

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ CENTRO DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

JOÃO FELIPE BRANDÃO CASTANHO PAES

CARACTERIZAÇÃO RESPIROMÉTRICA DA MICROBIOTA DE UM SISTEMA DE LODO ATIVADO COM AERAÇÃO PROLONGADA

FORTALEZA 2018

JOÃO FELIPE BRANDÃO CASTANHO PAES

CARACTERIZAÇÃO RESPIROMÉTRICA DA MICROBIOTA DE UM SISTEMA DE LODO ATIVADO COM AERAÇÃO PROLONGADA

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Ambiental do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Igor Milen Firmino.

FORTALEZA 2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação Universidade Federal do Ceará Biblioteca Universitária Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P143c Paes, João Felipe Brandão Castanho.

Caracterização respirométrica da microbiota de um sistema de lodo ativado com aeração prolongada / João Felipe Brandão Castanho Paes. – 2018. 56 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Ambiental, Fortaleza, 2018. Orientação: Prof. Dr. Paulo Igor Milen Firmino.

1. Lodo Ativado. 2. Respirometria. 3. Constantes Cinéticas. 4. Biodesfosfatação. I. Título.

CDD 628

JOÃO FELIPE BRANDÃO CASTANHO PAES

CARACTERIZAÇÃO RESPIROMÉTRICA DA MICROBIOTA DE UM SISTEMA DE LODO ATIVADO COM AERAÇÃO PROLONGADA

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Ambiental do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Aprovada em 06/07/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Paulo Igor Milen Firmino (Orientador) Universidade Federal do Ceará

> Prof. Dr. André Bezerra dos Santos Universidade Federal do Ceará

Me. Silvio Luiz de Sousa Rollemberg Universidade Federal do Ceará

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo o que Ele faz por mim. Agradeço a Ele pelo presente da vida, pelas pessoas colocadas ao meu lado, pelas oportunidades, pela companhia e principalmente pelo amor sem limites. Sua luz iluminou o meu caminho ao longo de toda a jornada do curso.

À minha família, em especial meus pais Fernando Paes e Inez Paes, por todo o apoio dado a mim durante os anos de curso. Jamais conseguirei retribuir por tamanha ajuda, mas para começar exponho publicamente o meu sentimento de enorme gratidão. Obrigado, meus irmãos, pela irmandade gratuita com a qual sei que posso contar para sempre.

À minha companheira amada Beatriz Bezerra por todas as vezes em que me apoiou e compreendeu minhas eventuais ausências devido às obrigações do curso. Obrigado por ser exatamente quem você é. Tudo o que conquisto, nós conquistamos juntos.

A todos os meus amigos, em especial os que estiveram próximos ao longo do curso. Obrigado, companheiros de almoço do restaurante universitário, por me acolherem tão bem no início da graduação. Agradeço aos amigos do GPSA e aos colegas de trabalho que me ajudaram em várias disciplinas do curso. Obrigado aos colegas de intercâmbio.

Aos professores do curso, os quais são excelentes profissionais e fazem a engenharia ambiental da UFC ser um dos melhores cursos da área no Brasil. Agradeço ao Prof. Paulo Igor Milen Firmino pela brilhante orientação ao longo deste trabalho.

A Silvio Rollemberg e a Ricardo Barros, colegas de profissão, pela ajuda constante ao longo da elaboração deste trabalho. Obrigado por serem meus mentores durante todos os meses de trabalho.

A toda a equipe do LABOSAN pelo apoio durante a realização dos experimentos. Agradeço ao Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, bem como toda a Universidade Federal do Ceará, contemplando os corpos docente, discente e administrativo. O trabalho de cada profissional e a infraestrutura da universidade foram essenciais ao longo do curso.

RESUMO

Embora a caracterização microscópica da comunidade do lodo ativado possua grande importância para a avaliação das condições das estações de tratamento de esgotos (ETE), o uso de tal ferramenta ainda é incipiente no Brasil, e os resultados são, em geral, subutilizados. Em contrapartida, a respirometria tem se mostrado uma técnica bastante acessível para avaliar a cinética das reações e verificar o comportamento metabólico das espécies de microrganismos presentes na biomassa. Assim, neste trabalho, utilizou-se a técnica da respirometria para caracterizar a microbiota de um sistema de lodo ativado com aeração prolongada de uma estação de tratamento de esgoto sanitário de uma empresa localizada em Fortaleza, Ceará, determinando as constantes cinéticas das bactérias heterotróficas e autotróficas, e avaliando a atividade das bactérias acumuladoras de fósforo presentes no lodo. Além disso, avaliou-se o processo de decaimento celular do lodo. Os substratos utilizados foram etanol e acetato de sódio para as heterotróficas e cloreto de amônio e nitrito de sódio para as autotróficas. A temperatura dos experimentos foi em torno de 25°C, e o modelo de Monod adaptado por van Haandel foi aplicado como base para o cálculo das constantes cinéticas da biomassa. As bactérias heterotróficas presentes no lodo utilizado tiveram maior afinidade com o etanol do que com o acetato, embora este tenha favorecido uma maior taxa de crescimento, sendo compatível com lodos advindos do sistema de lodos ativados com aeração prolongada. Com relação à biomassa autotrófica, os valores das constantes cinéticas do lodo estudado foram menores do que o esperado. As bactérias oxidadoras de nitrito apresentaram boa afinidade com o substrato, permitindo o crescimento microbiano mesmo em baixas concentrações. Com relação à avaliação do processo de biodesfosfatação do lodo, as bactérias acumuladoras de fósforo apresentaram baixa atividade, indicando que o lodo possui baixa capacidade de remoção de fósforo. Finalmente, o lodo é resistente a escassez de substrato, e seu decaimento é lento. A maior parte dos sólidos suspensos voláteis (SSV) é possivelmente constituída de material inerte, não possuindo boa correlação com concentração de lodo ativo (X_a) .

Palavras-chave: lodo ativado; respirometria; constantes cinéticas; biodesfosfatação

ABSTRACT

Although the microscopic description of the activated sludge community has great importance for the evaluation of wastewater treatment plants (WWTP) conditions, the use of this practice is still incipient in Brazil, and the results are generally underutilized. In contrast, respirometry has proved to be a very accessible technique to evaluate reactions kinetics and verify the metabolic behavior of the microorganism species present in the biomass. Thus, in this study the respirometry technique was used to describe the microbiota of an activated sludge system with extended aeration of a sewage treatment plant that belongs to a company located in Fortaleza, Ceará by defining the kinetic constants of heterotrophic and autotrophic bacteria besides evaluating the activity of phosphorus accumulating organisms present in the sludge. In addition, the sludge cell decay process was evaluated. The substrates used were ethanol and sodium acetate for the heterotrophic, and ammonium chloride and sodium nitrite for the autotrophic ones. The temperature of the experiments was around 25°C, and the Monod model adapted by van Haandel was applied as a basis for calculating the biomass kinetic constants. The heterotrophic bacteria present in the sludge had higher affinity with ethanol than acetate, although the last one favored a higher growth rate, wich is compatible with other sludge from activated sludge systems with extended aeration. Regarding the autotrophic biomass, the kinetic constants values of the sludge were lower than expected. Nitrite oxidizing bacteria showed affinity to the substrate, allowing microbial growth even at low concentrations. Regarding the evaluation of the sludge phosphate biological removal process, the phosphorus accumulating bacteria presented low activity, indicating that the studied sludge has a low phosphorus removal capacity. Finally, the sludge is resistant to substrate scarcity, and its decay is slow. Most volatile suspended solids are possibly composed by inert material and does not have a good correlation with active sludge concentration (X_a) .

Keywords: activated sludge; respirometry; kinetic constants; phosphate biological removal

SUMÁRIO

1 INTRODUÇAO	10
2 OBJETIVOS	11
2.1 Objetivo geral	11
2.2 Objetivos específicos	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1 Sistemas de lodo ativado	12
3.2 Processos microbiológicos nos sistemas de lodos ativados	14
3.2.1 Oxidação aeróbia da matéria orgânica	15
3.2.2 Nitrificação e desnitrificação	17
3.2.3 Biodesfosfatação	19
3.3 Cinética aplicada a lodos ativados	20
3.3.1 Cinética de degradação de matéria orgânica	21
3.3.2 Cinética de nitrificação	22
3.3.3 Resultados de estudos prévios de cinética de lodos ativados	24
3.4 Respirometria	26
4 MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1 Coleta e acondicionamento do lodo aeróbio	29
4.2 Ensaios respirométricos	30
4.2.1 Configuração experimental	30
4.2.2 Determinação das constantes cinéticas	31
4.3 Análise de biodesfosfatação	40
4.3.1 Procedimento experimental	40
4.3.2 Análises físico-químicas	40
4.4 Ensaio de decaimento de lodo	40
4.4 Ensaio de decaimento de lodo 4 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 4	40 42
 4.4 Ensaio de decaimento de lodo	40 42 42
 4.4 Ensaio de decaimento de lodo	40 42 42 42 42
 4.4 Ensaio de decaimento de lodo	40 42 42 42 42
4.4 Ensaio de decaimento de lodo 4 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 4 5.1 Determinação das constantes cinéticas 4 5.1.1 Bactérias heterotróficas 4 5.1.2 Bactérias autotróficas 4 5.2 Biodesfosfatação 4	40 42 42 42 42 46 48
4.4 Ensaio de decaimento de lodo 4 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 4 5.1 Determinação das constantes cinéticas 4 5.1.1 Bactérias heterotróficas 4 5.1.2 Bactérias autotróficas 4 5.2 Biodesfosfatação 4 5.3 Decaimento da biomassa do lodo 4	40 42 42 42 42 46 48 50
4.4 Ensaio de decaimento de lodo 4 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 4 5.1 Determinação das constantes cinéticas 4 5.1.1 Bactérias heterotróficas 4 5.1.2 Bactérias autotróficas 4 5.2 Biodesfosfatação 4 5.3 Decaimento da biomassa do lodo 4 6 CONCLUSÕES 4	40 42 42 42 42 46 48 50 53

1 INTRODUÇÃO

O sistema de lodo ativado é amplamente utilizado, em nível mundial, para o tratamento de águas residuárias sanitárias e industriais, em situações em que uma elevada qualidade do efluente é necessária, e a disponibilidade de área é limitada (DOS SANTOS, 2008).

O lodo formado nesse sistema consiste em uma complexa associação de microrganismos denominado floco, o qual é composto por bactérias, protozoários, fungos e micrometazoários, que oxidam os compostos orgânicos e inorgânicos presentes nos efluentes (BENTO et al., 2005; DAVIES, 2005). A comunidade estabelecida é dinâmica e fundamental ao tratamento, sendo que cada espécie tem sua importância para o bom funcionamento do sistema (AMMAN; GLOCKNER; NEEF, 1997).

Grande parte da biomassa gerada no lodo ativado é composta de bactérias heterotróficas (responsáveis pela oxidação da matéria orgânica) e bactérias autotróficas (responsáveis pela nitrificação). A presença desses grupos de bactérias no lodo pode ser avaliada através de algumas técnicas, citando-se a análise microbiológica e a determinação das constantes cinéticas por meios de ensaios respirométricos (VAN HAANDEL E MARAIS, 1999).

Embora a caracterização microscópica da comunidade do lodo ativado possua grande importância para a avaliação das condições das ETE, o uso de tal ferramenta ainda é incipiente no Brasil, e os resultados são, em geral, subutilizados (BENTO et al., 2005).

Em contrapartida, a respirometria tem se mostrado uma técnica bastante acessível para avaliar a cinética das reações e verificar o comportamento metabólico das espécies de microrganismos presentes na biomassa. Essa ferramenta tem se destacado devido à velocidade na resposta dos dados e à facilidade na determinação da taxa de consumo de oxigênio (TCO) (BARROS, 2014).

Nesse contexto, neste trabalho, utilizou-se a técnica da respirometria para caracterizar a microbiota de um sistema de lodo ativado com aeração prolongada, determinando os parâmetros cinéticos das bactérias heterotróficas e autotróficas, e avaliando a atividade das bactérias acumuladoras de fósforo presentes no lodo. Além disso, avaliou-se o processo de decaimento celular do lodo.

2 OBJETIVOS 2.1 Objetivo geral

Realizar a caracterização respirométrica da microbiota de um sistema de lodo ativado com aeração prolongada de uma estação de tratamento de esgoto sanitário de uma empresa localizada em Fortaleza, Ceará.

