



**Campus de São Carlos**

**REMOÇÃO DE NUTRIENTES EM REATOR  
EM BATELADAS SEQÜENCIAIS ALIMENTADO  
COM EFLUENTE PRODUZIDO EM DIGESTOR  
HIDROLÍTICO DE LODO PRIMÁRIO**

**André Luiz da Silva Salgado Coelho  
Prof. Titular Eugenio Foresti**

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**



**ESCOLA DE ENGENHARIA  
DE SÃO CARLOS**

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço... 05 / 07 / 05

Ass.: *lesan*

André Luiz da Silva Salgado Coelho

REMOÇÃO DE NUTRIENTES EM REATOR EM BATELADAS  
SEQUENCIAIS ALIMENTADO COM EFLUENTE PRODUZIDO EM  
DIGESTOR HIDROLÍTICO DE LODO PRIMÁRIO

Tese apresentada à Escola de Engenharia  
de São Carlos da Universidade de São  
Paulo, como parte dos requisitos para a  
obtenção do Título de Doutor em  
Engenharia Civil- Área: Hidráulica e  
Saneamento.

Orientador: Prof. Titular Eugenio Foresti

São Carlos

2005



DEDALUS - Acervo - EESC



31100052235

Class.	TESE-EESC
Cott.	J541
Tombo	T 175/05
Sysno	1455431

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento  
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

C672r  
Coelho, André Luiz da Silva Salgado  
Remoção de nutrientes em reator em bateladas  
seqüenciais alimentado com efluente produzido em digestor  
hidrolítico de lodo primário / André Luiz da Silva  
Salgado Coelho. -- São Carlos, 2005.

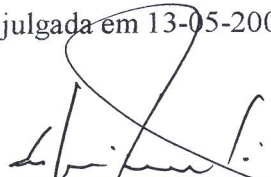
Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de São  
Carlos-Universidade de São Paulo, 2005.  
Área: Hidráulica e Saneamento.  
Orientador: Prof. Tit. Eugenio Foresti.

1. Hidrólise. 2. Acidogênese. 3. Desnitrificação.  
4. Fósforo. 5. Ácidos voláteis. I. Título.

**FOLHA DE JULGAMENTO**

Candidata: Engenheiro **ANDRÉ LUIZ DA SILVA SALGADO COELHO**

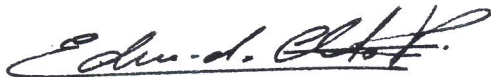
Tese defendida e julgada em 13-05-2005 perante a Comissão Julgadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Titular **EUGENIO FORESTI (Orientador)**  
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)


APROVADO

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Titular **JOSE ROBERTO CAMPOS**  
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

APROVADO

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Titular **EDUARDO CLETO PIRES**  
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)


Aprovado

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. **ROQUE PASSOS PIVELI**  
(Escola Politécnica/USP)

APROVADO

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. **BRUNO CORAUCCI FILHO**  
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

Aprovado

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Titular **MARIA DO CARMO CALIJURI**  
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia (Hidráulica e Saneamento) e  
Presidente da Comissão de Pós-Graduação



Como não poderia ser diferente, dedico este trabalho aos meus pais e meus irmãos, por sempre terem acreditado em mim, e por isso mesmo, sempre terem me incentivado em todas as minhas jornadas profissionais.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Eugenio Foresti, não só pela orientação a mim prestada, como também, pela amizade e confiança que recebi durante estes 4 anos;

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa a mim concedida e pelo apoio e financiamento da presente pesquisa;

A Companhia de Saneamento do Estado de São Paulo (SABESP) por todo apoio dado à pesquisa;

A minha família, por eles existirem e serem minha razão de viver;

Ao colega de trabalho e amigo Adriano Kroger pela ajuda, indispensável, dada durante as coletas de dados;

A Letícia de Carvalho, por todo carinho que dela recebi nos últimos momentos de meu Doutorado, fundamentais para que eu chegasse até aqui;

Aos amigos Sergio Abreu e Sérgio Moreira, pois foram fundamentais em um momento difícil de meu Doutorado, e cuja minha amizade e gratidão será eterna.

Aos amigos da República Tijolinho, Carlos Pessoa, André de Oliveira, Holden Amorim, Tibério Pinheiro, Fábio Lavor, Álisson Borges e Renato Siman,

pelos inesquecíveis acontecimentos, bem como, pela amizade que ficará para sempre, tenho certeza;

Aos meus amigos paraenses Giovanni Penner, Aurélio Picanço, Marcio Nemer e Neyson Mendonça, cujas amizades de mais 10 anos dispensam maiores comentários. E viva o nosso Pará!;

Aos amigos de fé Leonardo Soares, Romeu Gadotti e João Moreira, amizades que também serão eternas;

Aos colegas de laboratório, Luis Hamilton, Kati e Fernando, bem como as outras amizades que fiz em São Carlos, como Eloísa, Karina, Alexandre (fininho), Paulo (laboratório), Madalena, Cássia, Patrícia, Cristina, Arnaldo, Ari, Leonídia e Dirlane. Pessoas que terão sempre minha consideração;

As pessoas que a mim prestaram ajudas indispensáveis em laboratório, Prof. Beth, Janja e Ana Paula;

As funcionárias do Departamento de Hidráulica e Saneamento (SHS) Sá, Pavi, Rose, Flávia, André e Fernanda por sempre me ajudarem em todos os momentos que precisei;

E por fim, a todos aqueles não citados aqui por puro esquecimento (desculpem-me), que contribuíram de alguma forma na minha vida pessoal e profissional.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Seqüência de processos da digestão anaeróbia .....	20
Figura 3.2- Digestão anaeróbia em duas fases .....	22
Figura 3.3- Etapas de um ciclo no RBS.....	30
Figura 4.1. Digestor hidrolítico de lodo utilizado na pesquisa, (a) detalhes e (b) foto.....	34
Figura 4.2- Representação do RBS utilizado na pesquisa .....	37
Figura 4.3. Detalhes do reator UASB da ETE da USP, campus de São Carlos-SP.....	38
Figura 4.4. Decantadores primário da ETE Franca com digestores de lodo ao fundo .....	40
Figura 5.1- Produções alcançadas, em relação às taxas de aplicação (TA), de: (a) DQO <sub>r</sub> (b) AGV .....	52
Figura 5.2- Taxas de hidrólise (a) e acidogênese (b), em relação as taxas de aplicação (TA) estudadas.....	54
Figura 5.3- Variação de hidrólise e acidogênese em relação à fração máxima alcançada ...	55
Figura 5.4- Composição dos AGV para os tempos de detenção de lodo estudados, para as taxas de aplicação (TA): (a) 1,7, (b) 2,1, (c) 2,7.....	56
Figura 5.5- Concentrações obtidas durante perfil temporal durante o Ensaio A.....	59
Figura 5.6- Concentrações obtidas, durante o Ensaio B, ao final da fase aerada (4 horas do ciclo) .....	60
Figura 5.7- Concentrações obtidas, durante o Ensaio B, ao final da fase não aerada (8 horas do ciclo) .....	61
Figura 5.8- Concentrações obtidas durante o perfil realizado no Ensaio B.....	63
Figura 5.9- Concentrações obtidas, durante o Ensaio B, ao final da fase aerada (4 horas do ciclo) .....	65
Figura 5.10- Concentrações obtidas, durante o Ensaio C, ao final da fase não aerada (8 horas do ciclo).....	66
Figura 5.11- Concentrações obtidas durante o perfil temporal realizado no Ensaio C .....	67
Figura 5.12- Concentrações obtidas, durante o Ensaio D, ao final da fase aerada (4 horas do ciclo) .....	68



