentoso, através do desenvolvimento de microorganismos filamentosos *Thiotrix*. No entanto, através

de uma análise microscópica do lodo, não observou-se o excessivo desenvolvimento deste tipo de organismos filamentosos, pelo contrário, detectou-se um floco pobre em filamentos. A sedimentação observada também não apresentou-se com características de bulking filamentosos. O processo de deterioração da sedimentação passava por duas fases. Inicialmente distinguia-se a separação líquido-sólido no licor, mas visualizavam-se pequenas nuvens dispersas na região clarificada, conferindo uma grande turbidez ao efluente. Após um certo tempo, percebia-se a diminuição crescente da fase sólida na sedimentação, predominando flocos dispersos por todo líquido. Pela caracterização, presumiu-se a ocorrência do fenômeno de "crescimento disperso".

Como já mencionado anteriormente, os problemas de sedimentação podem ser interpretados em termos de falta da "microestrutura" ou da "macroestrutura" do floco de lodo ativado. O crescimento disperso é causado por uma falha da microestrutura. Por alguma razão, os microorganismos não aderem-se uns aos outros, não sendo evidenciada a ocorrência da biofloculação. Baixas cargas e substâncias tóxicas podem causar este tipo de problema (WEF, 1987; Jenkins et al., 1993). Nielsen e Keiding (1998) apresentam um importante estudo sobre o efeito do sulfeto no floco de lodo ativado. Segundo os autores, a adição de sulfeto ao lodo ativado leva a uma mudança na estrutura do floco, devido à redução específica de Fe(III) a FeS. Esta mudança pode ser observada através de um enfraquecimento da força do floco, causando um aumento da sensibilidade deste. Tal fato explica-se porque o composto Fe(III) apresenta melhores propriedades de floculação, em virtude da maior valência e menor solubilidade, quando comparado com o Fe(II). Estudos realizados com o lodo ativado de uma planta real de tratamento, mostraram que quando o Fe(III) é reduzido a Fe(II), bactérias introduzidas com o esgoto afluyente ou desenvolvidas dentro do próprio sistema (como as filamentosas, por exemplo), colóides orgânicos e substâncias poliméricas extracelulares dissolvidas (SPE), são liberadas do floco de lodo. Flocos desenvolvidos em laboratório, crescendo na ausência de Fe(III), não apresentaram a mesma defloculação com a adição de sulfeto. Já flocos desenvolvidos em laboratório, crescendo na presença de Fe(III), mostraram alguma desintegração com a adição do sulfeto, mas em proporções bem menores que às apresentadas com os flocos da planta piloto. Normalmente estes flocos de laboratório apresentam uma estrutura mais densa e compacta, que não se desintegra facilmente quando o Fe(III) é reduzido. Componentes que não desintegram são compostos orgânicos ou bactérias fortemente aderidas a partículas inorgânicas de alta densidade (chamadas microcolônias), e fortes organismos filamentosos aderidos a colônias e fibras orgânicas. Através de investigações microscópicas, observou-se que as matérias liberadas do floco de lodo ativado

da planta real de tratamento foram principalmente SPE, colóides e bactérias aderidas, provavelmente presentes no esgoto bruto. Já as microcolônias de bactérias, particularmente típicas de flocos desenvolvidos em laboratório, não foram afetadas pelo tratamento com sulfeto. Estas mudanças observadas na estrutura e na estabilidade do floco têm importantes implicações na separação líquido/sólido em plantas de tratamento de lodo ativado. No experimento piloto desenvolvido neste trabalho, pode ter ocorrido algum processo similar a este descrito. Além disso, as baixas concentrações de matéria orgânica afluentes provavelmente induziram à formação de uma biomassa mais sensível a efeitos de toxicidade. Já no experimento em laboratório, em virtude das menores concentrações de sulfeto afluentes, e pela presença de flocos mais resistentes, o processo de defloculação não se estabeleceu.

Uma tentativa de descarte de lodo foi realizada, de maneira a tentar estabelecer no sistema uma idade de lodo de 20 dias, procurando-se dar condições ambientais ao desenvolvimento de bactérias removedoras de fósforo. Mas, também em virtude da perda de sólidos pelo efluente clarificado, observou-se uma diminuição progressiva da concentração de SSV. De modo a estancar esta diminuição, passou-se a controlar os dois reatores somente pela concentração de sólidos suspensos voláteis no licor.

5.4.4. Perfis temporais

No final deste experimento procedeu-se à realização de um perfil temporal, no intuito de confirmar as conclusões obtidas até o momento, levantadas através da observação dos resultados das análises dos afluentes e efluentes aos RSBs. Neste perfil, os reatores foram submetidos à análise temporal dos seguintes parâmetros: DQO, ácido acético, nitrogênio amoniacal, nitratos, nitritos, fosfatos, pH, e OD. Todos os resultados obtidos com estas análises encontram-se em anexo, na tabela A.4.1.

As figuras 5.46. a 5.52. apresentam os perfis temporais do RSB1 e do RSB2.

Analisando-se as figuras 5.46. e 5.48, para o RSB1 e o RSB2, respectivamente, pode-se verificar que as concentrações de DQO solúvel e ácido acético, no início da fase anaeróbia, apresentaram-se maiores no RSB1. Um rápido consumo foi observado durante esta fase, que coincidiu com a liberação de ortofosfatos (figuras 5.47. e 5.49.), principalmente no RSB1. O aumento eventual das concentrações das formas solúveis de DQO, observado nos dois RSBs, durante todo o perfil, ocorreu provavelmente em decorrência de processos de hidrólise e fermentação da matéria orgânica particulada. Uma grande tendência de solubilização foi

observada durante a fase anaeróbia dos dois RSBs. Na fase aeróbia também observou-se um significativo consumo inicial de DQO, devido a processos de oxidação da matéria orgânica.

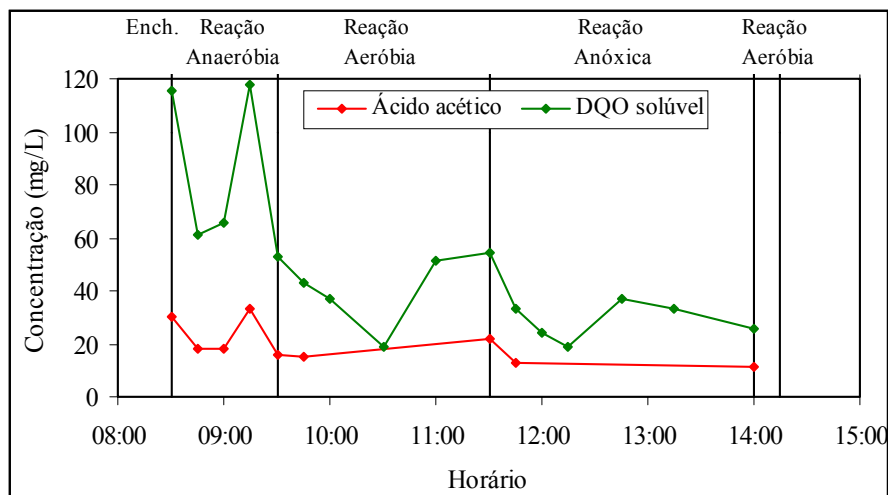


Figura 5.46. Perfil temporal de DQO solúvel e ácido acético RSB1.

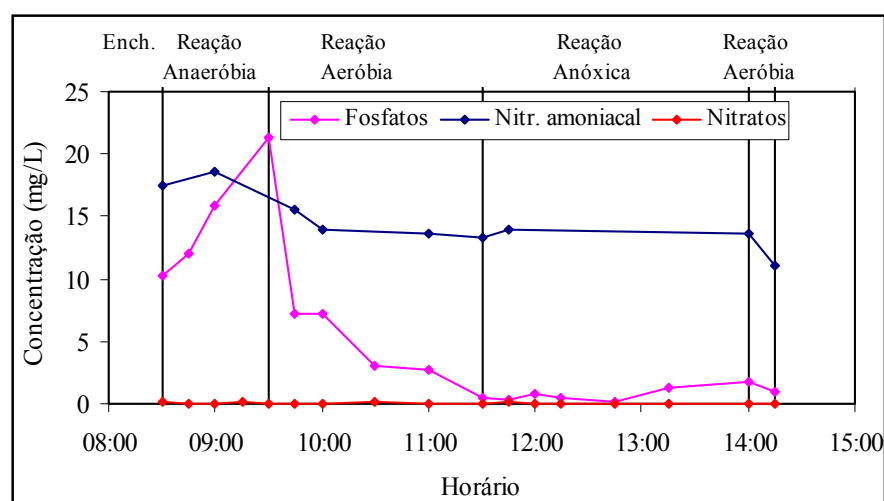


Figura 5.47. Perfil temporal do grupo nitrogênio e fosfato RSB1.

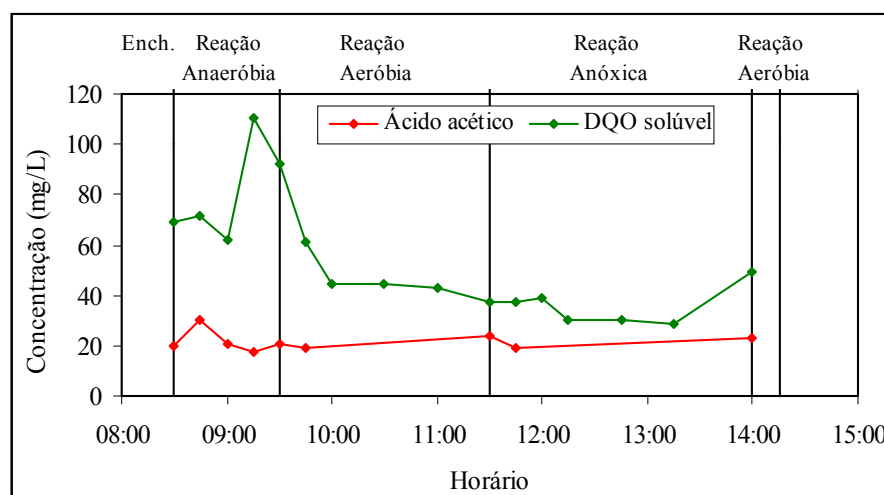


Figura 5.48. Perfil temporal de DQO solúvel e ácido acético RSB2.

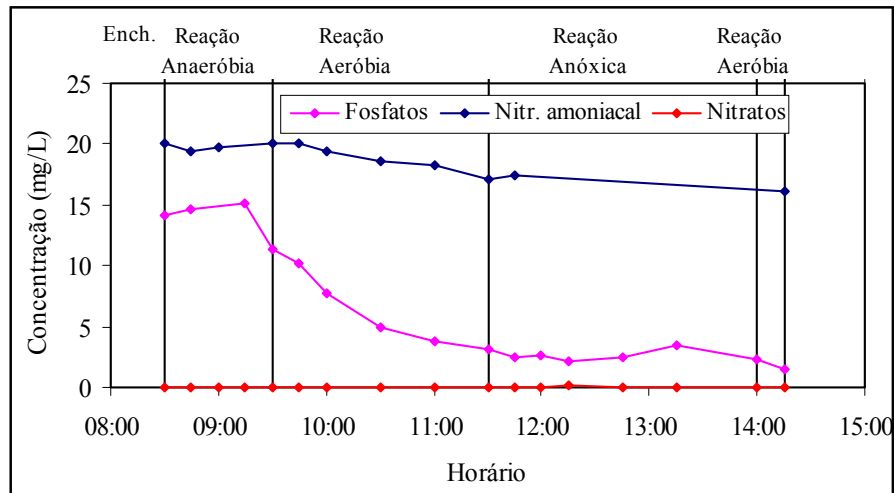


Figura 5.49. Perfil temporal do grupo nitrogênio e fosfato RSB2.

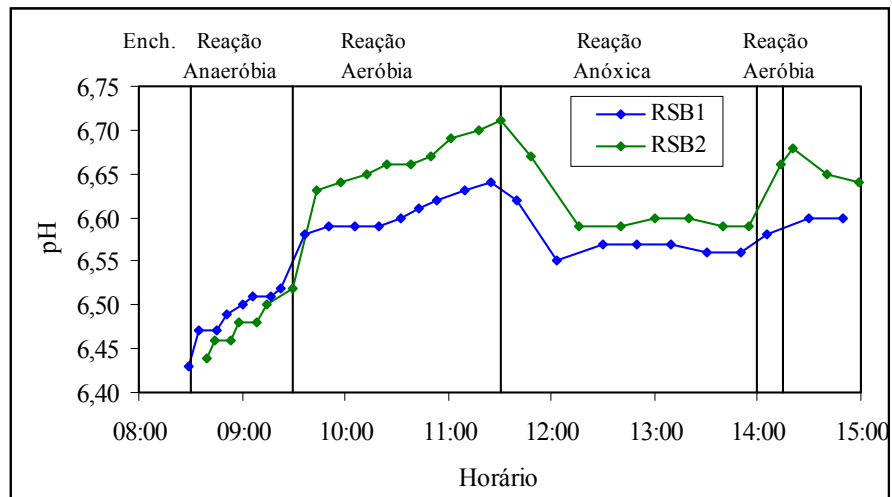


Figura 5.50. Perfil temporal de pH RSB1 e RSB2.

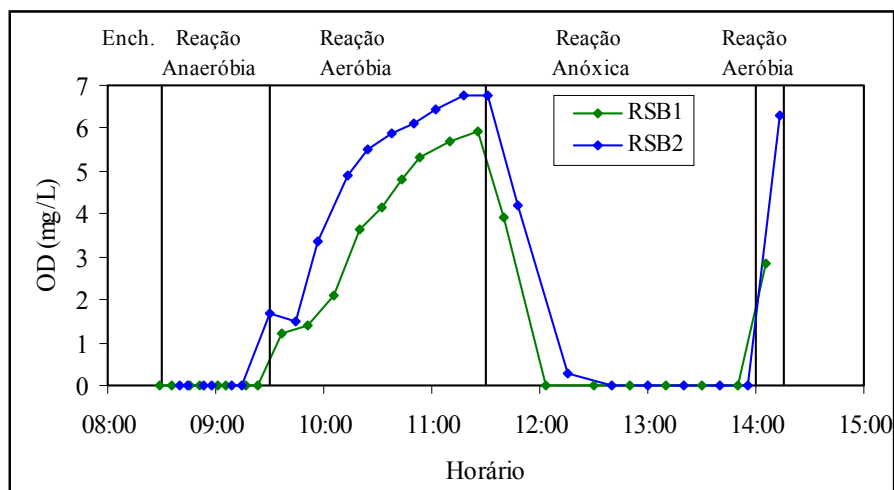


Figura 5.51. Perfil temporal de OD RSB1 e RSB2.

Nas figuras 5.47. e 5.48 podem ser observados os perfis de acompanhamento de ortofosfato e grupo nitrogênio para os dois RSBs. Analisando-se o grupo nitrogênio, pode-se

perceber, através da permanência de concentrações insignificantes de nitrogênio oxidado durante o perfil, que os decréscimos de nitrogênio amoniacal nos dois RSBs, referem-se somente a processos de assimilação e volatilização. Quanto ao processo de remoção de fósforo, pode ser observado que houve a liberação de ortofosfatos durante a fase anaeróbia inicial, principalmente no RSB1, com provável formação de PHB (polihidroxibutiratos), e conseqüente absorção de ortofosfatos durante a fase aeróbia. As maiores taxas de liberação ocorreram no RSB1, alimentado pelo pré-fermentador. Através da análise das concentrações de ortofosfato afluentes aos dois RSBs, que foram respectivamente de 2,3 mg PO₄-P/L e 3,5 mg PO₄-P/L, para o RSB1 e o RSB2, e supondo-se que no ciclo anterior o processo desenvolveu-se similarmente, conclui-se que grande parte da liberação de ortofosfatos ocorreu imediatamente no início da reação ou durante a fase de enchimento dos RSBs. Este fato pode ser comprovado, observando-se as concentrações de ortofosfato no início da fase anaeróbia do RSB1 e do RSB2, que foram de 10,2 mg PO₄-P/L e 14,9 mg PO₄-P/L, apresentando-se bem superiores às concentrações afluentes. Para o RSB1, a liberação de ortofosfatos permaneceu com uma taxa bem significativa até o final da fase anaeróbia, atingindo uma concentração de ortofosfatos de 21,4 mg PO₄-P/L. O mesmo não ocorreu no RSB2, que demonstrou somente um acréscimo de 1 mg PO₄-P/L durante esta fase, apesar de manter concentrações de DQO e ácido acético praticamente na mesma faixa de valores apresentadas no RSB1. A única hipótese levantada para justificar este fato, em concordância com o modelo de Mino (Mino, Van Loosdrecht e Heijnen, 1998), seria uma eventual falta de poder redutor, oriundo da degradação de glicogênios, que porventura não formaram-se em concentrações suficientes durante a fase aeróbia. No entanto, este fato não pode ser confirmado, pois não foram realizadas análises de glicose durante o perfil temporal. Na fase aeróbia seqüente, o RSB1 apresentou taxas de absorção de ortofosfatos maiores que o RSB2, em decorrência óbvia das maiores quantidades de PHB formadas na fase anaeróbia anterior. As concentrações de ortofosfatos, no final desta fase, apresentaram-se em 0,5 mg PO₄-P/L, menores que o limite máximo de 1 mg P/L, estipulado pelos órgãos ambientais. O tempo de aeração do RSB2, que apresentou taxas menores de absorção de ortofosfatos do meio líquido, não mostrou-se suficiente para garantir concentrações abaixo de 1 mg PO₄-P/L no efluente. Nos dois RSBs foi observada a liberação de ortofosfatos durante a fase teoricamente anóxica, após a aeração. A ocorrência deste fenômeno justifica a grande alternância da eficiência do processo de remoção biológica de fósforo. As maiores eficiências ocorreram provavelmente em situações de baixas concentrações de matéria orgânica durante a fase anóxica.

Observando-se os perfis de pH e OD (figuras 5.50. e 5.51.) confirma-se a ausência do processo de nitrificação durante o primeiro período aeróbio. No experimento em escala de laboratório, através do acompanhamento “on line” dos parâmetros pH e OD, detectou-se, como já comentado, pontos indicativos de completa nitrificação. Em termos de pH isso apareceu como um ponto de mínimo local e para OD como um ponto de aumento abrupto de sua concentração. Estes pontos de controle não foram detectados nestes perfis temporais. Outra consideração interessante a ser levantada quanto ao perfil de pH, foi o aparecimento de uma curva crescente durante a fase anaeróbia inicial, coincidente com a liberação de ortofosfatos. A maioria dos autores detectaram curvas decrescentes durante este mesmo período. Inclusive, em trabalhos desenvolvidos utilizando o monitoramento de pH no controle de processos de remoção de nutrientes, autores como Chang e Hao (1996) e Lee, Jeon e Park (2001), demonstraram um decréscimo das taxas de diminuição dos valores de pH, coincidente com o final da liberação biológica de fosfato (fase anaeróbia). Carucci et al. (1995) e Jeon e Park (2000), em estudo desenvolvido em RSB alimentado unicamente com glicose como fonte de carbono, também observaram o decréscimo de pH durante a liberação de ortofosfatos. Provavelmente, o tipo de alimento utilizado, o valor de pH no início da fase anaeróbia, e as condições de tamponamento do meio líquido, são fatores que justificam a alternância de comportamento da curva de pH no processo de remoção biológica de fósforo.

5.4.5. Considerações sobre o processo de inibição da nitrificação

As bactérias nitrificantes, como todas as autotróficas, são organismos particularmente muito suscetíveis à efeitos de toxicidade. Estas bactérias normalmente constituem uma pequena fração da biomassa total em lodos ativados, devido as suas baixas taxas de crescimento. Desta forma, pequenas diminuições nestas taxas podem provocar o desaparecimento destas bactérias do sistema, acabando (ou nem iniciando) com o processo de remoção biológica de nitrogênio, que tem na nitrificação a base de sua seqüência. Através de uma análise dos resultados de nitrogênio oxidado no decorrer do experimento, observou-se eventualmente a presença de pequenas concentrações de nitritos nos efluentes dos RSBs, principalmente no verão. Tais fatos levam a concluir que o composto inibidor afetou o processo de nitrificação, através da diminuição das taxas de oxidação e crescimento das bactérias nitrificantes. Em tais situações, sistemas com baixo tempo de detenção, podem apresentar uma completa lavagem das bactérias nitrificantes do sistema, que foi provavelmente o fato ocorrido no experimento em escala piloto, supondo-se que o lodo inoculado, similarmente ao experimento em escala de laboratório, já apresentava uma fração de nitrificantes em sua constituição.

Trabalhos realizados com pós-tratamento de efluentes anaeróbios industriais (Keller et al., 1997 e Pochana e Keller, 1999) apresentaram resultados de boas eficiências em termos de remoção de nutrientes, o que parece demonstrar que a inibição da nitrificação não ocorre em sistemas com altas concentrações de matéria orgânica. Malaspina et al. (1995), utilizaram uma mistura de duas correntes de esgoto industrial, para obter sucesso em experimento de pós-tratamento de efluente anaeróbio, realizado em RSBs. Para suprir a demanda por DQO, foi misturado à corrente anaeróbia, numa proporção de 2:1, um efluente contendo altas concentrações de matéria orgânica. Foram obtidas eficiências maiores que 90% para DQO, nitrogênio e fósforo. Estratégias de aclimação também podem solucionar problemas de inibição em processos biológicos. Yalmaz e Öztürk (2001), após detectarem a inibição completa da nitrificação, em RSB alimentado com o efluente de um UASB, realizaram um lento processo de aclimação das bactérias. Os autores sugeriram que a inibição ocorreu em consequência das formas de amônia livre, associadas a altos valores de pH. Para a aclimação, o afluente ao RSB foi diluído, o tempo de aeração foi aumentado e as concentrações de amônia foram gradativamente sendo aumentadas, até atingir o completo estabelecimento do processo de nitrificação.

