

Capacidade metabólica de bactérias heterotróficas de sistemas de lodo ativado em ambientes aeróbios e anóxicos

Metabolic capacity of heterotrophic bacteria of activated sludge systems in aerobic and anoxic environments

Elivânia Vasconcelos Moraes Santos^{1*} , Heraldo Antunes Silva Filho¹ ,
Adrianus Cornelius Van Haandel² , José Tavares Sousa³ 

RESUMO

Para projetos de sistemas de lodo ativado em países com temperaturas elevadas, como a do Brasil, sugere-se a introdução de um ou mais reatores anóxicos, visto que a nitrificação torna-se um fator quase inevitável. A desnitrificação é um processo capaz de reduzir custos com aeração em até 20%, recuperar a alcalinidade perdida com a nitrificação e ainda remover matéria orgânica e nitrogênio. Este estudo teve como objetivo avaliar a capacidade metabólica de bactérias heterotróficas desses sistemas em ambiente aeróbio e anóxico via nitrato e via nitrito. Para os testes foram comparadas duas configurações: Bardenpho e University of Cape Town (UCT). Os resultados mostraram significativa viabilidade da desnitrificação via nitrato, pois as taxas médias obtidas de consumo de oxigênio e oxigênio equivalente foram semelhantes para ambos os sistemas, indicando que, além da remoção do nitrogênio, a matéria orgânica é removida com a mesma eficiência de um reator aeróbio, possibilitando a redução de custos com aeração devido à possibilidade de limitá-lo apenas ao processo de nitrificação. Contudo, na desnitrificação pelo uso do nitrito, percebeu-se uma redução na capacidade de remoção de matéria orgânica em até 60%, que pode inferir em uma vantagem duvidosa na opção de um processo de nitrificação e desnitrificação simultâneo, mesmo que este apresente menor demanda de oxigênio dissolvido (OD). Entretanto, pode ser viável a sua utilização quando houver também a pretensão de remoção de fósforo via nitrito por organismos acumuladores de fósforo.

Palavras-chave: lodo ativado; anóxico; desnitrificação.

ABSTRACT

For projects of activated sludge systems in countries with high temperatures such as Brazil, the introduction of one or more anoxic reactors is suggested, since nitrification becomes an almost inevitable factor. Denitrification is a process able to reduce aeration costs by up to 20%, recover the alkalinity lost with nitrification and still remove organic matter and nitrogen. This study aimed to evaluate the metabolic capacity of heterotrophic bacteria of these systems in aerobic and anoxic environment via nitrate and nitrite. Two configurations were compared for the tests: Bardenpho and University of Cape Town (UCT). The results showed significant viability of denitrification via nitrate, as the average rates obtained from oxygen consumption and oxygen equivalents were similar for both systems, indicating that beyond the removal of nitrogen, organic matter is removed with the same efficiency as an aerobic reactor enabling cost reduction with aeration due to the possibility of limiting it only to the nitrification process. However, denitrification by the use of nitrite showed a reduction in the ability of removal of organic matter by 60%, which may lead to a doubtful advantage in the option of a simultaneous nitrification and denitrification process, even if it presents minor oxygen demand. However, it may present exceptions, such as when there is also the claim of phosphorus removal via nitrite by phosphorus-accumulating organisms that may overcome the weakness of this rate.

Keywords: activated sludge; anoxic; denitrification.

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – Limoeiro do Norte (CE), Brasil.

²Universidade Federal de Campina Grande – Campina Grande (PB), Brasil.

³Universidade Estadual da Paraíba – Campina Grande (PB), Brasil.

*Autor correspondente: elivania.ifce@yahoo.com.br

Recebido: 08/09/2014 – Aceito: 31/10/2018 – Reg. ABES: 140295

INTRODUÇÃO

Os maiores problemas para a aplicação de sistemas de lodo ativado são os custos com a aeração artificial e com a estabilidade do sistema, além da geração de lodo. Para o dimensionamento desses sistemas, existem alguns conceitos extremamente importantes que tornam o projeto viável ou não, mediante análise das condições de cada realidade local, como a idade de lodo e a composição do esgoto afluente ao sistema. Todavia, os sistemas de lodo ativado apresentam diversas vantagens quando seu projeto de dimensionamento é realizado de forma otimizada; por exemplo, quando configurados adequadamente, têm a capacidade de remover não somente material orgânico como também nutrientes (VAN HAANDEL; VAN DER LUBBE, 2012).

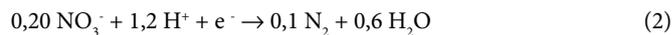
A utilização da matéria orgânica pelas bactérias heterotróficas em ambiente aeróbio requer oxigênio, sendo, em média, o dobro do requerido pelas bactérias autotróficas nitrificantes. É importante destacar que o papel dessas bactérias é somente a remoção de material orgânico, objetivo atingido de forma eficiente em praticamente todas as variações e nas diversas configurações que os sistemas de lodo ativado podem apresentar (VAN HAANDEL; MARAIS, 1999).

A nitrificação ocorre quase que inevitavelmente em regiões de clima quente, como o tropical do Brasil, e, mesmo que o sistema tenha o único objetivo de remoção de material orgânico, provavelmente vai haver transformação de amônia em nitratos por meio do processo de nitrificação. Com isso, surge a necessidade de se estabelecer nesses sistemas um mecanismo que equilibre esse processo, retire as formas de nitrogênio indesejadas do meio líquido e garanta robustez ao sistema, para otimizar o consumo de oxigênio bem como melhorar a qualidade do efluente (SANTOS, 2009).

O processo de desnitrificação realiza a redução de nitritos e nitratos a nitrogênio molecular gasoso, ou seja, retira da fase líquida, até mesmo de forma completa, o nitrogênio amoniacal afluente ou que anteriormente tenha sido convertido em amônia por intermédio de amonificação e, logo após, convertido em nitratos pelas bactérias autotróficas através do processo de nitrificação (ROBERTSON; KUENEN, 1991). Quem realiza o processo de desnitrificação são as bactérias heterotróficas, sendo estas, em sua vasta maioria, facultativas, isto é, em ambiente aeróbio utilizam o oxigênio comoceptor final de elétrons e em ambiente anóxico utilizam nitrato ou nitrito consumindo matéria orgânica. A desnitrificação diminui o consumo de O_2 e devolve parte da alcalinidade ao sistema (VAN LOOSDRECHT; JETTEN, 1998).