Figura 5.13- Concentrações obtidas, durante o Ensaio D, ao final da fase aerada (8 horas do ciclo) .....	69
Figura 5.14- Concentrações obtidas durante o perfil temporal realizado no Ensaio D .....	71
Figura 5.15- Concentrações obtidas, durante o Ensaio E, ao final da fase aerada (4 horas do ciclo) .....	74
Figura 5.16- Concentrações obtidas, durante o Ensaio E, ao final da fase não aerada (8 horas do ciclo).....	74
Figura 5.17- Concentrações obtidas durante perfil temporal realizado no Ensaio E.....	76
Figura 5.18- Concentrações obtidas, durante o Ensaio F, ao final da fase aerada (4 horas do ciclo) .....	79
Figura 5.19- Concentrações obtidas, durante o Ensaio F, ao final da fase não aerada (8 horas do ciclo).....	80
Figura 5.20- Concentrações obtidas durante perfil temporal realizado no Ensaio F .....	82
Figura 5.21- Concentrações obtidas, durante o Ensaio G: (a) ao final da primeira fase aerada (2 horas do ciclo); (b) ao final da primeira fase não aerada (4 horas do ciclo) .....	87
Figura 5.22- Concentrações obtidas, durante o Ensaio G: (a) ao final da segunda fase aerada (6 horas do ciclo); (b) ao final da segunda fase não aerada (8 horas do ciclo) .....	88
Figura 5.23- Concentrações obtidas durante perfil temporal realizado no Ensaio G .....	89
Figura 5.24- Concentrações de fósforo e AGV obtidas, durante o Ensaio G: (a) ao final da primeira fase aerada (2 horas do ciclo); (b) ao final da primeira fase não aerada (4 horas do ciclo).....	91
Figura 5.25- Concentrações de fósforo e AGV obtidas, durante o Ensaio G: (a) ao final da segunda fase aerada (6 horas do ciclo); (b) ao final da segunda fase não aerada (8 horas do ciclo) .....	92
Figura 5.26- Concentrações de fósforo e AGV obtidos durante perfil temporal realizado no ensaio G .....	93
Figura 5.27- Ajustes de modelo cinético aos perfis temporais de concentração de nitrato e N <sub>2</sub> O para relações C/N (a) 30, (b) 3 e (c) 1 .....	95
Figura 5.28- Morfologias em microscopia de contraste de fases, (a) no momento da alimentação, (b) 3 dias, (c) 6 dias e (d) 9 dias. ....	97



Figura 5.29- Morfologias observadas em microscopia eletrônica de varredura no lodo primário.....	98
Figura 5.30- Morfologias observadas em microscopia eletrônica de varredura no lodo secundário usado para inoculo do RBS .....	99
Figura 5.31- Morfologias observadas na biomassa do lodo RBS.....	100
Figura 5.32- Morfologias observadas na biomassa do lodo RBS.....	101
Figura 5.33- Morfologias observadas na biomassa do lodo RBS.....	102

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 3.1- Características do lodo primário tratado e bruto .....	16
Tabela 3.2- Produções atingidas com a digestão hidrolítica de lodo primário .....	25
Tabela 4.1- Características do lodo primário em cada ensaio .....	34
Tabela 4.2- Etapas do ciclo operado .....	41
Tabela 4.3- Descrição resumida dos estudos realizados .....	42
Tabela 4.4- Etapas do ciclo operado no ensaio G .....	43
Tabela 4.5- Parâmetros analisados e métodos utilizados .....	45
Tabela 5.1- Valores médios do lodo primário da ETE de Franca-SP .....	50
Tabela 5.2- Valores médios obtidos no DHL alimentado como lodo da ETE de Franca-SP .....	51
Tabela 5.3- Valores obtidos no perfil realizado sem adição de fonte exógena de carbono..	58
Tabela 5.4- Valores médios obtidos durante o Ensaio B no início do ciclo (0 h), final da fase aerada (4 h) e final da fase não aerada (8h),.....	60
Tabela 5.5- Valores médios obtidos, durante o Ensaio C, no início do ciclo (0 h), final da fase aerada (4 h) e final da fase não aerada (8 h),.....	65
Tabela 5.6- Valores médios obtidos, durante o Ensaio E ,no início do ciclo (0 h), final da fase aeróbia (4 h) e final da fase anaeróbia (8 h) .....	73
Tabela 5.7- Valores médios obtidos, durante o Ensaio F, no início do ciclo (0 h), final da fase aerada (4 h) e final da fase não aerada (8 h).....	79
Tabela 5.8- Valores médios obtidos, durante o Ensaio G, no início do ciclo (0 h), final da primeira fase aerada (2 h), final da primeira fase não aerada (4 h), final de segunda fase aerada (6 h) e final de segunda fase não aerada (8 h) .....	84

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AGV:	Ácidos graxos voláteis
AT:	Alcalinidade total
C/N:	Relação entre carbono e nitrogênio
CO:	Carga orgânica
CONAMA:	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO:	Demanda bioquímica de oxigênio
DHL:	Digestor hidrolítico de lodo
DQO <sub>f</sub> :	Demanda química de oxigênio filtrada
DQO <sub>t</sub> :	Demanda química de oxigênio total
EESC:	Escola de Engenharia de São Carlos
ETE:	Estação de Tratamento de Esgotos
FAPESP:	Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo
MEV:	Microscopia eletrônica de varredura
N-Amoniacal:	Nitrogênio sobre a forma amoniacal
N-Nitrato:	Nitrogênio sob a forma de nitrato
OD:	Oxigênio dissolvido
pH:	Potencial hidrogeniônico
PHB:	Poli-hidroxibutirato
RAALEX:	Reator aeróbio anaeróbio de leito expandido
RBS:	Reator em bateladas sequenciais
RDNA :	Redução dissimilativa de amônia
SABESP:	Companhia de Saneamento do Esatado de São Paulo
SHS:	Departamento de Hidráulica e Saneamento
SST:	Sólidos suspensos totais
SSV:	Sólidos suspensos voláteis
TA:	Taxa de aplicação
Tc:	Tempo de ciclo
TDH :	Tempo de detenção hidráulica
TDL:	Tempo de detenção de lodo

VI

USP: Universidade de São Paulo

## SUMÁRIO

<b>I-INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>II- OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
2.1- Objetivo geral .....	3
2.2- Objetivos específicos.....	3
<b>III- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
3.1- Nitrogênio.....	4
3.1.1- Nitrificação .....	5
3.1.2- Desnitrificação.....	8
3.2- Fósforo.....	11
3.3- Tratamento primário.....	14
3.4- Tratamento anaeróbio.....	15
3.4.1- Metabolismo dos microrganismos.....	18
3.4.2- Hidrólise .....	19
3.4.2- Acidogênese .....	19
3.5- Digestão hidrolítica (ou acidogênica) de lodo primário .....	21
3.5.1- Estequiometria .....	27
3.5.2- Condições operacionais.....	28
3.6- Reator em bateladas sequenciaiss (RBS) .....	29
<b>IV- MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>32</b>
4.1- Hidrólise de lodo .....	32
4.2- Estudo do Tratamento Terciário.....	36
4.2.1- RBS.....	36
4.2.2- Inóculo.....	38
4.2.3- Operação do RBS e fonte externa de Carbono.....	40
4.3- Métodos Experimentais .....	44
4.3.1- Parâmetros físico-químicos .....	44
4.3.2- Composição dos gases.....	45
4.3.3- Composição dos AGV.....	46
4.3.4- Microscopia .....	46



## VIII

4.3.5- Experimentos para estudos cinéticos.....	47
<b>V- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>49</b>
5.1- Hidrólise e acidogênese de lodo primário .....	49
5.2- Remoção de nitrogênio.....	57
5.2.1- Ensaio A .....	57
5.2.2- Ensaio B.....	59
5.2.3- Ensaio C.....	63
5.2.4- Ensaio D .....	67
5.2.5- Ensaio E.....	70
5.2.6- Ensaio F.....	77
5.3- Remoção de nitrogênio e fósforo .....	82
5.3.1- Ensaio G .....	82
5.4- Estudo cinético de desnitrificação.....	93
5.5- Exames microscópicos .....	96
<b>VI-CONCLUSÕES .....</b>	<b>103</b>
<b>VII- SUGESTÕES .....</b>	<b>105</b>
<b>VIII- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>107</b>
<b>APÊNDICE 1.....</b>	<b>115</b>
<b>APÊNDICE 3.....</b>	<b>123</b>
<b>APÊNDICE 4.....</b>	<b>127</b>
<b>APÊNDICE 5.....</b>	<b>132</b>
<b>APÊNDICE 6.....</b>	<b>137</b>

## RESUMO

COELHO, A. L. S. S. (2005). *Remoção de nutrientes em reator em bateladas seqüenciais alimentado com efluente produzido em digestor hidrolítico de lodo primário*. Tese (doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