2.2 Objetivos específicos

Determinar as constantes cinéticas das bactérias heterotróficas responsáveis pela remoção de matéria orgânica carbonácea;

Determinar as constantes cinéticas das bactérias autotróficas oxidadoras de amônia e de nitrito;

Avaliar a atividade de biodesfosfatação do lodo;

Avaliar o processo de decaimento celular do lodo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Sistemas de lodo ativado

Entre as tecnologias de tratamento biológico de efluentes, encontra-se o sistema de lodo ativado. Trata-se de um tratamento aeróbio em que há o fornecimento de oxigênio no tanque de aeração para que ocorram as reações biológicas pelos microrganismos. Atualmente, os sistemas podem ser classificados de acordo com a idade do lodo: convencional e de aeração prolongada (dos SANTOS, 2007). Com relação às variantes do processo de lodo ativado, citam-se: valos de oxidação (carrossel), reatores em bateladas sequenciais (RBS), sistema UCT (University of Cape Town) e outros.

A Figura 3.1 ilustra a configuração do sistema convencional (VAN HAANDEL e VAN DER LUBBE, 2007). O esgoto bruto passa pela unidade de tratamento preliminar (composta pelo gradeamento, pela desarenação e pela medição de vazão) e depois é encaminhado a um decantador (primário). A fração líquida é separada e segue para o tanque de aeração, onde aeradores ou compressores de ar fornecem o oxigênio necessário para degradação dos poluentes, principalmente a matéria orgânica. Após o tempo de detenção hidráulica adequado, o efluente passa por outro decantador (secundário), onde parte da fração sólida é retornada ao tanque de aeração (lodo de retorno). Isso ocorre no intuito de melhorar a eficiência do processo, pois se elevam a quantidade de sólidos e a idade de lodo no reator biológico, ampliando a capacidade de remoção de impurezas (AMORIM, VARGAS e DE JESUS, 2014). O efluente do decantador secundário usualmente segue para unidade de desinfecção antes de ser lançado no corpo hídrico receptor.



Figura 3.1. Sistema de lodo ativado convencional. A configuração consiste sequencialmente pelo decantador primário, tanque de aeração e decantador secundário com retorno de lodo. O tratamento da fração sólida é feito pelo biodigestor e adensador. Fonte: VAN HAANDEL e VAN DER LUBBE (2007).

A configuração do sistema de lodo ativado com aeração prolongada (LAAP) exclui a utilização de decantador primário e de biodigestor. Isso é explicado pelo fato do efluente permanecer por mais tempo no tanque de aeração quando comparado ao sistema convencional, influenciando na idade de lodo. Desse modo, a fração sólida separada no decantador secundário encontra-se estabilizada, dispensando a passagem do lodo por uma unidade operacional de biodigestão.

Uma das variantes do processo de lodos ativados é conhecida pelo nome de valo de oxidação, que segue os mesmos princípios da aeração prolongada. Trata-se de um sistema de tratamento desenvolvido na Europa, originalmente para atender às necessidades de saneamento de pequenas comunidades. Os valos de oxidação podem operar de modo contínuo, intermitente ou de modo descontínuo (batelada). Nessa última forma de operação, eles foram os precursores dos chamados RBS, reatores em bateladas sequenciais (SANT'ANNA JUNIOR, 2013). Na Figura 3.2, observam-se as principais características de projeto de um valo de oxidação conhecido como reator carrossel.



Figura 3.2. Valo de oxidação do tipo carrossel. Trata-se de uma variante da tecnologia de lodos ativados que segue os mesmos princípios da aeração prolongada. A planta (acima) exibe a direção do fluxo horizontal, e o corte (abaixo) exibe o fluxo vertical na zona de mistura. Fonte: JANSEN e GALLEGOS (**1970**).

3.2 Processos microbiológicos nos sistemas de lodos ativados

Há diversas rotas de decomposição da matéria orgânica, conforme ilustrado na Figura 3.3 (SILVA FILHO, 2014). Os processos são: oxidação, biodesfosfatação, nitrificação/desnitrificação, dessulfatação e metanogênese. Eles podem ser subdivididos de acordo com a presença ou ausência de oxigênio, pois isso é um fator condicionante para a ocorrência dos processos em questão. Os subtópicos a seguir abordam cada processo em particular, exceto a dessulfatação e a metanogênese, pois ocorrem em condições anaeróbias e fogem do escopo deste trabalho.



Figura 3.3. Processos de degradação da matéria orgânica e nutrientes e suas rotas na presença de diferentes doadores de elétrons em sistemas biológicos. A presença (ou ausência) de oxigênio é o principal fator que indicará qual processo poderá ocorrer. Fonte: FILHO (2014).

3.2.1 Oxidação aeróbia da matéria orgânica

No contexto de tecnologias biológicas aeróbias de tratamento de efluentes, a matéria orgânica proveniente das fezes, entre outras fontes, pode ser degradada pelos microrganismos por meio do processo de oxidação. A utilização de compostos orgânicos pelo metabolismo microbiano serve para a síntese celular.

O metabolismo das bactérias heterotróficas ocorre em duas principais vias: catabolismo e anabolismo. No anabolismo, o material orgânico é utilizado pelas bactérias como fonte para síntese de material celular, o que resulta no aumento da massa bacteriana. Já no catabolismo, o material orgânico é utilizado como fonte energética ao ser oxidado (Figura 3.3). Parte dessa energia é usada pelas bactérias no processo de anabolismo (VAN HAANDEL, 1999; BLACK, 2002; SANTOS, 2014).

De maneira simplificada, na presença de oxigênio, a matéria orgânica contida nas águas residuárias pode ser (1) convertida em outros tipos de materiais orgânicos, (2) passada através do sistema, sem qualquer conversão (material inerte), (3) assimilada pela biomassa, (4) oxidada pela respiração endógena ou (5) oxidada por bactérias em dióxido de carbono (CO₂) e outros compostos inorgânicos (Henze et al., 1997 apud Santos, 2014). A reação que descreve o processo de oxidação aeróbia da matéria orgânica é representada pela Equação 3.1.

$$(CH_2O)_n + O_2 \to CO_2 + H_2O$$
 (3.1)

A Figura 3.4 mostra a representação simplificada do metabolismo bacteriano de heterotróficas.



Figura 3.4. Representação do metabolismo bacteriano, constituído pelo anabolismo (faixa de 2/3 a 3/4), crescimento e geração de células novas, e catabolismo (faixa de 1/4 a 1/3), produção de compostos e energia. Esta pode ser utilizada para a síntese celular, mas uma parte é perdida para o meio ambiente. O decaimento bacteriano é utilizado para gerar energia ou sai do sistema na forma de resíduo endógeno. Fonte: Adaptado de VAN HAANDEL e MARAIS (1999).

No que tange aos tipos de matéria orgânica, ocorrem diversas substâncias cuja estrutura molecular é composta de átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio. A prática mais usual, contudo, consiste em classificar o material orgânico em quatro frações (FILHO, CAVALCANTI e VAN HAANDEL, 2003):

- Solúvel biodegradável;
- Solúvel não biodegradável;
- Particulado biodegradável;
- Particulado não biodegradável;

Vale mencionar que somente a fração biodegradável pode ser utilizada pelos microrganismos, sendo a fração solúvel de modo direto (FILHO, CAVALCANTI e VAN HAANDEL, 2003). A determinação dessas frações em um efluente pode ser obtida por meio de ensaios respirométricos, que serão abordados posteriormente neste trabalho.

Os microrganismos que participam do processo, por sua vez, são majoritariamente as bactérias heterotróficas, estando o material celular gerado na Equação 3.1 relacionado ao crescimento populacional dessas bactérias nas águas residuárias (RODRIGUES, VAN HAANDEL e CAVALCANTI, 2005). As bactérias heterotróficas podem ser visualizadas pelo microscópio em forma de bastonetes, cocos, espirais, curvadas e com apêndices (ROSA e BAZZANELLA, 2013). Algumas das espécies encontradas são dos gêneros *Acinetobacter*, *Alcaligenes, Brevibacterium, Caulobacter, Comomonas, Cytophaga, Flavobacterium*,

Hyphomicrobium, Microbacterium, Pseudomonas e Sphaerotilus (METCALF e EDDY, 2003).

3.2.2 Nitrificação e desnitrificação

A presença de compostos de nitrogênio em efluentes domésticos ocorre devido às excreções de origem animal, pois ele é o elemento principal das proteínas, que compõem o organismo. O nitrogênio orgânico, em geral, é convertido em amônio (NH_4^+) em condições anaeróbias, processo denominado amonificação e que pode ocorrer durante a coleta e transporte dos esgotos até a estação de tratamento (BARROS, 2014). Por sua vez, o amônio pode ser oxidado a nitrito (NO_2^-) (nitritação) (Equação 3.2), e este a nitrato (NO_3^-) (nitratação) (Equação 3.3). Esse processo sequencial é denominado nitrificação, o qual ocorre na presença de oxigênio e de microrganismos autotróficos específicos. A Equação 3.4 resume o processo global de nitrificação.

$$NH_4^+ + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + 2H^+$$
 (3.2)

$$NO_2^- + \frac{1}{2}O_2 \to NO_3^-$$
 (3.3)

$$NH_4^+ + 2O_2 \to NO_3^- + H_2O + 2H^+ \tag{3.4}$$

Nesse contexto, a nitritação é realizada principalmente por bactérias do gênero *Nitrosomonas*, enquanto a nitratação é feita por bactérias do gênero *Nitrobacter* (BARROS, 2014). No entanto, há espécies de outros gêneros que também são relevantes para a nitrificação convencional (SILVA FILHO, 2009). A Figura 3.5 lista essas espécies de acordo com seus gêneros e composto a ser oxidado.



Figura 3.5. Espécies de bactérias autotróficas que realizam os processos de nitritação ou nitratação. As espécies estão agrupadas por gênero e separadas de acordo com o respectivo processo. Fonte: FILHO (2009).

Com relação à desnitrificação, processo no qual o nitrogênio retorna à atmosfera na forma de nitrogênio molecular em fase gasosa (N₂), observa-se que este é realizado por bactérias quimiorganotróficas e fototróficas, assim como por alguns fungos (SCHMIDT et al., 2003). Muitas espécies são capazes de usar oxigênio no metabolismo e, na ausência de oxigênio, reduzem nitrato (NO₃⁻) no metabolismo denominado anóxico (METCALF e EDDY, 2003).

Quase todas as bactérias desnitrificantes são capazes de utilizar nitrito (NO_2^-) substituindo o nitrato (NO_3^-) como aceptor final de elétrons além de usar também compostos orgânicos diferentes como doadores de elétrons ou fonte de energia (WIESMAN, 1994). O processo de desnitrificação pode gerar alguns intermediários, caso não haja a conversão completa para o nitrogênio gasoso. A rota de redução do nitrato (estado mais oxidado) para o nitrogênio gasoso é dado da seguinte forma, expressa na Equação 3.5:

$$NO_3^- \to NO_2^- \to NO_{(g\acute{a}s)} \to N_2O_{(g\acute{a}s)} \to N_{2(g\acute{a}s)}$$

$$(3.5)$$

O ambiente torna-se anóxico à medida que o oxigênio passa a ser limitante para a respiração aeróbia. Desse modo, o nitrato passa a ser utilizado como aceptor final de elétrons por bactérias heterotróficas facultativas (SILVA FILHO, 2009). Metcalf e Eddy (2003) apresentam como bactérias desnitrificantes os seguintes gêneros: *Achromobacter, Aerobacter*,

Alcaligenes, Bacillus, Brevibacterium, Flavobacterium, Lactobacillus, Micrococcus, Proteus, Pseudomonas e Spirillum.

3.2.3 Biodesfosfatação

O fósforo é um dos nutrientes considerados poluentes em águas residuárias principalmente devido ao potencial para causar eutrofização em corpos hídricos. Com efeito, ao longo do século XX, a principal técnica de remoção de fósforo em esgotos domésticos era a precipitação. Entretanto, trata-se de um processo caro e raramente utilizado no Brasil (HOFFMANN, WEITZ, *et al.*, 2004). A partir dos anos 1980, a biodesfosfatação surgiu como uma alternativa economicamente viável de remoção de fósforo. Ela consiste na remoção biológica por intermédio do crescimento de populações de microrganismos acumuladores de fósforo (SANTOS, 2014). O nutriente é fixado em sua forma orgânica e descartado à proporção que a fração sólida do efluente é tratada.

O processo requer alternâncias de condições aeróbias e anaeróbias de modo a permitir a utilização da capacidade natural de bactérias heterotróficas específicas que acumulam fosfato em excesso (VON SPERLING, 1996). Durante o período anaeróbio (ou zona anaeróbia), a liberação de fosfato é induzida na presença de substrato em abundância de modo que as bactérias obtenham energia para o seu consumo. Por sua vez, no período aeróbio (ou zona aeróbia), o fosfato é assimilado pelos microrganismos em quantidades excessivas, fenômeno denominado *luxury uptake* (HOFFMANN, WEITZ, *et al.*, 2004).