Assim, é importante que o dimensionamento de sistemas de lodo ativado contemple o processo de desnitrificação, garantindo boa eficiência na remoção de matéria orgânica e nitrogênio, aliada aos menores custos, bem como mantenha a estabilidade do sistema, visto que a nitrificação pode alterar o pH do meio após haver utilização da alcalinidade e, conseqüentemente, diminuição de sua capacidade de tamponamento (METCALF; EDDY, 2003). De acordo com Metcalf e Eddy (2003; 2017),

as meias-reações seguintes (Equações 1, 2 e 3) correspondem à utilização de oxigênio, nitrato e nitrito, respectivamente, como aceptores finais de elétrons no processo de oxidação.



Comparando as meias-reações apresentadas nas Equações 1 e 2, percebe-se que para a aceitação de 1 elétron são necessários 0,25 mols de oxigênio e 0,2 mols de nitrato. A partir daí, pode-se calcular a equivalência de oxigênio e nitrato como: $(0,25 \times 32 \text{ g}O_2 \cdot \text{mol}^{-1}) / (0,20 \times 14 \text{ g}N \cdot \text{mol}^{-1})$ que é igual a 2,86 $\text{g}O_2/\text{g}NO_3^-N$. O oxigênio equivalente é um designio útil aos cálculos de oxigênio total requerido para nitrificação-desnitrificação em sistemas de tratamentos biológicos. Semelhantemente, para nitrito comoceptor final de elétrons, o oxigênio equivalente de nitrito é 1,71 $\text{g}O_2/\text{g}NO_2^-N$ (VAN HAANDEL; MARAIS, 1999).

Os cálculos para a determinação da taxa de consumo de oxigênio equivalente (TCO_{eq}) de nitrato ou nitrito resumem-se no produto dos fatores equivalentes (2,86 e 1,71, respectivamente) pela variação de nitrato ou nitrito. Assim, a partir desses fatores, pode-se determinar, além do valor equivalente de oxigênio, também a TCO_{eq} e, conseqüentemente, estimar a utilização de matéria orgânica em cada uma dessas situações (METCALF; EDDY, 2017).

Dessa forma, o valor da taxa de consumo de oxigênio (TCO), obtido pelo consumo de oxigênio nos processos aeróbios, pode ser comparado de forma direta à TCO_{eq} , obtida em condições anóxicas (SANTOS, 2009).

Com o objetivo de comparar a utilização do material orgânico tanto em ambiente aeróbio quanto em ambiente anóxico, bem como discutir acerca da aplicação de novos processos na remoção de nitrogênio que propõem a nitrificação curta, conhecida como nitrificação — a exemplo do Single Reactor System for High Activity Ammonium Removal Over Nitrite, Oxygen-limited Autotrophic Nitrification-Denitrification e Completely Autotrophic Nitrogen Removal Over Nitrite (SHARON, OLAND, CANON, respectivamente), ou Nitrificação e Desnitrificação Simultânea (NDS) — foram realizados testes respirométricos aeróbios e análises físico-químicas de nitrato e nitrito, para se determinar as taxas de consumo de oxigênio (TCO) e de consumo de oxigênio equivalentes de nitrato ($TCO_{eq} NO_3^-$) e de nitrito ($TCO_{eq} NO_2^-$).

A importância dessa comparação encontrava-se, principalmente, na averiguação da TCO e TCO_{eq} , pois, com base nesses parâmetros, nas relações estequiométricas e nos dados cinéticos puderam ser determinados, sendo de grande importância para o dimensionamento otimizado de sistemas de lodo ativado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram montados e operados dois sistemas de lodo ativado em escala piloto: Bardenpho e University of Cape Town (UCT). Cada sistema era composto de quatro reatores e um decantador. O sistema Bardenpho apresentava três reatores anóxicos (com pré e pós-desnitrificação) e um reator aerado. O sistema UCT tinha um reator anaeróbio, dois anóxicos (com pré e pós-desnitrificação) e um aerado. Os decantadores foram confeccionados em fibra de vidro e com forma cilíndrica, e para os reatores foram utilizados tubos de policloreto de vinila (PVC), tendo o fundo vedado por um *cap*. Cada sistema ficava encaixado em uma grade de cantoneiras. Um motor de 1/3 HP 45 rpm fazia girar diretamente um eixo central com palhetas, que agitava o reator central (aeróbio) e, via polias, outros eixos com palhetas agitavam os outros

reatores e o decantador. Assim, um único motor agitava todos os quatro reatores e o decantador de cada sistema.

O volume total dos reatores que compunham cada sistema era de aproximadamente 235 L, idade de lodo de 20 dias e tempo de detenção hidráulica de 0,78 dias. Os dois sistemas eram alimentados com esgoto da cidade de Campina Grande, Paraíba. Na Figura 1, apresenta-se a configuração básica dos sistemas. Na Tabela 1 estão expostas as variáveis físico-químicas analisadas para acompanhamento da eficiência dos sistemas estudados, bem como para identificação da qualidade dos lodos gerados.

As coletas de desempenho foram realizadas em um período de 7,5 meses, totalizando 30 determinações após ter sido atingido o estado estacionário nos sistemas. O pH era ajustado entre 7 e 8, e o oxigênio dissolvido (OD), controlado e mantido entre 2 e 4 mg.L⁻¹.