Pelas experiências relatadas, parece óbvio concluir-se que o o processo inibitório ocorrente no experimento piloto foi consequência do efeito conjunto de uma série de fatores. Entre estes, pode-se citar as baixas concentrações de matéria orgânica, que provavelmente criaram uma biomassa mais sensível aos efeitos de toxicidade que o sulfeto exerce no floco de lodo ativado, a falta de aclimação das bactérias ao novo alimento e dinâmica aplicados, as grandes variações de carga observadas durante os períodos de chuva, incorrendo numa grande diluição do esgoto, as baixas temperaturas ocorrentes durante o inverno e os diversos problemas operacionais enfrentados no decorrer do experimento.

5.5. Testes de inibição

Em consequência dos resultados obtidos com o experimento em escala piloto, que demonstraram a inibição do processo de nitrificação, procedeu-se à realização de uma série de testes respirométricos, no intuito de confirmar as hipóteses levantadas durante este experimento.

5.5.1. Teste de DBO última

Estes testes foram realizados no Laboratório de Tecnologias Ambientais, do IPH, durante um período aproximado de 20 dias.

As curvas de DBO última obtidas com os diferentes testes realizados, podem ser observados nos gráficos 1 a 6, constantes na figura 5.52.

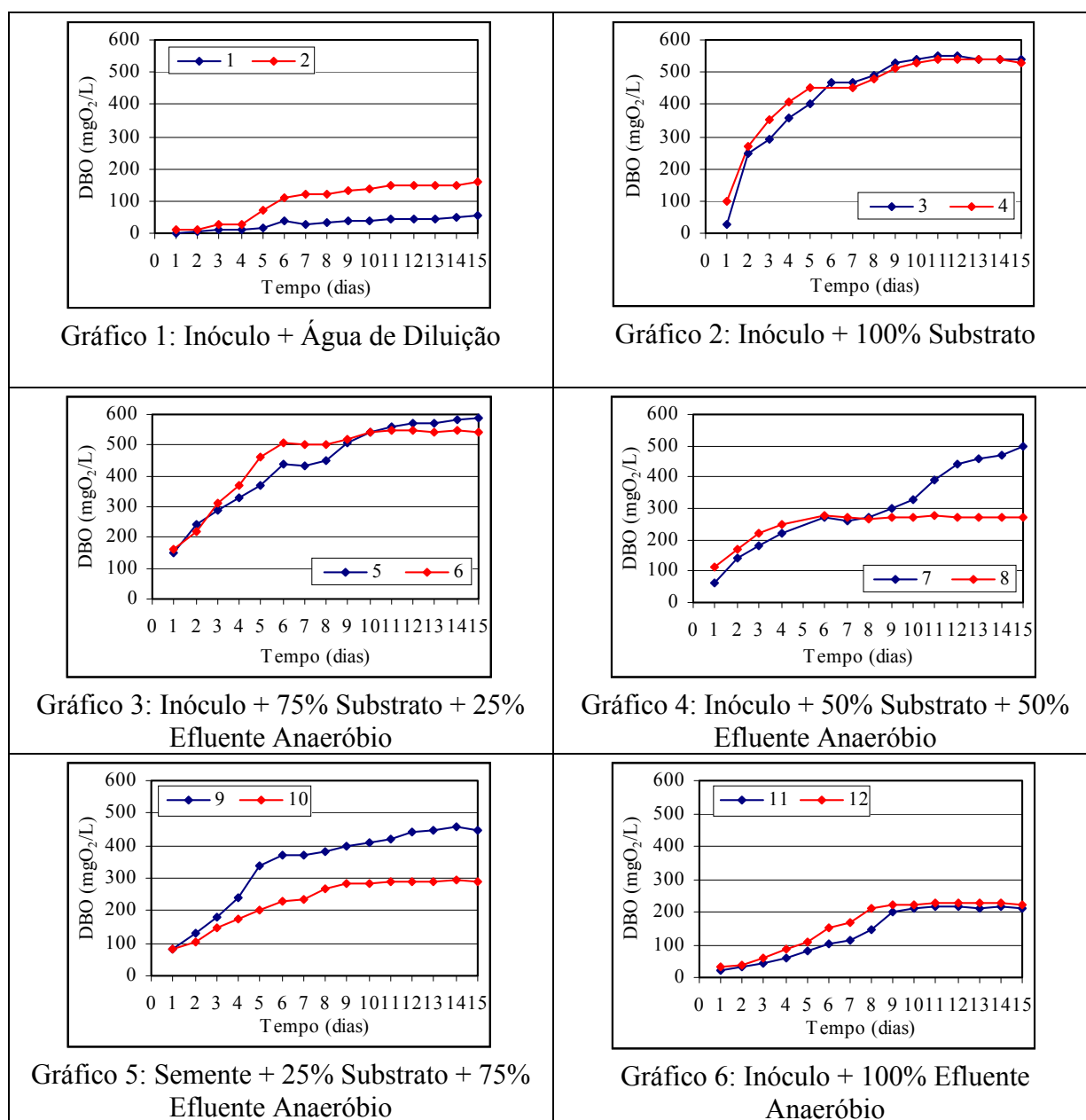


Figura 5.52. Resultados do teste de DBO última.

Observando-se o gráfico 1, pode-se verificar uma significativa variação das curvas de DBO última do inóculo. Tendo-se por base que este inóculo foi utilizado em todas as amostras testadas, esperava-se que esta variação pudesse ser repassada para as duplicatas testadas. Este fato explica as variações observadas entre as curvas 9 e 10, do gráfico 5, por

exemplo. No gráfico 2, as curvas obtidas com as amostras contendo somente um substrato de glicose e ácido glutâmico, apresentaram-se com características típicas de curvas de DBO última de águas residuárias, mostrando claramente as fases de oxidação carbonácea e nitrificação. Estas curvas, portanto, foram utilizadas como um branco, para fins de comparação com as outras curvas, permitindo uma análise visual do possível efeito inibidor que as concentrações crescentes do efluente anaeróbio poderiam provocar nos processos biológicos. Comparando-se os gráficos 2 e 6, que representam os dois extremos da análise comparativa, pode-se observar que as curvas do gráfico 6 fogem totalmente do padrão de curva típico de DBO, representado através das curvas do gráfico 2. No primeiro gráfico, observa-se a completa oxidação carbonácea no quinto e sexto dia, respectivamente para as curvas 4 e 3, estabelecendo-se o processo de nitrificação aproximadamente no oitavo dia. Para as curvas do gráfico 6, não houve qualquer indício do estabelecimento da nitrificação. Distingue-se apenas uma declividade de curva, que cessa aproximadamente no nono dia, ou seja, além da possível inibição da nitrificação, o final da oxidação carbonácea ficou retardado em aproximadamente 3 dias, em comparação com as curvas do gráfico 2. Percebe-se claramente que esta curva apresenta-se com uma menor inclinação que as curvas do gráfico 2. Este comportamento pode servir de indicativo de algum processo inibitório, que porventura veio a reduzir as taxas de degradação da matéria orgânica e inibir o processo de nitrificação. Observando-se os gráficos intermediários (gráficos 3 a 5), verifica-se que algumas curvas seguiram o comportamento das curvas do gráfico 6, como as curvas 8 e 10, constantes respectivamente nos gráficos 4 e 5. Nestas curvas não houve, ou apresentou-se pouco significativo, o indício de estabelecimento de nitrificação, provavelmente devido a alguma dificuldade de aclimação do inóculo à amostra testada, em consequência do efeito tóxico do efluente anaeróbio. Cabe ressaltar, que durante este teste, a concentração de sulfetos, possível composto inibidor do efluente anaeróbio, apresentou-se com o valor de $0,53 \text{ mg S}^2/\text{L}$, bem abaixo da média normalmente detectada, que era de $4,23 \text{ mg S}^2/\text{L}$ (tabela 5.7. do experimento em escala piloto). Esta baixa concentração do composto tóxico explica a ocorrência da maior significância do efeito inibidor somente nas curvas de DBO das amostras contendo 100% do efluente anaeróbio.

Pode-se concluir que os testes de DBO última serviram como uma boa ferramenta indicativa do processo inibitório, dando os subsídios necessários à realização de testes mais específicos, como os testes respirométricos em batelada, utilizando o sulfeto como composto inibidor.

5.5.2. Testes respirométricos em batelada

Os testes respirométricos foram realizados para verificar o efeito da adição do sulfeto, em diferentes concentrações, nas taxas de consumo de oxigênio das bactérias presentes em amostras de lodo ativado. Cabe ressaltar que estes testes não foram específicos para as bactérias nitrificantes. O efeito tóxico do sulfeto foi analisado em relação às taxas totais de consumo de oxigênio, ocorrentes no lodo ativado, incluindo desta forma, a atividade de todas as bactérias aeróbias.

As curvas de consumo de oxigênio, para os diferentes testes realizados, podem ser observadas nos gráficos 1 a 9, constantes na figura 5.53. O gráfico 10, constante nesta mesma figura, representa a curva final, obtida através da plotagem das taxas de consumo de oxigênio em relação às diferentes concentrações de sulfeto adicionadas.

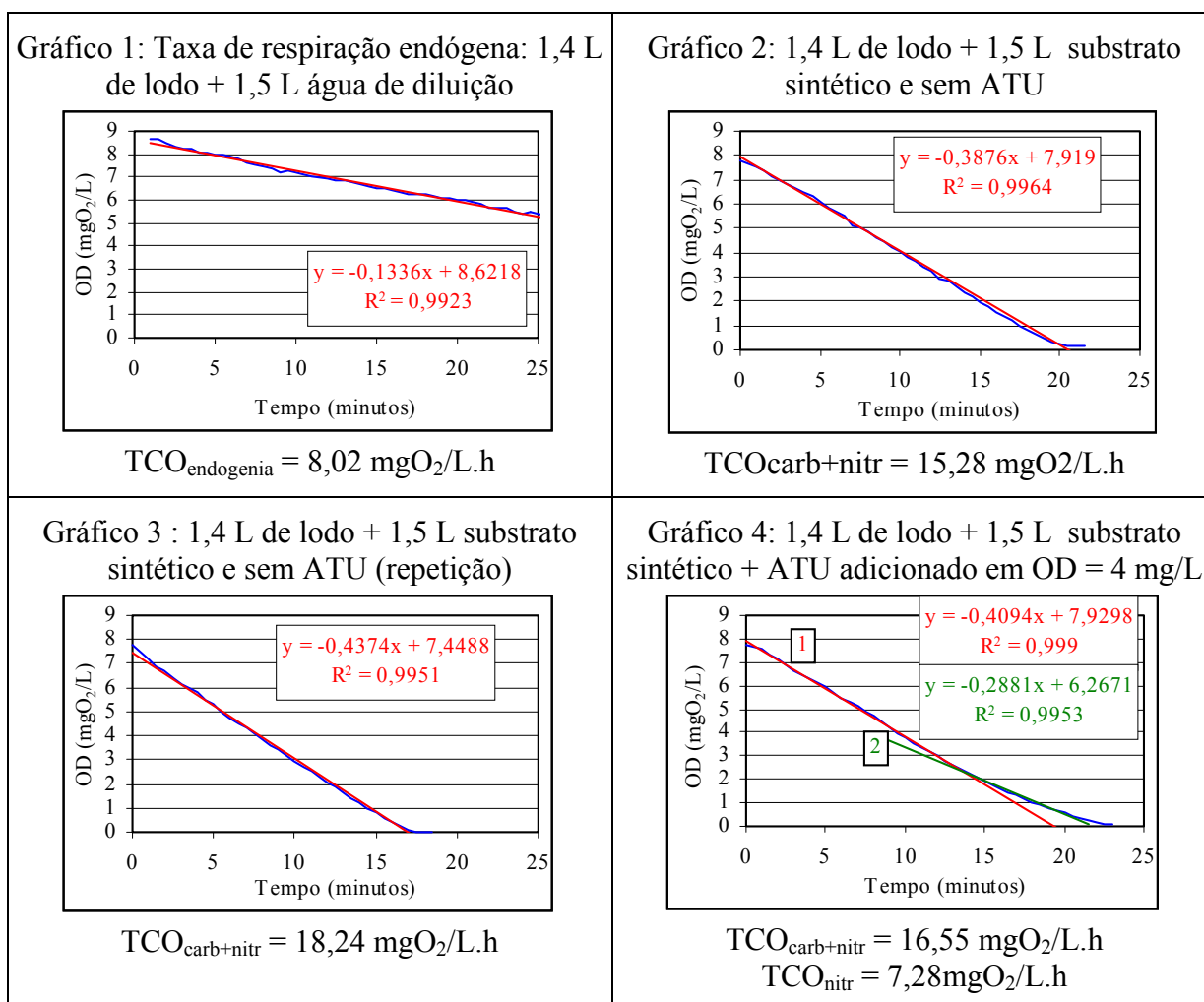


Figura 5.53. Resultados dos testes respirométricos.

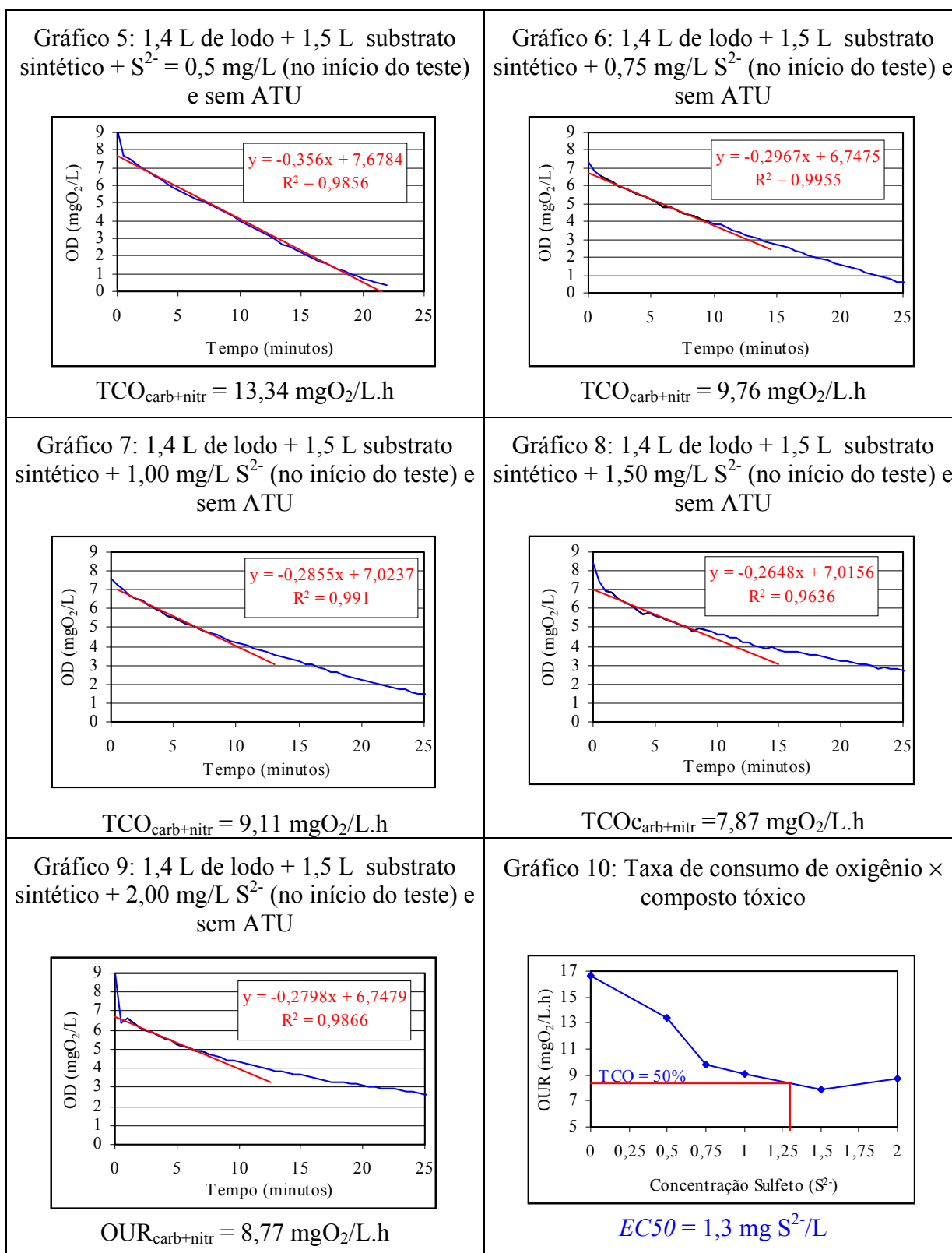


Figura 5.53. Resultados dos testes respirométricos (continuação).

A taxa de consumo de oxigênio foi simplesmente a inclinação da linha de melhor ajuste (regressão linear) na região inicial das curvas de OD × tempo. Na região inicial é que ocorrem as maiores taxas, pois a TCO comporta-se como uma reação de primeira ordem, ou seja, é proporcional à concentração de substrato remanescente. À medida em que o substrato vai

diminuindo, a taxa de crescimento dos microorganismos e, conseqüentemente, a TCO também decrescem, não sendo então representativas. Além disso, após um certo consumo, as concentrações de OD também podem tornar-se limitantes à atividade bacteriana, interferindo nas TCOs.

Como já explicado na metodologia, o lodo a ser inoculado permaneceu sob aeração durante um período de aproximadamente 20 h, no intuito de garantir o consumo de toda matéria orgânica, eventualmente misturada no lodo, e estabelecer um estado de endogenia. A declividade da curva constante no gráfico 1 representou a TCO devido a este processo de endogenia do lodo. Este valor foi descontado de todas as TCOs obtidas nos gráficos seguintes. A declividade das curvas dos gráficos 2 e 3 representaram a TCO da degradação de um substrato sintético similar ao já utilizado no experimento em escala de laboratório. As diferenças obtidas entre as curvas ocorreram provavelmente devido a problemas de homogeneização do lodo. A média destas taxas representou o ponto zero na curva de concentração de TCO \times composto tóxico, ou seja, a TCO real, sem a adição de composto inibidor. Como o lodo inoculado proveio de uma ETE destinada somente à remoção carbonácea, procedeu-se a um teste com adição de ATU (inibidor de nitrificação), para verificar a ocorrência da atividade de bactérias nitrificantes neste lodo. Percebe-se claramente, analisando-se a curva do gráfico 4, que decorrido um tempo de retardo após a adição de ATU, ocorre uma mudança de declividade na curva, indicando a inibição do processo de nitrificação e, conseqüentemente, o cessar de parte da demanda por oxigênio. A TCO exclusiva das bactérias nitrificantes ficou representada pela diferença das declividades das duas curvas obtidas. Nos gráficos 5 a 9 podem ser observadas as curvas de OD \times tempo das amostras submetidas a concentrações crescentes de sulfeto, variando de 0,5 mg S²⁻/L a 2,0 mg S²⁻/L. Optou-se por utilizar nos testes esta faixa de concentrações, pelo fato de testes preliminares, com a concentração de 2,0 mg S²⁻/L, terem apresentado uma considerável redução das taxas. Objetivou-se, com isso, verificar a menor concentração a partir da qual o processo inibitório estabelecia-se com maior significância, de preferência através da obtenção da *EC50* do sulfeto, em relação ao lodo ativado. *EC50* é um termo utilizado para representar a concentração de substrato na qual a TCO específica apresenta-se reduzida em 50% de seu valor em condições não inibitórias (Eckenfelder e Musterman, 1995).

É interessante ressaltar que as curvas obtidas sem sulfeto comportaram-se como uma reação de ordem zero, ou seja, as TCO apresentaram-se praticamente iguais durante todo o teste, alterando-se somente quando a concentração de OD passou a ser limitante. Segundo Ramalho (1983), na presença de altas concentrações de matéria orgânica, comum no estágio

inicial de reatores em batelada, a cinética segue realmente ordem zero, como aconteceu nos testes respirométricos. No entanto, observou-se que à medida em que as concentrações de sulfeto foram aumentando, as curvas foram aproximando-se do comportamento de reações de ordem superior. Também, numa mesma curva, observou-se que, quanto menor a concentração de substrato no meio líquido, maior apresentou-se o efeito inibitório e, conseqüentemente, menores foram as TCO e a atividade bacteriana do lodo ativado.

Com base nos valores de TCO obtidos para cada concentração de sulfeto, elaborou-se a curva constante no gráfico 10. O pequeno aumento na TCO observado no último ponto da curva ocorreu devido a erros experimentais. Por fim, através desta curva foi possível, por interceptação, determinar a *EC50* do sulfeto. Este valor apresentou-se próximo a 1,3 mg S²⁻/L.

Em literatura, existem poucas referências que relacionam o sulfeto como composto tóxico em sistemas de lodos ativados. Hjuler (1992, não publicado) apud Halling-Sorensen e Jorgensen (1993) cita o sulfeto como inibidor da nitrificação de planta de tratamento de esgoto, do tipo leito fixo, em qualquer concentração. WEF (1987) apresentam o sulfeto como inibidor de processos de lodo ativado em concentrações de 20 mg S²⁻/L. Ros (1995) observou o efeito tóxico do sulfeto na biocenose aeróbia, para concentrações acima de 1 mg S²⁻/L. Gaudy e Gaudy (1988), inclui o sulfeto na categoria de substâncias que afetam uma grande variedade de enzimas, através de sua capacidade de combinar-se com metais, como o Fe e o Cu, que exercem um papel essencial em processos de catálise. Da mesma forma, Nielsen e Keiding (1998), em estudo já relatado anteriormente, relacionaram a combinação do sulfeto com o Fe (III), contido no floco, como o causador da desfragmentação deste, com o conseqüente bulking do lodo.