Com relação aos microrganismos envolvidos no processo de biodesfosfatação, eles são bactérias usualmente denominadas de *polyphosphate-accumulating organisms* (PAO), tais como *Pseudomonas vesicularis*, *Klebsiella premoniae*, *Aeromonas hyraphila*, *Arthrobacter globiformes*, *Moraxella* spp. e *Enterobacter* spp. (SANTOS, 2014). A Figura 3.6 ilustra o metabolismo esquematizado dos PAO, incluindo rotas e participações dos diversos oxidantes e aceptores de elétrons envolvidos na remoção de fósforo em efluentes.



Figura 3.6. Acima, esquema representativo do metabolismo de PAOs, rotas e atuações de oxidantes e aceptores de elétrons. Abaixo, dois gráficos "concentração (mg L⁻¹) vs tempo (h)" - de acordo com a presença ou ausência de oxigênio - para os compostos PO₄³⁻, PHA, poli-p, glicogênio e AGV. Fonte: DOS SANTOS (2014).

3.3 Cinética aplicada a lodos ativados

O estabelecimento de parâmetros e modelos que descrevam a dinâmica bioquímica ao longo do tempo faz-se importante para avaliar a eficiência dos processos biológicos além de agregar novos conhecimentos acerca das interações bioquímicas que ocorrem em um determinado efluente. Com efeito, existem modelos que buscam, entre outros objetivos, caracterizar variações na concentração de poluentes e nas populações microbianas durante um intervalo de tempo definido em um dado sistema.

Entre os principais modelos cinéticos aplicáveis a lodos ativados, encontram-se o *Activated Sludge Model No.1* (ASM1) e a equação de Monod (COSTA, 2009). O ASM1 é bastante utilizado em situações nas quais a remoção de fósforo pode ser desconsiderada (caso contrário deve-se utilizar o ASM2). O modelo de Monod foi inicialmente desenvolvido para descrever a fermentação de açúcares provenientes de uvas por leveduras e é considerado pioneiro como modelo cinético de metabolismo dos microrganismos (BARROS, 2014). A Equação 3.6 descreve a taxa de crescimento (μ_x) microbiano segundo o modelo de Monod. A Figura 3.7 mostra o respectivo gráfico de crescimento com destaque para a taxa de crescimento máxima (μ_m) e a constante de meia saturação (K_s), que se refere à concentração de substrato na qual o crescimento microbiano é exatamente a metade do crescimento máximo.

$$\mu_x = \mu_m \frac{s}{\kappa_s + s} \tag{3.6}$$

Sendo:

 $\mu_x = taxa$ de crescimento específica (d⁻¹);

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

S = concentração do substrato limitante (mg L⁻¹);

 $K_s = constante de meia saturação (mg L⁻¹).$



Figura 3.7. Gráfico da taxa de crescimento específica de microrganismos segundo o modelo de Monod. Fonte: HEALEY (1980).

3.3.1 Cinética de degradação de matéria orgânica

Segundo van Haandel e Marais (1999) *apud* Barros (2014), pode-se dividir o modelo desenvolvido por Monod em dois segmentos: a proporcionalidade entre a taxa de crescimento das bactérias heterotróficas e a taxa de utilização de substrato (Equação 3.7); e a influência da concentração do substrato na taxa de utilização de substrato (Equação 3.8).

$$r_c = \left(\frac{d_X}{d_T}\right)c = Y \cdot r_u = -Y\left(\frac{d_S}{d_t}\right)u \tag{3.7}$$

Onde:

 $r_c = taxa$ de crescimento de microrganismos;

X = concentração de microrganismos;

S = concentração do substrato;

Y = fator de crescimento do lodo;

u = índice que se refere à utilização;

c =índice que se refere à crescimento.

$$r_u = \left(\frac{K_m \cdot S}{S + K_m}\right) \cdot X \tag{3.8}$$

Onde:

 $r_u = taxa$ de utilização do substrato;

K_m = constante de utilização específica máxima do substrato pelo lodo;

K_{ss}= constante de meia saturação.

Dessa maneira, o crescimento bacteriano é resumido tal como a Equação 3.9 a seguir:

$$\left(\frac{d_X}{d_T}\right)c = Y.\left(\frac{K_m.S}{S+K_m}\right). X = \mu_m \left[\frac{S}{(S+K_{ss})}\right]. X$$
(3.9)

Sendo:

 μ_m = constante de crescimento dos microrganismos.

Vale ressaltar que Jeppsson (1996) *apud* Costa (2009) reconhece limitações do modelo de Monod, pois este se baseou em uma cultura pura em meio a um único tipo de substrato. Com efeito, a desconsideração de efeitos inibidores motivou a elaboração de outros modelos específicos, tendo como exemplos os modelos de Teissier, Moser e Contois e Fujimoto (BARROS, 2014). Além disso, entre os fatores que influenciam a cinética de degradação da matéria orgânica, encontra-se a temperatura, visto que ela possui relação estreita com as atividades biológicas e a velocidade de reações bioquímicas. A literatura dispõe de algumas equações para corrigir valores de constantes cinéticas, como a equação de Van't Hoff-Arrhenius e suas variantes (MENDONÇA, 2002).

3.3.2 Cinética de nitrificação

Conforme Downing et al. (1964) *apud* Barros (2014), sabe-se que a taxa de crescimento líquido de bactérias autotróficas nitrificantes é igual a taxa de crescimento bruto subtraída pela taxa de decaimento, sendo que, em condições estacionárias, ela será equivalente à taxa de descarga de lodo de excesso. Logo, tem-se que:

$$\left(\frac{\mathrm{dX}_{\mathrm{n}}}{\mathrm{d}_{\mathrm{T}}}\right)\mathbf{l} = \left(\frac{\mathrm{dX}_{\mathrm{n}}}{\mathrm{d}_{\mathrm{T}}}\right)\mathbf{c} + \left(\frac{\mathrm{dX}_{\mathrm{n}}}{\mathrm{d}_{\mathrm{T}}}\right)\mathbf{d} + \left(\frac{\mathrm{dX}_{\mathrm{n}}}{\mathrm{d}_{\mathrm{T}}}\right)\mathbf{e}$$
(3.10)

Onde:

$$\left(\frac{dX_n}{d_T}\right)c = Y \cdot r_u = \mu X_n = \mu_{max} X_n \left[\frac{Na}{(Na+K_n)}\right]$$
(3.11)

$$\left(\frac{\mathrm{dX}_{\mathrm{n}}}{\mathrm{d}_{\mathrm{T}}}\right)\mathrm{d} = -\mathrm{b}_{\mathrm{n}}\mathrm{X}_{\mathrm{n}} \tag{3.12}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}X_{\mathrm{n}}}{\mathrm{d}_{\mathrm{T}}}\right)\mathrm{e} = -\frac{X_{\mathrm{n}}}{\mathrm{R}_{\mathrm{s}}} \tag{3.13}$$

Sendo:

 $\left(\frac{dX_n}{d_T}\right)$ c: taxa de crescimento das bactérias nitrificantes (mg SSV L⁻¹ d⁻¹); $\left(\frac{dX_n}{d_T}\right)$ d: taxa de decaimento das bactérias nitrificantes (mg SSV L⁻¹ d⁻¹); $\left(\frac{dX_n}{d_T}\right)$ e: taxa de descarga de lodo (mg SSV L⁻¹ d⁻¹); r_n: taxa de nitrificação (mg N L⁻¹ d⁻¹);

 μ : taxa específica de crescimento das autotróficas (d⁻¹);

 μ_{max} : taxa específica máxima de crescimento das autotróficas (d⁻¹);

 b_n : constante de decaimento (d⁻¹);

K_n: constante de meia saturação de Monod (mg N L⁻¹);

Y_n: coeficiente de rendimento das autotróficas (mg N L⁻¹ d⁻¹);

R_s: idade de lodo do sistema (d).

Nesse contexto, a capacidade de nitrificação é o resultado da amônia disponível para a realização da nitrificação, pois uma parte dela não é oxidada, a qual é descartada no efluente, e outra é utilizada para a produção de lodo (BARROS, 2014). Assim:

$$N_c = N_{ta} - N_{te} - N_l \tag{3.14}$$

Sendo:

 N_{ta} : concentração de NTK afluente (mg N L⁻¹);

 N_{te} : concentração de NTK efluente (mg N L^{-1});

 N_l : concentração de NTK para a produção de lodo de excesso (mg N L⁻¹).

 N_1 é calculada por:

$$N_1 = \frac{f_n X_v R_h}{R_s}$$
(3.15)

Sendo:

f_n: fração de nitrogênio em lodo volátil = 0,1 g g SSV⁻¹; X_v: concentração de sólidos voláteis no licor misto (mg SSV L⁻¹).

A concentração das bactérias autotróficas é determinada conforme a Equação 3.16 a seguir:

$$X_n = \frac{Y_n R_s N_c}{(1+b_n R_s) R_h}$$
(3.16)

Sendo:

R_S: idade de lodo (d);

N_C: fluxo da concentração de amônia nitrificada (mg N d⁻¹);

 b_n : constante de decaimento para as BN = 0,04*1,04(t-20), onde t é a temperatura de operação (d⁻¹);

R_h: tempo de permanência (d).

Considerando que, na prática, a concentração de amônia disponível para nitrificação, em geral, é significativamente maior que a constante de meia saturação (Kn), o único fator limitante para o crescimento das bactérias nitrificantes torna-se a idade de lodo. Desse modo, a idade de lodo mínima (R_{sm}) pode ser calculada pela seguinte aproximação (DE ABREU, CATUNDA, *et al.*, 2000):

$$R_{\rm sm} = \frac{1}{\mu_{\rm m} - b_{\rm n}} \tag{3.17}$$

3.3.3 Resultados de estudos prévios de cinética de lodos ativados

Entre os estudos acerca de cinética de lodos ativados disponíveis na literatura, há alguns resultados com relação aos valores dos coeficientes cinéticos do modelo de Monod. A Tabela 3.1 reúne os valores da constante de utilização de substrato (K_{ms}), taxa de crescimento específico máxima (μ_m) e constante de meia saturação (K_{ss}) referentes às bactérias heterotróficas, que são os principais microorganismos degradadores de matéria orgânica em efluentes.

Estudo	$K_{\rm ms}({\rm mg}{\rm DQO}{\rm mg}{\rm X_a}^{-1}{\rm d}^{-1})$	$\mu_{\rm m}({\rm d}^{-1})$	K_{ss} (mg DQO L ⁻¹)
LAWRENCE E MCCARTY (1970)	-	3,7	22
DOLD ET AL. (1980)	20	-	5
HOLMBERG (1982)	-	-	10,0-20,0
HORAN (1990)	-	2,4-7,2	-
METCALF E EDDY (1991)	5	3	-
ABASAEED (1997)	-	-	20
KOCH ET AL. (2000)	-	-	5
METCALF E EDDY (2003)	-	1,5-5,0	1,0-5,0
NÓBREGA (2009)	6,4	-	-
BUENO (2011)	6,9	-	-
SANTOS (2014)	2,1-15,0	0,9-6,3	-
BARROS (2014)	6,5	2,9	-
SILVA FILHO (2015)	10,7-15,7	-	-

Tabela 3.1. Resultados de estudos prévios referentes aos valores da constante de utilização de substrato (K_{ms}), taxa de crescimento específico máxima (μ_m) e constante de meia saturação (K_{ss}) das bactérias heterotróficas. Fonte: Adaptado de BARROS (2014) e SILVA FILHO (2014).

Com relação às bactérias autotróficas, principais realizadoras do processo de nitrificação em efluentes, a Tabela 3.2 mostra alguns valores obtidos em estudos anteriores para a constante de utilização de substrato (K_{mn}), taxa de crescimento específico máxima (μ_m) e constante de meia saturação (K_{sn}). Vale lembrar que os coeficientes podem estar relacionados tanto a ambas as etapas do processo de nitrificação (nitritação e nitratação) como também somente a uma das etapas, a depender da presença dos compostos de nitrogênio no efluente (SILVA FILHO, 2014).

Estudo	$K_{mn} (mg N mg X_n^{-1} d^{-1})$	$\mu_{m}(d^{-1})$	$K_{sn} (mg N L^{-1})$
DOWNING ET AL. (1964)	-	0,33	-
EKAMA E MARAIS (1976)	-	0,33-0,65	-
GUJER (1977)	-	0,4-0,5	-
BARNARD (1991)	-	0,33	-
ECKENFELDER (1992)	-	0,45	-
BUENO (2011)	4,2-6,4	0,26-0,68	-
SILVA FILHO (2014)	-	-	0,2-0,33
BARROS (2014)	-	0,18	0,5

Tabela 3.2. Resultados de estudos prévios referentes aos valores da constante de utilização de substrato (K_{mn}), taxa de crescimento específico máxima (μ_m) e constante de meia saturação (K_{sn}) das bactérias autotróficas. Fonte: Adaptado de BARROS (2014) e SILVA FILHO (2014).