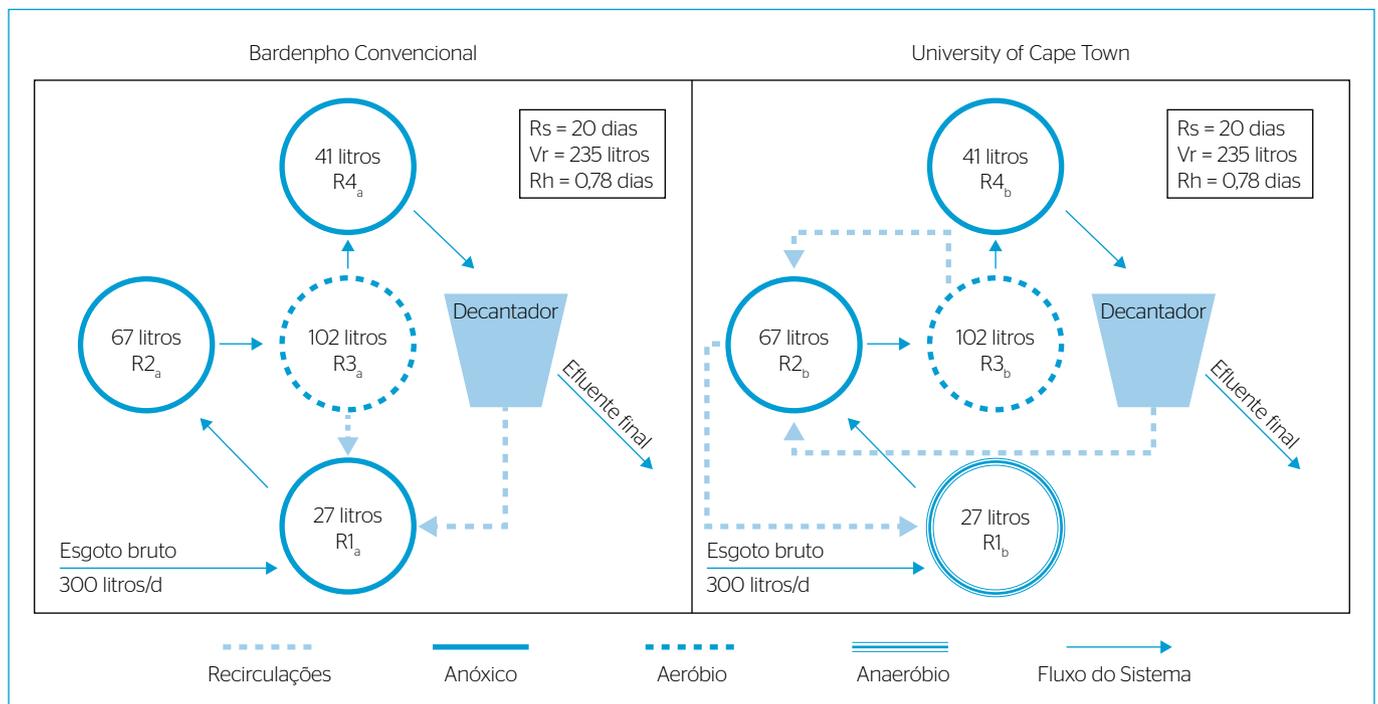


Figura 1 - Configuração dos sistemas de lodo ativado Bardenpho e University of Cape Town (UCT), operados durante a pesquisa.

Tabela 1 - Principais parâmetros analisados, frequência e métodos.

Variáveis	Frequência semanal	Métodos analíticos	Referência
DQO mg.L ⁻¹	1 vez	Refluxação Fechada	APHA; AWWA; WEF (2012)
NTK mgN.L ⁻¹	1 vez	Semi-Micro Kjeldahl	APHA; AWWA; WEF (2012)
Amônia mgN-NH ₄ ⁺ .L ⁻¹	1 vez	Destilação	APHA; AWWA; WEF (2012)
Nitrato mgN-NO ₃ .L ⁻¹	1 vez	Salicilato de Sódio	Rodier (1975)
Nitrito mgN-NO ₂ .L ⁻¹	1 vez	Colorimétrico Diazotização	APHA; AWWA; WEF (2012)
Alcalinidade total mgCaCO ₃ .L ⁻¹	1 vez	Kapp	Buchauer (1998)
Fósforo total e ortofosfato mgP-PO ₄ ²⁻ .L ⁻¹	1 vez	Ácido Ascórbico	APHA; AWWA; WEF (2012)
Sólidos suspensos totais e voláteis mg.L ⁻¹	5 vezes	Gravimétrico	APHA; AWWA; WEF (2012)

DQO: demanda química de oxigênio; NTK: nitrogênio total Kjeldahl.

Testes respirométricos

Para os testes de respirometria aeróbios, utilizou-se o respirômetro Beluga, do tipo aberto e de forma semicontínua (CATUNDA *et al.*, 1996). A aeração era controlada pelo *software* S32c, que ativava o aerador quando a concentração de OD atingia o limite inferior estabelecido, desativando-o quando esta atingia o limite superior também estabelecido, iniciando ciclos de períodos com e sem aeração. Durante os períodos sem aeração, o Beluga calculava a TCO a partir da variação da concentração de OD com o tempo.

Na Figura 2, mostra-se a tela do monitor de operação do respirômetro (*software* S32c — respirômetro Beluga) durante um teste respirométrico realizado com uma batelada de licor misto retirado do reator aeróbio de um dos sistemas operados. Nesse teste foi utilizado o substrato acetato de sódio, solúvel e de fácil assimilação pelas bactérias heterotróficas na presença de oxigênio.

A tela apresenta duas janelas. Na janela superior, vê-se plotado o gráfico da concentração de OD a partir dos dados medidos durante os períodos com aeração — que se tornavam completos quando era atingida a concentração limite superior de OD de 3 mg.L⁻¹, e os períodos sem aeração — que eram encerrados quando a concentração de OD reduzia até atingir o limite inferior de 1 mg.L⁻¹ (DERKS, 2007). Na janela inferior, vê-se o respirograma, que compõe os valores da TCO calculados pelo *software* S32c do respirômetro Beluga durante os períodos sem aeração.

Ainda observando a Figura 2, percebe-se que a TCO permanece constante em um valor muito baixo (respiração endógena) e que, quando se adiciona o substrato, ela cresce exponencialmente até atingir valor constante e máximo (TCO máxima, TCO_{max}), em seguida cai e retorna praticamente ao valor inicial (TCO endógena, TCO_{end} e crescimento microbiano como resultado do anabolismo). No gráfico da Figura 2, veem-se a TCO endógena e a TCO máxima, tendo como resultante dessa subtração a TCO exógena (TCO_{exo}). Os dados

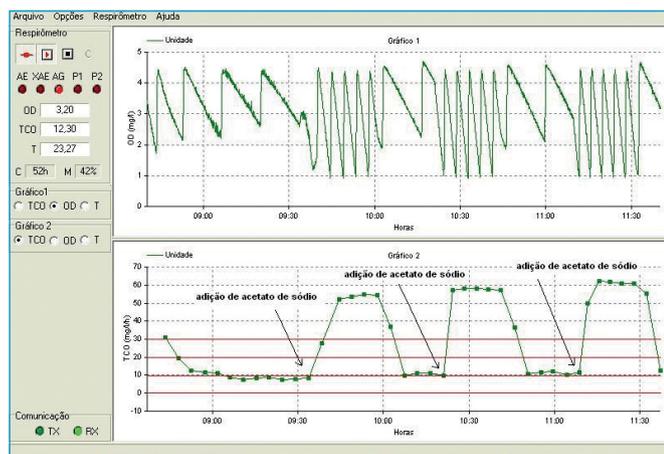


Figura 2 - Teste respirométrico com três adições de acetato de sódio (correspondendo cada adição a 60 mgDQO.L⁻¹) em que foram construídas três curvas da taxa de consumo de oxigênio (*software* S32c).

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

Capacidade metabólica de bactérias heterotróficas em ambiente aeróbio

Para avaliar a capacidade metabólica das bactérias heterotróficas em ambiente aeróbio, utilizou-se o substrato solúvel, acetato de sódio (NaC₂H₃O₂ * 3H₂O), por ser facilmente usado pelo lodo gerado de esgotos sanitários como fonte de alimentação (SILVA FILHO *et al.*, 2015).