Em virtude dos resultados apresentados com os testes de inibição e dos fatos descritos em literatura, pode-se concluir, que o sulfeto contido no efluente real de tratamento anaeróbio, ou o efeito de sua combinação com outras substâncias contidas no lodo ativado, alterou a cinética dos processos biológicos ocorrentes no sistema de lodos ativados em batelada, utilizado para o pós-tratamento de efluente aneróbio real.

6. CONCLUSÕES

O pós-tratamento de efluente anaeróbio, em RSBs, não mostrou-se um sistema confiável e eficiente na remoção de nutrientes. As principais causas desta ineficiência referem-se às baixas concentrações de matéria orgânica presentes no efluente anaeróbio, que limitaram os processos de desnitrificação e remoção biológica de fósforo. Este último, além das baixas DQO afluentes, foi prejudicado pela estratégia de controle de processo baseada na concentração de SSV do licor, que incorreu em idades de lodo extremamente altas no sistema. Em termos de remoção de nitrogênio, observou-se que a alternativa de desnitrificação por produtos de endogenia não mostrou-se eficiente nestas condições de operação.

Na realização de pós-tratamento de um esgoto sintético, caracteristicamente doméstico, o sistema de RSB alcançou boas remoções de carbono e SS, e ótima eficiência no processo de nitrificação. Nestas condições, o RSB1, operado com um regime plug-flow, foi o reator que apresentou-se mais eficiente no processo de nitrificação. As eficiências médias de remoção de DQO, SS e nitrificação neste reator, foram respectivamente de 93,3%, 90,7% e 98,6%.

A introdução de um pré-fermentador, para aumentar a concentração de DQO solúvel no efluente anaeróbio, simultaneamente com a aplicação da estratégia de controle de processo pela idade de lodo, acarretaram numa diminuição da eficiência da nitrificação, em virtude da conseqüente competição das bactérias nitrificantes com as heterótroficas. Este efeito mostrou-se mais significativo no RSB1, em decorrência do regime plug-flow do reator. O RSB2, operado com um enchimento bastante lento, proporcionando uma condição de mistura completa no reator, demonstrou uma maior absorção do impacto causado pelo aumento da carga no afluente. Neste período, as eficiências, quanto ao processo de nitrificação, mantiveram-se em 90,4% para o RSB1, e 96,6% para o RSB2.

O aumento da concentração de DQO solúvel, em decorrência do acoplamento do pré-fermentador ao sistema, incorreu em um aumento significativo da eficiência da desnitrificação, e conseqüente remoção global de nitrogênio. As maiores eficiências nestes processos foram observadas no RSB1, e apresentaram-se em 70,4% e 62,1%, respectivamente para a desnitrificação e remoção de nitrogênio.

Em termos de remoção biológica de fósforo, a introdução do efluente do pré-fermentador não foi suficiente para incentivar o desenvolvimento das bactérias removedoras de fósforo. Um aumento de DQO do esgoto sintético foi necessário para permitir a

simultaneidade dos processos de desnitrificação e remoção de fósforo. Dentre os três RSBs, o RSB1 apresentou uma maior permanência de eficiência. No entanto, este processo não mostrou-se confiável em sistemas operados com idades de lodo acima de 25 dias, sendo dependente das concentrações de matéria orgânica no efluente anaeróbio e da ausência de nitratos na fase anaeróbia. Novamente, a condição plug-flow, que caracteriza-se pela maior concentração de substrato no início do ciclo operacional, justifica a maior eficiência do processo observada neste reator.

A concentração de DQO necessária para atingir-se uma eficiência razoável nos processos conjuntos de nitrificação e desnitrificação, foi de 644,6 mg/L, superior à média de um esgoto bruto caracteristicamente doméstico desta região. Nestas condições observaram-se as seguintes eficiências: 95,8% na remoção de DQO, 98,7% na nitrificação, 76,8% na desnitrificação e 74,5% na remoção de nitrogênio. Neste período, o processo de remoção de fósforo apresentou uma alternância entre boas, médias e más eficiências.

Durante todo o experimento realizado em escala de bancada, os RSBs, com exceção do RSB2, apresentaram ótimas características de sedimentabilidade, provavelmente em consequência da condição de tranquilidade da sedimentação estática e do regime plug-flow aplicado nestes reatores. O RSB2, em decorrência de sua estratégia operacional, intercalando ciclos curtos aeróbios e anóxicos, propiciou condições ambientais ao desenvolvimento excessivo de organismos filamentosos, que deterioraram com o processo de sedimentação deste reator, durante a segunda etapa experimental, em escala de bancada.

O acompanhamento "on line" de pH, redox e OD mostrou-se como uma eficiente ferramenta inferencial no controle de processos biológicos, principalmente daqueles referentes à remoção de nitrogênio. Dentre os três parâmetros monitorados, o pH apresentou-se como o mais representativo no controle dos processos biológicos estudados.

A análise comparativa entre os perfis temporais de pH com os perfis temporais de amônia, nitratos e nitritos, permitiu correlacionar a resposta do pH às mudanças de alcalinidade, inerentes aos processos de nitrificação e desnitrificação. Observou-se um decréscimo de pH, durante a fase aeróbia, até atingir a completa nitrificação. A partir deste ponto, que ficou representado por um mínimo na curva, o pH começou a subir, indicando o fim da nitrificação. Durante a fase anóxica, foi observado um aumento de pH até atingir a completa desnitrificação. A partir de um ponto de máximo, indicando o final da desnitrificação, os valores de pH apresentaram-se decrescentes. Observou-se também o efeito que o comportamento acidobásico do processo de desnitrificação exerce em condições

limitantes de matéria orgânica. Em tais situações, o balanço entre a desnitrificação por produtos de endogenia e a desnitrificação via carbono do esgoto pode incorrer em curvas decrescentes de pH.

O redox não mostrou-se eficiente na apresentação dos pontos de controle referentes aos processos de remoção de nitrogênio. O ponto indicativo de final de nitrificação somente foi detectado em alguns ciclos operacionais, provavelmente em função das baixas concentrações de SSV do licor e das altas concentrações de OD do meio líquido. O final da desnitrificação, representado por uma inflexão da curva de redox, em condições anóxicas, praticamente não foi observado. As baixas taxas de desnitrificação desenvolvidas durante o experimento justificam a ausência deste ponto de controle.

As curvas de OD podem ser utilizadas somente para indicar o final da nitrificação, que fica representado por um decréscimo da demanda de oxigênio.

No estudo de pós- tratamento em RSBs, em escala piloto, utilizando o efluente real de uma estação de tratamento de esgoto anaeróbia, do tipo UASB, observou-se a inibição do processo de nitrificação. O processo inibitório ocorrente no experimento, foi consequência provável do efeito conjunto de baixos tempos de detenção nas etapas aeróbias dos ciclos operacionais dos RSBs, com o ação tóxica de sulfetos produzidos no tratamento anaeróbio. O processo de remoção biológica de fósforo, da mesma forma que no experimento em escala de bancada, não mostrou-se confiável, apresentando períodos alternados de boa, média e má eficiência.

Os testes respirométricos, de DBO última e em batelada, foram de essencial importância para analisar o efeito tóxico do efluente anaeróbio nos processos biológicos. A análise comparativa entre curvas de DBO última, contendo diferentes concentrações do efluente anaeróbio, representou o indicativo inicial do estabelecimento de alguma espécie de processo inibitório. Estes testes, portanto, incentivaram a realização de estudos mais específicos, para analisar a ação do sulfeto, provável agente tóxico, nas taxas de consumo de oxigênio das bactérias aeróbias. Através de testes respirométricos em batelada, pôde-se concluir que o sulfeto presente no efluente real de tratamento anaeróbio, ou o efeito de sua combinação com outras substâncias contidas no lodo ativado, alterou a cinética dos processos biológicos ocorrentes no sistema de lodos ativados.

Os dois RSBs, em escala piloto, não apresentaram boas características de sedimentabilidade, provavelmente em consequência do efeito de fragmentação do floco de

lodo ativado, provocado pela ação do sulfeto. Coerentemente, no RSB2, alimentado exclusivamente pelo efluente anaeróbio, este efeito apresentou-se mais significativo.

A estratégia de controle de processo, através da idade de lodo, não mostrou-se eficiente em RSBs alimentados com baixas concentrações de matéria orgânica. Em todos experimentos realizados, observou-se um grande decréscimo das concentrações de SSV do licor. A incapacidade de recuperação da biomassa foi consequência provável da sistemática de descartes concentrados em apenas alguns ciclos operacionais.

7. RECOMENDAÇÕES

A possibilidade de acoplamento dos processos biológicos anaeróbios e aeróbios merece mais investigação em razão das potenciais vantagens com a adoção de um sistema híbrido, tais como: diminuição dos custos com aeração, diminuição da produção de lodo, diminuição ou mesmo eliminação da necessidade de leitos de secagem, melhoria da qualidade dos efluentes, etc. Recomenda-se, para tanto, o desenvolvimento de estudos que direcionem-se à solução dos problemas levantados no decorrer desta pesquisa, e que impossibilitaram a obtenção de melhores resultados em relação aos processos de remoção de nutrientes. Sugere-se:

- A introdução de uma estratégia de descarte de lodo automático, realizado em cada ciclo operacional, para evitar o choque na biomassa, com o conseqüente decréscimo das concentrações de SSV.
- Um estudo específico com um fermentador, para definir as condições ideais de projeto e operação deste sistema, objetivando a máxima produção de AGV.
- A tentativa de aclimatação de um sistema de lodos ativados ao efluente anaeróbio real, através da aplicação de estratégias que poderiam incluir variações do tempo de detenção do sistema de pós-tratamento, adição de matéria orgânica ao efluente anaeróbio, remoção prévia do sulfeto (anteriormente ao pós-tratamento), etc.
- Estudos de sedimentabilidade, para analisar o possível efeito de fragmentação do floco de lodo ativado, provocado pela ação do sulfeto.
- Aprimorar a utilização de monitoramento de pH, redox e OD, desenvolvendo um sistema "inteligente" de controle, baseado na lógica FUZZY, capaz de utilizar os pontos de inflexão das curvas, para determinar os tempos de detenção exatos de cada fase do ciclo operacional de um RSB.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDREOTTOLA, G.; FOLADORI, P.; RAGAZZI, M. 2001. On-line control of a SBR system for nitrogen removal from industrial wastewater. **Water Science & Technology**, v. 43, n. 3, p. 93-100.
2. ANTHONIESEN et al. 1976. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 48, n. 5, p. 835-852.
3. APHA; AWWA; WPCF. 1995. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th edition, Washington: American Public Health Association.
4. ABUFAYED, A.A.; SCHROEDER, E. D. 1986. Performance of SBR/denitrification with a primary sludge carbon source. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 58, n. 5, p. 387-397.
5. ALLEMAN, J. E.; IRVINE, R.L. 1980a. Nitrification in the sequencing batch reactor. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 52, n. 11, p. 2747-2755.
6. ALLEMAN, J. E.; IRVINE, R.L. 1980b. Storage induced denitrification using sequencing batch reactor operation. **Water Research**, v. 14, p. 1483-1488.
7. ARDEN, E.; LOCKETT, W. T. 1915. The oxidation of sewage without the aid of filters. Part III. **Jour. Soc. Chem. Ind. XXXIV**, v. 18, p. 937-943.
8. BAETENS, D. et al. 1999. Temperature effects in bio-P removal. **Water Science & Technology**, v. 39, n. 1, p. 215-225.
9. CASEY, T. G. et al. 1994. A hypothesis for the causes and control of anoxic-aerobic (AA) filament bulking in nutrient removal activated sludge systems. **Water Science & Technology**, v. 29, n. 7, p. 203-212.
10. CARUCCI, A. et al. 1995. Dynamics of the anaerobic utilization of organic substrates in an anaerobic/aerobic sequencing batch reactor. **Water Science & Technology**, v. 31, n. 2, p. 35-43.
11. CARUCCI, A. et al. 1999. Treatment of tannery wastewater in a sequencing batch reactor. **Water Science & Technology**, v. 40, n. 1, p. 253-259.

12. CHANG, H.; HAO, O. L. 1996. Sequencing batch reactor systems for nutrient removal: ORP and pH. **Journal Chemical Technology Biotechnology**, v. 67, p. 27-38.
13. CHARPENTIER, J.; FLORENZ, M.; DAVID, G. 1987. Oxidation-reduction potencial (ORP) regulation: a way to optimize pollution removal and energi savings in the low load activated sludge process. **Water Science & Technology**, v. 19, p. 645-655.
14. CHARPENTIER, J. et al. 1998. ORP regulation and activated sludge: 15 years of experience. **Water Science & Technology**, v. 38, n .3, p. 197-208.
15. CHERNICHARO, C.A.L. 1997. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Reatores anaeróbios**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, v. 5. Belo Horizonte: SEGRAC, 245 p.
16. CUEVAS-RODRÍGUEZ, G., GONZÁLEZ-BARCELÓ, O., GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, S. 1998. Wastewater fermentation and nutrient removal in sequencing batch reactors. **Water Research**., v. 38, n. 1, p. 255-264.
17. CYBIS, L.F. de A. 1992. **An Innovative Approach to the Control of Sequencig Batch Reactors Used for Nitrification and Denitrification**. Tese de Ph.D. University of Leeds, Leeds, Inglaterra, 240 p.
18. CYBIS, L.F.; PESCADOR, F.S. 1999. Tratamento de Esgotos em Reatores Seqüenciais em Batelada Anaeróbios (RSBAn). In: 20º Congresso Brasileiro De Engenharia Sanitária E Ambiental. Rio de Janeiro. **Anais**: trabalhos técnicos. Rio de Janeiro: ABES, p. 791-800.
19. DANESH, S.; OLESZKIEWICZ, J.A. 1997. Use of a new anaerobic-aerobic sequencing batch reactor system to enhance biological phosphorus removal. **Water Science & Technology**, v. 35, n. 1, p. 137-144.
20. DEMOULIN et al. 1996. Co-current nitrifiatiion/denitrification and biologicas P-removal in cyclic activated sludge plantes by redox controlled cycle operation. In: **First IAWQ Specialized Conference on Sequencing Batch Reactor Technology**. Munich, Germany, p. 77-86.
21. DENNIS, R. W.; IRVINE, R. L. 1979. Effect of fill: react ratio on sequencing batch biological reactors. **Journal WPC**, v. 51, n. 2, p. 255-263.

22. DRTIL et al. 1995. Acidobasic balances in the course of heterotrophic denitrification. **Water Research**, v. 29, n. 5, p. 1353-1360.
23. ECKENFELDER, W. W.; MUSTERMAN, J. L. 1995. **Activated Sludge Treatment of Industrial Wastewater**. USA: Technomic Publishing Company, Inc, 281 p.
24. EPA, United States Environmental Protection Agency. 1987. **Design Manual. Phosphorus Removal**. Cincinnati: EPA, 116 p.
25. EPA, United States Environmental Protection Agency. 1993. **Manual Nitrogen Control**. Cincinnati: EPA, 311 p.
26. FINGER, J. L. 2000. **Remoção biológica de fósforo em reator seqüencial em batelada em escala de bancada**. Porto Alegre: UFRGS, 169 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Porto Alegre, BR-RS.
27. FURUMAI, H. et al. 1999. Modeling long term nutrient removal in a sequencing batch reactor. **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2708 - 2714.
28. GAUDY, A. F.; GAUDY, E. T. 1988. **Elements of Bioenvironmental Engineering**. San Jose, California: Engineering Press, Inc., 592 p.
29. GONÇALVES, R. F.; CHARLIER, A. C.; SAMMUT, F. 1994 . Primary fermentation of soluble and particulate organic matter for wastewater treatment. **Water Science & Technology**, v. 30, n. 6, p. 53-62.
30. GORONSKY, M.C., 1986. Design considerations for cyclically operated activated sludge systems treating domestic wastewater. In: **Proceedings 41 st. Purdue Industrial Waste Conference**. Purdue University, p. 73-89.
31. GRADY, C.P.L.; LIM, H. 1980. **Biological wastewater treatment: theory and application**. New York: Marcel Dekker.
32. HALING-SORENSEN, B; JORGENSEN, S.E. 1993. **The removal of nitrogen compounds from wastewater**. Amsterdam, London, New York, Tokio: Elsevier, 443p.
33. HAO, O. J.; HUANG, J. 1996. Alternating aerobic-anoxic process for nitrogen removal: Process evaluation. **Water Environmental Research**, v. 68, n. 83, p. 83-93.

34. HECK, A. N. 1980. **Nitrificação - Desnitrificação na aeração estendida intermitente**. Porto Alegre: UFRGS, 141 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Curso de Pós-Graduação em Hidrologia Aplicada, Porto Alegre, BR-RS.
35. HORAN, N. J. 1990. **Biological wastewater treatment systems. Theory and operation**. Chichester: Jhon Wiley & Sons, 310 p.
36. IRVINE, R. L.; RICHTER, R. O. 1976. Computer simulation and design sequencing batch biological reactors. In: **Proceedings 31 st. Purdue Industrial Waste Conference**. Purdue University, p.182-192.
37. ISAACS, S. H.; HENZE, M. 1995. Controlled carbon source addition to an alternating nitrification-denitrification wastewater treatment process including biological P removal. **Water Research**, v. 29, n. 1, p. 77-89.
38. IWPC, Institute of Water Pollution Control. 1987. **Unit processes activated sludge**. Maidstone, Kent: IWPC. 137p.
39. JENKINS, D.; RICHARD, M. G.; DAIGGER, G.T. 1993. **Manual on the causes and control of activated sludge bulking and foaming**. 2 ed. Michigan: Lewis Publishers. 193 p.
40. JONES, W. L.; SCHROEDER, E. D.; WILDERER, P. A. 1990. Denitrification in a batch wastewater treatment system using sequestered organic substances. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 62, n. 3, p.259-267.
41. JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. 1975. **Tratamento de esgotos domésticos**. São Paulo: CETESB, 544 p.
42. KAZMI, A. A.; FUJITA, M.; FURUMAI, H. 2001. Modeling of remaining nitrate on phosphorus removal in SBR. **Water Science & Technology**, v. 43, n. 3, p.175-182.
43. KELLER, J. et al. 1997 Nutrient removal from industrial wastewater using single tank sequencing batch reactors. **Water Science & Technology**, v. 35, n. 6, p.137-144.
44. KETCHUM, L. H.; LIAU, P. C.; IRVINE, R. L. 1979. Economic evaluation of sequencing batch biological reactors. In: **Proceedings 33 rd. Purdue Industrial Waste Conference**. Purdue University, p. 357-376.

45. KETCHUM, L. H. 1996. Design and physical features of SBR reactors. In: **First IAWQ Specialized Conference on Sequencing Batch Reactor Technology**. Munich, Germany, p. 7-14.
46. KOCH, F. A., OLDHAM, W. K. 1985. Oxidation-reduction potential-a tool for monitoring, control and optimization of biological nutrient removal systems. **Water Science & Technology**, v. 17, n. 11/12, p. 259-281.
47. KUBA et al. 1997. Kinetics and stoichiometry in the biological phosphorus removal process with short cycle times. **Water Research**, v. 31, n. 4, p. 918-928.
48. KUJAWA, K.; KLAPWIJK, B. 1999. A method to estimate denitrification potential for predenitrification systems using NUR batch test. **Water Research**, v. 33, n. 10, p. 2291-2300.
49. LAMB, J. C. et al. 1964. A technique for evaluating the biological treatability of industrial wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 36, n. 10, p. 1263-1285.
50. LEE, D. S.; JEON, C. O.; PARK, J. M. 2001. Biological nitrogen removal with enhanced phosphate uptake in a sequencing batch reactor using single sludge system. **Water Research**, v. 35, n. 16, p. 3968-3976.
51. MALASPINA, F.; STANTE, L.; CELLAMARE, C. M.; TILCHE, A. 1995. Cheese whey and cheese factory wastewater treatment with a biological anaerobic-aerobic process. **Water Science & Technology**, v. 32, n. 12, p. 59-72.
52. MANNING, J. F.; IRVINE, R. L. 1985. The biological removal of phosphorus in a sequencing batch reactor. **Journal WPCF**, v. 57, n. 1, p. 87-94.
53. MARZOCCO, A.; TORRES, B. B. 1999. **Bioquímica básica**. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A. 360p.
54. MCKANE & KANDEL. 1986. **Microbiology: Essentials and Applications**. Series: Life Science Series. McGraw-Hill Book Company: Singapore.
55. MINO, T.; VAN LOOSDRECHT, M.; HEIJNEN, J. J. 1998. Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process. **Water Research**, v. 32, n. 11, p. 3193-3207.

56. MONTEGGIA, L. O. 1980. **Estudo Técnico Econômico para Tratamento das Águas Residuárias do Novo Campus da UFRGS**. Porto Alegre: UFRGS, 172 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Hidrologia Aplicada, Porto Alegre, BR-RS, 1980.
57. MOSER-ENGELER, R. et al. 1999. Fermentation of raw sludge on an industrial scale and applications for elutriating its dissolved products and non sedimentable solids. **Water Research**, v. 33, n. 16, p. 3503-3511.
58. MÜNCH, E. V.; GREENFIELD, P. F. 1998. Estimating VFA concentration in prefermenters by measuring pH. **Water Research**, v. 32, n. 8, p. 2431-2441.
59. MÜNCH, E. V. et al. 1999. Mathematical modelling of prefermenters-I, model development and verification. **Water Research**, v. 33, n. 12, p. 2757-2768.
60. MÜNCH, E. V.; LANT, P.; NEWELL, R. 1999. Mathematical modelling of prefermenters-II, model applications. **Water Research**, v. 33, n. 12, p. 2844-2854.
61. MÜNCH, E. V.; KOCH, F. A. 1999. A survey of fermenter design, operation and performance in Australia and Canada. **Water Science & Technology**, v. 39, n. 6, p. 105-112.
62. NIELSEN, P.H.; KEIDING, K. 1998. Disintegration of activated sludge flocs in presence of sulfide. **Water Research**, v. 32, n. 2, p. 313-320.
63. PALIS, J. C.; IRVINE, R.L. 1985. Nitrogen removal in a low-loaded single tank sequencing batch reactor. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 57, n. 1, p. 82-86.
64. PAUL, E., et al. 1998. Process state evaluation of alternating oxic-anoxic activated sludge using ORP, pH and DO. **Water Science & Technology**, v. 38, n. 3, p. 299-306.
65. PEDDIE, C. C.; MAVINIC, D. S.; JENKINS, C. J. 1990. Use of ORP for monitoring and control of aerobic sludge digestion. **Journal Environment Engineering**, v. 116, n. 3, p. 461-471.
66. PELCZAR, M.; REID, R.; CHAN, E.C.S. 1980. **Microbiologia**. Vol. 1. Brasil: Ed. McGraw-Hill, 566 p.