3.4 Respirometria

Diversas técnicas têm sido utilizadas para avaliação da atividades dos grupos bacterianos presente na biomassa, dentre as quais destacam-se as análises de microbiologia molecular e o uso da respirometria. Nesse sentido, a hibridização fluorescente *in situ* (FISH) tem sido uma técnica confiável não apenas para a identificação de microrganismos, mas também para estimar as frações de biomassa. No entanto, essa técnica ainda apresenta elevado custo e complexo manuseio (AMANN, 1995).

No que se refere à aplicação dos testes respirométricos para determinação da taxa de consumo de oxigênio (TCO), estes são muito úteis para avaliar a biodegradabilidade e toxicidade de efluentes, descrever o metabolismo bacteriano e a cinética dos processos biológicos entre outros parâmetros relacionados com a biomassa ativa presente na suspensão de lodo de sistemas de lodo ativado (DERKS, 2007).

A TCO pode ser determinada usando-se equipamentos denominados respirômetros. Eles podem ser classificados em fechados ou abertos. Aqueles possuem o meio de reação isolado do ambiente atmosférico, enquanto estes o têm exposto à atmosfera. Os respirômetros fechados são subclassificados em manométricos (pressão fixa) e volumétricos (volume fixo). Já os respirômetros abertos são subclassificados em contínuos e semicontínuos de acordo com o funcionamento do sistema de aeração que fornece oxigênio ao meio de reação, que é a fase líquida onde se encontra a massa microbiana.

Catunda et al. (1996), em parceria com a Universidade Federal de Campina Grande, desenvolveram um respirômetro do tipo aberto e semi-contínuo, denominado Beluga (VAN HAANDEL et al., 1998). A configuração do aparato está esquematizada de modo genérico na Figura 3.8.



Figura 3.8. Esquema ilustrativo de configuração genérica do aparato que compõe o respirômetro Beluga. Tratase de um respirômetro aberto semicontínuo composto por um computador com um *software* da série S32c, um respirômetro, um aerador, um agitador, um meio de reação e, se necessário, um banho termocontrolado. Fonte: SILVA FILHO, BARROS *et al.* (2015).

Durante os períodos sem aeração, o Beluga calcula a TCO a partir da variação da concentração de OD com o tempo. Para utilizar o respirômetro em questão, faz-se necessário o *software* S32c ou suas variações mais desenvolvidas (que possibilitam o cálculo de desvio padrão da TCO, entre outras funções), como os S40c, S42c e S44c. O *software* calcula e registra os dados de OD, TCO e temperatura ao longo do tempo na forma de tabelas e respirogramas a partir das mensurações feitas pelo sensor de oxigênio do respirômetro, o qual é um eletrodo envolto por uma membrana e submerso no meio de reação.

Nesse contexto, a TCO é obtida por regressão linear a partir da Equação 3.18, onde os limites inferior e superior de OD podem ser definidos na configuração do *software* de operação do sistema. Dessa maneira, o aerador é automaticamente ligado até a amostra possuir a concentração de OD correspondente ao limite superior, quando então ele é desligado até o oxigênio ser consumido pela massa microbiana a ponto da concentração de OD alcançar o limite inferior, retomando em seguida a aeração e o ciclo semicontínuo.

$$TCO = \frac{OD_{sup} - OD_{inf}}{\Delta t}$$
(3.18)

Onde:

TCO = taxa de consumo de oxigênio (mg $L^{-1} h^{-1}$); OD_{sup} = Valor referência do limite superior da concentração de oxigênio dissolvido (mg L^{-1});

 $OD_{inf} = Valor referência do limite inferior da concentração de oxigênio dissolvido (mg L⁻¹);$ $<math>\Delta t = Intervalo de tempo entre os valores de OD_{sup} e OD_{inf} (h).$

Com efeito, há dois conceitos de TCO pertinentes: TCO endógena (TCO_{endo}) e TCO exógena (TCO_{exo}) . A TCO_{endo} refere-se a taxa de consumo de oxigênio sem a presença

de substrato, ou seja, o valor mínimo da TCO, que ocorre em fase de respiração endógena. Por outro lado, a TCO_{exo} é a taxa de consumo de oxigênio com a presença de substrato no meio de reação, sendo mais elevada (e chegando a um valor de TCO_{max}) por tratar-se de períodos de respiração exógena nos quais o oxigênio é rapidamente consumido pelo metabolismo dos microrganismos.

A técnica respirométrica, aliada a um modelo matemático capaz de descrever de forma confiável os processos metabólicos envolvidos em sistemas de lodo ativado pode ser importante para o adequado acompanhamento desses metabolismos e principalmente para a obtenção de parâmetros cinéticos e estequiométricos que sejam realísticos e possam ser aplicados em projetos otimizados (SANTOS, 2009).

A respirometria, dessa forma, mostra-se eficiente e pode ser aplicada de forma individual ou unida à detecção de um tipo específico de microrganismo (por exemplo, por meio de FISH), incorporando vantagens quanto à obtenção de dados sobre a atividade metabólica microbiana (VAN HAANDEL; VAN DER LUBBE, 2012; BASSIN, 2012).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Coleta e acondicionamento do lodo aeróbio

A amostra de lodo aeróbio (15 L) foi coletada no tanque de aeração de um sistema de lodo ativado com aeração prolongada (configuração carrossel) de uma estação de tratamento de esgoto sanitário de uma empresa localizada no município de Fortaleza, estado do Ceará (Figura 4.1).



Figura 4.1. Imagem de satélite do tanque de aeração do sistema de lodo ativado com aeração prolongada. O ponto vermelho indica o local onde a coleta da amostra de lodo foi realizada. Fonte: *Software* Google Maps.

Para a realização dos experimentos durante um período de três semanas, a amostra de lodo (Figura 4.2) foi mantida ativa, a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) e pH próximo a 7,0, em um recipiente aerado continuamente por um compressor de ar (2-3 mg O_2 L^{-1}) e alimentado diariamente, sem troca volumétrica, com etanol (120 mg DQO·L⁻¹). A Figura 4.3 mostra o sistema de manutenção do lodo.



Figura 4.2. Lodo proveniente do reator carrossel de ETE em Fortaleza-CE. Fonte: elaborado pelo autor.



Figura 4.3. Sistema de manutenção do lodo, que está contido no recipiente de 15 L, acoplado a um compressor de ar para manutenção de condições aeróbias. Fonte: elaborado pelo autor.

4.2 Ensaios respirométricos

4.2.1 Configuração experimental

Nos ensaios respirométricos, foi utilizado o respirômetro Beluga (aberto semicontínuo), equipado com um eletrodo medidor de oxigênio dissolvido (OD) e um compressor de ar Maxxi Pro-6000 com potência de 5W. O respirômetro era controlado computacionalmente pelo *software* Resp43 da série S32c, o qual registrava os dados de OD (1-3 mg $O_2 L^{-1}$) e temperatura e calculava a taxa de consumo de oxigênio (TCO) durante os ensaios (SANTOS, 2014). Todos os ensaios foram realizados sob agitação magnética em um béquer de 2 L com um volume de amostra de lodo de 1 L. A configuração experimental pode ser observada na Figura 4.4.



Figura 4.4. Equipamentos do sistema utilizado nos ensaios respirométricos. Computador com *software* Resp43 e monitor com o respirograma, respirômetro Beluga, agitador magnético, béquer com volume de 2 litros e aerador do tipo compressor. Fonte: elaborado pelo autor.

Nesse contexto, as configurações estabelecidas no programa para a realização dos experimentos estão listadas a seguir.

- Operação: Default;
- Limite superior de oxigênio dissolvido (OD_{sup}): 3 mg L⁻¹;
- Limite inferior de oxigênio dissolvido (OD_{inf}): 1 mg L⁻¹;
- Concentração de saturação de oxigênio dissolvido (OD_{sat}): 8,2 mg L⁻¹.

Os valores estabelecidos para os limites de OD estão referenciados na literatura (SANTOS, 2009 *apud* BARROS, 2014). Considera-se que valores de OD em torno de 2 mg L^{-1} são adequados para os processos biológicos de interesse deste trabalho, justificando a escolha do intervalo de 1 a 3 mg L^{-1} . A concentração de saturação de OD foi obtida considerando que o efluente encontrava-se a temperatura ambiente de 25°C, continha 0% de salinidade e estava sob pressão atmosférica de 1 atm. Para tanto, utilizou-se tabela disponível na literatura com valores obtidos a partir da Lei de Henry (FIORUCCI e BENEDETTI FILHO, 2004).

4.2.2 Determinação das constantes cinéticas

4.2.2.1 Procedimento experimental

Foram realizados quatro ensaios respirométricos, ou seja, quatro replicatas em dias diferentes, para a determinação dos coeficientes cinéticos do lodo. Inicialmente, após a

calibração do respirômetro, aguardou-se um período de aproximadamente 30 minutos para estabilizar a curva de TCO endógena.

Posteriormente, adicionaram-se 10 mL de solução de etanol (C_2H_6O), substrato para as bactérias heterotróficas presentes no lodo, equivalente à concentração de 120 mg DQO L⁻¹, e aguardou-se até a curva de TCO endógena ser restabelecida. Em seguida, adicionaram-se 10 mL de solução de acetato de sódio ($C_2H_3NaO_2$), outro substrato para as bactérias heterotróficas presentes no lodo, na mesma concentração, e aguardou-se até a curva de TCO endógena ser restabelecida novamente.

Posteriormente, adicionaram-se 5 mL de solução de cloreto de amônio (NH₄Cl), substrato para bactérias autotróficas nitrificantes presentes no lodo, na concentração de 5 mg $N-NH_4^+ L^{-1}$, e aguardou-se até a curva de TCO endógena ser restabelecida.

Em seguida, adicionaram-se 2 mL de solução de nitrito de sódio (NaNO₂), substrato para bactérias autotróficas nitratadoras presentes no lodo, na concentração de 8 mg $N-NO_2^{-}L^{-1}$, e aguardou-se até a curva de TCO endógena ser restabelecida novamente. Após o fim do ensaio, retornou-se a amostra de lodo do béquer para o recipiente onde o lodo era mantido ativo (item 4.1).

4.2.2.2 Cálculo das constantes cinéticas das bactérias heterotróficas

Conforme explicado anteriormente, as constantes cinéticas das bactérias heterotróficas calculadas foram: taxa de utilização específica máxima do substrato solúvel (K_{ms}), taxa de crescimento específico máxima (μ_m) e constante de meia saturação (K_{ss}). A equação de Monod (1979) foi utilizada como modelo para o cálculo detalhado a seguir.

- Constante de meia saturação (K_{ss})

A constante de meia saturação do substrato (mg DQO L^{-1}) é a quantidade de substrato restante quando a TCO é a metade da TCO_{max} (PORTO, 2007 *apud* BARROS, 2014). Dessa maneira, ela é calculada através da Equação 4.1.

$$K_{ss} = \left(\frac{A_{ss}}{A}\right)S\tag{4.1}$$

Sendo:

 A_{ss} = área de consumo de oxigênio de meia saturação (mg $O_2 L^{-1}$);

A =área de consumo de oxigênio (mg O₂ L⁻¹);

S = concentração de substrato (mg DQO L⁻¹).

A quantidade de oxigênio consumido corresponde à área abaixo da curva no gráfico "TCO *versus* tempo" elaborado no respirograma, conforme ilustrado na Figura 4.5 (BARROS, 2014). Ela é calculada por meio do método trapezoidal utilizando o auxílio do Excel, que é alimentado com os dados de TCO e tempo obtidos pela respirometria. A área é dividida em subáreas em forma de trapézio de acordo com o número de pontos da curva. A Equação 4.2 representa a fórmula do cálculo da área total, que resulta do somatório das áreas de cada subtrapézio em mg $O_2 L^{-1}$.

$$A = \sum_{a=1}^{n} \frac{(TCOexo_a + TCOexo_{a-1})(t_a - t_{a-1})}{2}$$
(4.2)

Onde: TCO_{exo} = taxa de consumo de oxigênio exógena (mg $L^{-1} h^{-1}$); t = tempo (h).



Figura 4.5. O consumo de oxigênio corresponde a área (cinza) abaixo da curva verde do gráfico "TCO x t". Sendo TCO (mg L⁻¹ h⁻¹) e t (h) tem-se que A (mg O₂ L⁻¹). A título de exemplo, essa curva decorreu-se da adição de 120 mg DQO L⁻¹, ocasionando um consumo de 40 mg O₂ L⁻¹. Logo, a fração catabólica do material orgânico neste exemplo é 1/3. Fonte: BARROS (2014).