Também foi empregado amido comercial como substrato particulado de degradação lenta, cuja fração solúvel corresponde a apenas 2% da demanda química de oxigênio (DQO) total (SILVA FILHO, 2003).

Capacidade metabólica de bactérias heterotróficas em ambiente anóxico

Em complementação à respirometria aeróbia, para determinar a TCO_{eq} NO₃⁻ e a TCO_{eq} NO₂⁻, utilizaram-se o método espectrofotométrico de absorção em luz visível, 420 nm, proposto por Rodier (1975), para determinação da concentração de nitrato em função do tempo decorrido de teste, e o método espectrofotométrico de determinação colorimétrica de nitrito, 4.500-NO₂⁻, também em luz visível, 543 nm, conforme descrito em APHA, AWWA e WEF (2012).

Os testes em ambiente anóxico visaram à determinação da TCO_{eq} NO₃⁻ e a TCO_{eq} NO₂⁻ para o material rapidamente biodegradável, lentamente biodegradável e taxa correspondente à respiração endógena para os sistemas Bardenpho e UCT (GUJER *et al.*, 2000). Para a execução dos testes de desnitrificação, após o estabelecimento da TCO_{end} do lodo de cada sistema operado, desenvolveu-se a metodologia descrita a seguir:

- A aeração era interrompida e deixava-se que o OD se tornasse nulo;
- Era adicionada uma concentração de 50 mg/L de nitrato de sódio ou de nitrito de sódio sem material orgânico.

Já que o lodo se encontrava previamente em condição endógena, em um primeiro momento, verificava-se a TCO_{eq} referente ao consumo endógeno. Para isso, coletava-se o volume de 50 mL da amostra de licor misto (imediatamente filtrado e centrifugado, e o sobrenadante separado do lodo), tendo sido considerados como ponto inicial os primeiros 50 mL coletados.

A concentração de nitrato ou nitrito era medida de 30 em 30 minutos, para que se observasse a depleção de nitrogênio nas formas oxidadas em função do tempo transcorrido. Em média, o teste durava quatro horas. Foram também realizadas análises de DQO e sólidos em suspensão conforme *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2012). O pH era ajustado para próximo da neutralidade, e o OD, mantido nulo.

Os cálculos que possibilitaram a conversão dessas concentrações de nitrato e nitrito para TCO_{eq} se basearam na estequiometria

da reação de oxirredução desses oxidantes, que demonstra a equivalência 2,86 gO₂/gNO₃-N para nitrato e 1,71 gO₂/gNO₂-N para nitrito (METCALF; EDDY, 2003; 2017). Para determinar a TCO_{eq} de nitrato do material rapidamente biodegradável, o procedimento foi semelhante ao descrito anteriormente (para respiração endógena), com o diferencial da adição de acetato de sódio no começo do teste.

Os primeiros 50 mL, coletados após a adição de solução de acetato de sódio equivalente a 240 mg/L de DQO, eram considerados o ponto inicial e, a partir deste, durante 4 horas, eram coletadas de 30 em 30 minutos novas alíquotas de licor misto. Também foram realizadas análises de DQO e sólidos em suspensão, bem como se monitoraram tanto o pH (mantendo-o próximo a 7) quanto o OD, que era nulo. Para o cálculo da TCO_{eq} das formas oxidadas de nitrogênio, utilizou-se novamente a estequiometria da reação química dos oxidantes (oxigênio e nitrato; oxigênio e nitrito).

O procedimento para a determinação da TCO_{eq} de nitrato e nitrito para material lentamente biodegradável foi similar ao anteriormente citado (para material rapidamente biodegradável), diferenciando-se por meio do substrato adicionado. O substrato introduzido foi amido comercial na mesma concentração equivalente de DQO de 240 mg/L. Os cálculos para a determinação da TCO_{eq} de nitrato para material lentamente biodegradável também seguiram a mesma sequência dos anteriormente descritos (GUJER *et al.*, 2000). Foram realizados 10 testes de 4 horas para cada situação (respiração endógena, com acetato de sódio e com amido comercial), totalizando 30 testes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em todo o estudo, os sistemas apresentaram médias acima de 90% na remoção de DQO (*in loco*), com concentração afluente em torno de 500 mg.L⁻¹. A remoção de nitrogênio total Kjeldahl (NTK) foi acima de 95% em toda a fase operacional de ambos os sistemas, tendo valores afluentes próximos a 60 mg/L. A nitrificação foi quase completa (99% de 50 mg.L⁻¹ afluentes). Os valores de nitrato e nitrito no efluente foram próximos de 1,0 mg.L⁻¹. A máxima remoção de fósforo (valor afluente médio de 8,5 mg.L⁻¹) foi atingida pelo sistema UCT, com 74%. O sistema Bardenpho teve média de 65% na remoção desse nutriente. Os dados de eficiência encontram-se resumidos na Tabela 2.

Os resultados dos testes respirométricos e de desnitrificação via nitrato e via nitrito, sem substrato (fase endógena), com substrato solúvel (material rapidamente biodegradável) e com substrato particulado (lentamente biodegradável) estão descritos nas Tabelas 3, 4 e 5.

Comparando-se as Tabelas 3 e 4, a TCO_{eq} de nitrato do lodo dos sistemas, para o sistema Bardenpho (A), foi maior quando utilizado material solúvel (acetato) como fonte de material orgânico, apresentando-se semelhante à taxa obtida em ambiente aeróbio (TCO na presença de oxigênio). Quando ocorreram as seguintes situações: adição de

material particulado (amido) e lodo com ausência de substrato externo (determinação da TCO endógena), os resultados, similarmente ao que ocorreu em ambiente aeróbio, mostraram que o sistema UCT (B) apresentou maior atividade que o sistema Bardenpho.

Observando-se as Tabelas 3 e 4, verificam-se os resultados de TCO e TCO_{eq} de nitrato, referentes aos testes na fase endógena, em que para o ambiente anóxico se esperava o consumo de algum substrato que estivesse presente no licor misto (confirmado pelo respirômetro) e

Tabela 2 - Dados de desempenho dos sistemas no período de realização de testes.