67. PINTO, C. R. R., 1998. **Investigação do processo de nitrificação em Reatores Seqüenciais em Batelada (RSB) e observação da sua microfauna**. Porto Alegre: UFRGS, 140 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Porto Alegre, BR-RS.
68. PLISSON-SAUNE et al. 1996. Real time control of nitrogen removal using three ORP bending-points: signification, control strategy and results. **Water Science & Technology**, v. 33, n. 1, p. 275-280.
69. POCHANA, K.; KELLER, J. 1999. Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND). **Water Science & Technology**, v. 39, n. 6, p. 61-68.
70. RAMALHO, R. S. 1983. **Introduction to wastewater treatment process**. Second Edition. San Diego, California: Academic Press., 580 p.
71. RANDALL, C.W.; BARNARD, J.L.; STENSEL, H.D. 1992. **Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal**. Lancaster, EUA: Techomic Publishing Co., 420 p.
72. RANDALL, A.W.; BENEFIELD, L.D.; HILL, W.E. 1997. Induction of phosphorus removal in na enhanced biological phosphorus removal bacterial population. **Water Research**, v. 31, n. 11, p. 2869-2877.
73. RIO GRANDE DO SUL. 1989. Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente. Portaria n. 005/89. Critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos. In: **Compêndio da Legislação Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: La Salle, p. 439-443.
74. ROHLICH, G. 1944. Oxidation-reduction potential measurements in activated sludge and activated-sewage mixtures. **Sewage Works Journal**, v. 16, n. 3, p. 540-557.
75. ROS, M. 1995. Denitrification kinetics in na activated sludge system. **Water Science & Technology**, v. 32, n. 9-10, p. 323-330.
76. SANTOS, F. 2001. **Tratamento de esgoto doméstico em Reatores Seqüenciais em Batelada Anaeróbios (RSBAn)**. Porto Alegre: UFRGS, 135 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Porto Alegre, BR-RS.

77. SAWYER; McCARTY. 1978. **Chemistry for Environmental Engineering**. Series: McGraw-Hill Series in Water Resources na Environmental Engineering. 3rd. Edition, Singapore: McGraw-Hill Book Company.
78. SCHROEDER, E. D. 1982. Design of sequencing batch reactor activated sludge process. **Civil Engineering for Practicing and Design Engineers**, v. 2, p. 33-44.
79. SEDLAK, R. (ed). 1991. **Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater. Principles and practice**. Estados Unidos: Lewis Publishers, 240 p.
80. SHARMA, B.; AHLERT, R. C. 1977. Nitrification and nitrogen removal. **Water Research**, v. 11, p. 897-925.
81. SHIBAI, H. et al. 1974. Simultaneous measurement of dissolved oxygen and oxidation-reduction potentials in the aerobic culture. **Agr. Biol. Chem.**, v. 38, n. 12, p. 2407-2711.
82. SINGLETON, P.; SAINSBURY, D. 1981. **Introduction to bacteria**. Chichester: John Wiley & Sons, 167 p.
83. SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. 1980. **Water Chemistry**. U.S.A: John Wiley & Sons, Inc., 468p.
84. SURMACZ-GORSKA et. al. 1996. Nitrification monitoring in activated sludge by oxygen rate (OUR) measurements. **Water Research**, v. 30, n. 5, p. 1228-1236.
85. TCHOBANOGLOUS e BURTON. 1991. **Wastewater Engineering Treatment, Disposal, and Reuse**. Metcalf & Eddy, Inc. Series: McGraw-Hill Series in Wastewater Resources and Environmental Engineering. 3rd Edition, McGraw-Hill, Inc., New York, N.Y., USA.
86. VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. 1999. **O comportamento do sistema de lodo ativado. Teoria e aplicações para projetos e operação**. Campina Grande, PB: Epgraf, 472 p.
87. VAN HAANDEL, A. 1994. **Tratamento anaeróbico de esgotos. Um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande: Epgraf, 183 p.
88. VAN HAANDEL, A.; GUIMARÃES, P. 2000. Modelamento do tratamento aeróbico usando-se UASB e lodo ativado em bateladas seqüenciais. In: **Pós-tratamento de**

- efluentes de reatores anaeróbios.** Coletânea de Trabalhos Técnicos. Belo Horizonte, MG: Recope, v. 1, p. 146-156.
89. VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; POT, M.; HEIJNEN, M.P. 1996. Importance of bacterial storage polymers in activated sludge processes. In: **First IAWQ Specialized Conference on Sequencing Batch Reactor Technology.** Munich, Germany, p. 15-21.
90. VIEIRA et al. 2000. Desenvolvimento de reator aeróbio radial de leito fixo para remoção de nitrogênio de esgoto sanitário pré-tratado em reator anaeróbio. In: **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios.** Coletânea de Trabalhos Técnicos. Belo Horizonte, MG: Recope, v. 1, p. 135-142.
91. VON SPERLING, M. 1996. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias.** Vol. 2. Princípios básicos do tratamento de esgotos. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG. Belo Horizonte: SEGRAC, 211 p.
92. VON SPERLING, M. 1997. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias.** Vol. 4. Lodos ativados. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG. Belo Horizonte: SEGRAC, 415 p.
93. WENTZEL, M. C. et al. 1991. Evaluation of models for biological excess phosphorus removal. **Water Science & Technology**, v. 23, Kyoto, p. 567-576.
94. WENTZEL, M. C.; EKAMA, G. A. 1997. Principles in the design of single-sludge activated sludge systems for biological removal of carbon, nitrogen and phosphorus. **Water Environmental Research**, v. 69, n. 7, p. 1222-1231.
95. WEF, Water Environment Federation. 1987. **Activated Sludge.** Alexandria, USA: WEF, 186 p.
96. WRC, Water Research Commission. 1984. **Theory, design and operation of nutrient removal activated sludge processes.** África do Sul: WRC, 116 p.
97. YALMAZ, G.; ÖZTÜRK, I. 2001. Biological ammonia removal from anaerobically pre-treated landfill leachate in sequencing batch reactors (SBR). **Water Science & Technology**, v. 43, n. 3, p. 307-314.

98. YU, R. F. et al. 1996b. The monitoring and control using on-line ORP in the continuous flow SBR system. In: **First IAWQ Specialized Conference on Sequencing Batch Reactor Technology. Munich, Germany**, p. 97-105.
99. YU, R. F. et al. 1998. Applying real-time control to enhance the performance of nitrogen removal in the continuous flow SBR system. **Water Science & Technology**, v. 38, n. 3, p. 271-280.

9. ANEXOS

A.1. Cálculo de eficiência de nitrificação e desnitrificação

A eficiência dos processos de nitrificação e desnitrificação foi calculada baseada no seguinte balanço simplificado de nitrogênio.

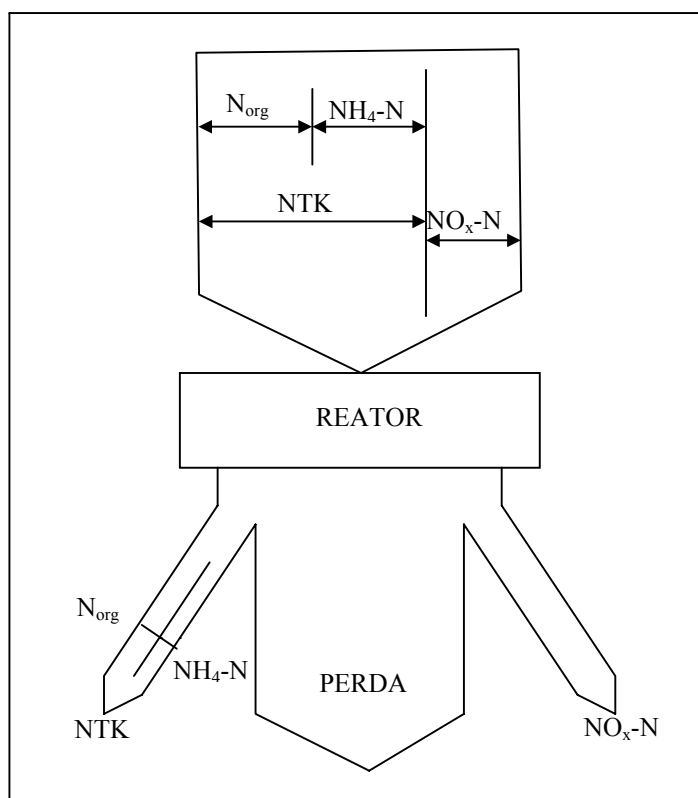


Figura A.1.1. Balanço de massa de nitrogênio.

(Fonte: Adaptado de Oleskiewicz e Berquist, 1988 apud Cybis, 1992, p. 217).

A eficiência da nitrificação é calculada em termos das concentrações de NTK e nitrogênio orgânico:

$$N(\%) = \frac{(NTK_a - NTK_e)}{(NTK_a - Norg_e)} \times 100 \quad \text{Equação A.1.1.}$$

onde

NTK_a = NTK afluente;

NTK_e = NTK efluente;

$Norg_e$ = Nitrogênio orgânico efluente

A taxa específica de nitrificação, em termos diários, foi calculada em função das massas de NTK total afluente e efluente e SSV total do licor. O tempo utilizado na fórmula correspondeu ao tempo total de aeração diário, desconsiderando-se a possibilidade do processo de nitrificação encerrar anteriormente ao final da aeração.

$$K_N \text{ (g/kg.dia)} = \frac{(NTK_a - NTK_e)_{\text{massa}}}{SSV_{\text{massa}} \times \text{dia}} \quad \text{Equação A.1.2.}$$

No perfil temporal, calculou-se a taxa de nitrificação horária utilizando-se a declividade das curvas de produção de nitrogênio oxidado ou consumo de nitrogênio amoniacal durante a fase aeróbia. Desconsiderou-se, neste caso, o período do processo em que pôde observar-se grandes reduções das respectivas taxas. A taxa específica de nitrificação foi calculada dividindo-se a taxa acima pela concentração de SSV do período.

As expressões utilizadas para o cálculo da eficiência e da taxa específica da desnitrificação podem ser observadas nas equações A.1.3. e A.1.4., respectivamente, descritas a seguir.

$$DN \text{ (\%)} = \frac{(NTK_a - NTK_e) - (NO_x - N_e) + (NO_x - N_a)}{(NTK_a - NTK_e) + (NO_x - N_a)} \times 100 \quad \text{Equação A.1.3.}$$

$$K_{DN} \text{ (g/kg.dia)} = \frac{(NTK_a - NTK_e)_{\text{massa}} - (NO_x - N_e)_{\text{massa}} + (NO_x - N_a)_{\text{massa}}}{SSV_{\text{massa}} \times \text{dia}} \quad \text{Equação A.1.4.}$$

onde

NTK_a = NTK afluente;

NTK_e = NTK efluente;

$NO_x - N_a$ = Nitrogênio oxidado afluente

$NO_x - N_e$ = Nitrogênio oxidado efluente

No perfil temporal, a taxa de desnitrificação horária foi determinada utilizando-se a declividade da curva decrescente de nitrogênio oxidado durante a fase anóxica. A taxa específica correspondente foi obtida dividindo-se a respectiva taxa acima pela concentração de SSV do período.

A.2. Primeira etapa do experimento em escala de bancada

Tabela A.2.1. Resultados do perfil de ions e DQO no RSB1 e RSB3 na primeira etapa do experimento em escala de bancada.

Hora	DQO (mg/L)		Nitritos (mgNO ₂ -N/L)		Nitratos (mgNO ₃ -N/L)		Fosfatos (mgPO ₄ -P/L)	
	RSB1	RSB3	RSB1	RSB3	RSB1	RSB3	RSB1	RSB3
08:15	78,0	38,2	0,06	0,09	6,07	4,06	8,59	8,50
08:30	38,2	27,5	0,05	2,16	4,06	4,15	8,73	8,16
08:45	29,0	29,0	0,05	0,12	3,38	3,17	8,75	8,21
09:00	22,9	32,1	0,05	0,18	2,88	2,81	8,53	8,84
09:15	29,0	32,1	0,07	0,20	2,48	2,23	8,60	8,73
09:30	33,6	45,9	0,04	0,23	0,63	1,83	8,42	8,48
09:45	24,5	39,7	0,05	2,44	1,81	2,18	8,58	8,52
09:50	36,7	39,7	0,04	0,13	2,27	2,61	8,41	8,13
10:00	36,7	59,6	0,04	0,13	3,47	4,54	8,34	8,50
10:10	21,4	33,6	2,27	0,14	5,78	6,01	8,35	8,40
10:20	45,9	18,3	0,17	0,25	6,75	8,62	8,10	8,02
10:30	30,6	43,4	2,16	3,02	8,87	12,59	8,10	8,26
10:45	46,5	35,6	0,21	2,30	12,26	15,31	8,08	8,17
11:00	43,4	31,0	0,32	0,35	18,45	14,75	8,29	7,46
11:15	43,4	35,6	2,31	n.d.	18,88	19,61	7,73	8,09
11:30	38,7	37,2	n.d.	n.d.	19,22	20,08	7,74	8,00
11:45	49,5	46,5	n.d.	n.d.	20,43	20,11	7,91	8,01
12:00	31,0	49,5	n.d.	n.d.	20,22	20,33	8,19	7,65
12:15	27,9	27,9	0,06	1,65	19,16	20,48	7,61	7,70
12:20	18,6	-	0,11	-	18,92	-	7,78	-
12:30	43,4	43,4	0,08	0,20	19,09	12,43	7,81	7,37
12:40	28,7	23,0	0,05	0,21	19,16	11,84	7,67	7,09
12:50	25,9	27,3	0,04	2,37	19,41	13,05	7,72	7,39
13:00	17,2	25,9	0,02	2,01	19,75	13,37	7,70	7,18
13:15	24,4	28,7	0,01	0,23	19,38	12,53	7,93	7,66
13:30	21,6	28,7	0,02	0,26	19,16	12,24	7,68	0,26
13:45	27,3	28,7	0,04	2,65	19,50	14,04	7,81	0,26
14:00	21,6	20,1	0,09	0,42	19,67	12,31	7,79	0,26
14:15	12,9	31,6	0,15	2,65	18,80	12,36	7,52	7,23
14:30	18,7	34,5	0,17	0,46	18,65	10,86	7,63	6,75
14:45	21,0	21,0	0,27	1,25	18,41	10,76	7,49	7,19
15:00	18,0	33,0	0,26	0,50	18,52	10,03	7,55	6,73
15:15	21,0	10,5	1,54	0,56	19,12	10,17	8,13	7,10
15:30	15,0	45,0	0,25	0,55	18,54	9,48	7,76	6,75
15:45	30,0	30,0	0,30	3,27	18,07	10,26	7,47	6,87
16:00	30,0	21,0	0,30	0,62	17,98	9,60	7,60	6,54
16:15	30,0	24,0	0,33	1,60	18,09	8,95	7,72	6,78
16:30	15,7	11,4	0,28	3,29	18,21	9,75	7,84	6,86
16:45	2,9	18,6	0,29	0,71	17,98	9,33	7,76	7,24
17:00	7,1	14,3	0,31	1,73	18,19	8,81	7,84	6,98
17:15	1,4	7,1	0,33	0,76	17,77	9,01	7,93	7,39
17:22	1,4	8,6	0,04	1,63	18,21	9,82	7,67	7,13
17:30	4,3	11,4	n.d.	0,63	19,10	11,45	7,70	7,29

Nota: n.d. = não detectado.

Tabela A.2.2. Resultados do perfil realizado nos três RSBs no final da primeira etapa do experimento em escala de bancada.

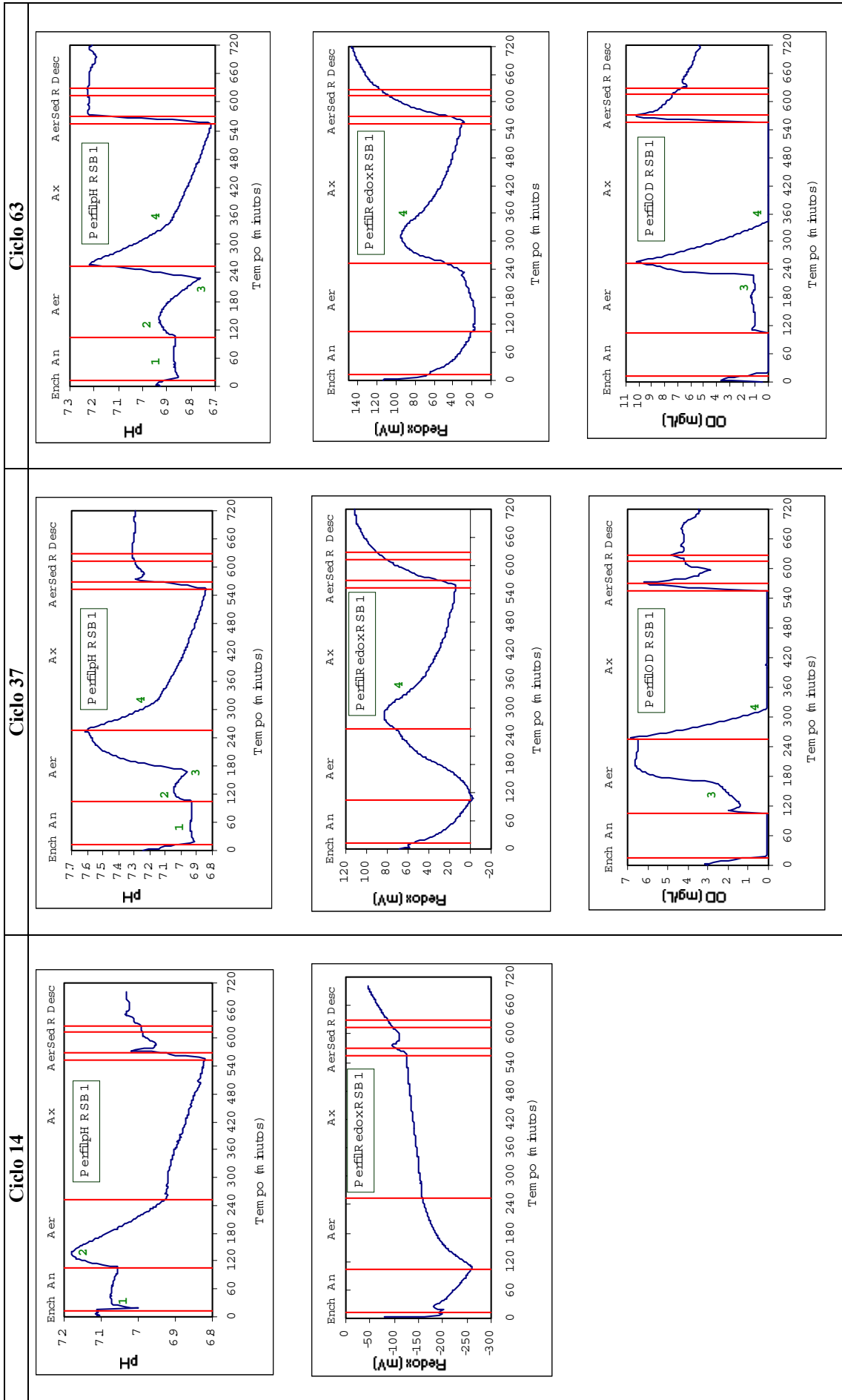
Hora	DQO (mg/L)			Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)			Nitrogênio orgânico (mg/L)			Nitrogênio amoniacal (mgNH ₄ -N/L)			Nitratos (mgNO ₃ -N/L)			Nitritos (mgNO ₂ -N/L)			Fosfatos (mgPO ₄ -P/L)		
	RSB1	RSB2	RSB3	RSB1	RSB2	RSB3	RSB1	RSB2	RSB3	RSB1	RSB2	RSB3	RSB1	RSB2	RSB3	RSB1	RSB2	RSB3	RSB1	RSB2	RSB3
8:15	41,4	12,5	9,2	204,0	100,9	213,0	4,7	-	6,2	19,1	8,6	14,4	8,83	43,05	8,63	n.d.	2,62	n.d.	9,44	9,34	9,47
8:30	32,2	22,0	23,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,88	32,49	5,26	0,01	n.d.	9,60	12,57	8,23	
9:00	35,3	17,3	6,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,05	32,05	7,52	n.d.	0,04	9,28	9,68	9,59	
9:30	32,2	7,8	29,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,59	30,70	7,39	n.d.	0,03	9,60	9,86	9,48	
9:45	33,7	12,5	24,5	201,8	125,6	195,1	2,5	0,3	4,7	18,8	8,5	14,1	7,06	29,97	6,50	n.d.	0,01	9,85	9,38	9,78	
10:00	27,6	26,5	18,4	190,6	127,8	183,9	1,6	3,8	3,5	18,5	8,2	9,7	12,08	33,40	5,12	2,43	2,66	n.d.	9,45	9,55	-
10:15	27,5	18,7	15,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,07	12,57	18,03	0,01	4,14	10,60	6,72	9,24	
10:30	30,5	23,4	15,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,96	29,30	18,31	1,63	4,44	9,49	10,23	9,28	
10:45	27,4	26,5	24,5	163,7	123,3	100,9	1,3	0,6	5,3	15,1	7,5	2,2	13,33	28,53	26,40	8,09	2,53	-	9,43	8,51	
11:00	27,4	-	32,0	-	125,6	-	-	-	-	-	8,8	-	15,73	19,38	30,25	1,64	n.d.	0,01	9,06	5,43	8,40
11:15	24,4	24,9	27,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18,27	14,01	23,99	1,76	8,32	n.d.	9,27	7,81	-
11:30	24,4	23,4	21,3	145,7	-	71,7	0,9	-	0,3	12,2	-	0,3	9,34	14,88	39,88	6,83	0,01	7,87	4,09	8,92	
11:45	29,8	10,9	-	-	150,2	-	-	-	-	-	-	-	22,51	30,68	40,25	1,60	2,74	8,61	8,37	8,98	
12:00	29,8	14,0	29,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	26,07	13,15	16,24	1,99	n.d.	9,12	4,94	6,63	
12:15	-	14,0	29,0	121,1	-	74,0	-	-	n.d.	11,9	-	n.d.	28,86	32,03	40,64	2,32	2,48	9,03	9,79	8,63	
12:30	29,8	-	38,1	112,1	-	177,1	1,3	-	1,6	8,2	-	12,9	14,45	13,21	8,66	0,57	0,11	7,72	7,67	8,44	
12:45	29,8	23,4	32,0	-	154,7	-	-	0,9	-	-	8,5	-	-	12,86	8,42	-	7,71	n.d.	-	7,64	8,23
13:00	26,7	18,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28,49	32,35	22,41	1,70	2,69	9,44	8,94	9,32	
13:15	23,5	15,4	32,0	114,4	-	114,4	-	-	-	-	-	-	-	25,64	29,36	-	2,60	1,51	-	9,05	9,09
13:30	32,9	23,1	19,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	38,03	34,76	8,24	1,87	1,17	7,65	15,49	8,22	
13:45	32,9	18,5	22,9	-	165,9	-	-	1,6	-	11,0	-	-	17,37	-	19,93	-	-	7,46	-	9,94	
14:00	29,8	-	12,2	114,4	-	170,4	1,3	-	-	7,5	-	10,7	55,20	-	26,61	13,31	-	7,97	-	7,02	
14:15	-	24,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	43,02	-	-	0,24	-	-	9,36	-
14:30	26,7	15,4	10,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14,97	11,68	27,59	0,06	7,50	n.d.	-	8,09	-
14:45	-	29,2	-	-	161,4	-	-	1,9	-	11,3	-	-	-	14,42	-	-	9,65	-	-	13,72	-
15:00	26,7	29,2	19,8	114,4	181,6	170,4	1,9	-	1,6	6,3	-	11,0	39,11	29,16	19,80	1,60	2,74	7,07	12,65	7,11	
15:15	-	24,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,97	-	-	0,01	-	-	6,78	-
15:30	29,8	27,7	22,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14,68	12,87	9,93	0,19	8,95	n.d.	7,67	8,53	6,86
15:45	-	-	-	-	159,2	-	-	-	-	13,5	-	-	-	45,43	-	-	1,59	-	-	6,43	-

Nota: n.d. = não detectado.