Por sua vez, a área abaixo da curva limitada pelos pontos com o valor da metade da TCO_{max} e o valor da TCO_{endo} representa o consumo de oxigênio de meia saturação, pois é quando a TCO cai pela metade e ainda há um restante de substrato a ser consumido totalmente. Sua delimitação está exemplificada na Figura 4.6 (BARROS, 2014). De maneira

análoga ao cálculo da área total de consumo de oxigênio no passo 1, utiliza-se, neste passo, o método trapezoidal dividindo-se a área em subtrapézios. A Equação 4.3 representa a fórmula do cálculo da área total de meia saturação, que resulta do somatório das áreas de cada subtrapézio em mg $O_2 L^{-1}$.

$$A_{ss} = \frac{\left(t_{1/2+1} - t_{1/2}\right)\left(TCOexo_{1/2+1} - TCOexo_{1/2}\right)}{2} + \sum_{a=i}^{n} \frac{(TCOexo_a + TCOexo_{a-1})(t_a - t_{a-1})}{2}$$
(4.3)

Onde:

 $TCOexo_{1/2} =$ metade da taxa de consumo de oxigênio exógena máxima (mg L⁻¹ h⁻¹); t_{1/2} = tempo correspondente a $TCOexo_{1/2}$ (h).



Figura 4.6. Área de consumo de oxigênio de meia saturação (A_{ss}) do substrato das bactérias heterotróficas, localizada abaixo da curva verde do gráfico "TCO x t". A área (azul) delimita-se pelos pontos de TCO_{max}/2 e TCO_{endo}. Fonte: BARROS (2014).

- Taxa de crescimento (µm)

Multiplica-se o valor da constante de utilização de substrato pelo coeficiente de rendimento das bactérias heterotróficas para encontrar a taxa de crescimento (Equação 4.4). O valor da constante μ_m é de dimensão (d⁻¹).

$$\mu_{\rm m} = Y_{\rm h} K_{\rm ms} \tag{4.4}$$

Sendo:

 Y_h = coeficiente de rendimento das heterotróficas (mg Xa mg DQO⁻¹*); K_{ms} = taxa (ou constante) de utilização específica de substrato (mg DQO mg Xa⁻¹ d⁻¹). *DQO removida - Constante de utilização específica de substrato para heterotróficas (Kms)

A constante de utilização do substrato para heterotróficas é simplesmente a razão entre a taxa de utilização de substrato e a concentração de lodo ativo. A Equação 4.5 descreve o cálculo a ser executado, obtendo K_{ms} (mg DQO mg Xa⁻¹ d⁻¹).

$$K_{\rm ms} = \frac{r_{\rm us}}{x_{\rm a}} \tag{4.5}$$

Onde:

 r_{us} = taxa de utilização do substrato (mg DQO L⁻¹ d⁻¹); X_a = concentração de lodo ativo (mg SSV L⁻¹).

Para se obter a concentração de lodo ativo (X_a), utiliza-se a Equação 4.6. O valor da TCO_{end} é diretamente proporcional à concentração de lodo ativo. No entanto, a fração de lodo orgânico decaído como resíduo endógeno, que não pode ser oxidada, deve ser considerada, bem como a produção de massa bacteriana e a taxa de decaimento a 25°C. A partir da Equação 4.6, o valor de X_a (mg L⁻¹) é determinado (VAN HAANDEL E MARAIS, 1999):

$$X_a = \frac{\text{TCOend}}{f_{cv}(1-f)b_h}$$
(4.6)

Sendo:

$$\begin{split} TCO_{end} &= taxa \ de \ consumo \ de \ oxigênio \ endógena \ (mg \ L^{-1} \ h^{-1}); \\ f_{cv} &= produção \ de \ massa \ bacteriana \ (mg \ SSV \ mg \ DQO^{-1}); \\ f &= fração \ de \ resíduo \ endógeno; \\ b_h &= taxa \ de \ decaimento \ influenciada \ pela \ temperatura \ (b_h = 0,24 \ . \ 1,04^{(T-20)}), \ em \ d^{-1}. \end{split}$$

A velocidade com a qual o substrato é utilizado pelas bactérias heterotróficas é representada pela taxa de utilização de substrato, r_{us} (mg DQO L⁻¹ d⁻¹), que é calculada por intermédio da Equação 4.7 a seguir.

$$r_{us} = \frac{\text{TCO}_{\text{exo}}}{\text{fra}_{\text{cat}}} \times 24 \tag{4.7}$$

Sendo:

 $TCO_{exo} = taxa de consumo de oxigênio exógena (mg L⁻¹ h⁻¹); fra_{cat} = fração catabólica.$

A partir da quantidade de substrato adicionada ao meio de reação e da quantidade de oxigênio consumido, calcula-se o valor referente à fração catabólica (fra_{cat}) do material orgânico, visto que o oxigênio é utilizado para oxidar o substrato, origem da DQO, aplicado no ensaio (Equação 4.8). A título de exemplo, um valor típico de fração catabólica é 1/3 da concentração de DQO aplicada (VAN HAANDEL E MARAIS, 1999).

$$fra_{cat} = \frac{A}{S}$$
(4.8)

Onde:

A = área de consumo de oxigênio (mg $O_2 L^{-1}$) S = concentração de substrato (mg DQO L^{-1})

A Tabela 4.1 reúne os parâmetros utilizados com seus respectivos valores e unidades estabelecidos pelo modelo.

 Tabela 4.1. Conjunto de parâmetros com seus respectivos valores de entrada no modelo de cálculo dos coeficientes cinéticos de bactérias heterotróficas. Fonte: elaborado pelo autor.

Parâmetro	Valor	Unidade
Concentração de substrato (S)	120	mg DQO L ⁻¹
Fração de lodo orgânico decaído como resíduo enfógeno (f)	0,2	-
Produção de massa bacteriana (f_{cv})	1,5	g SSV g ⁻¹ DQO
Taxa de decaimento das bactérias heterotróficas a 25°C (b_h)	0,292	d^{-1}
Coeficiente de rendimento das bactérias heterotróficas (Yh)	0,45	mg X_a mg DQO ⁻¹

4.2.2.3 Cálculo das constantes cinéticas das bactérias autotróficas

No que se refere às bactérias autotróficas, as constantes cinéticas calculadas foram: constante de utilização do substrato (K_{mn}), taxa de crescimento específico máxima (μ_m) e constante de meia saturação (K_{sn}) de nitrificantes. De modo análogo ao modelo de cálculo para as bactérias heterotróficas, a equação de Monod (1979) foi utilizada como modelo para o cálculo detalhado a seguir.

- Constante de meia saturação (K_{sn})

A constante de meia saturação (mg $N-NH_4^+ L^{-1}$) é a quantidade de substrato restante quando a TCO é a metade da TCO_{max}. Logo, ela é obtida através da Equação 4.9.

$$K_{sn} = \left(\frac{A_{sn}}{A_n}\right)S\tag{4.9}$$

Sendo: $A_{sn} = \text{área} \text{ de consumo de oxigênio de meia saturação (mg O_2 L^{-1});}$ $A_n = \text{área de consumo de oxigênio (mg O_2 L^{-1});}$ $S = \text{concentração de substrato (mg N-NH_4^+ L^{-1}).}$

O oxigênio consumido pode ser mensurado pela área correspondente abaixo da curva no gráfico "TCO *versus* tempo" elaborado no respirograma, conforme explicado no tópico anterior e ilustrado na Figura 4.4. Ela é calculada por intermédio do método trapezoidal utilizando o auxílio do Excel, onde os dados de TCO e tempo obtidos pela respirometria alimentam uma planilha. A área é dividida em subáreas em forma de trapézio de acordo com o número de pontos da curva. A Equação 4.2 contém a fórmula para cálculo da área total, que resulta do somatório das áreas de cada subtrapézio em mg O₂ L⁻¹.

No que tange à área de consumo de oxigênio de meia saturação, determina-se o momento em que a TCO exógena é metade da máxima, e, em seguida, identifica-se o valor da área que corresponde ao oxigênio consumido para a utilização do substrato residual (amônia e/ou nitrito) por meio do somatório de trapézios. O cálculo está representado pela Equação 4.3.

- Taxa de crescimento (µ_m)

Pode-se calcular a taxa máxima de crescimento específico (μ_m), em d⁻¹, conforme a Equação 4.10:

$$\mu_m = Y_n K_{mn} \tag{4.10}$$

Sendo: $Y_n = \text{coeficiente} \text{ de rendimento} \text{ das bactérias autotróficas (mg X_n mg N);}$ $K_{mn} = \text{constante} \text{ de utilização específica do substrato das nitrificantes (mg NH₄⁺ d⁻¹).}$

- Constante de utilização do substrato das autotróficas nitrificantes (Kmn)

A constante de utilização do substrato para autotróficas nitrificantes é simplesmente a razão entre a taxa de nitrificação e a concentração de bactérias nitrificantes. A Equação 4.11 descreve o cálculo, obtendo K_{ms} (mg $NH_4^+ d^{-1}$).

$$K_{mn} = \frac{r_n}{X_n} \tag{4.11}$$

Em que: $r_n = taxa$ de nitrificação (mg NH₄⁺ mg X_n⁻¹ d⁻¹); $X_n = concentração de bactérias nitrificantes (mg L⁻¹).$

A concentração das bactérias autotróficas nitrificantes, X_n (mg L⁻¹), por sua vez, é determinada pela Equação 4.11 a seguir:

$$X_n = \frac{Y_n R_s N_c}{(1+b_n R_s) R_h}$$
(4.11)

Sendo:

 $R_s = idade de lodo (d);$ $N_c = fluxo da concentração de amônia nitrificada (mg N d⁻¹);$ $b_n = taxa de decaimento influenciada pela temperatura (b_n = 0,24x1,04x(T-20)), em d⁻¹;$ $R_h = tempo de permanência (d).$

A capacidade de nitrificação, a qual estima o fluxo da concentração de amônia nitrificada, é o resultado do material nitrogenado disponível para nitrificação, visto que uma parte do material não é oxidado, enquanto outra parte é utilizada para a produção de lodo. Logo, a Equação 4.12 demonstra como obter a capacidade de nitrificação em mg N L^{-1} .

$$N_c = N_{ta} - N_{te} - N_l \tag{4.12}$$

Sendo:

 N_{ta} = concentração de NTK afluente (mg N L⁻¹); N_{te} = concentração de NTK efluente (mg N L⁻¹); N_{l} = concentração de NTK para a produção de lodo de excesso (mg N L⁻¹).

Nesse contexto, a concentração de NTK para a produção de lodo de excesso, N_1 (mg N L⁻¹), é calculada por meio da Equação 4.13:

$$N_l = \frac{f_n X_v R_h}{R_s} \tag{4.13}$$

Onde:

 $\begin{array}{l} f_n = fração \ de \ nitrogênio \ em \ lodo \ volátil \ (g \ N \ g \ SSV^{-1}); \\ X_v = concentração \ de \ sólidos \ voláteis \ no \ licor \ misto \ (mg \ SSV \ L^{-1}); \\ R_h = tempo \ de \ permanência \ (d); \\ R_s = idade \ de \ lodo \ (d). \end{array}$

Com relação à taxa de nitrificação (r_n) , cada grupo de bactérias atuantes no processo (nitritadoras e nitratadoras) deve ser considerado separadamente. Ela é determinada pelas Equações 4.14 e 4.15 para nitritadoras e nitratadoras, respectivamente, da seguinte forma:

$$r_{n(nitri)}: \frac{TCO_{max}}{Ce_a} \times 24$$
(4.14)

$$r_{n(nitra)}: \frac{TCO_{max}}{Ce_n} \times 24$$
(4.15)

Sendo:

TCO_{max}: TCO total devido à nitrificação (mg O₂ L⁻¹.h⁻¹); $r_{n(nitri)} = taxa de utilização máxima da amônia e do nitrito gerado (mg NH₄⁺ mg X_n⁻¹ d⁻¹)$ $<math>r_{n(nitra)} = taxa de utilização máxima do nitrito (mg NO₂ mg X_n⁻¹ d⁻¹)$

A Tabela 4.2 resume os parâmetros utilizados com seus respectivos valores e unidades estabelecidos pelo modelo ou pelas condições de projeto e operação da ETE.

coeficientes cinéticos de bactérias autotróficas. Fonte: elaborado pelo autor.					
Parâmetro	Valor	Unidade			
Concentração de substrato (S)	5	mg N-NH ₄ ⁺ L^{-1}			
Concentração de NTK afluente (N _{ta})	130	mg N L^{-1}			
Concentração de NTK efluente (N _{te})	26	mg N L^{-1}			
Concentração de NTK para produção de lodo de excesso (N_l)	15,818	mg N L^{-1}			
Coeficiente de rendimento das bactérias autotróficas (Y _n)	0,1	mg N $L^{-1} d^{-1}$			
Idade de lodo (R _s)	20	d			
Tempo de permanência (R _h)	0,5	d			
Taxa de decaimento das bactérias autotróficas a 25°C (b _n)	0,049	d^{-1}			
Consumo estequiométrico de oxigênio por mol de amônia (Ce _a)	4,57	-			
Consumo estequiométrico de oxigênio por mol de nitrito (Ce _n)	1,14	-			
Fração de nitrogênio em lodo volátil (f _n)	0,1	$g N g SSV^{-1}$			
Concentração de sólidos voláteis no licor misto (X _v)	6327	mg SSV L ⁻¹			

 Tabela 4.2. Conjunto de parâmetros com seus respectivos valores de entrada no modelo de cálculo dos coeficientes cinéticos de bactérias autotróficas. Fonte: elaborado pelo autor.