Variáveis	Bardenpho		UCT	
	Afluente (mg.L ⁻¹)	Efluente (mg.L ⁻¹)	Afluente (mg.L ⁻¹)	Efluente (mg.L ⁻¹)
DQO mg/L	550	55	559	47
NTK mgN/L	59	2,8	62	2,5
Amônia N-NH ₄ ⁺	50	1,2	47	1,3
Nitrato N-NO ₃ ⁻	-	1,4	-	1,6
Nitrito N-NO ₂ ⁻	-	0,8	-	0,6
Alcalinidade total	364 mgCaCO ₃ .L ⁻¹	178 mgCaCO ₃ .L ⁻¹	383 mgCaCO ₃ .L ⁻¹	176 mgCaCO ₃ .L ⁻¹
Fósforo total	8	2,8	9	2,3
Ortofosfato	6,1	2,2	6,5	2,2
	Licor Misto		Licor Misto	
Sólidos suspensos totais	2.826		3.738	
Sólidos suspensos voláteis	2.030		2.928	

DQO: demanda química de oxigênio; NTK: nitrogênio total Kjeldahl; UCT: University of Cape Town.

Tabela 3 - Taxa de consumo de oxigênio em ambiente aeróbio dos lodos gerados nos sistemas (A) Bardenpho e (B) University of Cape Town referentes a material solúvel, particulado e respiração endógena.

	Taxa de consumo de oxigênio (mg.L ⁻¹ .h ⁻¹) - ambiente aeróbio (oxigênio)					
	Exógena				Endógena	
	Solúvel		Particulado			
	A	B	A	B	A	B
Média	51	37	11	17	10	12
Máx	61	50	11	19	12	16
Mín	41	26	10	15	8	10
DP	6	7	0,3	2	1	2
CV	0,12	0,18	0,03	0,09	0,13	0,16
AT	20	24	1	5	4	5

Máx: máxima; Mín: mínima; DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação; AT: amplitude total.

se procedia à análise de nitrato. Para ambiente aeróbio, aguardava-se somente que se estabelecesse uma TCO constante e mínima sem adição de qualquer substrato.

Os resultados encontrados revelam que em ambiente aeróbio e em ambiente anóxico (TCO e TCO_{eq} de nitrato) o consumo de material orgânico é praticamente igual, principalmente quando se observam as médias dos testes realizados. Os dados apresentados revelam-se bastante relevantes e inéditos, já que, na literatura, o que se acreditava sobre a comparação dessas duas fases era haver relação de 35% menor para ambiente anóxico (VAN HAANDEL; MARAIS, 1999).

A duração dos testes deve ser considerada, visto que o decaimento do lodo na fase endógena e, principalmente, a concentração de nitrato não devem ser fatores limitantes nem podem estar presentes no teste aeróbio. Também se percebia que, quando a concentração de nitrato era muito baixa, o cálculo da TCO_{eq} era prejudicado; por isso, ao se identificar concentrações abaixo da taxa, desconsideravam-se os dados

Tabela 4 - Taxa de consumo de oxigênio equivalente de nitrato dos lodos gerados nos sistemas (A) Bardenpho e (B) University of Cape Town referentes a materiais solúvel, particulado e respiração endógena.

	Taxa de consumo de oxigênio equivalente (mg.L ⁻¹ .h ⁻¹) - ambiente anóxico (nitrato)					
	Solúvel		Particulado		Endógena	
	A	B	A	B	A	B
Média	51	36	11	18	10	12
Máx	57	46	11	19	11	16
Mín	41	21	10	15	8	10
DP	5	7	0,4	1	1	2
CV	0,10	0,18	0,04	0,08	0,12	0,17
AT	15	25	1	4	3	6

Máx: máxima; Mín: mínima; DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação; AT: amplitude total.

Tabela 5 - Taxa de consumo de oxigênio equivalente de nitrito dos lodos gerados nos sistemas (A) Bardenpho e (B) University of Cape Town referentes a materiais solúvel, particulado e respiração endógena.

	Taxa de consumo de oxigênio equivalente (mg.L ⁻¹ .h ⁻¹) - Ambiente anóxico (nitrito)					
	Solúvel		Particulado		Endógena	
	A	B	A	B	A	B
Média	30	16	5	7	2	3
Máx	33	17	6	7	3	3
Mín	28	14	5	6	2	3
DP	2	1	0,2	0,3	0,2	0,1
CV	0,07	0,09	0,04	0,05	0,10	0,03
AT	5	3	0,5	1	0,6	0,3

Máx: máxima; Mín: mínima; DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação; AT: amplitude total.

após esse ponto amostral. Já quando ainda havia nitrato ou nitrito antes da execução do teste aeróbio e estabelecimento da TCO_{end}, esperava-se que se esgotassem.

A justificativa para essa preocupação pode ser atribuída, por exemplo, às bactérias aeróbicas facultativas (bactérias com habilidade em utilizar aceptores em ambos os ambientes aeróbicos e anóxicos), que podem transferir-se do metabolismo aeróbico para redução com nitrato quando o oxigênio está presente em concentração baixa (1 mg.L⁻¹), como dentro do floco de lodo (SNOEYINK; JENKINS, 1980); ou ainda, de acordo com Robertson e Kuenen (1991) e Zumft e Kroneck (1990), pode haver utilização simultânea de ambos os substratos.

Considerando esse segundo caso, veem-se as condições operacionais, ambientais e natureza do esgoto afluente ao sistema de tratamento como determinantes no tipo de biomassa que será estabelecida e, possivelmente, influentes nos resultados das taxas de utilização de substratos pelos diferentes aceptores finais de elétrons.

Pela Tabela 5, percebe-se que, para o sistema Bardenpho, a TCO_{eq} de nitrito foi maior quando utilizado material solúvel (acetato) como fonte de material orgânico, semelhantemente à tendência obtida no ambiente aeróbio e no ambiente anóxico via nitrato, em que o sistema Bardenpho também apresentou maiores valores de TCO. Quando ocorreram as seguintes situações: adição de material particulado (amido) e determinação da TCO endógena com nitrito, os resultados foram também semelhantes aos obtidos em ambiente somente com nitrato, tanto para a TCO exógena como para a TCO endógena, percebendo-se que o sistema UCT apresentava melhores taxas que o sistema Bardenpho nessas condições.

Essa tendência pode ser relacionada principalmente à característica da biomassa que predominou nos sistemas, considerando que no sistema Bardenpho o primeiro reator, isto é, aquele que recebia o esgoto afluente contendo substrato solúvel era de desnitrificação (anóxico pré-D) com alta capacidade de desnitrificação, enquanto para o sistema UCT o primeiro reator era anaeróbio, o que favoreceria a formação de lodo acumulador de fósforo (apesar de seu projeto não estar otimizado para esse objetivo).

Dos resultados obtidos com os testes de desnitrificação via nitrito (Tabela 5), também se pode constatar que a TCO_{eq} de nitrito, quando o substrato era solúvel, apresentou-se em torno de 60% em relação à TCO de nitrato para o sistema Bardenpho e de 45% para o sistema UCT.