Esta Tese apresenta os resultados obtidos com a utilização de efluente produzido em digestor hidrolítico de lodo primário, para a remoção de nutrientes em reator em bateladas seqüenciais (RBS) tratando efluente de reator UASB. Assim, foram realizados dois estudos. O primeiro consistiu na verificação da melhor condição operacional para que se alcançasse a maior produção de ácidos graxos voláteis (AGV) em digestor hidrolítico de lodo (DHL), enquanto que, o segundo estudo, consistiu na avaliação do desempenho do RBS na remoção de nitrogênio e fósforo diante da aplicação dos AGV presentes no sobrenadante de lodo hidrolisado, do DHL. Os resultados do primeiro estudo permitiram a verificação de que a produção de AGV no DHL foi proporcional à taxa de aplicação. Foi verificado, também, que a maior produção destes ácidos se deu com a aplicação de tempos de detenção de lodo da ordem de 2 dias. Os resultados do segundo estudo permitiram a verificação de que a relação C/N igual, ou próxima, a 3 se mostrou como a mais viável para o processo de desnitrificação, onde, neste caso foram observadas desnitrificações superiores a 70 %. Nesta mesma condição, foram observadas remoções de fósforo da ordem de 25 %. Entretanto, a utilização do sobrenadante de lodo hidrolisado, e os AGVs nele contido como fonte de carbono, ficou comprometida devido a alta concentração de nitrogênio (predominantemente sob a forma amoniacal) nele presente. O nitrogênio introduzido no RBS, pela adição de sobrenadante de lodo hidrolisado, se manteve inalterado fazendo com que o RBS acabasse por apresentar altas concentrações deste nutriente ao final do ciclo. Portanto, a aplicação deste tipo de fonte de carbono em escala plena para remoção de nutrientes, acabou ficando inviável da forma como se propôs, nesta pesquisa, que fosse realizada.

Palavras Chave: hidrólise, acidogênese, desnitrificação, fósforo, ácidos voláteis.

## ABSTRACT

COELHO, A. L. S. S. (2005). Nutrient removal in sequential batch reactor fed with effluent produced in primary sludge hydrolytic digester. Ph.D Thesis – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

This thesis presents the results obtained with the use of effluent produced in primary sludge hydrolytic digester for nutrient removal in sequential batch reactor (SBR) treating effluents from an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. Two bench scale studies were developed. The first one consisted in verifying the best operational condition to produce volatile fatty acids (VFA) in the primary sludge hydrolytic reactor; the second one aimed to evaluate the sequential batch reactor (SBR) performance in the removal of nitrogen and phosphorus. In this operational condition, VFA from the liquid phase of the hydrolytic reactor was applied as external carbon source. The results from the first study permitted to verify that the VFA production in the HSR was proportional to the application rate (AR). The best VFA production was obtained for sludge retention time (SRT) of two days. In the second study, the best C/N ratio for the denitrification process was found to be close to 3, with denitrification efficiency higher than 70 %. In this condition, phosphorus removal efficiency was approximately 25 %. However, nitrogen removal was deeply affected by the high concentration of ammonium nitrogen in the liquid phase of the hydrolyzed sludge that remains unaltered in the SBR. Consequently, the use of such endogenous carbon source for denitrification needs further development in order to be applied in full-scale treatment systems.

Keywords: hydrolysis, acidogenic, denitrification, phosphorus, volatile acids.



## I-INTRODUÇÃO

É cada vez maior a relevância dada por sanitaristas e ambientalistas à necessidade da aplicação do tratamento terciário a efluentes domésticos e industriais, visando, assim, a proteção de corpos receptores de lançamentos excessivos de macronutrientes, como nitrogênio e fósforo. Segundo VAN HAANDEL E MARAIS (1999), a partir da década de sessenta, ficou claro que o tratamento secundário, que visa apenas a remoção de matéria orgânica e sólidos sedimentáveis, não mais era o ideal para o combate eficiente à poluição das águas de superfície.

O lançamento excessivo de nitrogênio e fósforo em corpos receptores traz, como principal consequência negativa, o crescimento exagerado de algas, ocasionando assim, o fenômeno da eutrofização. Tal fenômeno faz com que se sucedam variações drásticas das concentrações de oxigênio e dióxido de carbono no meio líquido, entre o dia e a noite, o que compromete todo o ecossistema ali presente, de forma a destruir a sua diversidade.

No caso específico do nitrogênio, este pode se apresentar em efluentes sob a forma amoniacal, de nitritos ou de nitratos. No primeiro caso, o lançamento de amônio pode acarretar em grande consumo de oxigênio dissolvido no mecanismo conhecido como nitrificação, além da sua toxicidade, pois o nitrogênio amoniacal pode ser letal aos peixes. No caso do nitrogênio sob a forma de nitrato, a poluição ocasionada por este é um sério risco a saúde de crianças com até seis meses de idade, pelo fato de poder provocar a doença conhecida por metaemoglobinemia, popularmente conhecida como síndrome do bebê azul.

Desta forma, inúmeros são os estudos realizados, nas últimas décadas, em todo o mundo, visando se obter formas cada vez mais eficientes e econômicas de se produzir, em

estações de tratamento, efluentes com menores concentrações de nitrogênio e fósforo que possam vir a atender às exigências da legislação quanto aos padrões de lançamentos em corpos aquáticos.

A remoção de nitrogênio em sistemas de tratamento de esgotos sanitários ocorre, normalmente, através dos processos biológicos sequenciais de nitrificação e desnitrificação. Na desnitrificação e na remoção biológica de fósforo, é comum a necessidade de adição de fonte de carbono que contenha os doadores de elétrons para o processo de desnitrificação e para a assimilação de fósforo, o que implica, em geral, em gasto adicional na aquisição da fonte de carbono ou desvio de esgoto bruto. Portanto, há interesse em que sejam pesquisadas fontes alternativas de carbono, possíveis de serem produzidas no próprio sistema de tratamento, a partir dos constituintes orgânicos presentes nos esgotos sanitários. Uma vez comprovada a possibilidade de produzir essas fontes e constatada a eficiência do processo de desnitrificação e a possibilidade de remoção adicional de fósforo, sua utilização para essa finalidade específica pode resultar em diminuição dos custos operacionais associados à remoção de nitrogênio e de fósforo dos esgotos sanitários.

Diante do que foi aqui colocado, este projeto visou à produção interna de fontes de carbono para a remoção biológica de nitrogênio e fósforo em estações de tratamento de esgotos (ETE), a partir da hidrólise do lodo produzido em decantadores primários,.



## II- OBJETIVOS

### 2.1- Objetivo geral

Verificar a viabilidade da remoção biológica de nitrogênio e de fósforo em reator em bateladas seqüenciais (RBS) utilizado no pós-tratamento de efluentes de reator anaeróbio aplicado ao tratamento de esgotos sanitários, através da adição de fonte endógena de carbono, constituída de ácidos graxos voláteis (AGV), produzidos em digestor hidrolítico de lodo (DHL) primário de Estações de Tratamento de Esgotos.

### 2.2- Objetivos específicos

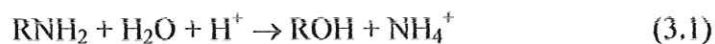
- Avaliação da melhor configuração e das condições de operação de um DHL que resulte na maior produção de AGV;
- Estudo da eficiência de nitrificação no RBS;
- Estudo da eficiência de desnitrificação, antes e depois da introdução do substrato produzido no DHL, bem como, qual a melhor relação C/N a ser aplicada;
- Avaliação da remoção biológica de fósforo no RBS antes e após a introdução do substrato produzido no DHL.

### III- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1- Nitrogênio

Levando-se em consideração os microrganismos que fixam o nitrogênio e a precipitação atmosférica de N-amoniaco ( $\text{NH}_4^+$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), pode-se dizer que os principais responsáveis pela presença de nitrogênio em meios aquáticos são os esgotos domésticos, industriais e agropecuários (SOUSA, 1996).

Todas as formas de nitrogênio encontradas nos esgotos podem ser removidas de forma econômica, em sistemas biológicos de tratamento (SEDLAK, 1991). Assim, a principal forma de remoção biológica de nitrogênio em águas residuárias se dá através dos processos consecutivos de nitrificação e desnitrificação. Para isso, pressupõe-se que todo o nitrogênio orgânico seja, durante o tratamento ou até mesmo antes de chegar na estação de tratamento, hidrolisado para nitrogênio amoniacal no processo da amonificação, conforme mostra a Equação 3.4. Este processo ocorre tanto em ambientes aeróbios, quanto em ambientes anaeróbios e se dá por intermédio de enzimas catalisadoras. O nitrogênio orgânico apresenta-se como aminoácidos, açúcares aminados, aminas, amidas, peptídeos e por material endógeno dos microrganismos.