Tabela A.2.2. Resultados do perfil realizado nos três RSBs no final da primeira etapa do experimento em escala de bancada (continuação).

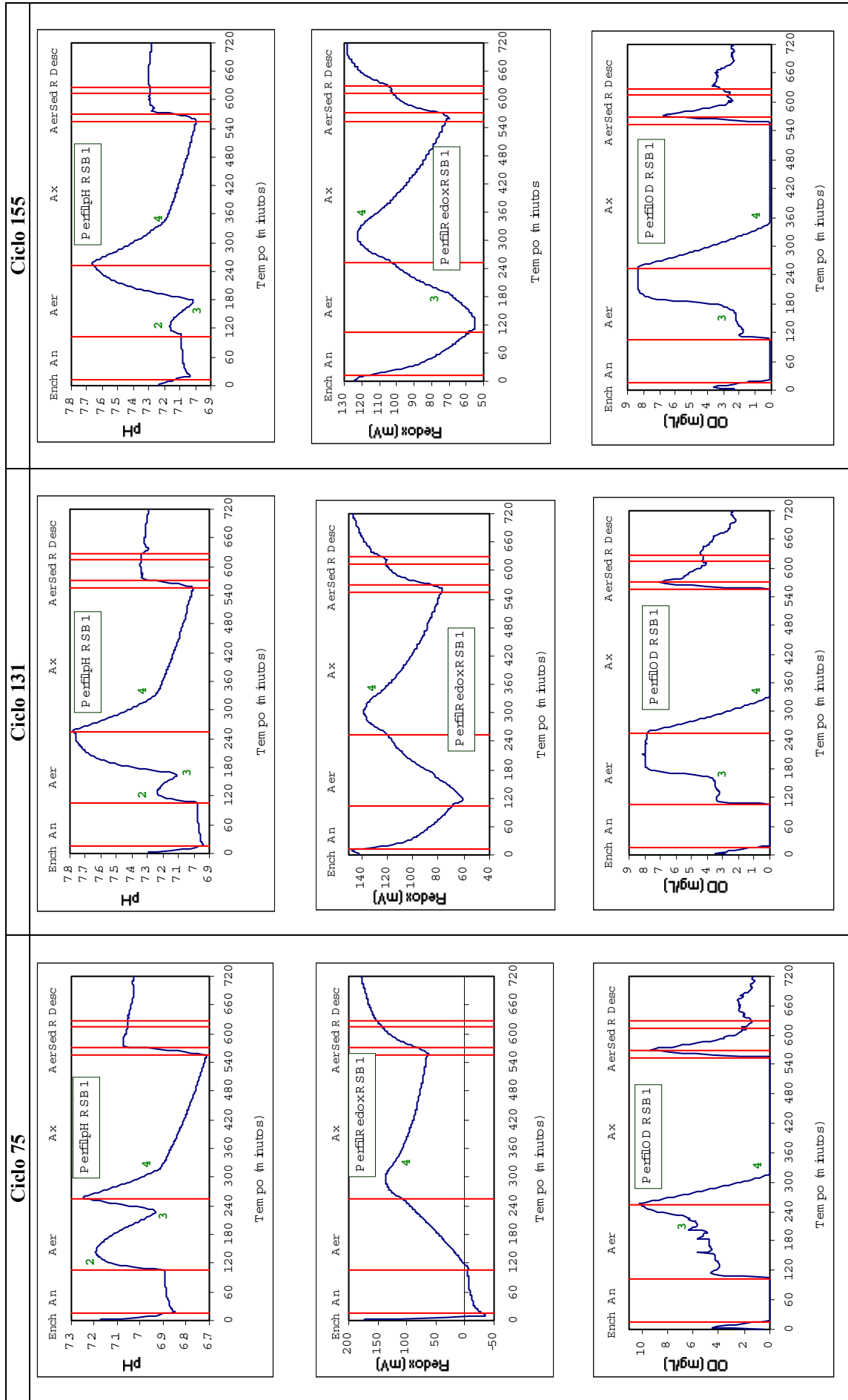
Hora	DQO (mg/L)			Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)			Nitrogênio orgânico (mg/L)			Nitrogênio amoniacal (mgNH ₄ -N/L)			Nitratos (mgNO ₃ -N/L)			Nitritos (mgNO ₂ -N/L)			Fosfatos (mgPO ₄ -P/L)		
	RSB1	RSB2	RSB3	RSB1	RSB2	RSB3	RSB1	RSB2	RSB3	RSB1	RSB2	RSB3	RSB1	RSB2	RSB3	RSB1	RSB2	RSB3	RSB1	RSB2	RSB3
16:00	17,3	23,1	9,2	107,6	-	161,4	1,9	-	0,9	5,7	-	9,7	15,44	13,41	23,05	6,14	8,00	n.d.	8,73	8,86	10,27
16:30	7,8	23,1	10,7	-	143,5	-	-	1,9	-	-	9,4	-	38,85	33,14	9,76	2,68	2,57	n.d.	9,16	7,99	7,62
17:00	20,4	19,9	16,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15,37	-	-	n.d.	-	-	6,02	-
17:15	12,5	19,9	9,2	87,4	130,0	136,8	1,3	2,5	1,9	3,1	8,2	5,0	41,95	31,75	23,87	1,32	4,31	n.d.	9,76	10,38	8,92
17:30	4,7	29,3	9,2	76,2	125,6	125,6	1,3	1,9	1,6	1,9	6,3	3,5	-	33,25	32,67	-	0,29	n.d.	-	10,54	9,67

Nota: n.d. = não detectado



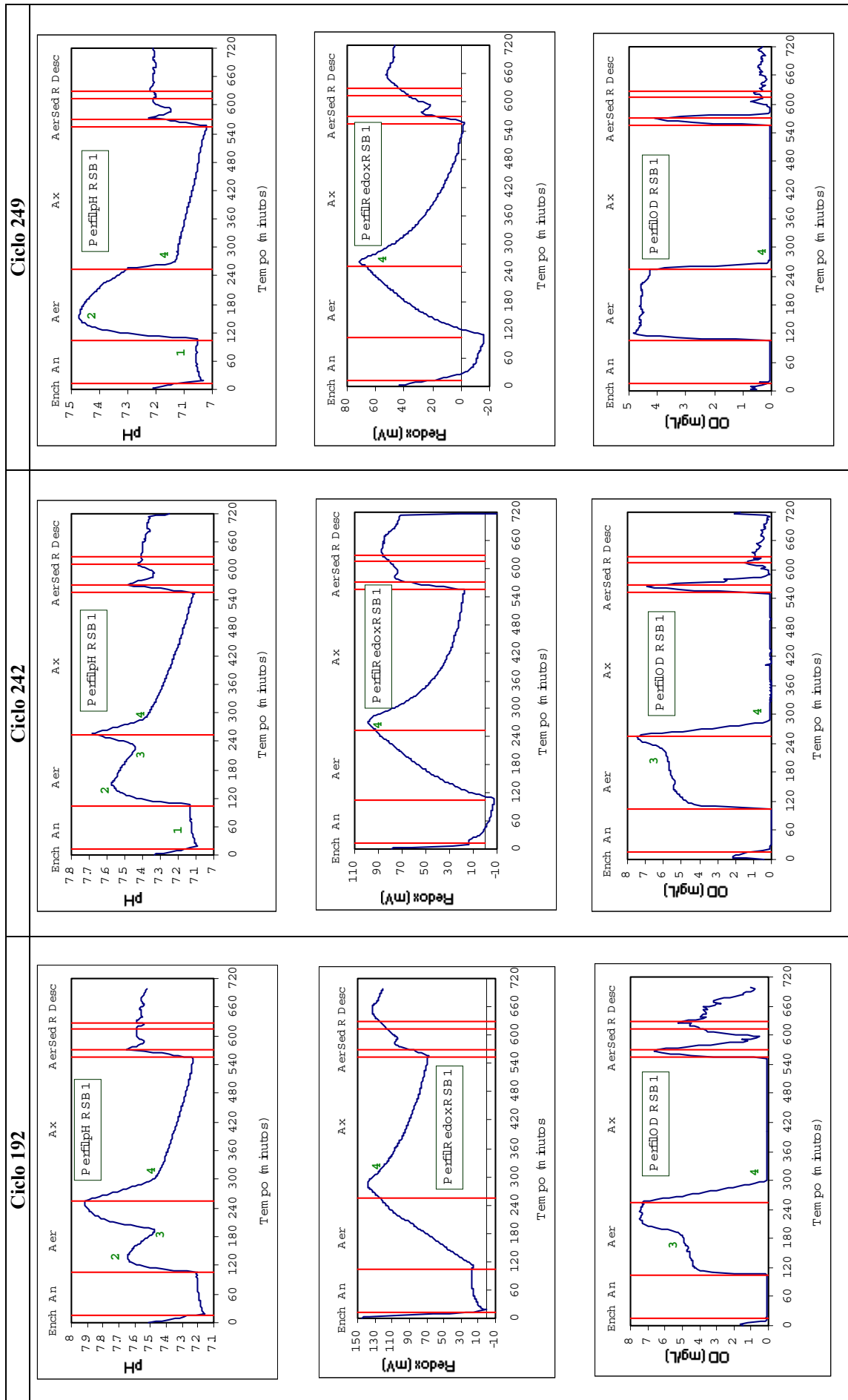
Nota: **Ench** = enchimento sem mistura; **An** = reação anaeróbia; **Aer** = reação aeróbia; **Ax** = reação anóxica; **Sed** = sedimentação; **R** = Retirada do efluente; **Desc** = descanso
1 = fim da desnitrificação; **2** = início da nitrificação; **3** = fim da nitrificação; **4** = início da desnitrificação

Figura A.2.1. Perfis temporais de pH, redox e OD RSB1 - Etapa 1.



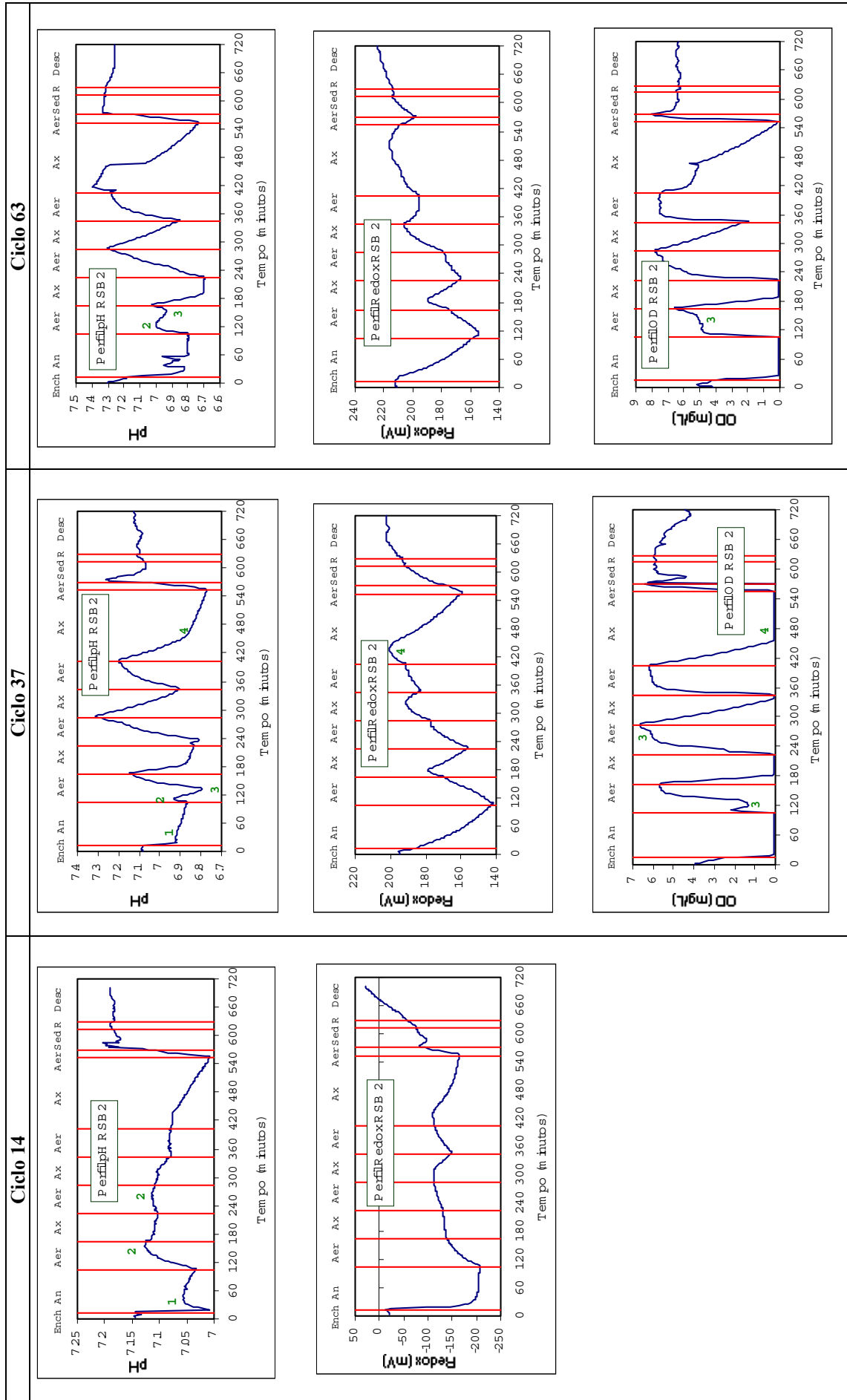
Nota: **Ench** = enchimento sem mistura; **An** = reação anaeróbia; **Aer** = reação aeróbia; **Ax** = reação anóxica; **Sed** = sedimentação; **R** = Retirada do efluente; **Desc** = descanso
1 = fim da desnitrificação; **2** = início da nitrificação; **3** = fim da nitrificação; **4** = início da desnitrificação

Figura A.2.1. Perfis temporais de pH, redox e OD RSB1 - Etapa 1 (continuação).



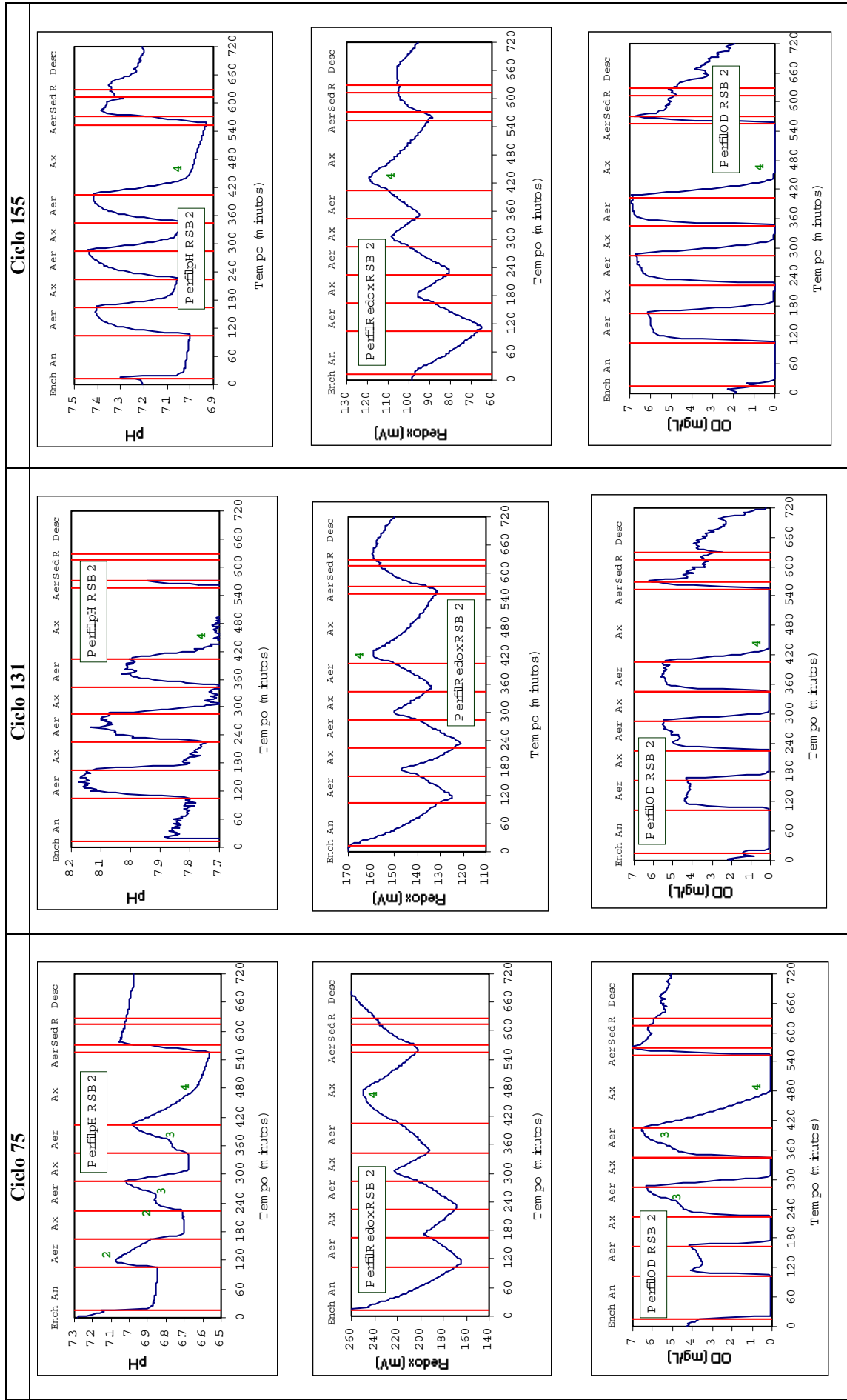
Nota: **Ench** = enchimento sem mistura; **An** = reação anaeróbia; **Aer** = reação aeróbia; **Ax** = reação anóxica; **Sed** = sedimentação; **R** = Retirada do efluente; **Desc** = descanso
1 = fim da desnitrificação; **2** = início da nitrificação; **3** = fim da nitrificação; **4** = início da desnitrificação

Figura A.2.1. Perfis temporais de pH, redox e OD RSB1 - Etapa 1 (continuação).