4.3 Análise de biodesfosfatação

4.3.1 Procedimento experimental

Inicialmente, após a calibração do respirômetro, aguardou-se um período de aproximadamente 30 minutos para estabilizar a curva de TCO endógena. Em seguida, desligou-se o compressor de ar do meio de reação, e aguardou-se, por alguns segundos, o estabelecimento de condições anaeróbias no meio de reação.

Então, adicionaram-se o equivalente a 1000 mg L^{-1} de DQO a partir de solução de acetato de sódio. Após 3 h de condições anaeróbias, o compressor de ar foi religado de modo a restabelecer as condições aeróbias do meio de reação, e aguardou-se até a curva de TCO endógena ser restabelecida. Coletaram-se amostras (50 mL) do meio de reação a cada 30 minutos durante todo o ensaio, centrifugando-as imediatamente e armazenando-as a uma temperatura de aproximadamente 5°C.

Após o fim do ensaio, retornou-se a amostra de lodo do béquer para o recipiente onde o lodo era mantido ativo (item 4.1).

4.3.2 Análises físico-químicas

As amostras coletadas ao longo do experimento foram submetidas a análises físico-químicas para determinação dos seguintes parâmetros: Demanda Química de Oxigênio (DQO), fósforo (PO₄³⁻), nitrito (NO₂⁻) e nitrato (NO₃⁻). Para a determinação da DQO foi considerado o método 5220 C do *Standard Methods* (APHA, 2005), enquanto os demais parâmetros foram determinados por cromatografia de íons (DionexTM ICS – 1100, Thermo Scientific). Eram injetados 5 µL da amostra filtrada, e a separação cromatográfica era realizada em uma coluna Dionex IonPacTM AS23 (RFICTM 2x250mm). O cromatógrafo também era equipado com uma pré-coluna Dionex IonPacTM AG23 (RFICTM 2x50mm) além de uma supressora Dionex AERS 500 (2mm). A temperatura era 30 °C, e a corrente, 7 mA. Era utilizado um eluente na proporção de 4,5 mM de carbonato de sódio e 0,8 mM de bicarbonato de sódio a um fluxo de 0,25 mL min⁻¹, e o tempo de corrida de 30 minutos.

4.4 Ensaio de decaimento de lodo

No intuito de avaliar experimentalmente o processo de decaimento de lodo, 5 L da amostra de lodo foram transferidos para um recipiente de 10 L e submetidos a aeração contínua por meio do compressor Maxxi Pro-6000 com potência de 5W, o qual mantinha valores de OD em torno de 5 mg L⁻¹. Entretanto, não houve alimentação com qualquer tipo de substrato, e a temperatura foi mantida em aproximadamente 25 °C (Figura 4.7).



Figura 4.7. Sistema do ensaio de decaimento do lodo. Ele consiste no aerador do tipo compressor e o recipiente para conter o lodo (balde verde). A proveta era utilizada para análises de IVL. Fonte: elaborado pelo autor.

Para a realização do ensaio, utilizou-se 1 L da amostra de lodo submetida ao processo de decaimento, previamente homogeneizada, cuja TCO foi mensurada (duas a três vezes por semana). A configuração experimental utilizada era igual à dos ensaios respirométricos, alterando-se apenas o procedimento experimental, o qual consistia apenas em aguardar, após a calibração inicial do respirômetro, um período de aproximadamente 30 minutos para estabilizar a curva de TCO endógena. Após o fim do ensaio, retornou-se a amostra de lodo do béquer para o recipiente onde o lodo era submetido ao processo de decaimento. Além disso, análises de IVL e de sólidos foram realizadas de acordo com a resposta da TCO endógena, totalizando 4 análises de IVL e 4 de sólidos ao final do experimento, que durou 60 dias, quando o lodo tornou-se inativo.

Acresça-se que a Equação 4.6, do modelo de Van Haandel, foi utilizada para calcular a concentração de lodo ativo (X_a) durante o período de decaimento para discutir as possíveis diferenças entre SSV e X_a no lodo e suas causas prováveis. Para cada mensuração da TCO, calculou-se o respectivo X_a . Os valores dos parâmetros na equação foram os mesmos aplicados para o cálculo das constantes cinéticas das bactérias heterotróficas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação das constantes cinéticas

O respirograma plotado pelo *software* Resp43 em cada ensaio respirométrico para obtenção de dados de cinética está exemplificado na Figura 5.1, correspondente ao último dos quatro experimentos.



Figura 5.1. Respirograma de ensaio respirométrico para obtenção de dados de cinética do lodo. No gráfico TCO (mg $O_2 L^{-1} h^{-1}$) x t (h) percebe-se 5 pulsos. O primeiro pulso (à esquerda) corresponde somente ao procedimento de início do experimento, quando se aguarda a identificação da TCO_{end}. O segundo pulso corresponde à adição de etanol, enquanto que o terceiro, o quarto e o quinto pulsos correspondem à adição de acetato de sódio, cloreto de amônio e nitrito de sódio, respectivamente.

5.1.1 Bactérias heterotróficas

O resultado dos cálculos cinéticos com base nos dados advindos dos experimentos respirométricos está resumido na Tabela 4.3 para as bactérias heterotróficas. Os valores referem-se a médias aritméticas dos valores obtidos em cada um dos quatro ensaios respirométricos realizados.

Variável	Símbolo	Substrato		Unidade
		Etanol	Acetato	
Consumo de oxigênio	А	32,39 (±3,36)	27,91 (±3,87)	$mg L^{-1}$
Fração catabólica	fra _{cat}	0,27 (±0,03)	0,23 (±0,03)	-
Taxa de utilização de substrato	r _{us}	7537 (±579)	12424 (±2269)	mg DQO $L^{-1} d^{-1}$
Concentração de lodo ativo	\mathbf{X}_{a}	1328 (±374)	1285 (±296)	$mg L^{-1}$
Constante de utilização de substrato	K _{ms}	6,03 (±1,67)	9,96 (±2,21)	mg DQO mg $X_a^{-1} d^{-1}$
Constante de crescimento	$\mu_{\rm m}$	2,71 (±0,75)	4,48 (±0,99)	d ⁻¹
Consumo de oxigênio de meia saturação	A _{ss}	0,6 (±0,21)	0,81 (±0,24)	$mg L^{-1}$
Constante de meia saturação	K _{ss}	2,31 (±1,05)	3,65 (±1,67)	mg DQO L ⁻¹

Tabela 4.3. Resultado dos cálculos cinéticos das bactérias heterotróficas de acordo com o substrato utilizado (etanol ou acetato de sódio). Os valores das constantes cinéticas K_{ms}, μ_m e K_{ss} encontram-se destacados em negrito. O número de ensaios com cada substrato para todos os valores é quatro.

Primeiramente, com relação às bactérias heterotróficas, pode-se observar que o consumo de oxigênio foi 16% maior na presença de etanol quando comparado ao consumo de oxigênio na presença de acetato. Isso significa que a fração catabólica (fra_{cat}) da atividade do metabolismo bacteriano provocada pela presença de etanol foi maior em igual proporção. Logo, infere-se que o etanol foi mais utilizado como fonte energética, sendo oxidado para a liberação de energia (catabolismo), do que o acetato. Por sua vez, o acetato foi mais utilizado como fonte para síntese celular (anabolismo) do que o etanol. No entanto, com ambos os substratos a fra_{cat} encontra-se próxima ao valor de 1/4, confirmando o que se encontra na literatura sobre metabolismo de bactérias heterotróficas.

Não obstante, observa-se que, das 120 mg L⁻¹ de DQO adicionada no sistema, esperava-se que 25% a 33% desse total fosse recuperado na via do catabolismo (SMOLKE, 2010). Considerando somente essa fração do que é possível recuperar, o percentual de recuperação da DQO com o uso de etanol foi de 81%, e o de acetato foi de 70%. Esses valores ficaram abaixo dos apresentados por Filho et al (2015), que, em condições similares, obtiveram recuperação da matéria orgânica adicionada próximas a 99% tanto para acetato quanto para etanol. Provavelmente, esse resultado pode estar relacionado a problemas analíticos ou ao cálculo da área do consumo de oxigênio (subjetividade na delimitação da área ou inadequação do método do trapézio), pois, como o substrato é solúvel, não haveria dificuldade do lodo na assimilação do substrato, já que estaria prontamente disponível para a assimilação das células, sem necessidade de hidrólise do material. Além disso, para o resultado referente ao etanol pode-se considerar ainda a possibilidade de ocorrência de *stripping* devido ao caráter volátil do substrato em questão.

Além disso, no que se refere à taxa de utilização de substrato das bactérias heterotróficas (r_{us}), ela foi significativamente maior com o acetato do que com o etanol, sendo que a concentração de lodo ativo (X_a) praticamente não variou. Dessa maneira, a constante de utilização de substrato (K_{ms}) para o acetato foi 65% maior do que a K_{ms} para o etanol. Logo, o acetato é o substrato que melhor favorece a aceleração do metabolismo quando comparado com o etanol. Isso refletiu diretamente na constante de crescimento (μ_m) dessas bactérias, sendo maior em igual proporção para o caso da utilização de acetato como substrato. A Figura 5.2 mostra o gráfico da curva obtida ao aplicar os dados da equação de Monod.



Figura 5.2. Gráfico da taxa de crescimento para a concentração de cada substrato (etanol e acetato), destacandose os pontos referentes a constante de meia saturação. Dessa forma, para uma mesma concentração de substrato, há uma maior produção de biomassa utilizando o acetato, cerca de 64% a mais, do que o etanol.

A constante de meia saturação (K_{ss}) para o acetato também foi maior do que para o etanol, neste caso em 58%, pois o consumo de oxigênio para meia saturação (situação na qual a taxa de crescimento é metade da máxima) foi maior tanto em termos relativos, considerando o consumo total de oxigênio, quanto em termos absolutos. Obter um menor valor de Kss mostra que o lodo possuía maior afinidade ao etanol. Avaliando o gráfico na Figura 5.2, observa-se que, embora a biomassa apresente maior taxa de crescimento com acetato, é com o etanol que ocorre maior afinidade. Essa informação pode ser confirmada quando se avalia o pico inicial de TCO. Quando se adicionou o etanol, o lodo apresentou um alto pico inicial e menor tempo de degradação do substrato, quando comparado ao acetato, para o qual o lodo apresentou menor pico inicial e maior tempo de degradação.

Essa constatação pode estar relacionada à composição do efluente que o lodo degrada na ETE, já que é reportado na literatura que, caso o substrato utilizado no ensaio respirométrico não esteja disponível na água residuária na qual a biomassa era cultivada, o

lodo não estará adaptado ou aclimatado, ocasionando baixa afinidade. Um exemplo para essa situação é o que ocorre com o fenol e o acetato de etila, ambos tóxicos, mas que, quando presentes na água residuária em que a biomassa foi cultivada, apresentam toxicidade minimizada (AGARRY, 2009).

A explicação para a alta afinidade da biomassa com o etanol pode estar relacionada com a manutenção do lodo ao longo do período dos ensaios. Conforme relatado no tópico de métodos, a amostra de lodo coletada na ETE foi alimentada diariamente com 10 mL de etanol, o que possivelmente causou a adaptação ou aclimatação da microbiota com o substrato. Isso evidencia a necessidade de reavaliar o método de manutenção do lodo, alimentando-o com o esgoto afluente da ETE de origem. A concentração de álcoois no afluente da ETE, os quais podem ser gerados na fermentação do esgoto afluente, seria uma explicação menos provável (VON SPERLING, 2007). Ressalta-se que essa etapa pode acontecer à montante da unidade do tanque de aeração, onde podem ocorrer condições anaeróbias. Na fermentação da glicose, substrato em abundância em esgotos domésticos, a formação de etanol é relatada na literatura como termodinamicamente viável, com energia livre de gibbs de -235 kJ mol⁻¹ (STAMS E PLUGGE, 2009). No entanto, é improvável que haja produção de etanol à montante da ETE uma vez que o efluente percorre curtas distâncias nos coletores até chegar à estação de tratamento.