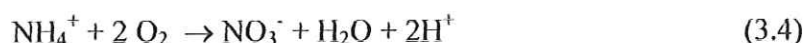
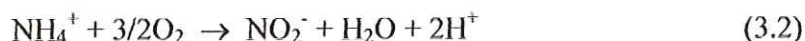
Como se pode observar, no processo de amonificação, há consumo de 1 mol de  $\text{H}^+$  por mol de ion amônio produzido, o que significa dizer, também, que neste processo há a produção de 1 mol de alcalinidade. No caso de esgotos domésticos, a concentração de

nitrogênio orgânico é muito pequena, bem como, a conseqüente variação de alcalinidade (VAN HAANDEL E MARAIS, 1999).

### 3.1.1- Nitrificação

A nitrificação é definida como sendo a oxidação biológica do nitrogênio amoniacal para um produto final, que é o nitrato. O processo é influenciado pela temperatura (o aumento da temperatura aumenta a taxa de nitrificação) e, dessa forma, em regiões de clima quente, como na maioria do território brasileiro, se torna praticamente inevitável (*ibid.*).

O processo de nitrificação ocorre em duas etapas, como mostram as Equações 3.5 e 3.6. Na primeira, o íon amônio é oxidado para nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), enquanto que na segunda, o nitrito é oxidado para nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). A Equação 3.4 apresenta um resumo do processo.



O primeiro processo (conversão para nitrito) ocorre em várias etapas, sendo que, segundo HENZE (1997) *apud* VIEIRA (2000), o composto intermediário deste processo ainda é desconhecido. As principais bactérias conhecidas como responsáveis por este processo são as do gênero Nitrossomonas. No segundo processo (conversão para nitrato), ocorre apenas em uma etapa, sendo as bactérias do gênero Nitrobacter consideradas as principais responsáveis pela produção de nitrato.

As bactérias nitrificantes se constituem em grupo de microrganismos estritamente aeróbios, sendo quimiótrofas autótrofas ou heterótrofas. Os primeiros utilizam, como fonte de carbono, o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), enquanto que os segundos utilizam a matéria orgânica como fonte de carbono. As bactérias nitrificantes utilizam os compostos reduzidos de nitrogênio como fonte de energia química (principalmente o íon amônio).

RITTMANN *et al.* (1994) destacam que os microrganismos autótrofos possuem taxa de crescimento menor que a dos heterótrofos, havendo, assim, desigualdade na competição pelo oxigênio dissolvido. No entanto, salientam que, apesar dessa desigualdade, ocorre uma série de interações benéficas entre autótrofos e heterótrofos. Os primeiros, por exemplo, têm a capacidade de produzir e liberar compostos solúveis que servem de substrato para os segundos. Por outro lado, os microrganismos heterótrofos têm a capacidade de produzir compostos estimulantes aos microrganismos autótrofos.

Segundo SOUSA (1996), a nitrificação autótrofa tem sido considerada mais significativa que a heterótrofa pelo fato de as primeiras serem encontradas com frequência nos processos aeróbios de tratamento biológico.

Como foi colocado na Equação 3.4, há produção de 2 moles de  $\text{H}^+$  no processo de nitrificação e, portanto, o consumo de 2 moles de alcalinidade. Desta forma, se o esgoto afluente não possuir uma boa capacidade de tamponamento, pode ser necessário a eventual adição de alcalinizante (como cal ou soda cáustica). Assim, BARNES E BLISS (1983) ressaltam que, para o bom tamponamento, são necessárias cerca de 7 g de alcalinidade para cada g de nitrogênio amoniacal oxidado. Além disso, destacam mais dois pontos importantes, que podem afetar a nitrificação no tratamento biológico: o baixo rendimento celular para cada unidade de nitrogênio amoniacal oxidado; a quantidade de oxigênio necessária para a nitrificação (cerca de 4,2 g para cada g de nitrogênio amoniacal oxidado).



Segundo GRADY JR. & LIM (1980), a cinética de crescimento bacteriano e utilização de substrato por parte dos microrganismos autótrofos pode ser expressa de acordo com o modelo de Monod, como mostra a Equação 3.8. Destacam, também, que esta equação foi inicialmente utilizada para descrever o comportamento dos microrganismos heterótrofos.

$$\mu = \frac{\mu_m \cdot S}{K_S + S} \quad (3.5)$$

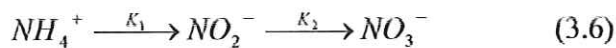
Onde:

$\mu_m$  → Taxa máxima de crescimento ( $d^{-1}$ );

$K_S$  → constante de saturação;

$S$  → Concentração da forma de nitrogênio utilizada (mgN/L).

A literatura dispõe de diversos valores obtidos para  $\mu_m$  e  $K_S$  para diferentes ensaios. SILVEIRA (1996) frisa que a nitrificação pode ser descrita como processo que ocorre em duas etapas apenas, como mostra a Equação 3.6, podendo, então, ser aplicada a cinética de reações múltiplas em série de primeira ordem, como se vê nas Equações 3.11 a 3.13:



$$\left(-r_{NH_4^+}\right) = \frac{-dC_{NH_4^+}}{dt} = K_1 \cdot C_{NH_4^+} \quad (3.7)$$

$$\left(r_{NO_2^-}\right) = \frac{dC_{NO_2^-}}{dt} = K_1 \cdot C_{NH_4^+} - K_2 \cdot C_{NO_2^-} \quad (3.8)$$

$$\left(r_{NO_3^-}\right) = \frac{dC_{NO_3^-}}{dt} = K_2 \cdot C_{NO_2^-} \quad (3.9)$$



Assim, simplificando as Equações 3.6 a 3.9, chega-se às seguintes equações:

$$C_{NH_4^+} = C_{NH_4^+} e^{-K_1 t} \quad (3.10)$$

$$C_{NO_2^-} = \frac{K_1 \cdot C_{NH_4^+}}{K_1 - K_2} \cdot (e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t}) \quad (3.11)$$

$$C_{NO_3^-} = C_{NH_4^+} \cdot \left[ 1 + \frac{(K_1 e^{-K_2 t} - K_2 e^{-K_1 t})}{K_2 - K_1} \right] \quad (3.12)$$

onde:

$C_{NH_4^+}$  → concentração do íon amônio (mg/L);

$C_{NO_2^-}$  → concentração de nitrito (mg/L);

$C_{NO_3^-}$  → concentração de nitrato (mg/L);

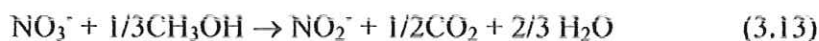
$K_1$  → constante de saturação (íon amônio);

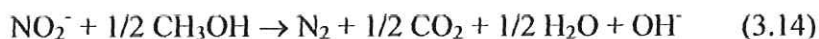
$K_2$  → constante de saturação (nitrito).

### 3.1.2- Desnitrificação

A desnitrificação é definida como o processo de conversão biológica do nitrato a formas mais reduzidas como o nitrito, óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e nitrogênio molecular (N<sub>2</sub>), sendo que os três últimos se apresentam sob a forma gasosa, podendo ser os produtos finais dos processos de remoção biológica de nitrogênio (VIEIRA, 2000).

Assim, a desnitrificação pode ser descrita de acordo com as seguintes equações:





Como pode ser visto na Equação 3.14, no final do processo há o consumo de 1 mol de  $\text{H}^+$ , e portanto, a produção de 1 mol de alcalinidade. Assim, com a desnitrificação, pode-se recuperar metade da alcalinidade consumida no processo de nitrificação, o que faz com que a adição de alcalinizante neste processo possa, muitas vezes, ser até mesmo omitida (VAN HAANDEL E MARAIS, 1999).

FIRESTONE (1982), *apud* SOUSA (1996), destaca quatro fatores que devem estar simultaneamente presentes para a viabilidade da desnitrificação: presença de bactérias para o processamento do metabolismo; doadores de elétrons adequados, como compostos de carbono orgânico, compostos reduzidos de enxofre (S) ou hidrogênio molecular (H); ausência de oxigênio molecular ( $\text{O}_2$ ); receptores finais de elétrons como o  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , NO ou  $\text{N}_2\text{O}$ .