Quando o substrato era particulado houve uma inversão desse percentual: apresentando-se em torno de 45% para o sistema Bardenpho e em torno de 60% menor para o sistema UCT. Percebe-se que a configuração do sistema influencia de forma direta os resultados, favorecendo a utilização mais rápida da DQO solúvel ou particulada (utilizando nitrito como aceptor) de acordo com o lodo gerado.

Constatou-se que a TCO_{eq} sempre era muito menor quando se usava nitrito como oxidante, observando-se taxa de oxidação de 60% ou menos que a observada com nitrato ou oxigênio. Conclui-se que a oxidação dos substratos e a respiração endógena eram muito mais lentas no caso de o oxidante ser nitrito.

Todavia, como no caso de nitrito somente há transferência de 3 elétrons, enquanto no caso de nitrato há 5 por átomo N, a taxa mais baixa de oxidação pelo nitrito compensa parcialmente a menor capacidade oxidativa do material comparado com o nitrato. Dessa maneira, quando se analisam os dados de desnitrificação via nitrito, em termos de nitrito removido por hora, verifica-se que essa taxa se aproxima da taxa de remoção de nitrato em condições comparáveis.

Essas considerações levam a uma importante conclusão: os sistemas modernos de remoção de nitrogênio se destinaram a ter nitrificação somente até nitrito, pressupondo que seria mais rápido remover nitrito do que nitrato, visto que seria necessário transferir menos elétrons.

Esta pesquisa indica que a taxa de oxidação com nitrito é muito mais lenta do que a taxa com nitrato, e por essa razão a taxa de remoção no caso de nitrito não é mais alta do que no caso de nitrato. Por outro lado, permanece válido que a nitrificação para nitrito consome menos oxigênio do que a nitrificação para nitrato e na desnitrificação a demanda de material orgânico também é menor. Nas Tabelas 6, 7 e 8 estão apresentadas as taxas de utilização de OD e as taxas equivalentes a nitrito e nitrato, representadas em termos de $mgO_2 \cdot mgXa^{-1} \cdot dia^{-1}$, calculadas para facilitar a discussão dos resultados dessa investigação, sendo X_a a massa de lodo ativo determinado por meio da respirometria.

Tabela 6 - Constantes cinéticas referentes à taxa de consumo de oxigênio, por miligrama de sólidos ativos por dia, para os sistemas (A) Bardenpho e (B) University of Cape Town com substratos solúvel, particulado e fase endógena.

Oxigênio - $mgO_2 \cdot mgX_a^{-1} \cdot d^{-1}$					
A			B		
$X_a = 724 \text{ mg/L}$			$X_a = 788 \text{ mg/L}$		
Solúvel	Particulado	Endógena	Solúvel	Particulado	Endógena
1,69	0,36	0,33	1,13	0,52	0,37

Tabela 7 - Constantes cinéticas referentes à taxa de consumo de oxigênio equivalente de nitrato, por miligrama de sólidos ativos por dia, para os sistemas (A) Bardenpho e (B) University of Cape Town com substratos solúvel, particulado e fase endógena.

Nitrato - $mgO_2 \cdot mgX_a^{-1} \cdot d^{-1}$					
A			B		
$X_a = 724 \text{ mg/L}$			$X_a = 788 \text{ mg/L}$		
Solúvel	Particulado	Endógena	Solúvel	Particulado	Endógena
1,69	0,36	0,33	1,10	0,55	0,37

Para o substrato solúvel, essas taxas equivalentes, tanto as equivalentes a nitrato quanto a nitrito, foram maiores para o lodo gerado no sistema Bardenpho. O sistema UCT seguiu a tendência observada em outros testes semelhantes, demonstrando maior taxa para substratos lentamente biodegradáveis, como o amido e o material celular endógeno. Nas Figuras 3 e 4, apresentam-se comparações entre as taxas de nitrito, nitrato e oxigênio para respiração endógena e exógena.

As constantes cinéticas relativas ao processo de utilização de matéria orgânica mediante diferentes aceptores finais de elétrons pelo

Tabela 8 - Constantes cinéticas referentes à taxa de consumo de oxigênio, por miligrama de sólidos ativos e por dia, para os sistemas (A) Bardenpho e (B) University of Cape Town com substratos solúvel, particulado e fase endógena.

Nitrito - $mgO_2 \cdot mgX_a^{-1} \cdot d^{-1}$					
A			B		
$X_a = 724 \text{ mg/L}$			$X_a = 788 \text{ mg/L}$		
Solúvel	Particulado	Endógena	Solúvel	Particulado	Endógena
0,99	0,17	0,07	0,49	0,21	0,09

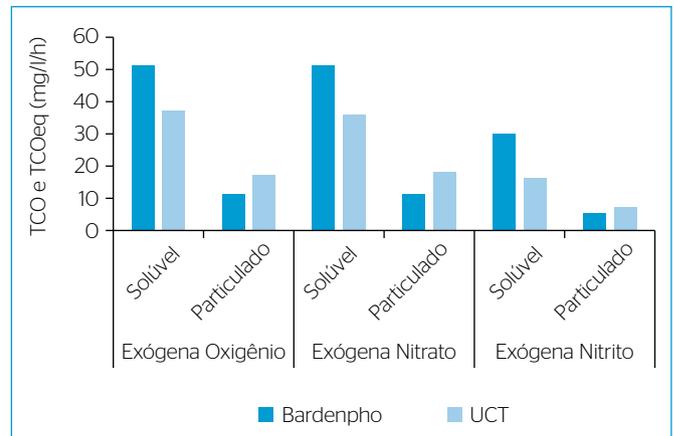


Figura 3 - Taxa de consumo de oxigênio (TCO) exógena e TCO equivalente (TCO_{eq}) exógena de nitrato e nitrito com substratos solúvel e particulado referentes aos sistemas operados.