Na Tabela 4.4, é possível observar valores das constantes cinéticas de bactérias heterotróficas obtidos em três estudos anteriores a este trabalho. Sabe-se que seus valores são influenciados pelas condições operacionais dos experimentos, tais como temperatura e substrato utilizado. Vale lembrar que os experimentos do presente estudo foram realizados a 25°C com a utilização de dois substratos diferentes.

condições operacionais. Fonce. Enaborado pero autor.						
Estudo	Condições Operacionais		K _{ms} (mg	μ_{m}	K _{ss} (mg	
	Sistema	Temperatura	Substrato	DQO mg	(d^{-1})	DQO L ⁻
				$X_a^{-1} d^{-1}$)		1)
PORTO	Convencional	25°C	Acetato de	-	0,99	1,28
(2007)			Sódio			
BARROS	RBS-unitário	25°C	Acetato de	6,5-7,4	2,9-	-
(2014)			Sódio		3,3	
SILVA	Aeração	29°C	Acetato de	10,7	-	-
FILHO	Prolongada		Sódio			
(2015)	_					

Tabela 4.4. Resultados de estudos anteriores de cinética de bactérias heterotróficas classificados por suas condições operacionais. Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se notar que o valor obtido de K_{ms} na presença de acetato, 9,96 mg DQO mg X_a^{-1} d⁻¹, encontra-se mais próximo ao encontrado por Silva Filho (2015). Nesse caso, a similaridade nos princípios dos sistemas de operação nos quais a biomassa é gerada, ambos LAAP, pode ter prevalecido diante da diferença de 4°C na temperatura de operação dos ensaios. Em contrapartida, o valor calculado de μ_m , 4,48 d⁻¹, é em torno de 44% superior ao encontrado por Barros (2014) e mais de quatro vezes superior ao obtido por Porto (2007), mesmo que os estudos tenham utilizado a mesma temperatura e substrato (acetato). Por fim, o valor de K_{ss}, 3,65 mg DQO L⁻¹, foi quase três vezes superior ao obtido por Porto (2007), ambos utilizando acetato. Isso indica que as bactérias heterotróficas da biomassa possuem uma boa atividade somente em altas concentrações de substrato, pois a taxa de crescimento foi maior que o esperado, enquanto que a afinidade ao substrato, analisada a partir de K_{ss}, foi menor. Vale ressaltar que as diferenças nos resultados são esperadas visto que microbiotas de diferentes origens tendem a ser diferentes devido a especificidades e complexidades de cada comunidade microbiológica.

5.1.2 Bactérias autotróficas

No que tange ao resultado dos cálculos cinéticos para as bactérias autotróficas, também baseado nos dados advindos dos experimentos respirométricos, ele está resumido na Tabela 4.5. Os valores referem-se a médias aritméticas dos valores obtidos em cada um dos quatro ensaios respirométricos realizados.

Tabela 4.5. Resultado dos cálculos cinéticos das bactérias autotróficas de acordo com o substrato utilizado (cloreto de amônia ou nitrito de sódio). Os valores das constantes cinéticas K_{mn}, µ_m e K_{sn} encontram-se destacados em negrito. O número de ensaios com amônia para todos os valores é quatro, enquanto que o número da ancioas com nitrito para todos os valores ó trôs

de ensioas com mitito para todos os valores e nes.				
Variável	Símbolo	Substrato		Unidade
		Amônia	Nitrito	
Consumo de oxigênio	А	8,33 (±1,10)	8,8 (±2,83)	$mg L^{-1}$
Taxa de utilização de substrato	r _{un}	252 (±42)	256 (±18)	mg N $L^{-1} d^{-1}$
Capacidade de nitrificação	N_c	88,18 (±0,00)	88,18 (±0,00)	$mg L^{-1}$
Concentração de bactérias nitrificantes	$\mathbf{X}_{\mathbf{n}}$	178 (±0)	178 (±0)	$mg L^{-1}$
Constante de utilização de substrato	K _{mn}	1,42 (±0,23)	1,44 (±0,10)	$mg N mg X_n^{-1} d^{-1}$
Constante de crescimento	$\mu_{\rm m}$	0,14 (±0,02)	0,14 (±0,01)	d ⁻¹
Consumo de oxigênio de meia saturação	A _{sn}	0,29 (±0,04)	0,08 (±0,03)	$mg L^{-1}$
Constante de meia saturação	K _{sn}	0,17 (±0,02)	0,05 (±0,00)	mg N L ⁻¹

No contexto das bactérias autotróficas, vale lembrar os conceitos de nitrificação vistos na revisão da literatura. O amônio (NH_4^+) pode ser oxidado a nitrito (NO_2^-) , e este a nitrato (NO_3^-) , sendo um processo sequencial. A nitritação é realizada principalmente por bactérias do gênero *Nitrosomonas*, enquanto que a nitratação é feita por bactérias do gênero *Nitrobacter*. Desse modo, a utilização de amônia como substrato significará na ocorrência das duas etapas do processo, enquanto que a utilização de nitrito como substrato ocorrerá apenas durante a etapa de nitratação.

Conforme apresentado na estequiometria das reações de nitrificação, pode-se verificar que são necessários 4,57 g de O_2 por N oxidado, sendo 3,43 g de O_2 necessários para a oxidação do nitrogênio amoniacal e 1,14 g para a oxidação do nitrito. Dessa forma, como foram utilizados 5 mg N-NH₄⁺ L⁻¹, a área teórica de O_2 requerida para a nitrificação total da amônia seria de 22,88 mg O_2 L⁻¹. Todavia, o valor observado foi bastante inferior, próximo a 8,4 mg O_2 L⁻¹, implicando que apenas 37% do nitrogênio total adicionado foi recuperado (totalmente nitrificado a nitrato).

Na adição de nitrito, com concentração de 8 mg L^{-1} N-NO₂⁻, a área teórica de O₂ para toda a conversão em nitrato seria de 9,12 mg O₂ L^{-1} . O valor observado foi de 8,8 mg O₂ L^{-1} , mostrando que aproximadamente 96% do nitrito adicionado foi recuperado.

Os resultados apresentados mostram que possivelmente a biomassa possuía predominância de bactérias oxidadoras de nitrito (BON) sobre bactérias oxidadoras de amônia (BOA), tendo em vista a baixa recuperação quando adicionado amônia e alta recuperação quando adicionado nitrito.

Com relação à predominância de BON no sistema, uma das explicações pode ser devido à condições operacionais da ETE onde o lodo é cultivado. Com relação à concorrência e coexistência de BOA e BON, a literatura reporta que em concentrações limitadas de oxigênio, há uma competição entre esses dois grupos por oxigênio, favorecendo a predominância de BOA (BERNET et al. 2001; WIJFFELS et al. 2004). Também foi relatado que as BON são mais sensíveis que as BOA em altas concentrações da amônia, enquanto elevadas concentrações de nitrito favorecem as BON (ANTHONISEN et al. 1976). Todavia, em estações de tratamento de esgoto doméstico com elevados valores de OD, tem sido observado que os valores de μ_m das BON são maiores que as BOA (Sliekers, 2005). No estudo publicado por Monod, Grady e Lim (1980), foi observado que, em mesmas condições, foram encontrados valores máximos de crescimento de 0,33 d⁻¹ para BOA, enquanto, para BON, foram observados valores próximos a 0,9 d⁻¹. Desse modo, o nitrito raramente é acumulado no sistema carrossel. Assim, uma das possíveis explicações para a predominância

de BON pode estar ligada às maiores taxas de crescimento destas quando comparadas com as BOA. No entanto, não é possível confirmar isso com os dados coletados uma vez que as BON não foram inibidas durante a utilização de amônia como substrato, sendo necessário outro tipo de ensaio para determinar as constantes das BOA.

Com relação à diferença no valor da constante de meia saturação (K_{sn}), na presença de amônia, K_{sn} foi 3,4 vezes maior que na presença de nitrito como substrato. Logo, a microbiota possui maior afinidade a nitrito que amônia. Utilizando sistema RBS e em temperatura de 25°C, Barros (2014) encontrou valores de K_{sn} iguais a 0,5 mg N L⁻¹ tanto para as bactérias nitrificantes na presença de amônia quanto para as nitratadoras na presença de nitrito. Desse modo, pode-se inferir que as bactérias autotróficas da biomassa de lodo ativado com aeração prolongada podem demonstrar boa atividade mesmo em baixas concentrações de nitrogênio.

Finalmente, comparando os valores obtidos para a taxa de crescimento de bactérias heterotróficas e autotróficas, é possível observar que μ_m foi em média 25,7 vezes superior para as heterotróficas, confirmando que as bactérias autotróficas nitrificantes possuem um crescimento mais lento.

5.2 Biodesfosfatação

A Figura 5.3 mostra o respirograma plotado pelo *software* Resp43 referente ao ensaio respirométrico para obtenção e interpretação dos dados de biodesfosfatação.



Figura 5.3. Respirograma do ensaio de biodesfosfatação. Inicialmente aguardou-se até a identificação da TCOend. A seguir foram 3 horas de anaerobiose na presença de acetato de sódio. Após esse período, estabeleceu-se condições aeróbias, gerando o pulso (à direita) no gráfico TCO (mg O₂ L⁻¹ h⁻¹) x t (h).

A Figura 5.4, por sua vez, contém o gráfico com as concentrações de DQO e PO_4^{3-} no lodo ao longo do tempo de realização do ensaio de biodesfosfatação.



Figura 5.4. Gráfico da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e concentração de fosfato (PO_4^{3-}) ao longo do tempo de experimento. No primeiro período, de 3 horas, havia condições anaeróbias/anóxicas, enquanto que no segundo período, de 2 horas, as condições eram aeróbias.

A remoção de fósforo, conforme apresentado na Figura 5.4, obteve baixos rendimentos de sequestro de fósforo no período aeróbio, possivelmente devido à DQO existente ainda ao fim da aeração. No geral, observou-se que o lodo não possuía predominância de bactérias acumuladoras de fósforo, pois estas possuem elevada capacidade de remoção de DQO e armazenamento desta como PHA. Todavia, tanto a variação da concentração de fósforo como a concentração de DQO foram pouco afetadas no período anaeróbio.

Ressalta-se que esses valores eram esperados. O cultivo de lodos com predominância de organismos acumuladores de fósforo encontra-se alicerçada no fundamento básico da biodesfosfatação, isto é, cultivo do lodo com alternância entre ambiente anaeróbio e aeróbio e boa disponibilidade de uma fonte de carbono (BARNARD, 1991; WENTZEL et al., 1989a; SMOLDERS, 1995; BEUN et al., 1999; BASSIN, 2012). O lodo avaliado foi cultivado em um sistema de lodos ativados com aeração prolongada, cujo reator carrossel permite a coexistência de zonas anaeróbias e zonas aeróbias. Em teoria, torna-se possível o crescimento de organismos acumuladores de fósforo. No entanto, se a composição do esgoto sanitário a ser tratado na ETE possui baixa concentração de fósforo, isso pode justificar o resultado encontrado uma vez que dificulta o cultivo desses organismos. Vale lembrar que durante o período de análise o crescimento de PAOs não foi favorecido uma vez que a biomassa era mantida apenas com alimentação de etanol.

Por fim, o valor da DQO final, 165 mg L⁻¹, indica que o ensaio poderia ter se prolongado por mais tempo de modo a degradar completamente o substrato. Embora o respirograma indique valores de TCO próximos aos correspondentes à respiração endógena, ainda não havia chegado ao valor de TCO_{end}, o que compromete a análise dos resultados.

5.3 Decaimento da biomassa do lodo

O encerramento praticamente total da atividade bacteriana no lodo ocorreu após o intervalo de tempo de 60 dias. O valor da TCO inicial foi 9,4 mg $O_2 L^{-1} h^{-1}$. A TCO final, por sua vez, foi 1,0 mg $O_2 L^{-1} h^{-1}$. A Figura 5.5 mostra o gráfico de decaimento da biomassa em termos de TCO e SSV ao longo do período de 60 dias.



Figura 5.5. Gráfico de decaimento da biomassa do lodo em termos de TCO (em azul) e SSV (em vermelho) ao longo do período de 60 dias.