Com relação aos doadores de elétrons, pesquisas demonstraram que as formas mais solúveis de carbono se apresentam como as mais adequadas para o processo de desnitrificação. Uma destas formas é o acetato. POCHANA E KELLER (1999), ao realizarem experimentos utilizando acetato como fonte de carbono, observaram que, ao adicionarem este composto, ocorreu um drástico decréscimo da concentração de nitrato, enquanto que, ao interromperem esta adição, ocorreu novo acúmulo do mesmo.

Outro fator importante é a relação C/N aplicada ao processo. HER E HUANG (1995), verificaram que a aplicação inadequada desta relação provoca acúmulo de compostos intermediários, como nitrito. Para HOURBON et al. (1999), a relação de massas C/N deve ser de aproximadamente 3.

A desnitrificação é realizada por bactérias heterótrofas ou autótrofas facultativas que, na ausência de oxigênio, utilizam o nitrato como aceptor final de elétrons. Os gêneros mais encontrados no tratamento biológico são: *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Proteus* e *Spirillum*. Estas bactérias utilizam três fontes de energia: orgânica (organotrófica), inorgânica (litotrófica) e luz (fototrófica).

SEDLAK (1991) destaca que a quebra de matéria carbonácea na desnitrificação é similar à que ocorre em processo aeróbio de consumo de matéria orgânica, sendo o estágio final da transferência de elétrons a única diferença entre eles. Também destaca que, tanto em reatores com biomassa dispersa, como naqueles de leito fixo, poderá haver, nos flocos ou no biofilme, camadas com biomassa aeróbia e sub-camadas anóxicas, fazendo, então, com que possam ocorrer os processos de consumo de  $O_2$  e de  $NO_3^-$  simultaneamente.

Segundo VAN HAANDEL E MARAIS (1999), a desnitrificação eficiente, após completa nitrificação, torna possível uma remoção de 90% a 95% do nitrogênio do afluente, podendo-se chegar a concentrações menores que 5 mgN/L.

Da mesma forma que para o processo de nitrificação, SILVEIRA (1996) considera um modelo cinético baseado em duas etapas elementares, em que resultam as seguintes equações:

$$C_{NO_3^-} = C_{NO_3^-_0} \cdot e^{-K_1 t} \quad (3.15)$$

$$C_{NO_2^-} = \frac{K_1 \cdot C_{NO_3^-_0}}{K_2 - K_1} \cdot (e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t}) \quad (3.16)$$

$$C_{N_2} = C_{NO_3^-} \left[ 1 + \frac{(K_1 \cdot e^{-K_2 t} - K_2 \cdot e^{-K_1 t})}{K_2 - K_1} \right] \quad (3.17)$$

onde:

$C_{NO_3^-}$  → concentração de nitrato (mg/L);

$C_{NO_2^-}$  → concentração de nitrito (mg/L);

$C_{N_2}$  → concentração de nitrogênio gasoso (mg/L);

$K_1$  → constante de saturação do nitrato;

$K_2$  → constante de saturação do nitrito.

É possível o ajuste das Equações 3.15, 3.16 e 3.17 aos dados experimentais, através de perfis temporais de concentração de nitrito e nitrato, podendo-se determinar os parâmetros cinéticos  $K_1$  e  $K_2$ . Tal procedimento pode ser aplicado para diferentes doadores de elétrons e/ou diferentes relações C/N para eventuais comparações. No caso de o modelo proposto não representar bem os dados experimentais, podem ser avaliadas outras combinações de reações de consumo de nitrito e nitrato.

### 3.2- Fósforo

A forma predominante de fósforo em águas residuárias é a de fosfato, embora estas águas normalmente apresentem pequena fração de fósforo orgânico. As principais fontes responsáveis pela presença destes compostos são excretas humanas, restos de alimentos, detergentes e despejos industriais lançados em redes coletoras.

Os métodos físico-químicos foram os primeiros a serem empregados na remoção de fósforo. Tais métodos consistem na precipitação deste com metais pesados, dando origem a fosfatos pouco solúveis, como por exemplo, fosfato de cálcio  $[Ca(PO_4)_2]$ , apatita



[Ca<sub>5</sub>(OH)(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] ou estruvita [NH<sub>4</sub>MgPO<sub>4</sub>]. No entanto, dois fatores fizeram com que este método fosse perdendo credibilidade. O primeiro, a necessidade de concentração elevada de sais para obtenção de uma concentração baixa de fósforo, e o segundo, que a adição de sais, em altas concentrações, restringe muito a aplicabilidade da água para outros usos, devido à salinidade elevada que ela passa a apresentar.

Desta forma, os processos biológicos de remoção de fósforo têm obtido espaço cada vez maior no tratamento terciário, sendo grande o número de estudos publicados e/ou em andamento acerca destes processos. Tais processos consistem na incorporação, na massa de lodo, de quantidade maior de fósforo que aquela normalmente encontrada, da ordem de 2,5%.

O processo de incorporação de fósforo na massa de lodo é possível pela existência de um grupo de bactérias que apresentam a capacidade de armazenar carbono na forma de polihidroxibutirato (PHB). Este mecanismo ocorre quando essas bactérias são colocadas alternadamente em ambientes anaeróbios e aeróbios. Em tais condições, estes microrganismos, ao armazenarem PHB, utilizam o polifosfato convertendo-o para fosfato que é, então, liberado para a fase líquida. O PHB (inicialmente armazenado) é então metabolizado com a utilização de oxigênio ou nitrato como oxidante, sendo que, desta vez, o fosfato anteriormente liberado na fase líquida, será absorvido pelas bactérias, aumentando assim o teor de fósforo em suas massas (VAN HAANDEL E MARAIS, 1999).

Para o caso da desnitrificação, o próprio material orgânico contido nas águas residuárias (ou em efluentes do tratamento secundário) pode ser utilizado para a redução do nitrato. Já no caso do processo de remoção biológica de fósforo, para o primeiro passo (de liberação de fosfato para a fase líquida), além de uma fonte de carbono disponível, é preciso que esta se apresente já hidrolisada, ou seja, prontamente biodegradável e,

preferencialmente, sob a forma de ácidos graxos de curta cadeia. Tal fundamento é compartilhado por praticamente todos os autores de trabalhos relacionados a este assunto, como SEDLAK (1991), que frisa, também, que a principal forma de ácidos graxos de cadeia curta para o processo de liberação de fosfato é o acetato (ácido acético). Desta forma, para MINO *et al.* (1998), o metabolismo bacteriano envolvido no processo que utiliza o acetato como fonte de matéria orgânica, pode ser caracterizado por cinco processos principais:

- 1- Absorção de acetato e ativação do acetil co-A;
- 2- Síntese de PHB e valerato (PHV);
- 3- Degradação de glicogênio;
- 4- Degradação de polifosfato;
- 5- Liberação de ortofosfato, potássio e magnésio simultaneamente.

Por possuírem a capacidade de liberar e absorver fósforo, as bactérias responsáveis por esses processos formam um grupo de microrganismos denominado de organismos poli-P ou organismos acumuladores de fósforo (OAF). As principais espécies de microrganismos, segundo SERRANO *et al.* (1992) *apud* FINGER E CYBIS (1999), são: *Acinetobacter ssp.*, *Pseudomonas vesicularis*, *Klebsiella preminiae*, *Micrococcus*, *Aeromonas hyraphila*, *Arthrobacter globiformes*, *Moraxella spp* e *Enterobacter spp*.

Como foi visto, o processo de liberação e absorção de fósforo se dá sob condições anaeróbias e aeróbias consecutivas. No entanto, ZHI-RONG HU *et al.* (in press) verificaram que, em ambientes anóxicos (presença de  $\text{NO}_3^-$  e ausência de  $\text{O}_2$ ), os organismos acumuladores de fósforo (poli-P) são capazes de utilizar o  $\text{NO}_3^-$  como acceptor de elétrons. Entretanto, o crescimento destes microrganismos nesses ambientes seria reduzido em cerca

de 70 %. Além disso, verificaram que a relação de fósforo absorvido por PHB utilizado, em ambientes anóxicos, seria cerca de 80 % menor que em ambientes aeróbios.

Com relação ao lodo de excesso rico em fósforo, SAMUDIO (1999) destaca a carência na literatura de estudos realizados sobre o tratamento, e principalmente, sobre os efeitos que cada tipo de tratamento poderá causar sobre o excesso de fósforo removido no tratamento.