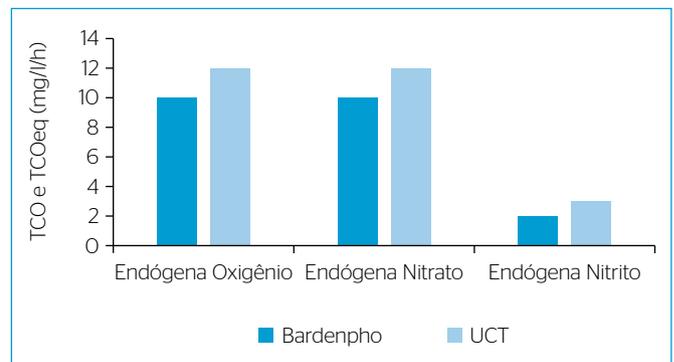


Figura 4 - Taxa de consumo de oxigênio endógena (TCO) e taxa de consumo de oxigênio equivalente (TCO_{eq}) endógena de nitrato e nitrito com substratos solúvel e particulado referentes aos sistemas operados.

lodo dos sistemas avaliados (em termos de $\text{mgO} \cdot \text{mgXa}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) demonstraram que a TCO_{eq} de nitrato foi maior para o sistema Bardenpho ($1,69 \text{ mgO} \cdot \text{mgXa}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) do que para o sistema UCT ($1,1 \text{ mgO} \cdot \text{mgXa}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) para material solúvel.

Quanto ao material particulado e à fase endógena, a maior relação foi para o sistema UCT ($0,55$ e $0,36 \text{ mgO/mgXa/d}$) do que para o sistema Bardenpho ($0,35$ e $0,33 \text{ mgO/mgXa/d}$). Esses dados encontram-se nas Tabelas 6, 7 e 8. Podem-se considerar os valores obtidos representativos das constantes de desnitrificação previstas nos modelos cinéticos de lodo ativado (GUJER *et al.*, 2000; HENZE *et al.*, 1987; HENZE *et al.*, 1999), sendo estes: k_1 (valor de exógena para material solúvel somado ao de particulado), k_2 (valor de exógena para material particulado) e k_3 (praticamente somente o valor de endógena).

Em uma pesquisa realizada por Yamamoto (2006), os dados obtidos foram representados em termos de $\text{gN} \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, que é mais abrangente do que a forma anteriormente expressa, visto que os sólidos suspensos voláteis não só contêm lodo ativo como também material orgânico de outra natureza (lodo inerte — X_i — e resíduo endógeno — X_e).

Comparando-se os resultados deste trabalho aos de Yamamoto (2006), em função de SSV, vê-se que, quando usado substrato solúvel, as taxas de desnitrificação via nitrato expressas em termos de $\text{gN} \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ são bastante próximas: $0,18 \text{ gN} \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (IAMAMOTO, 2006) e $0,2 \text{ gN} \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (este trabalho). Já para o substrato particulado amido os resultados foram bastante distintos: $0,22 \text{ gN} \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (IAMAMOTO, 2006) e $0,04 \text{ gN} \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (este trabalho). Aparentemente, Yamamoto (2006) usou amido parcialmente solúvel, tanto é que a constante de desnitrificação com amido ($0,22 \text{ gN} \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) era maior que a de acetato ($0,2 \text{ gN} \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$), ou o lodo apresentava aclimatado para material de difícil degradação como o UCT deste trabalho, que tinha um reator anaeróbio como primeiro da série.

Por outro lado, quando o aceptor era nitrito os resultados obtidos neste trabalho foram diferentes daquele obtido por Yamamoto (2006): $0,43 \text{ gN} \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ para solúvel e $0,28 \text{ gN} \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ para amido, e nos testes de desnitrificação via nitrito desta pesquisa os resultados foram os mesmos obtidos para nitrato: $0,2 \text{ gN} \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (material solúvel) e $0,04 \text{ gN} \cdot \text{gSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (material particulado).

Entretanto, é necessário um alerta para o fator de erro que se incorpora em um cálculo que considera os sólidos suspensos voláteis como sólidos ativos, pois muito desse material não tem atuação no processo de remoção de matéria orgânica por não ser microrganismo vivo e constituinte do sistema de lodo ativado.

É importante destacar que a variação de nitrato em função do tempo é inferior à variação de oxigênio. Todavia, quando se quer definir a TCO_{eq} , que corresponde ao consumo de DQO, deve-se considerar

a constante de relação estequiométrica de $2,86 \text{ gO}_2/\text{gNO}_3\text{-N}$. Os resultados encontrados podem inferir que, diante da mesma taxa de utilização do substrato, a taxa de crescimento (μ) desses microrganismos também poderá ser semelhante.

Considerando a fração ativa de sólidos suspensos voláteis e a taxa de utilização de substrato (correspondente à TCO), torna-se ainda mais provável que a taxa de crescimento das bactérias desnitrificantes também venha a ser semelhante ao crescimento das bactérias heterotróficas em ambiente aeróbio. A concentração de sólidos suspensos voláteis manteve-se entre 2 e $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, para os sistemas Bardenpho e UCT, respectivamente, e estas foram incorporadas nos cálculos para determinação dos parâmetros cinéticos referentes à utilização de material orgânico em termos de oxigênio e equivalentes.

Os resultados da TCO_{eq} para nitrito obtidos neste estudo favorecem o levantamento de uma discussão acerca de novos processos utilizados na remoção de nitrogênio, e, pela análise, pode-se confirmar que processos como SHARON (HELLINGA *et al.*, 1998), OLAND (VERSTRAETE; PHILIPS, 1998) e CANON (NIELSEN *et al.*, 2005) se mostram extremamente viáveis, por estarem atrelados comumente à pós-tratamentos de oxidação anaeróbia autotrófica de amônia pelo nitrito — Anaerobic Ammonium Oxidation, ANAMMOX (JETTEN *et al.*, 2001).

Enquanto processos de NDS são questionáveis quando o objetivo central é a remoção de matéria orgânica, pois com a concentração bastante reduzida de oxigênio para nitrificação poderá ocorrer a nitrificação parcial, e a desnitrificação via nitrito é menos atraente que a anóxica via nitrato ou que a respiração aeróbia por demandar menos material orgânico (SCHMIDT *et al.*, 2003).

Contudo, destaca-se que, quando se incorpora a necessidade de remoção de fósforo, o processo NDS deve ser reavaliado, visto que em estudos recentes a remoção desse nutriente pela biodesfosfatação anóxica via nitrito tem se mostrado bastante promissora (TAYA *et al.*, 2013; SANTOS, 2014).