A análise de sólidos inicial revelou uma concentração de 6327 mg L⁻¹ de sólidos suspensos voláteis (SSV), enquanto que ao final obteve-se o valor de 3784 mg L⁻¹. Pode-se observar que o elevado valor de SSV ao fim do período de atividade do lodo pode ser ocasionado pelas seguintes causas: presença de produtos solúveis celulares de difícil degradação, resíduos celulares gerados através da lise celular, substâncias poliméricas extracelulares não consumidas e material particulado complexo não hidrolisável. Conforme pode ser observado, a curva de decaimento se aproxima de uma exponencial, tal como reportado na literatura, onde é relatado que o decaimento bacteriano segue uma cinética de 1^a ordem.

De acordo com a utilização da Equação 4.6, a concentração de lodo ativo (Xa) inicial foi de 643,7 mg L^{-1} , e a final, de 69,0 mg L^{-1} . Os valores de SSV e lodo ativo foram bastante dissonantes, e alguns pontos devem ser destacados.

Primeiramente, a concentração de SSV do sistema está bastante elevada, visto que muitas fontes literárias reportam que essa configuração de lodos ativados (valos de oxidação) possui concentrações entre 1500 e 4000 mg SSV L⁻¹, podendo chegar até 5000 mg SSV L⁻¹.

Embora a concentração de SSV estivesse elevada no sistema, boa parte desse material mostrou ser inerte ou de difícil degradação, já que, ao fim do ensaio, a concentração de SSV esteve na ordem de 3784 mg L^{-1} . Caso esse material fosse biodegradável, iria haver TCO no sistema, já que a microbiota heterotrófica iria utilizar esses material como fonte de carbono e energia.

Outro ponto a ser destacado é que a diferença entre a concentração de lodo ativo e a concentração de SSV pode ser ocasionada devido à falhas do modelo, tendo em vista que a equação proposta para cálculo do lodo ativo leva em conta três variáveis: constante de decaimento, fração de resíduo endógeno e proporção de matéria orgânica por massa de lodo. Até o presente momento a grande maioria dos trabalhos utiliza valores padrão para esses parâmetros, sendo estes:

 $b_h = 0.24 x 1.04^{(t-20)}$ (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999);

fração de resíduo endógeno, adotado 0,2 (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999); f_{cv}: proporção de matéria orgânica por massa de lodo (mg DQO mg SSV⁻¹), adotado 1,5 (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999).

Ressalta-se que esses parâmetros têm sido utilizados para avaliação do lodo de diferente tipos de sistemas, citando: lodos ativados convencionais, RBS, UCT, Bardenpho e variantes, aeração prolongada, sistema Phoredox, sistema Johannesburg (FILHO et al., 2015; FILHO, 2009; BARROS, 2014; FILHO, 2014; DOS SANTOS, 2014). Todavia, é necessário reavaliar tais parâmetros tendo em vista que estes podem apresentar valores diferentes de acordo com o tipo de lodo gerado no sistema. Um exemplo típico a ser discutido é o parâmetro de f_{cv}. Atualmente sabe-se que alguns sistemas, especialmente com biomassa com capacidade autoimobilização, possuem elevada capacidade de retenção de polímeros intracelulares (PHA) e polímeros extracelulares (SPE), ocasionando assim uma maior retenção de matéria orgânica por massa de lodo, diferente de sistemas com lodo floculento, que apresentam menores valores de retenção de material orgânico (BASSIN, 2011). Todavia, no modelo atual, o qual ainda não foi revisado, utiliza-se o mesmo valor de f_{cv} (proporção de matéria orgânica por massa de lodo) para ambas as situações.

6 CONCLUSÕES

A partir da utilização dos métodos e da análise dos resultados obtidos é possível concluir algumas observações. Primeiramente, no que se refere à determinação das constantes cinéticas da microbiota, as bactérias heterotróficas presentes na biomassa do lodo utilizado no estudo possuem maior afinidade com o etanol do que com o acetato. Em contrapartida, o acetato favorece maior aceleração no metabolismo, provocando uma maior taxa de crescimento para as bactérias heterotróficas. O resultado é compatível com lodos advindos do sistema de lodos ativados com aeração prolongada. Vale ressaltar que, em geral, elas demonstraram possuir uma boa atividade heterotrófica somente em altas concentrações de substrato.

A biomassa autotrófica do lodo estudado possui características de cinética diferentes daquelas encontradas em outros estudos reportados na literatura científica. Os valores obtidos de K_{mn} , μ_m e K_{sn} foram menores do que o esperado. As bactérias oxidadoras de nitrito possuem maior afinidade com o substrato, permitindo o crescimento microbiano mesmo em baixas concentrações. Nesse contexto, possivelmente a utilização do sistema LAAP justifica esse resultado.

Por fim, taxa de crescimento (μ_m) das bactérias heterotróficas é significativamente maior que o valor de μ_m das autotróficas, conforme reportado na literatura.

Com relação à avaliação do processo de biodesfosfatação do lodo, conclui-se que as bactérias acumuladoras de fósforo apresentaram baixa atividade, sugerindo que o lodo cultivado no sistema de valos de oxidação possui baixa capacidade de remoção de fósforo. Todavia, a repetição do ensaio prolongando-o por mais tempo até a degradação completa da DQO é necessária para confirmar essa constatação.

O lodo é resistente a escassez de substrato, e seu decaimento é lento. A maior parte dos sólidos suspensos voláteis (SSV) é possivelmente constituída de material inerte, não possuindo boa correlação com concentração de lodo ativo (X_a). No entanto, vale lembrar que a obtenção de X_a deu-se a partir de equação cujos valores dos parâmetros foram estimados experimentalmente.

7 RECOMENDAÇÕES

Sugere-se que estudos posteriores produzam e analisem novos dados de constantes cinéticas, principalmente para bactérias autotróficas nitrificantes de sistemas LAAP. A realização de outro tipo de ensaio para inibir as BON na presença de amônia no intuito de determinar as constantes cinéticas das BOA também é recomendada. Além disso, é sugerido avaliar possíveis ajustes e melhorias a serem aplicados ao modelo de Monod adaptado por van Haandel, tais como a consideração do tipo de sistema utilizado para o tratamento de esgotos no qual a biomassa é gerada, visando à continuidade deste trabalho para o progresso no que tange a caracterização da microbiota e cinética de lodos ativados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMORIM, L. L. G.; VARGAS, K. P.; DE JESUS, E. H. A. Análise de eficiência do sistema de lodo ativado no tratamento de efluentes de um curtume na cidade de Uerlândia - MG. **Anais do V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**, Belo Horizonte, v. 24, p. 1-15, 2014.

APHA. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 21^a Edição. ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

BARROS, A. R. M. Avaliação dos parâmetros cinéticos de biomassa gerada em sistemas de lodo ativado. **Universidade Federal de Campina Grande**, Campina Grande, Fevereiro 2014.

BAWIEC, A.; PAWESKA, K. Activated Sludge Technology Combined With Hydroponic Lagoon As a Technology Suitable For Treatment Of Wastewater Delivered By Slurry Tanks. **Journal of Ecological Engineering**, v. 18, n. 2, p. 29-37, 01 Março 2017.

BENEDICT, R. G.; CARLSON, D. A. Aerobic heterotrophic bacteria in activated sludge. **Water Research**, v. 5, n. 11, p. 1023-1030, Novembro 1971.

BUENO, R. D. F. Nitrificação e desnitrificação simultânea em reator com biomassa em suspensão e fluxo contínuo de esgoto. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2011.

COSTA, V. S. L. Avaliação de efeito tóxico utilizando o método respirométrico em processos de lodos ativados. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2009.

COSTA, V. S. L.; TEIXEIRA, L. A. C.; GIORDANO, G. Avaliação de efeito tóxico utilizando o método respirométrico em processos de lodos ativados. **Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro**, Abril 2010.

DE ABREU, A. F. et al. **Uso da respirometria para a determinação experimental da cinética de nitrificação**. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre: ABES. 2000.

DOLFING, J.; MUELLER, J. Thermodynamics of low eh reactions. **Battelle's Fifth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds**, Monterey, Maio 2006.

DOS SANTOS, A. B. **Avaliação técnica de sistemas de tratamento de esgotos**. Fortaleza: Banco do Nordeste, v. 1, 2008.

FILHO, E. B. D. S.; CAVALCANTI, P. F. F.; VAN HAANDEL, A. **Respirometria aplicada** na caracterização da matéria orgânica de águas residuárias. 22° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Joinville: ABES. 2003.

FIORUCCI, A. R.; BENEDETTI FILHO, E. Química e Sociedade. [S.l.]: [s.n.], 2004.

FUKUSHIMA, T. et al. Nitrifying bacterial community structures and their nitrification performance under sufficient and limited inorganic carbon conditions. **Environmental Technology**, Outubro 2012.

HEALEY, F. P. Slope of the Monod equation as an indicative of advantage in nutrient competition. **Microbial Ecology**, v. 5, n. 4, p. 281-286, 1980.

HOFFMANN, H. et al. **Biodesfosfatação no tratamento de esgoto doméstico, uma contribuição para a proteção de recursos hídricos**. II Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada. [S.l.]: [s.n.]. 2004.

JANSEN, A.; GALLEGOS, P. Sistema carrossel: uma nova opção no tratamento de esgotos. **DAE**, n. 106, 1970.

JEPPSSON, U. Modelling aspects of wastewater treatment. Lund: IEA LTH, 1996.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 6^a Edição. ed. [S.l.]: ABES, 2011.

MENDONÇA, L. C. Microbiologia e cinética de sistema de lodos ativados como póstratamento de efluente de reator anaeróbio de leito expandido. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2002.

METCALF, E. E.; EDDY, H. Wastewater engineer treatment disposal, reuse. [S.l.]: New York: McGraw, 2003.

OLIVEIRA, G. S. D.; ARAÚJO, C. V. D. M.; FERNANDES, J. G. S. Microbiologia de sistema de lodos ativados e sua relação com o tratamento de efluentes industriais: a experiência da Cetrel. **Eng Sanit e Ambient ABES**, v. 14, n. 2, p. 183-192, Junho 2009.

PORTO, A. L. Uso da respirometria para caracterização da atividade metabólica de bactérias heterotróficas. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande. 2007.

RODRIGUES, A. Q.; VAN HAANDEL, A.; CAVALCANTI, P. F. Caracterização das bactérias heterotróficas de sistemas de lodo ativado, geradas a partir de esgoto bruto e esgoto digerido. 23° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Campo Grande: ABES. 2005.

ROSA, S. A. S.; BAZZANELLA, A. Microbiologia dos lodos ativados. **Meio Filtrante**, 2013. Disponivel em: http://www.meiofiltrante.com.br/internas.asp?id=15614&link=noticias>. Acesso em: 14 Maio 2018.

SANT'ANNA JUNIOR, G. L. **Tratamento biológico de efluentes:** fundamentos e aplicações. 2ª Edição. ed. [S.l.]: Interciência, 2013.

SANTOS, E. V. M. D. Estratégias para predominância de organismos acumuladores de fósforo em sistemas de lodo ativado e respirometria aplicada à biodesfosfatação. Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande. 2014.

SILVA FILHO, H. A. **Nitrificação em sistemas de lodo ativado**. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande. 2009.

SILVA FILHO, H. A. **Determinação de propriedades bioquímicas e mecânicas de biomassas de sistemas de lodo ativado para concepção de projetos otimizados**. Universidade Estadual da Paraíba. Campo Grande, p. 52-69. 2014.

SILVA FILHO, H. A. et al. Seleção de substratos padrões para ensaios respirométricos aeróbios com biomassa de sistemas de lodo ativado. **ABES**, v. 20, n. 1, 2015.

SLIEKERS, A. O. et al. Competition and coexistence of aerobic ammoniumand nitriteoxidizing bacteria at low oxygen concentrations. **Environmental Technology**, p. 808-817, Abril 2005.

SMOLKE, C. D. The metabolic pathway engineering handbook: Fundamentals. [S.l.]: CRC Press, 2010.

VAN HAANDEL, A. C.; MARAIS, G. O comportamento do sistema de lodo ativado:Teoria e aplicações para projetos e operações. Campina Grande. 1999.

VAN HAANDEL, A.; VAN DER LUBBE, J. Handbook biological waste water treatmentdesign and optimisation of activated sludge systems. [S.l.]: Webshop Wastewater Handbook, 2007.

VIDAL, C. B. **Desreguladores endócrinos presentes em matrizes ambientais: análise por spe-hplc e remoção com argila pilarizada**. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2015. VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. [S.l.]: UFMG, v. 1, 1996.

WINKLER, M.-K.; LE, Q. H.; VOLCKE, E. I. P. Influence of partial denitrification and mixotrophic growth of NOB on microbial distribution in aerobic granular sludge. **Environmental Science & Technology**, 2015.

WU, J. et al. Selection of ammonium oxidizing bacteria(AOB) over nitrite oxidizing bacteria (NOB) based on conversion rates. **Chemical Engineering Journal**, 2016.