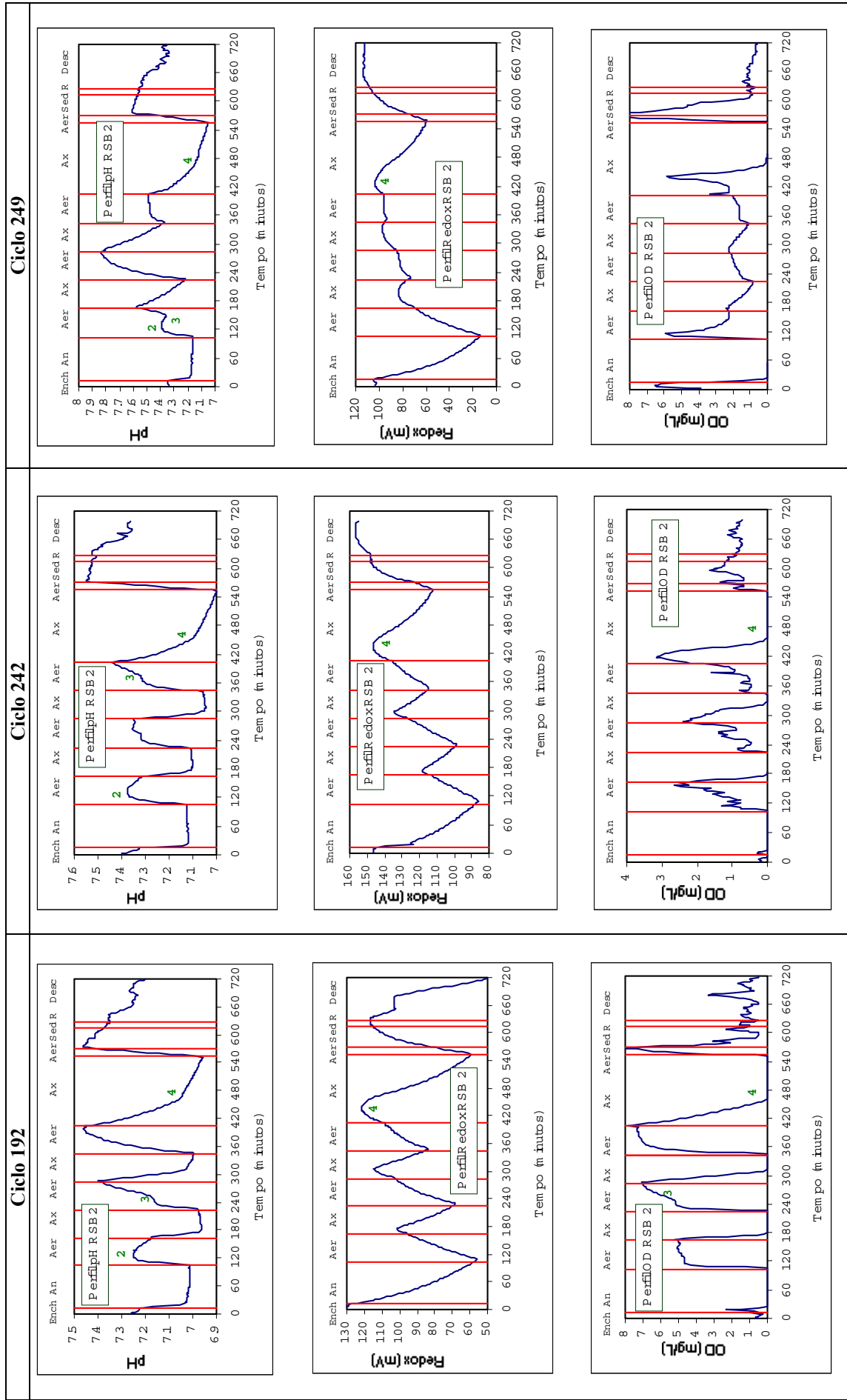
Nota: **Ench** = enchimento sem mistura; **An** = reação anaeróbia; **Aer** = reação aeróbia; **Ax** = reação anóxica; **Sed** = sedimentação; **R** = Retirada do efluente; **Desc** = descanso
1 = fim da nitrificação; **2** = início da nitrificação; **3** = fim da nitrificação; **4** = início da desnitrificação

Figura A.2.2. Perfis temporais de pH, redox e OD RSB2 - Etapa 1.



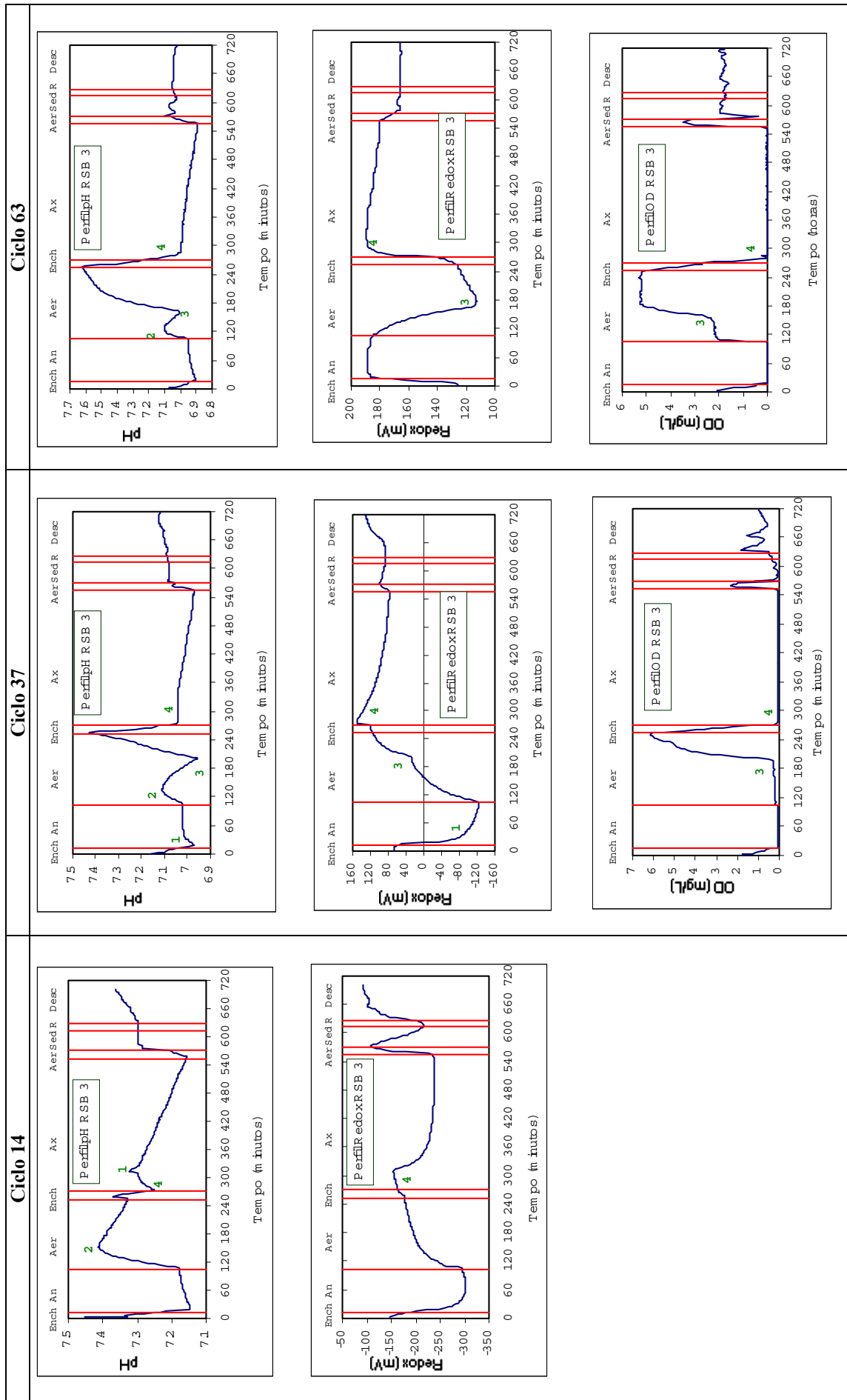
Nota: **Ench** = enchimento sem mistura; **An** = reação anaeróbia; **Aer** = reação aeróbia; **Ax** = reação anóxica; **Sed** = sedimentação; **R** = Retirada do efluente; **Desc** = descanso
1 = fim da desnitrificação; **2** = início da nitrificação; **3** = fim da nitrificação; **4** = início da desnitrificação

Figura A.2.2. Perfis temporais de pH, redox e OD RSB2 - Etapa 1 (continuação).



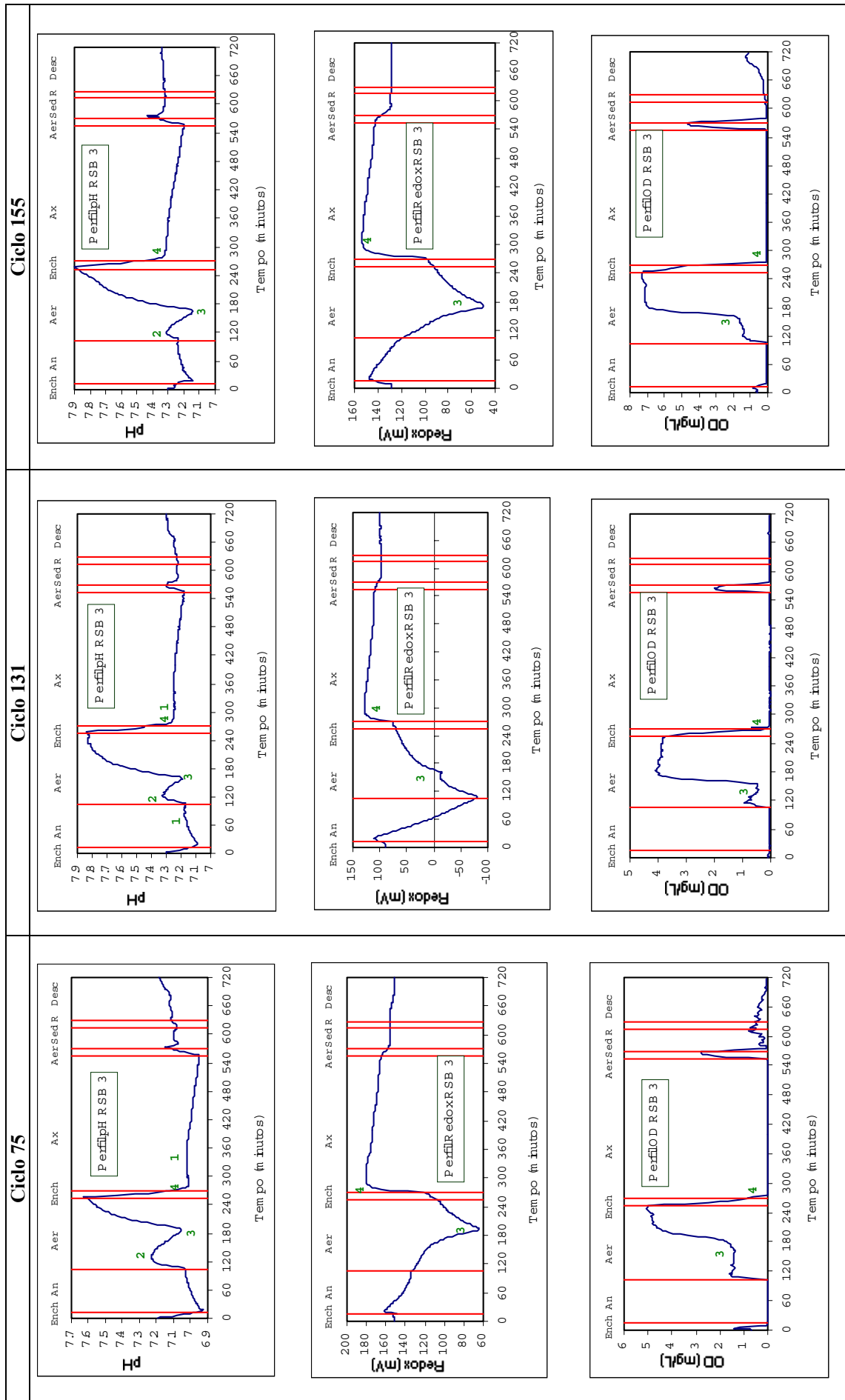
Nota: **Ench** = enchimento sem mistura; **An** = reação anaeróbia; **Aer** = reação aeróbia; **Ax** = reação anóxica; **Sed** = sedimentação; **R** = Retirada do efluente; **Desc** = descanso
1 = fim da desnitrificação; **2** = início da nitrificação; **3** = fim da nitrificação; **4** = início da desnitrificação

Figura A.2.2. Perfis temporais de pH, redox e OD RSB2 - Etapa 1 (continuação).



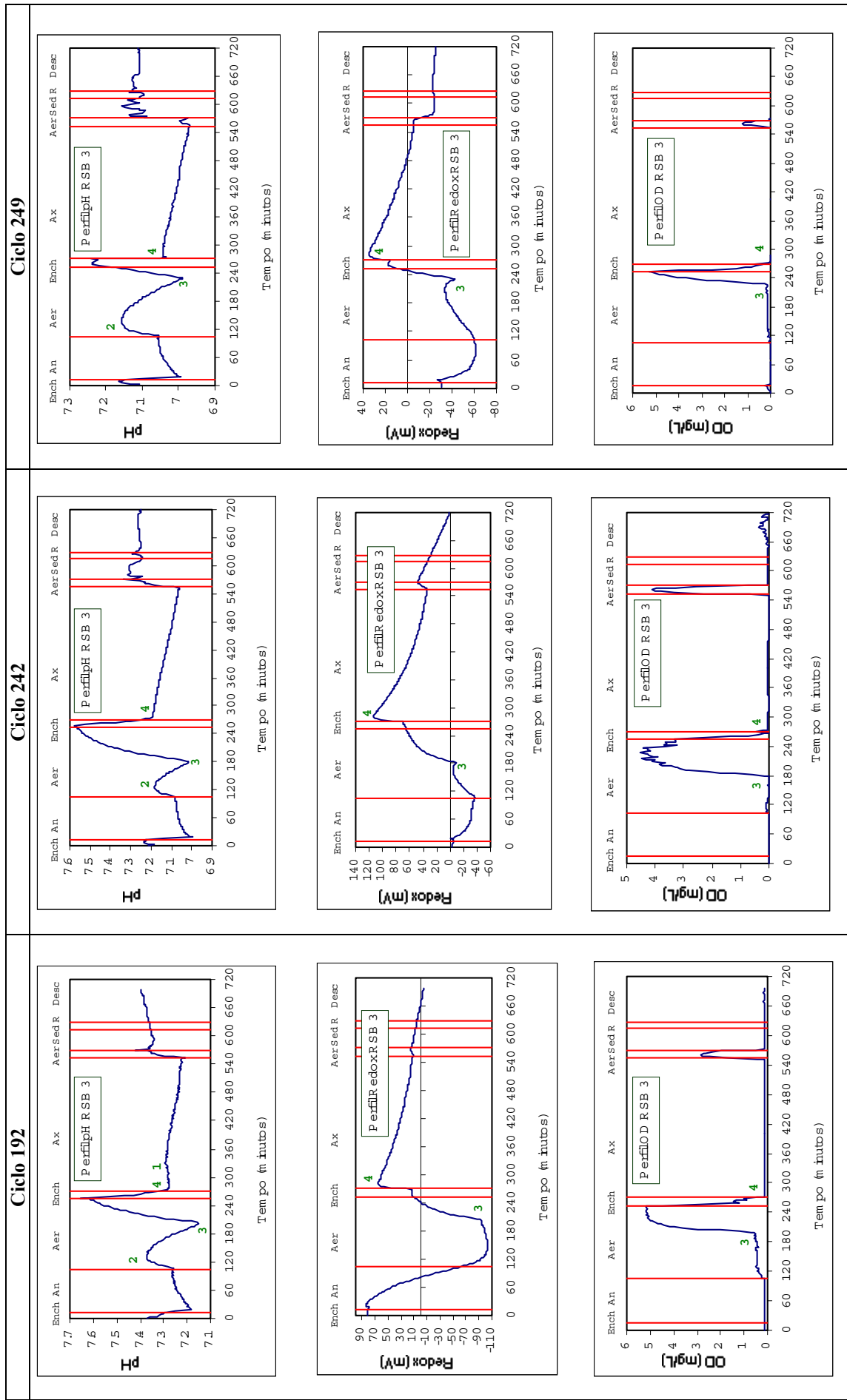
Nota: **Ench** = enchimento sem mistura; **An** = reação anaeróbia; **Aer** = reação aeróbia; **Ax** = reação anóxica; **Sed** = sedimentação; **R** = Retirada do efluente; **Desc** = descanso
1 = fim da nitrificação; **2** = início da nitrificação; **3** = fim da nitrificação; **4** = início da desnitrificação

Figura A.2.3. Perfis temporais de pH, redox e OD RSB3 - Etapa 1.



Nota: **Ench** = enchimento sem mistura; **An** = reação anaeróbia; **Aer** = reação aeróbia; **Ax** = reação anóxica; **Sed** = sedimentação; **R** = Retirada do efluente; **Desc** = descanso
1 = fim da nitrificação; **2** = início da nitrificação; **3** = fim da nitrificação; **4** = início da desnitrificação

Figura A.2.3. Perfis temporais de pH, redox e OD RSB3 - Etapa 1 (continuação).



Nota: **Ench** = enchimento sem mistura; **An** = reação anaeróbia; **Aer** = reação aeróbia; **Ax** = reação anóxica; **Sed** = sedimentação; **R** = Retirada do efluente; **Desc** = descanso
1 = fim da desnitrificação; **2** = início da nitrificação; **3** = fim da nitrificação; **4** = início da desnitrificação

Figura A.2.3. Perfis temporais de pH, redox e OD RSB3 - Etapa 1 (continuação).

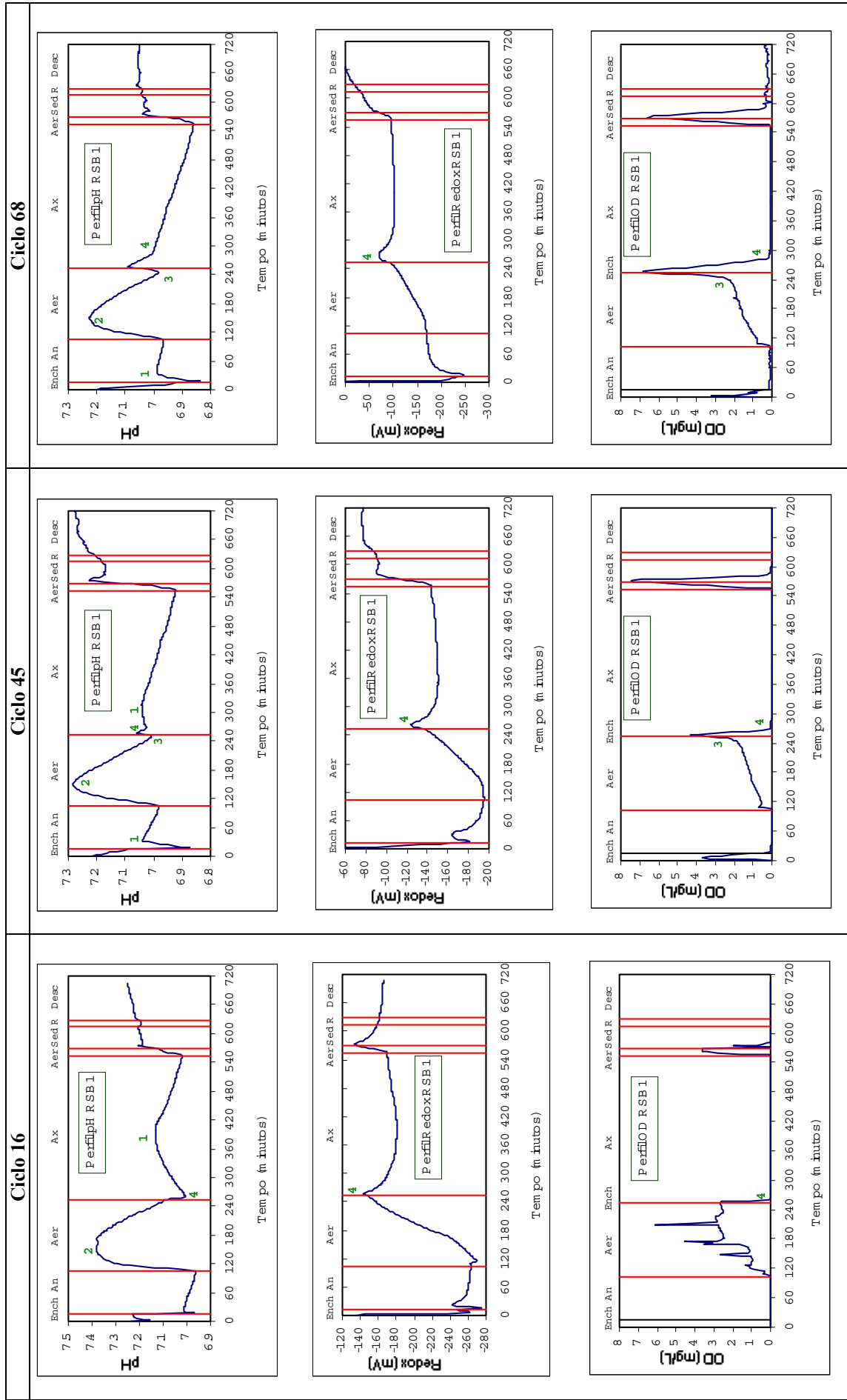
A.3. Segunda etapa do experimento em escala de bancada

Tabela A.3.1. Dados utilizados para o cálculo da idade de lodo nos três RSBs da segunda etapa do experimento em escala de bancada.