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

- Para qualquer substrato, e até mesmo na ausência deste (respiração endógena), as taxas de consumo de oxigênio, obtidas em ambiente aeróbio, e as taxas de consumo de oxigênio equivalente, obtidas por testes em ambiente anóxico com nitrato, apresentaram-se praticamente iguais;
- Esses resultados indicam que a eficiência na remoção de material orgânico dos sistemas de lodo ativado Bardenpho e UCT é a mesma tanto sob condições anóxicas via nitrato quanto aeróbias, o que favorecerá novos projetos bem mais otimizados para esses sistemas, considerando melhor o processo de desnitrificação completa;

- Para a TCO_{eq} de nitrito, os resultados indicaram que há considerável redução na demanda por material orgânico (até 60%), o que infere menor potencial de remoção desse substrato (solúvel, particulado ou interno à célula), isto é, ocorrerá em taxas mais lentas do que com os outros aceptores de elétrons estudados;
- Essa confirmação infere também que a escolha pela NDS deve ser muito cuidadosa, visto que parece reduzir tão significativamente a taxa de desnitrificação que pode não compensar a redução da demanda por oxigênio, quando remover matéria orgânica e nitrogênio consistir no principal objetivo do sistema de tratamento.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). (2012) *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 22. ed. Washington, D.C.: APHA.
- BUCHAUER, K.A. (1998) A Comparison of two simple titration procedure to determine volatile fatty acids in effluents to wastewater and sludge treatment process. *Water S. A.*, v. 24, n. 1, p. 49-56.
- CATUNDA, S.Y.C.; DEEP, G.S.; VAN HAANDEL, A.C.; FREIRE, R.C.S. (1996) Fast on-line measurement of the respiration rate in activated sludge systems. In: IEEE INSTRUMENTATION AND MEASUREMENT TECHNOLOGY CONFERENCE. *Anais...* Bruxelas. p. 4-6.
- DERKS, Y.M. (2007) *Uso da respirometria para avaliar a influência de fatores operacionais e ambientais sobre a cinética de nitrificação*. 103f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- GUJER, W.; HENZE, M.; MINO, T.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M. (2000) Activated Sludge Model No. 3. *IAWPRC Scientific and Technical Report*, Londres, n. 9, IWA. p. 101-121.
- HELLINGA, C.; SCHELLEN, A.A.J.C.; MULDER, J.W.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; HEIJNEN, J.J. (1998) The SHARON process: an innovative method for nitrogen removal from ammonia-rich wastewater. *Water Science and Technology*, v. 37, n. 9, p. 135-142. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00281-9](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00281-9)
- HENZE, M.; GRADY, C.P.L.; GUJER, W.; MARAIS, G.V.R.; MATSUO, T. (1987) Activated Sludge Model No. 1. *IAWPRC Scientific and Technical Report*, Londres, n. 1.
- HENZE, M.; GUJER, W.; MINO, T.; MATSUO, T.; WENTZEL, M.C.; MARAIS, G.V.R.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M. (1999) Activated Sludge Model No. 2d, ASM 2d. *Water Science and Technology*, v. 39, n. 1, p. 165-182. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00829-4](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00829-4)
- IAMAMOTO, C.Y. (2006) *Remoção de nitrogênio de águas residuárias com elevada concentração de nitrogênio amoniacal em reator contendo biomassa em suspensão operado em bateladas sequenciais e sob aeração intermitente*. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- JETTEN, M.S.M.; WAGNER, M.; FUERST, J.; VAN LOOSDRECHT, M.; KUENEN, G.; STROUS, M. (2001) Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation ("Anammox") process. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 12, n. 3, p. 283-288. [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(00\)00211-1](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(00)00211-1)
- METCALF; EDDY. (2003) *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4. ed. Nova York: McGraw Hill. 1.819 p.
- METCALF; EDDY. (2017) *Tratamento de efluentes e recuperação de recursos*. 5. ed. Porto Alegre: Editora AMGH. 2.008 p.
- NIELSEN, M.; BOLLMANN, A.; SLIEKERS, O.; JETTEN, M.; SCHMID, M.; STROUS, M.; SCHMIDT, I.; LARSEN, L.H.; NIELSEN, L.P.; REVSBECH, N.P. (2005) Kinetics, diffusional limitation and microscale distribution of chemistry and organisms in a CANON reactor. *FEMS Microbiology Ecology*, v. 51, n. 2, p. 247-256. <https://doi.org/10.1016/j.femsec.2004.09.003>
- ROBERTSON, L.A.; KUENEN, J.G. (1991) Fisiologia de bactérias nitrificantes e desnitrificantes. In: ROGERS, J.E.; WHITMAN, W.B. (orgs.). *A produção e o consumo de gases de efeito estufa microbiana: metano, óxidos de nitrogênio e halometanos*. Washington, D.C.: Sociedade Americana de Microbiologia. p. 189-235.
- RODIER, J. (1975) *L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduales, eaux de mer*. 5. ed. Paris: Dunod. 692 p. v. 1.
- SANTOS, E.V.M. (2009) *Desnitrificação em sistemas de lodo ativado*. 114f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- SANTOS, E.V.M. (2014) *Estratégias para predominância de organismos acumuladores de fósforo em sistemas de lodo ativado e respirometria aplicada à biodesfosfatação*. 268f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- SCHMIDT, I.; SLIEKERS, O.; SCHMID, M.; BOCK, E.; FUERST, J.; KUENEN, J.G.; JETTEN, M.S.M.; STROUS, M. (2003) New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. *FEMS Microbiology Review*, v. 27, n. 4, p. 481-492. [https://doi.org/10.1016/S0168-6445\(03\)00039-1](https://doi.org/10.1016/S0168-6445(03)00039-1)
- SILVA FILHO, E.B. (2003) *Aplicação da respirometria na determinação da composição da matéria orgânica em águas residuárias*. 77f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

SILVA FILHO, H.A.; BARROS, A.R.M.; SANTOS, E.V.M.; SOUSA, J.T.; VAN HAANDEL, A.C. (2015) Seleção de substratos padrões para ensaios respirométricos aeróbios com biomassa de sistemas de lodo ativado. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 20, n. 1.

SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. (1980) *Water chemistry*. New York: John Wiley.

TAYA, C.; GARLAPATI, V.; GUIASOLA, A.; BAEZA, J.A. (2013) The selective role of nitrite in the PAO/GAO competition. *Chemosphere*, v. 93, n. 4, p. 612-618. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.006>

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

VAN HAANDEL, A.C.; VAN DER LUBBE, J. (2012) *Handbook Biological Wastewater Treatment: design and optimization of activate sludge systems*. Londres: IWA.

VAN LOOSDRECHT, M.C.M.; JETTEN, M.S.M. (1998) Microbiological Conversions in Nitrogen Removal. *Water Science and Technology*, v. 38, n. 1, p 1-7. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00383-7](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00383-7)

VERSTRAETE, W.; PHILIPS, S. (1998) Nitrification-denitrification processes and technologies in new contexts. *Environmental Pollution*, v. 102, supl. 1, p. 717-726. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)80104-8](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)80104-8)

ZUMFT, W.G.; KRONECK, P.M.H. (1990) O metabolismo do óxido nitroso. In: REVSBECH, N.P.; SORENSEN, J. (orgs.). *Desnitrificação em solos e sedimentos*. Nova York: Plenum Press. p. 37-55.