### 3.3- Tratamento primário

Pode-se definir como tratamento primário, aquele que visa à remoção da maior parte dos sólidos em suspensão presentes nas águas residuárias. Com isto, fração significativa da matéria orgânica é também removida, especialmente no tratamento primário de esgotos sanitários. Embora seja um processo basicamente físico de tratamento, pode-se dizer que ocorrem também, embora de maneira pouco significativa, processos biológicos, principalmente em regiões de clima quente.

As unidades de tratamento primário mais comumente utilizadas são os decantadores primários. Essa unidade visa remover, além dos sólidos suspensos, graxas e outros constituintes contidos no esgoto que são menos densos que a água. Segundo METCALF & EDDY (1991), quando aplicado antes do tratamento biológico, o decantador primário terá a função de diminuir o carregamento orgânico nos reatores biológicos. Assim, se bem projetado e operado, poderá ser realizada uma remoção de 50% a 70% dos sólidos suspensos totais (SST), e de 25% a 40% da matéria orgânica na forma de  $DBO_5$ .

HORAN (1990), ressalta que, além de remover até 40% da  $DBO_5$ , o decantador primário traz como vantagem a uma ETE, a redução no tamanho dos reatores biológicos,



com conseqüente redução na demanda de energia, no caso da utilização de processos aeróbios de tratamento secundário.

A Tabela 3.1 apresenta algumas características do lodo primário produzido em unidades de tratamento primário. A quantidade de lodo primário produzido dependerá:

- Das características do esgoto a ser tratado;
- Do tempo de detenção hidráulica e do grau de remoção de SST esperado;
- Das características de sedimentação dos sólidos, tais como, peso específico das partículas e teor de umidade;
- Da freqüência de descarte a ser aplicado no sistema.

Apesar disto, muitas estações de tratamento de esgotos (ETE) são projetadas sem a aplicação de tratamento primário, principalmente devido às melhoras na tecnologia dos reatores, sendo essa etapa do tratamento aplicada quase que exclusivamente em sistemas de lodos ativados. A possibilidade de realizar a hidrólise de lodo primário para produção de AGV para a etapa de desnitrificação, se bem sucedida, deverá, sem dúvida, tornar os decantadores primários unidades importantes no sistema de tratamento.

### **3.4- Tratamento anaeróbio**

A remoção da matéria orgânica contida em esgotos, bem como no lodo nele produzido, é realizada através de processos biológicos, destacando-se dois tipos de mecanismos biológicos de tratamento: aeróbio, onde a matéria orgânica é removida por oxidação, com o oxigênio molecular atuando como oxidante, gerando produtos minerais; e anaeróbio, em que, na ausência de oxigênio como acceptor final de elétrons, ocorre a fermentação e a respiração. Na respiração, são utilizados, como aceptores finais de elétrons, compostos que contêm oxigênio combinado (nitratos e sulfatos, entre outros). Os processos



anaeróbios (fermentativos e respiratórios) dão origem a compostos mais reduzidos na fase líquida e biogás, no qual predominam o metano e o dióxido de carbono. O tratamento aeróbio, até os dias de hoje, ainda é o mais utilizado no tratamento de esgotos. No entanto, é cada vez maior a aceitação dos processos anaeróbios, principalmente, após a descoberta dos reatores e digestores de alta taxa.

**Tabela 3.1- Características do lodo primário tratado e bruto**

	LODO PRIMÁRIO BRUTO		LODO PRIMÁRIO TRATADO	
	Variação	Típico	Variação	Típico
Sólidos secos (%ST)	2-8	5	6-12	10
Sol. Voláteis(%ST)	60-80	65	30-60	40
Proteínas (%ST)	20-30	25	15-20	18
Nitrogênio (N, %ST)	1,5-4,0	2,5	1,6-6,0	3
Fósforo (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %ST)	0,8-2,8	1,6	1,5-4,0	2,5
Potássio (K <sub>2</sub> O, %ST)	0-1	0,4	0-3	1
Celulose (%ST)	8-15	10	8-15	10
Ferro (%ST)	2-4	2,5	3-8	4
Sílica (SiO <sub>2</sub> , %ST)	15-20	-	10-20	-
pH	5-8	6,0	6,5-7,5	7
Alc. (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	500-1.500	600	2.500-3.500	3.000
AGV (mgHAc/l)	200-2.000	500	100-600	200

FONTE: Adaptado de Metcalf e Eddy (1991)

O tratamento anaeróbio de esgotos começou a ser aplicado no final do século 19 na Europa, onde, nas primeiras décadas do século 20, destacaram-se tanque séptico e tanque Imhoff. No entanto, estas unidades conseguem eficiência de remoção de matéria orgânica limitada, em média da ordem de 30 a 50 %, enquanto que os reatores aeróbios, em média, conseguem eficiência de remoção de matéria orgânica entre 90 e 95 %. Por esta razão, até o desenvolvimento de uma tecnologia anaeróbia mais eficiente, o tratamento em tanques sépticos e/ou Imhoff foi perdendo espaço para a tecnologia aeróbia.

A baixa eficiência dos primeiros reatores anaeróbios se deve, principalmente, à utilização de reatores de escoamento horizontal, que impossibilita o contato direto entre esgoto bruto e biomassa anaeróbia depositada no fundo do reator. Apesar disto, o tanque séptico ainda hoje é amplamente utilizado no tratamento unifamiliar de regiões desprovidas de redes coletoras de esgoto (COELHO *et al*, 2003).

Segundo FORESTI (1997), a partir da década de 70, passou a haver interesse no desenvolvimento da biotecnologia anaeróbia para aplicação no tratamento de águas residuárias diluídas.

Com o advento de pesquisas na área de tratamento anaeróbio, foi possível o desenvolvimento de sistemas de alta taxa, caracterizados pela capacidade de retenção de grandes quantidades de biomassa ativa em reatores com baixos tempos de detenção hidráulica (TDH) (Chernicharo, 1997). Dentre os sistemas de alta taxa, se destacam aqueles com biomassa dispersa (UASB e digestores de lodo) ou, aqueles com biomassa aderida a um meio suporte, como os filtros anaeróbios (FB) e os reatores de leito fluidificado (RALF). Estes possuem dispositivos de retenção de massa de lodo e asseguram o contato entre este lodo e o material orgânico que entra no sistema.

### 3.4.1- Metabolismo dos microrganismos

O metabolismo dos microrganismos na utilização de matéria orgânica é o principal mecanismo do tratamento biológico para remoção de material orgânico de águas residuárias. Consiste na utilização de matéria orgânica pelos microrganismos como fonte de energia e como fonte de carbono para síntese de material celular. O primeiro processo é chamado de catabolismo e o segundo, anabolismo, sendo que, neste último, o material orgânico é transformado e incorporado na massa celular. No anabolismo, há um consumo de energia e, assim, ele só é possível com ocorrência simultânea do catabolismo para o fornecimento de energia. Portanto, os dois processos são interdependentes e ocorrem simultaneamente.

Quando há disponibilidade de um oxidante (aceptor de elétrons) no ambiente, a oxidação da matéria orgânica é realizada através de reação redox, e este processo é denominado catabolismo oxidativo.

Outro tipo de processo é denominado de catabolismo fermentativo, que ocorre em ambiente desprovido de oxidantes. Com isso, diferentemente do outro processo, não haverá destruição do material orgânico, mas sim, sucessivos rearranjos das moléculas com transferências intramoleculares de elétrons. No final do processo, a matéria orgânica estará na forma de metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).

A digestão anaeróbia consiste na transformação de matéria orgânica pelo catabolismo fermentativo ou respiratório na ausência de oxigênio molecular, até a sua forma mais reduzida, metano. No entanto, nem toda fração da matéria orgânica contida no esgoto pode ser imediatamente transformada em metano. As frações mais complexas necessitam de uma sucessão de processos de transformação, para que então possam vir a ser convertidas em metano.



Tendo em vista que a maior parte do material orgânico contido nos esgotos é composto de proteínas, carboidratos e lipídios, para uma conversão completa serão necessárias quatro etapas de digestão anaeróbia. A Figura 3.2 apresenta uma representação esquemática destas etapas.