Data	RSB1			RSB2		
	Volume descartado (L)	Volume reator (L)	Volume real descartado	Volume descartado	Volume reator	Volume real descartado (L)
09/Ago	0,25	9,00	0,28	0,25	7,90	0,32
15/Ago	0,25	10,20	0,25	0,25	9,20	0,27
16/Ago	0,40	10,15	0,39	0,40	9,80	0,41
17/Ago	0,40	10,00	0,40	0,40	9,80	0,41
18/Ago	0,40	10,10	0,40	0,39	9,80	0,40
21/Ago	0,70	10,00	0,70	0,70	10,00	0,70
22/Ago	0,70	10,10	0,69	0,70	9,90	0,71
23/Ago	0,70	10,10	0,69	0,75	9,90	0,76
24/Ago	0,71	10,10	0,70	0,71	10,50	0,68
25/Ago	0,70	10,10	0,69	0,75	9,90	0,76
29/Ago	1,00	10,10	0,99	1,00	9,40	1,06
30/Ago	0,70	10,20	0,69	0,70	10,40	0,67
31/Ago	0,70	10,10	0,69	0,70	10,20	0,69
01/Set	0,69	10,10	0,68	0,70	10,20	0,69
04/Set	0,71	10,20	0,70	0,70	9,90	0,70
05/Set	0,70	10,20	0,69	0,70	9,90	0,71
06/Set	0,71	10,30	0,68	0,72	10,10	0,71
08/Set	0,72	10,30	0,69	0,71	10,00	0,71
11/Set	0,70	10,10	0,69	0,71	9,70	0,73
12/Set	0,70	10,10	0,69	0,70	10,25	0,68
14/Set	0,70	10,00	0,70	0,70	9,50	0,74
15/Set	0,71	10,10	0,70	0,65	9,20	0,71
18/Set	0,70	9,80	0,71	0,70	12,00	0,58
19/Set	1,00	9,90	1,01	1,00	10,30	0,97
20/Set	1,10	9,90	1,11	1,10	10,30	1,07
21/Set	0,70	9,90	0,71	0,70	10,30	0,68
22/Set	0,70	9,80	0,71	0,70	9,80	0,71
26/Set	0,70	9,80	0,71	0,70	10,30	0,68
27/Set	0,41	9,90	0,41	0,51	10,40	0,49
28/Set	0,46	9,90	0,46	0,50	10,30	0,49
29/Set	0,42	9,90	0,42	0,50	10,15	0,49
02/Out	0,40	10,50	0,38	0,47	9,20	0,51
03/Out	0,50	10,00	0,50	0,57	10,40	0,55
05/Out	0,50	9,90	0,51	0,50	9,90	0,51
06/Out	0,51	9,90	0,52	0,51	9,90	0,52
09/Out	0,40	9,90	0,40	0,42	8,90	0,47
10/Out	0,50	9,90	0,51	0,52	9,90	0,53
11/Out	0,50	10,00	0,50	0,50	10,00	0,50
13/Out	0,52	9,90	0,53	0,50	10,00	0,50
17/Out	0,53	9,90	0,54	0,51	9,80	0,52
18/Out	0,25	10,00	0,25	0,25	10,00	0,25
19/Out	0,55	9,80	0,56	0,55	9,80	0,56
20/Out	0,60	9,90	0,61	0,61	9,90	0,61
24/Out	0,50	9,80	0,51	0,52	9,20	0,57
26/Out	0,56	9,50	0,59	0,56	10,20	0,55
27/Out	0,61	9,60	0,64	0,60	11,50	0,52
31/Out	0,70	9,60	0,73	0,70	9,60	0,73
01/Nov	0,70	9,60	0,73	0,70	9,50	0,74

Tabela A.3.1. Dados utilizados para o cálculo da idade de lodo nos três RSBs da segunda etapa do experimento em escala de bancada (continuação).

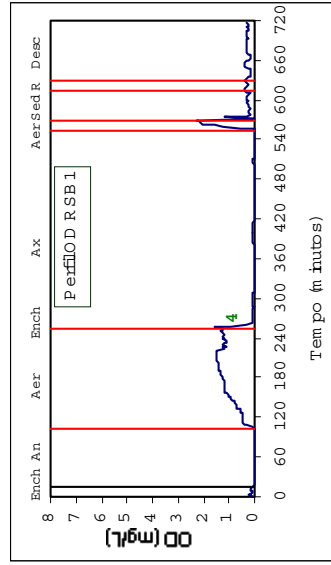
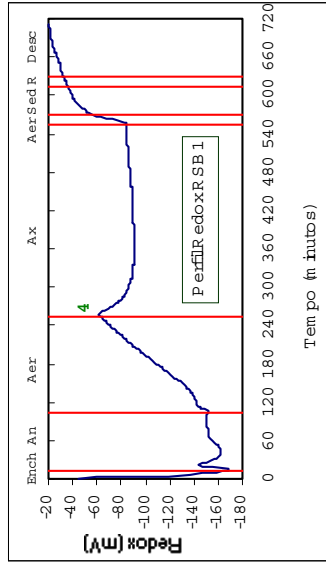
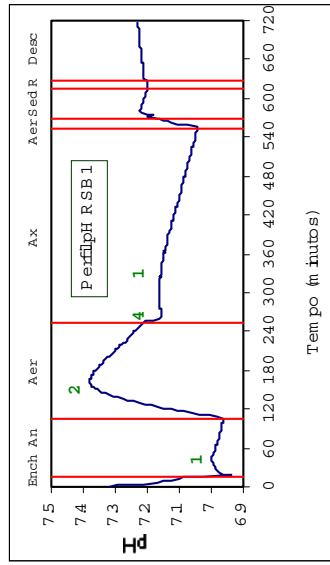
Data	RSB1			RSB3		
	Volume descartado (L)	Volume reator (L)	Volume real descartado	Volume descartado	Volume reator	Volume real descartado (L)
06/Nov	0,70	9,70	0,72	-	-	-
07/Nov	0,70	9,70	0,72	0,25	9,30	0,27
08/Nov	0,70	9,70	0,72	0,70	9,50	0,74
09/Nov	0,70	9,70	0,72	0,70	9,70	0,72
10/Nov	0,70	9,70	0,72	0,70	9,70	0,72
13/Nov	0,70	9,80	0,71	0,70	9,80	0,71
14/Nov	0,70	9,80	0,71	0,50	8,80	0,57
16/Nov	0,70	10,50	0,67	0,70	9,80	0,71
17/Nov	0,70	10,40	0,67	0,70	9,40	0,74
20/Nov	0,70	10,10	0,69	0,70	10,00	0,70
21/Nov	0,50	10,00	0,50	0,50	10,00	0,50
22/Nov	0,50	9,10	0,55	0,50	9,90	0,51
23/Nov	0,52	10,00	0,52	0,52	10,00	0,52
24/Nov	0,51	10,00	0,51	-	-	-
28/Nov	0,70	9,90	0,71	0,25	7,60	0,33
29/Nov	0,50	9,90	0,51	0,50	9,40	0,53
30/Nov	0,70	9,80	0,71	0,50	9,10	0,55
01/Dez	0,70	9,80	0,71	0,70	8,00	0,88
04/Dez	0,71	9,90	0,72	0,19	7,00	0,26
05/Dez	0,25	10,10	0,25	0,25	9,70	0,26
07/Dez	0,25	10,00	0,25	0,25	10,00	0,25
08/Dez	0,70	10,00	0,70	0,71	9,70	0,73
11/Dez	0,40	7,80	0,51	0,40	6,10	0,66
12/Dez	0,70	9,90	0,71	0,70	9,80	0,71
13/Dez	0,70	9,80	0,71	0,70	9,80	0,71
14/Dez	0,70	9,90	0,71	0,70	9,70	0,72
19/Dez	0,70	9,70	0,72	0,70	9,40	0,74
20/Dez	0,70	9,80	0,71	0,70	9,70	0,72
21/Dez	0,70	9,80	0,71	0,70	9,70	0,72
26/Dez	0,70	9,80	0,71	0,70	9,70	0,72
27/Dez	0,70	9,70	0,72	0,70	9,50	0,74
28/Dez	0,70	9,80	0,71	0,70	9,70	0,72
02/Jan	0,70	10,00	0,70	0,70	9,70	0,72
03/Jan	0,70	9,80	0,71	0,70	9,70	0,72
04/Jan	0,70	9,70	0,72	0,70	9,70	0,72
05/Jan	0,70	9,80	0,71	0,70	9,80	0,71
08/Jan	0,70	9,80	0,71	0,31	7,00	0,44
09/Jan	0,70	9,80	0,71	0,70	9,70	0,72
10/Jan	0,70	10,60	0,66	0,70	9,70	0,72
11/Jan	0,65	10,00	0,65	0,60	9,60	0,63
12/Jan	0,75	10,60	0,71	0,75	9,60	0,78



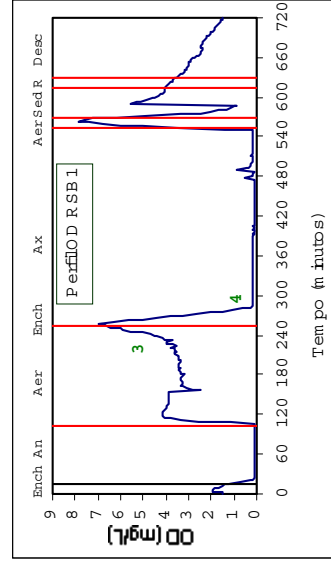
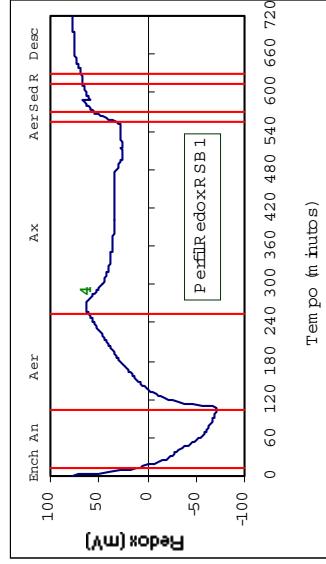
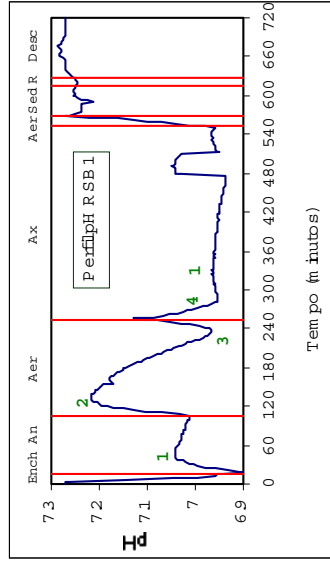
Nota: **Ench** = enchimento sem mistura; **An** = reação anaeróbica; **Aer** = reação aeróbica; **Ax** = reação anóxica; **Sed** = sedimentação; **R** = Retirada do efluente; **Desc** = descanso
1 = fim da nitrificação; **2** = início da desnitrificação; **3** = início da nitrificação; **4** = fim da desnitrificação

Figura A.3.1. Perfis temporais de pH, redox e OD RSB1 - Etapa 2.

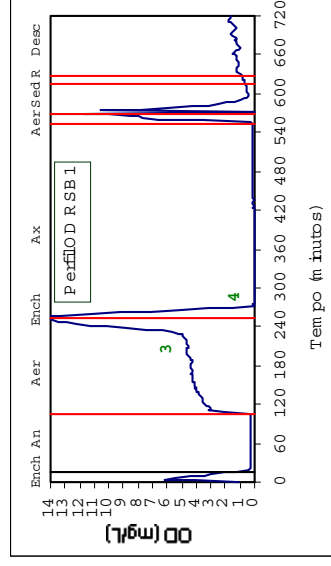
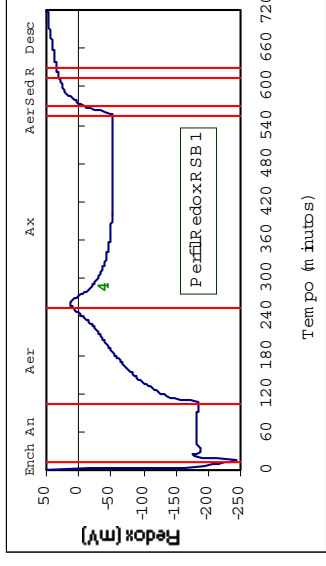
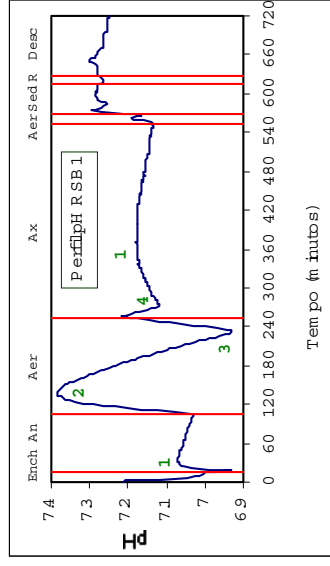
Ciclo 108



Ciclo 191

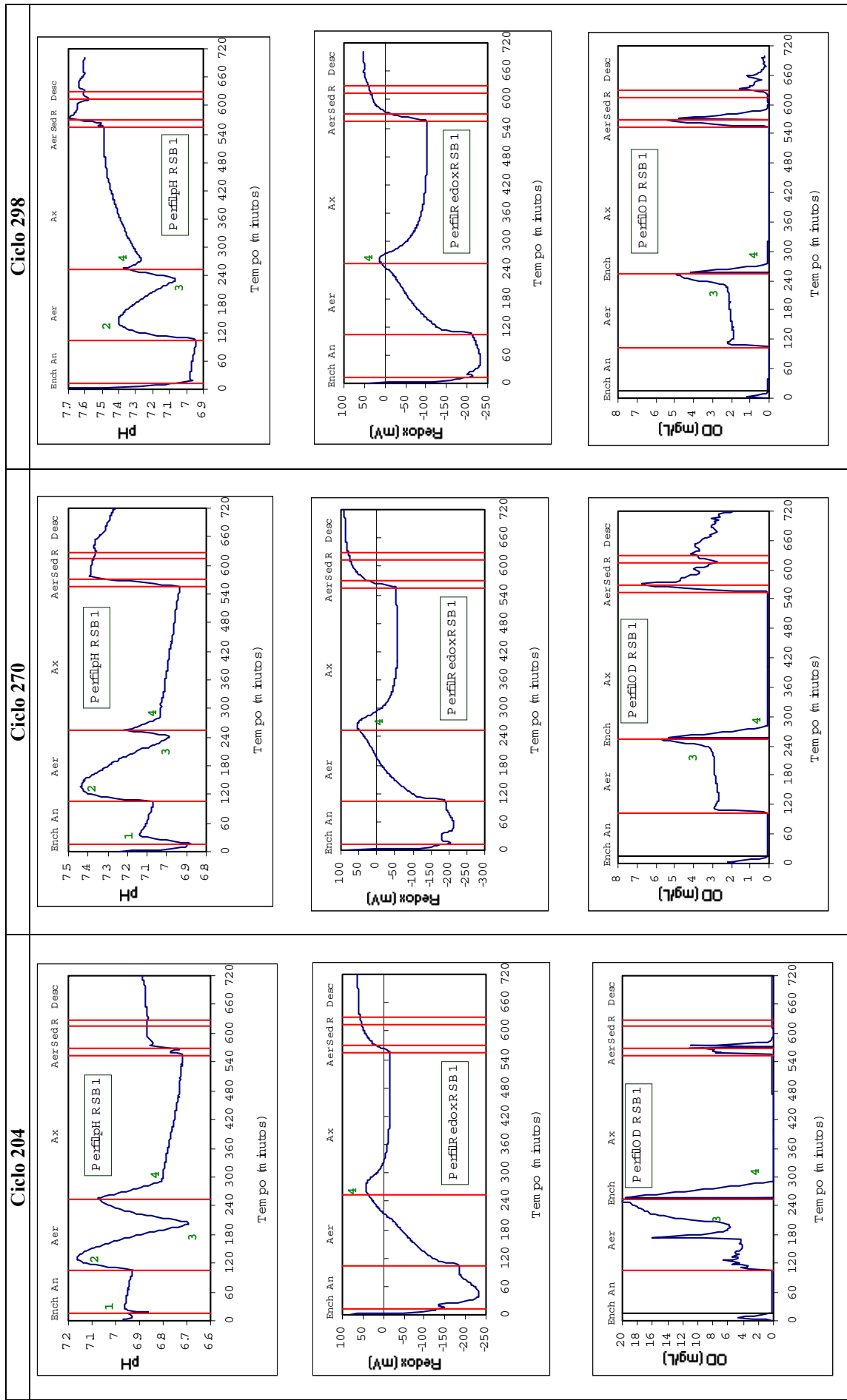


Ciclo 200



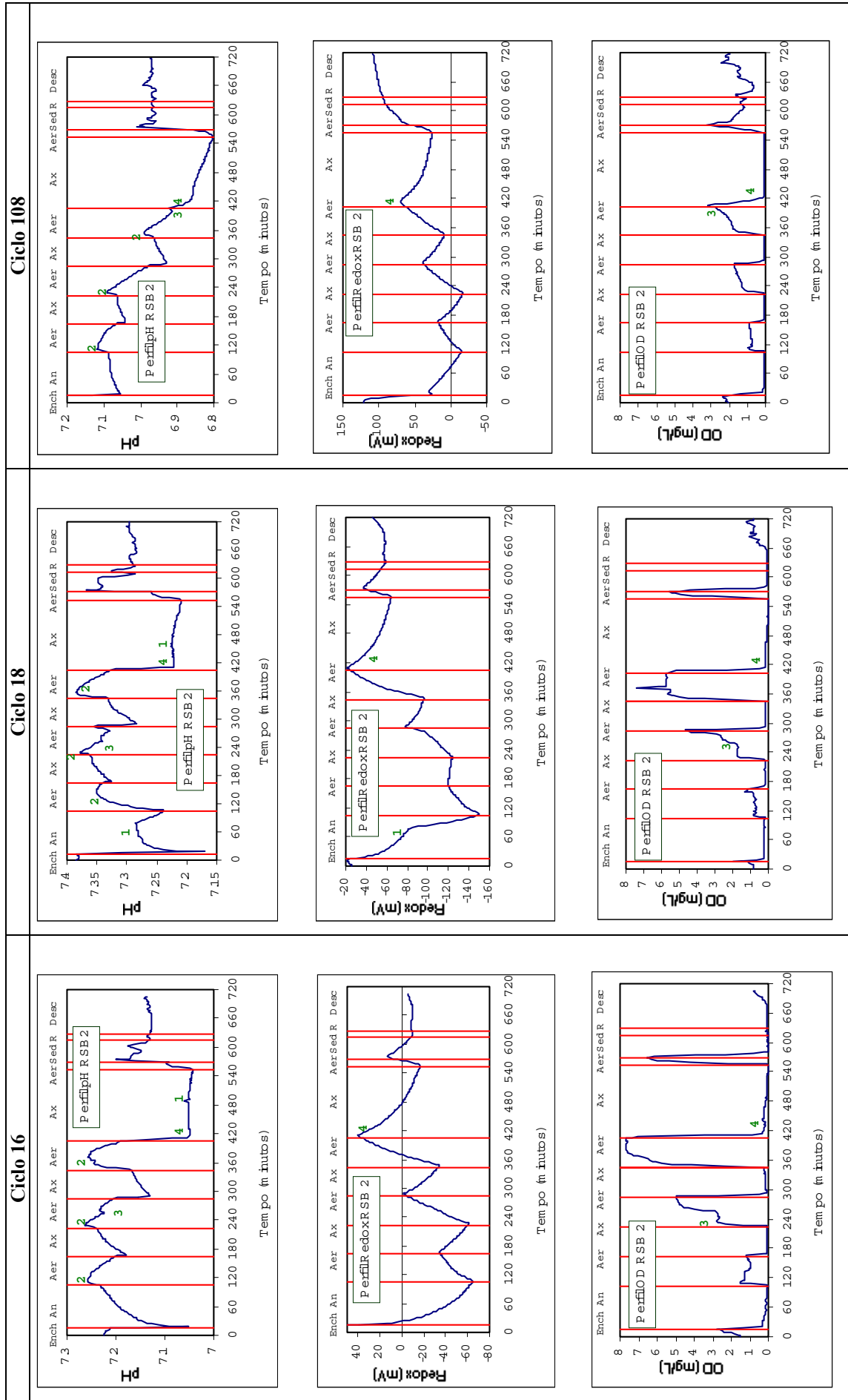
Nota: **Ench** = enchimento sem mistura; **An** = reação anaeróbia; **Aer** = reação aeróbia; **Ax** = reação anóxica; **Sed** = sedimentação; **R** = Retirada do efluente; **Desc** = descanso
1 = fim da desnitrificação; **2** = início da nitrificação; **3** = fim da nitrificação; **4** = início da desnitrificação

Figura A.3.1. Perfis temporais de pH, redox e OD RSB1 - Etapa 2 (continuação).