#### 3.4.2- Hidrólise

Nem todo substrato contido nos esgotos está sob a forma solúvel, boa parte está presente sob formas mais complexas, e, assim, não pode ser imediatamente utilizado pelos microrganismos. Assim, no processo de hidrólise, o material particulado é convertido em compostos dissolvidos de menor peso molecular. Para isto, microrganismos fermentativos utilizam exoenzimas.

No final deste processo, proteínas são convertidas em aminoácidos, carboidratos em açúcares solúveis (mono e dissacarídeos) e lipídios em ácidos graxos de cadeia longa de C (C15 a C17) e glicerina. A taxa de conversão de lipídios é muito baixa em temperaturas abaixo de 20 °C (O'ROURKE, 1968 *apud* MEDEIROS FILHO, 2000).

#### 3.4.2- Acidogênese

Nesta fase, produtos oriundos da hidrólise são absorvidos, pelos microrganismos fermentativos, e liberados sob a forma de ácidos graxos voláteis (AGV), álcoois, ácido láctico e compostos minerais (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, etc.).

Os AGV que resultam da acidogênese, principalmente acético, propiônico e butírico, são denominados de voláteis por serem destilados a baixa temperatura sob pressão atmosférica (SAWYER *et al.*, 1994).



Cerca de 1% dos microrganismos responsáveis pela acidogênese são facultativos e, assim, são capazes de oxidar substrato por via oxidativa. Isto os torna muito importantes na digestão anaeróbia já que o oxigênio, eventualmente presente, que é inibidor da atividade dos microrganismos estritamente anaeróbios, pode ser removido por microorganismos facultativos.

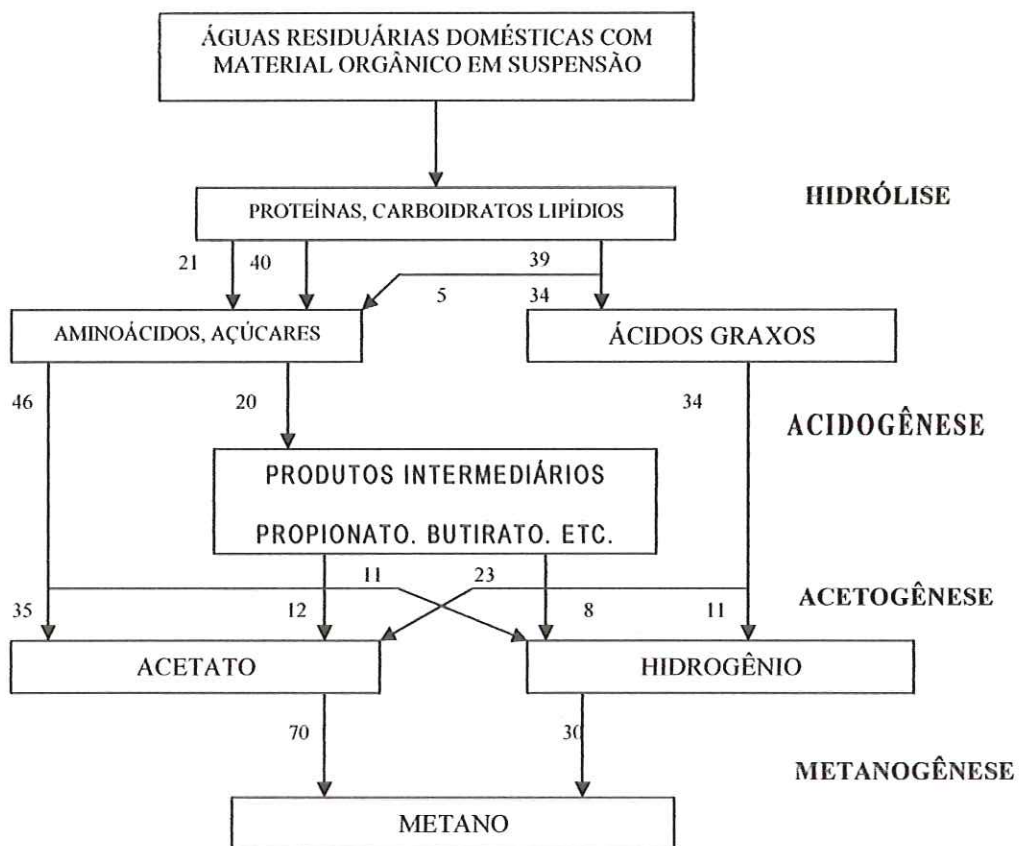


Figura 3.1- Seqüência de processos da digestão anaeróbia (os números referem-se à porcentagem da matéria orgânica digerida expressa como DQO) (FONTE: VAN HAANDEL E LETTINGA, 1994)

Segundo WHEATLEY (1990), as fases hidrolíticas e acidogênicas podem ser realizadas por bactérias anaeróbias acidogênicas. Assim, entre estes microrganismos comumente encontrados em digestores estão *Elostridium*, *Bacteróides*, *Ruminococcus*, *Acetivibrio*, *Bifidobacterium*, *Eubacterium*, *Pepstostreptococcus*, *Pepstococcus*, *Selenomonas*, *Lactobacillus*, *Streptococcus* e membros da *Enterobacteriaceae*.

### 3.5- Digestão hidrolítica (ou acidogênica) de lodo primário

Em sistemas biológicos de tratamento terciário que visam não somente a remoção de nitrogênio, mas também, a remoção de fósforo, é necessária a presença da fonte de carbono em concentrações adequadas e, principalmente, que essa matéria orgânica seja prontamente degradável, como é o caso dos ácidos graxos voláteis (AGV), por exemplo.

Uma forma de conseguir a produção de AGV, em estações de tratamento, é a utilização de reatores hidrolíticos ou acidogênicos. Esse tipo de reator começou a ser estudado a partir da década de cinquenta, objetivando tornar o processo de digestão anaeróbia mais estável e resistente a sobrecargas orgânicas que nos processos anaeróbios de apenas uma fase (NAKAHARA, 1994). Nesses sistemas, além de um reator hidrolítico que visa à solubilização do material orgânico particulado, há, também, a presença de um segundo reator anaeróbio para a remoção do material orgânico efluente do primeiro.

STRONACH *et al.* (1986) já apresentavam conclusões gerais retiradas de análises cinéticas e experimentos realizados em reatores UASB e em reatores completamente misturados, com duas fases em ambos:

- A digestão anaeróbia poderá ser separada com a aplicação de tempos de detenção hidráulica (TDH) apropriados para as fases hidrolítica (acidogênica) e metanogênica;

- No reator hidrolítico, os principais produtos gerados são os ácidos graxos voláteis (AGV);
- O principal AGV formado é o ácido acético (na forma de acetato);
- O sistema operacional poderá ser melhorado com a aplicação de um estágio paralelo de sedimentação e recirculação do lodo sedimentado para o reator hidrolítico, bem como com a aplicação de uma fase de gás entre os dois módulos;
- O estágio paralelo de sedimentação seguida de recirculação não parece uma boa prática na fase metanogênica, devido à má sedimentabilidade dos sólidos nela encontrados;

Estudos cinéticos com TDH indicaram taxas específicas máximas de crescimento dos microrganismos acidogênicos e metanogênicos de  $2,7 \text{ h}^{-1}$  e  $0,01 \text{ h}^{-1}$ , respectivamente;

Substratos simples podem ser convertidos em produtos finais em cerca de 1 dia no reator hidrolítico (AGV) e em período de 15 a 20 dias no metanogênico (metano e dióxido de carbono).

Assim, a Figura 3.2 apresenta um esquema do sistema anaeróbico de duas fases.