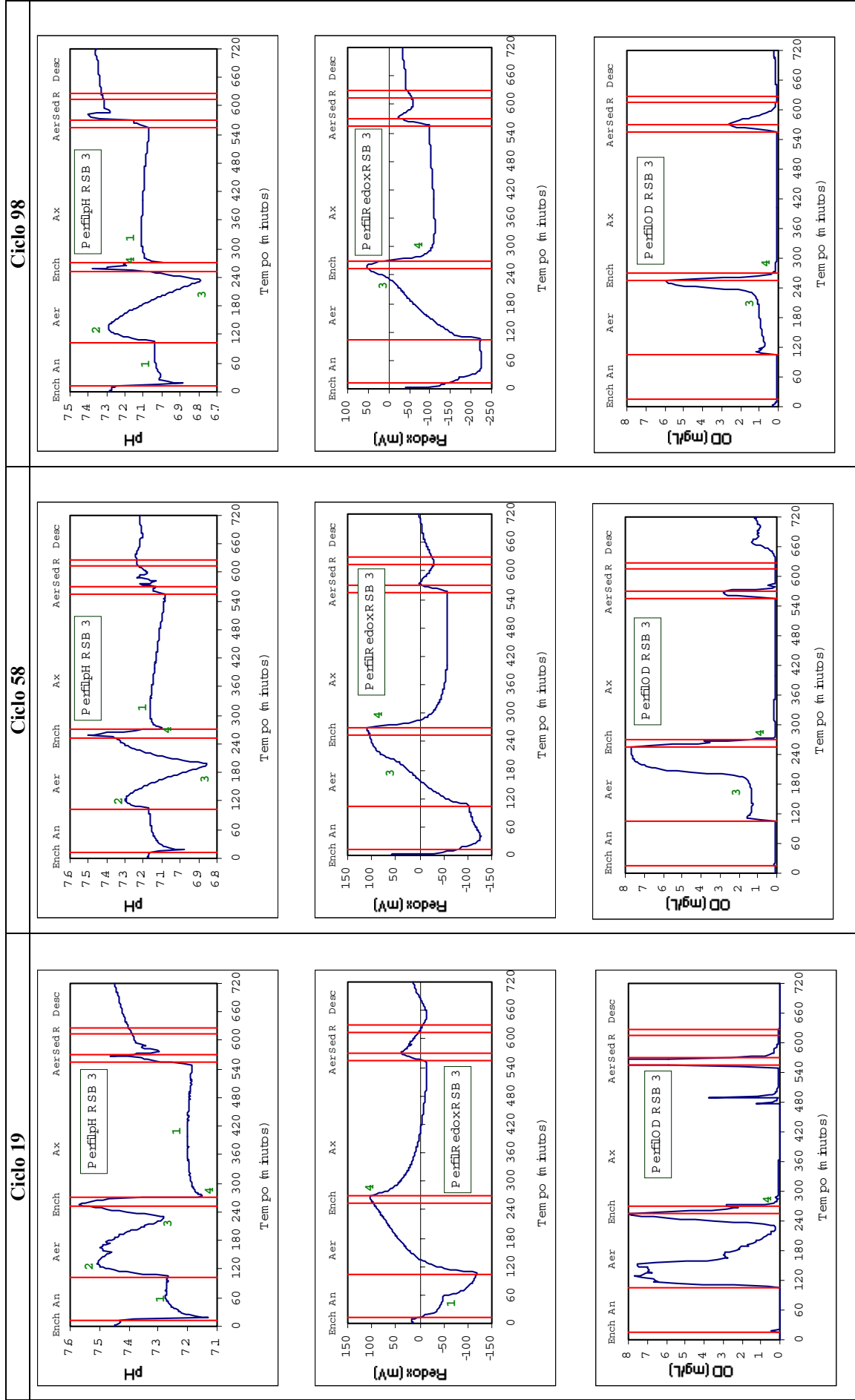
Nota: **Ench** = enchimento sem mistura; **An** = reação anaeróbia; **Aer** = reação aeróbia; **Ax** = reação anóxica; **Sed** = sedimentação; **R** = Retirada do efluente; **Desc** = descanso
1 = fim da desnitrificação; **2** = início da nitrificação; **3** = fim da nitrificação; **4** = início da desnitrificação

Figura A.3.1. Perfis temporais de pH, redox e OD RSB1 - Etapa 2 (continuação).



Nota : **Ench** = enchimento sem mistura; **An** = reação anaeróbia; **Aer** = reação aeróbia; **Ax** = reação anóxica; **Sed** = sedimentação; **R** = Retirada do efluente; **Desc** = descanso
1 = fim da desnitrificação; **2** = início da nitrificação; **3** = fim da nitrificação; **4** = início da desnitrificação

Figura A.3.2. Perfis temporais de pH, redox e OD RSB2 - Etapa 2.



Nota: **Ench** = enchimento sem mistura; **An** = reação anaeróbia; **Aer** = reação aeróbia; **Ax** = reação anóxica; **Sed** = sedimentação; **R** = Retirada do efluente; **Desc** = descanso
1 = fim da desnitrificação; **2** = início da nitrificação; **3** = fim da nitrificação; **4** = início da desnitrificação

Figura A.3.3. Perfis temporais de pH, redox e OD RSB3 - Etapa 2.

A.4. Experimento em escala piloto

Tabela A.4.1. Resultados do perfil realizado nos dois RSBs no final do experimento em escala piloto.

Amostra	DQO solúvel (mg/L)		Ácido acético (mgAc/L)		Nitrogênio amoniacal (mgNH ₄ -N/L)		Nitratos (mgNO ₃ -N/L)		Nitritos (mgNO ₂ -N/L)		Fosfatos (mgPO ₄ -P/L)		Horário		pH **		OD ** (mg/L)		Temperatura** (°C)		
	RSB1	RSB2	RSB1	RSB2	RSB1	RSB2	RSB1	RSB2	RSB1	RSB2	RSB1	RSB2	RSB1	RSB2	RSB1	RSB2	RSB1	RSB2	RSB1	RSB2	
Afluente	125,79*	112,16*	110,5	46,98	42,66	17,5	20,9	0,02	0,01	n.d.	n.d.	2,33	3,49	8:29	08:40	6,43	6,44	0,02	0,00	17,60	17,80
08:30	115,5	69,0	29,99	20,12	17,5	20,0	0,02	0,02	n.d.	n.d.	10,24	14,19	8:35	08:44	6,47	6,46	0,00	0,00	17,50	17,80	
08:45	60,8	71,8	17,92	30,59	-	19,4	0,01	0,03	n.d.	n.d.	11,99	14,60	8:45	08:53	6,47	6,46	0,00	0,00	17,50	17,80	
09:00	65,4	62,2	18,23	20,31	18,6	19,7	0,01	0,02	n.d.	n.d.	15,80	11,49	8:51	08:58	6,49	6,48	0,00	0,00	17,50	17,80	
09:15	118,0	110,3	33,37	17,85	-	-	0,02	0,01	n.d.	n.d.	-	15,09	9:01	09:09	6,50	6,48	0,00	0,00	17,60	17,90	
09:30	52,6	92,4	16,11	20,28	-	20,0	0,01	0,01	n.d.	n.d.	21,39	11,31	9:06	09:14	6,51	6,5	0,00	0,00	17,60	17,90	
09:45	43,1	61,1	14,85	19,30	15,6	20,0	0,01	0,00	n.d.	n.d.	7,14	10,20	9:17	09:30	6,51	6,52	0,00	1,70	17,60	18,10	
10:00	36,7	44,7	-	-	13,9	19,4	0,00	0,01	n.d.	n.d.	7,18	7,65	9:23	09:44	6,52	6,63	0,00	1,50	17,70	18,30	
10:30	19,1	44,7	-	-	-	18,5	0,03	0,03	n.d.	n.d.	3,03	4,91	9:37	09:57	6,58	6,64	1,20	3,34	18,00	18,40	
11:00	51,0	43,2	-	-	13,6	18,2	0,00	0,04	n.d.	n.d.	2,74	3,84	9:51	10:13	6,59	6,65	1,40	4,90	18,20	18,70	
11:30	54,2	37,3	22,05	23,85	13,4	17,1	0,01	0,06	n.d.	n.d.	0,52	3,17	10:06	10:24	6,59	6,66	2,10	5,51	18,60	18,90	
11:45	33,5	37,3	12,74	19,27	13,9	17,4	0,02	0,07	n.d.	n.d.	0,27	2,54	10:20	10:38	6,59	6,66	3,63	5,87	18,90	19,10	
12:00	23,9	38,8	-	-	-	-	0,02	0,07	n.d.	n.d.	0,85	2,65	10:32	10:50	6,60	6,67	4,15	6,10	19,20	19,30	
12:15	19,1	29,8	-	-	-	-	0,01	0,09	n.d.	n.d.	0,42	2,17	10:43	11:02	6,61	6,69	4,81	6,42	19,40	19,60	
12:45	36,7	29,8	-	-	-	-	0,00	0,00	n.d.	n.d.	0,19	2,40	10:53	11:18	6,62	6,7	5,34	6,77	19,80	19,90	
13:15	33,5	28,3	-	-	-	-	0,00	0,01	n.d.	n.d.	1,30	3,53	11:10	11:31	6,63	6,71	5,68	6,78	20,10	20,20	
14:00	25,5	49,2	11,46	22,92	13,6	-	0,00	0,01	n.d.	n.d.	1,82	2,25	11:25	11:48	6,64	6,67	5,94	4,22	20,50	20,60	
14:15	-	-	-	-	11,1	16,2	0,01	0,03	n.d.	n.d.	0,98	1,46	11:40	12:16	6,62	6,59	3,94	0,28	20,90	21,20	
SR	54,4	52,8	11,44	15,03	13,1	16,5	0,03	0,04	n.d.	n.d.	0,04	0,87	12:03	12:40	6,55	6,59	0,00	0,00	21,50	21,50	
													12:30	13:00	6,57	6,6	0,00	0,00	22,10	21,80	
													12:50	13:20	6,57	6,6	0,00	0,00	22,60	22,00	
													13:10	13:40	6,57	6,59	0,00	0,00	22,90	22,20	
													13:30	13:55	6,56	6,59	0,00	0,00	23,10	22,30	
													13:50	14:13	6,56	6,66	0,00	0,00	23,30	22,40	
													14:05	14:20	6,58	6,68	2,85	4,15	23,40	22,40	
													14:30	14:40	6,60	6,65	1,81	2,77	23,60	22,50	
													14:50	14:59	6,60	6,64	0,95	1,95	23,70	22,70	

Nota: n.d. = não detectado, * DQO total, ** parâmetro analisado com sonda multi-parâmetros HORIBA U10 (Water Quality Checker)

A.5. Análise estatística dos experimentos

A análise estatística deste experimento foi realizada através de testes de significância, com vistas a verificar a existência da diferença das médias de eficiências entre os reatores, para os diversos parâmetros estudados. O teste de significância utilizado foi o teste "t" de Student. No caso da análise de três tratamentos (primeira etapa do experimento em escala de bancada), calculou-se ainda uma diferença mínima significativa (DMS), para analisar a significância da diferença entre as médias, comparando os tratamentos de dois em dois. Serão apresentados neste item somente os testes que tiveram resultados significativos.

A.5.1. Análise estatística da primeira etapa do experimento em escala de bancada

Os testes que demonstraram significância na diferença entre as médias são apresentados nas tabelas A.5.1. a A.5.3).

Tabela A.5.1. Análise estatística da remoção global de nitrogênio nos reatores RSB1, RSB2 e RSB3 da primeira etapa do experimento em escala de bancada.

RESUMO							
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>			
RSB1	27	11,6353	0,4309	0,0206			
RSB2	26	7,3458	0,2825	0,0280			
RSB3	26	11,4671	0,4410	0,0268			
ANOVA - $\alpha = 0,001$							
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>	
Entre grupos	0,4116	2	0,2058	8,2092	0,0006	7,5752	
Dentro dos grupos	1,9053	76	0,0251				
Total	2,3170	78					
DIFERENÇA MÍNIMA SIGNIFICATIVA (DMS)							
<i>DMS</i>		<i>Diferença entre médias (DEM)</i>					
		RSB1 e RSB2	RSB1 e RSB3	RSB2 e RSB3			
		0,1484	0,0101	0,1585			
DMS 5%	0,0903	DEM>DMS	DEM<DMS	DEM>DMS			
DMS 1%	0,1221	DEM>DMS	DEM<DMS	DEM>DMS			
DMS 0,1%	0,1629	DEM<DMS	DEM<DMS	DEM<DMS			
Existe diferença significativa (probabilidade < 1%) entre as médias dos reatores RSB1 e RSB2 e entre as médias dos reatores RSB2 e RSB3. Os reatores RSB1 e RSB3 não apresentaram diferença significativa entre suas médias.							

Tabela A.5.2. Análise estatística do processo de nitrificação nos reatores RSB1, RSB2 e RSB3 da primeira etapa do experimento em escala de bancada.

RESUMO							
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>			
RSB1	27	26,6773	0,9880	0,0011			
RSB2	28	24,4487	0,8732	0,0259			
RSB3	28	24,4834	0,8744	0,0118			
ANOVA - $\alpha = 0,001$							
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>	
Entre grupos	0,2378	2	0,1189	9,1105	0,0003	7,5402	
Dentro dos grupos	1,0443	80	0,0131				
Total	1,2821	82					
DIFERENÇA MÍNIMA SIGNIFICATIVA (DMS)							
		<i>Diferença entre médias (DEM)</i>					
		RSB1 e RSB2	RSB1 e RSB3	RSB2 e RSB3			
<i>DMS</i>		0,11488	0,11364	0,00124			
DMS 5%	0,06390	DEM>DMS	DEM>DMS	DEM<DMS			
DMS 1%	0,08630	DEM>DMS	DEM>DMS	DEM<DMS			
DMS 0,1%	0,11495	DEM<DMS	DEM<DMS	DEM<DMS			

Existe diferença significativa (probabilidade < 1%) entre as médias dos reatores RSB1 e RSB2 e entre as médias dos reatores RSB1 e RSB3. Os reatores RSB2 e RSB3 não apresentaram diferença significativa entre suas médias.

Tabela A.5.3. Análise estatística do processo de desnitrificação nos reatores RSB1, RSB2 e RSB3 da primeira etapa do experimento em escala de bancada.

RESUMO							
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>			
RSB1	28	14,34175	0,51221	0,02050			
RSB2	26	10,49793	0,40377	0,04779			
RSB3	27	16,50604	0,61133	0,03501			
ANOVA - $\alpha = 0,001$							
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>	
Entre grupos	0,57080	2	0,28540	8,37351	0,00051	7,55699	
Dentro dos grupos	2,65853	78	0,03408				
Total	3,22933	80					
DIFERENÇA MÍNIMA SIGNIFICATIVA (DMS)							
		<i>Diferença entre médias (DEM)</i>					
		RSB1 e RSB2	RSB1 e RSB3	RSB2 e RSB3			
<i>DMS</i>		0,10844	0,09913	0,20757			
DMS 5%	0,10527	DEM>DMS	DEM<DMS	DEM>DMS			
DMS 1%	0,14229	DEM<DMS	DEM<DMS	DEM>DMS			
DMS 0,1%	0,1898	DEM<DMS	DEM<DMS	DEM>DMS			

Existe diferença significativa (probabilidade < 5%) entre as médias dos reatores RSB1 e RSB2. Entre as médias dos reatores RSB2 e RSB3 a diferença apresenta-se altamente significativa (probabilidade < 0,1%). Os reatores RSB1 e RSB3 não apresentaram diferença significativa entre suas médias.

A.5.2. Análise estatística da segunda etapa do experimento em escala de bancada

Os testes estatísticos realizados nesta etapa objetivaram verificar a diferença das eficiências entre os reatores dentro do primeiro e do terceiro período de desenvolvimento do experimento. No primeiro período, testou-se a diferença entre o RSB1 e o RSB2, e no terceiro período a análise foi realizada para o RSB1 e o RSB3. Somente foram observadas diferenças entre as eficiências dos reatores no período 3 (tabela A.5.4. a A.5.6.). Além disso, também foram realizados testes para verificar a diferença da eficiências do RSB1, decorrente da mudança de DQO, entre o primeiro e o segundo período do experimento (tabela A.5.7 a A.5.9.)

Tabela A.5.4. Análise estatística da remoção global de nitrogênio nos reatores RSB1 e RSB3 da segunda etapa do experimento em escala de bancada.

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
RSB1	17	12,66	0,74469	0,009694		
RSB3	17	10,81	0,63604	0,021161		
ANOVA - $\alpha = 0,05$						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,1003384	1	0,10034	6,503913	0,01575	4,149086
Dentro dos grupos	0,4936765	32	0,01543			
Total	0,5940149	33				
Existe diferença significativa (probabilidade < 5%) entre as médias dos reatores RSB1 e RSB3.						

Tabela A.5.5. Análise estatística do processo de nitrificação nos reatores RSB1 e RSB3 da segunda etapa do experimento em escala de bancada.

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
RSB1	17	16,78	0,98715	0,002806		
RSB3	17	14,4	0,84732	0,00299		
ANOVA - $\alpha = 0,001$						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,1662065	1	0,16621	57,35965	1,3E-08	13,11673
Dentro dos grupos	0,0927239	32	0,0029			
Total	0,2589304	33				
Existe diferença altamente significativa (probabilidade < 0,1%) entre as médias dos reatores RSB1 e RSB3.						

Tabela A.5.6. Análise estatística do processo de remoção biológica de fósforo nos reatores RSB1 e RSB3 da segunda etapa do experimento em escala de bancada.

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
RSB1	17	7,6003	0,44708	0,117512		
RSB3	17	2,34881	0,13817	0,0471217		
ANOVA - $\alpha = 0,01$						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,8111229	1	0,81112	9,8536655	0,00363	7,499239
Dentro dos grupos	2,6341398	32	0,08232			
Total	3,4452627	33				
Existe diferença significativa (probabilidade < 1%) entre as médias dos reatores RSB1 e RSB3.						

Tabela A.5.7. Análise estatística da remoção global de nitrogênio nos dois diferentes períodos de carga afluyente ao reator RSB1 da segunda etapa do experimento em escala de bancada.

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Período 1	17	10,55607	0,62095	0,02759		
Período 3	17	12,65967	0,74469	0,00969		
ANOVA - $\alpha = 0,05$						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,13015	1	0,13015	6,98189	0,01264	4,14909
Dentro dos grupos	0,59652	32	0,01864			
Total	0,72667	33				
Existe diferença significativa (probabilidade < 5%) entre as médias dos dois períodos no RSB1.						

Tabela A.5.8. Análise estatística do processo de nitrificação nos dois diferentes períodos de carga afluyente ao RSB1 da segunda etapa do experimento em escala de bancada.

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Período 1	18	16,26485	0,90360	0,01385		
Período 3	17	16,78161	0,98715	0,00281		
ANOVA - $\alpha = 0,05$						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,06103	1	0,06103	7,18243	0,01140	4,13925
Dentro dos grupos	0,28041	33	0,00850			
Total	0,34144	34				
Existe diferença significativa (probabilidade < 5%) entre as médias dos dois períodos no RSB1.						

Tabela A.5.9. Análise estatística do processo de remoção biológica de fósforo nos dois diferentes períodos de carga afluyente ao RSB1 da segunda etapa do experimento em escala de bancada.

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Período 1	18	0,332	0,01844	0,243791		
Período 3	17	7,6	0,44708	0,117512		
ANOVA - $\alpha = 0,01$						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1,606297	1	1,6063	8,798514	0,005569	7,470817
Dentro dos grupos	6,024631	33	0,18256			
Total	7,630928	34				

Existe diferença significativa (probabilidade < 1%) entre as médias dos dois períodos no RSB1

A.5.3. Análise estatística entre a primeira e a segunda etapa do experimento em escala de bancada

Objetivando-se verificar a alteração da eficiência decorrente da introdução de um pré-fermentador, realizaram-se testes estatísticos, comparando-se o RSB1 da primeira e da segunda etapa do experimento em escala de bancada. Os dados do RSB1 da segunda etapa, utilizados nestes testes, somente foram aqueles referentes ao primeiro período, quando a DQO do esgoto sintético apresentava-se com as mesmas concentrações da primeira etapa. O RSB2 não foi submetido a esta análise comparativa, pelo fato de ter apresentado problemas no decorrer das duas etapas, que afetaram a representatividade de sua eficiência. Já para o RSB3, que na segunda etapa somente foi operado no terceiro período, a alteração da DQO do esgoto sintético apareceria como outra variável, além do fermentador. Os testes comparativos entre as duas etapas, portanto, não teriam representatividade. Os testes que demonstraram significância na diferença entre as médias são apresentados nas tabelas A.5.10. a A.5.13).

Tabela A.5.10. Análise estatística da remoção global de nitrogênio nos reatores RSB1 da primeira e segunda etapa do experimento em escala de bancada.

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Etapa 1	27	11,6353	0,43094	0,020608		
Etapa 2	17	10,55607	0,62095	0,0275884		
ANOVA - $\alpha = 0,001$						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,3766204	1	0,37662	16,186773	0,000234	12,51556
Dentro dos grupos	0,9772213	42	0,02327			
Total	1,3538417	43				

Existe diferença altamente significativa (probabilidade < 0,1%) entre as médias dos reatores RSB1 da primeira e segunda etapa do experimento em escala de bancada.

Tabela A.5.11. Análise estatística do processo de nitrificação nos reatores RSB1 da primeira e segunda etapa do experimento em escala de bancada.

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Etapa 1	27	26,67729	0,98805	0,0010772		
Etapa 2	18	16,26485	0,9036	0,0138544		
ANOVA - $\alpha = 0,001$						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,0770148	1	0,07701	12,566437	0,000962	12,47281
Dentro dos grupos	0,2635301	43	0,00613			
Total	0,3405449	44				

Existe diferença altamente significativa (probabilidade < 0,1%) entre as médias dos reatores RSB1 da primeira e segunda etapa do experimento em escala de bancada.

Tabela A.5.12. Análise estatística do processo de desnitrificação nos reatores RSB1 da primeira e segunda etapa do experimento em escala de bancada.

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Etapa 1	28	14,34175	0,51221	0,020501		
Etapa 2	18	12,66495	0,70361	0,0338017		
ANOVA - $\alpha = 0,001$						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,4013944	1	0,40139	15,655083	0,000273	12,43097
Dentro dos grupos	1,1281544	44	0,02564			
Total	1,5295488	45				

Existe diferença altamente significativa (probabilidade < 0,1%) entre as médias dos reatores RSB1 da primeira e segunda etapa do experimento em escala de bancada.

Tabela A.5.13. Análise estatística do processo de remoção biológica de fósforo nos reatores RSB1 da primeira e segunda etapa do experimento em escala de bancada.

RESUMO						
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>		
Etapa 1	28	-5,8274	-0,2081	0,033127		
Etapa 2	18	0,3346	0,01859	0,243801		
ANOVA - $\alpha = 0,05$						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,563143	1	0,56314	4,917257	0,0318	4,0617
Dentro dos grupos	5,039048	44	0,11452			
Total	5,602191	45				

Existe diferença significativa (probabilidade < 5%) entre as médias dos reatores RSB1 da primeira e segunda etapa do experimento em escala de bancada.