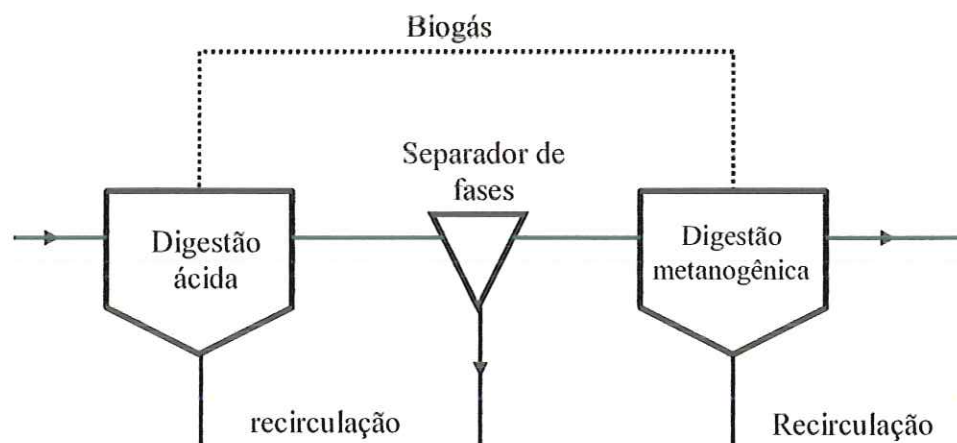


Figura 3.2- Digestão anaeróbia em duas fases (FONTE: STRONACH et al., 1986)

Segundo VAN HAANDEL E LETTINGA (1994), no reator hidrolítico haverá pouca ou quase nenhuma metanogênese devido às condições ambientais e operacionais desfavoráveis, como a predominância da fermentação ácida, que fará com que o pH fique abaixo do ideal para a metanogênese. Por outro lado, a idade de lodo ou tempo de retenção celular é pequena, o que faz com que os microrganismos metanogênicos não se desenvolvam.

Com o avanço das pesquisas sobre remoção biológica de nutrientes, percebeu-se uma outra utilidade para os reatores hidrolíticos, a de fornecimento de fontes de carbono para tais processos, principalmente para a remoção de fósforo. Assim, a digestão hidrolítica, ou acidogênica, vem sendo cada vez mais estudada tanto para a aplicação em águas residuárias, como também, para aplicação no lodo primário — um dos principais pontos a ser investigado nesta pesquisa.

Segundo HATZICONSTANTINO *et al.* (1996), a hidrólise de lodo primário em digestores hidrolíticos de lodo primário pode enriquecer o efluente com compostos orgânicos solúveis que, quando retornados, podem servir como uma valiosa fonte de carbono para a subsequente remoção de nutrientes. Esse ponto de vista é compartilhado por MOSER-ENGELER *et al.* (1999), que concluíram que a hidrólise de lodo primário poderá melhorar a remoção de nutrientes, já que um substrato prontamente biodegradável poderá ser produzido na própria (ETE).

Usualmente, o desempenho do DHL é expresso em termos de DQO solúvel produzida por DQO total do lodo. Desta forma, os principais parâmetros envolvidos no projeto destas unidades são a temperatura, o tempo de detenção hidráulica (TDH) e o tempo de detenção de lodo (TDL ou idade de lodo) (*ibid.*). Para BANERJEE *et al.* (1998), além



dos parâmetros anteriormente citados, devem também ser consideradas as características do esgoto e o pH.

Segundo MIRON *et al.* (2000), os principais componentes do lodo primário são carboidratos, lipídeos e proteínas e, dessa forma, pesquisando o papel do TDL na hidrólise e acidificação de lodo primário, concluíram que a hidrólise de carboidratos e lipídeos aumenta com o aumento do TDL e que a hidrólise de proteínas ocorre quando as condições para metanogênese são desfavoráveis. Concluíram, também, que valores de TDL  $\leq 8$  dias, resultaram em condições acidogênicas com insignificante produção de biogás, enquanto que, com valores de TDL  $> 8$  dias, as condições metanogênicas prevaleceram.

O valor de TDL é particularmente importante em digestores de escoamento contínuo com recirculação de lodo. HATZICONSTANTINOOU *et al.* (1996), pesquisando um sistema com aplicação de recirculação e com temperaturas superiores a 20°C e TDL superiores a 2 dias, obtiveram produção de DQO solúvel da ordem de 10 % em relação à DQO total do lodo.

No caso do TDH, BARNEJEE *et al.* (1998), obtiveram aumento de 14 % na produção de AGV ao aumentar o TDH de 18 horas para 30 horas. Ainda para estes autores, a temperatura de 30°C indicou ser a ótima para a biomassa envolvida no processo de hidrólise, sendo que, ao utilizarem temperaturas superiores, verificaram queda na produção de AGV.

MAHARAJ & ELEFSINIOTS (2001), operando reatores de mistura completa, em escala de bancada, obtiveram altas taxas de produção de DQO solúvel em TDH de 30 h e temperatura de 25°C. Observaram também que, ao aumentarem o TDH (mantendo a

temperatura de 25°C) ou diminuïrem a temperatura (mantendo o TDH de 30 h), obtiveram menores produções de DQO solúvel.

Segundo SPEECE (1996), substâncias orgânicas prontamente biodegradáveis requerem TDH curtos, de 2 a 6 horas, no reator hidrolítico.

Na Tabela 3.1, são apresentados alguns dados de produção de DQO solúvel alcançadas por outros autores, bem como, os valores de TDH e temperaturas aplicadas em cada pesquisa.

**Tabela 3.2- Produções atingidas com a digestão hidrolítica de lodo primário**

<b>Autores</b>	<b>T (° C)</b>	<b>TDH (d)</b>	<b>Produção de DQO solúvel em relação a DQO total do lodo (%)</b>
<b>Karlson and Simith (1996)</b>	37	1	20
<b>Kristensen et al. (1992)</b>	30	1	9
<b>Idem</b>	30	2	13
<b>Brinoh et al. (1994)</b>	25	2-3	13

FONTE: Adaptado de HATZICONSTANTINOOU et al. (1996)

Um ponto que poderá ser relevante na digestão hidrolítica de lodo é o nível de mistura aplicado durante a operação do digestor. STROOT *et al.* (2001), ao realizarem estudo relacionado a esse assunto, observaram que o desempenho do reator de mistura completa melhorava quando o nível de mistura era diminuído. Em seguida, compararam o desempenho de reatores para diferentes níveis de mistura e diferentes taxas de carregamento de substrato, tendo verificado que o reator de mistura contínua apresentou

desempenho instável sob altas taxas de carregamento, enquanto que, no reator sob mínimas condições de mistura, o desempenho foi estável para todas as taxas de carregamento aplicadas. Os autores concluíram que não era necessária a aplicação de mistura contínua para um bom desempenho dos digestores hidrolíticos e que este tipo de operação foi inibitória diante de altas taxas de carregamento de substrato.

Outro ponto relevante na digestão hidrolítica de lodo primário, são os tipos de AGV produzidos. MOSER-ENGELER *et al.* (1998) destacaram que os principais produtos solúveis deste processo são os ácidos voláteis de cadeia curta, com 2 a 5 átomos de carbono e que estes representam 84 % da DQO solúvel. Em seguida, verificaram o comportamento dos microrganismos acumuladores de fósforo diante da aplicação desses ácidos, tendo constatado que os microrganismos utilizavam mais rapidamente os ácidos acético (acetato) e propiônico (propionato) que os ácidos com 4 ou 5 átomos de carbono em sua cadeia.

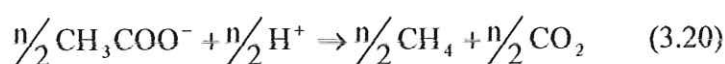
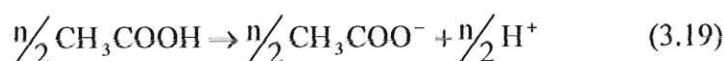
BARNERJEE *et al.* (1999), em seus estudos com hidrólise de lodo primário, verificaram que, entre os AGV formados, prevaleciam o acetato e o propionato. O primeiro, na faixa de 56 % a 76 %, enquanto que o segundo, na faixa de 12 % a 27 %. Verificaram, também, concentrações significantes de ácido n-butírico quando o lodo era enriquecido com carboidratos oriundos de efluente industrial do processamento da batata. Aliás, o enriquecimento do lodo com certos tipos de efluentes industriais, pode vir a ser outro procedimento vantajoso em digestores hidrolíticos de lodo primário. Estes autores, por exemplo, concluíram que a adição deste efluente industrial resultou no aumento das concentrações de AGV e DQO solúvel, bem como em suas correspondentes taxas específicas de produção, aumento no percentual de sólidos suspensos destruídos (ou solubilizados) e melhora das propriedades de sedimentação.

MAHARAJ & ELEFSINIOTIS (2001) também observaram que a produção de AGV e DQO solúvel foi significativamente mais elevada em um digestor alimentado com lodo primário e efluente industrial rico em amido, do que em um digestor alimentado apenas com lodo primário, embora no primeiro tenha sido verificada a inibição da degradação de proteínas.

Com relação ao custo-benefício da aplicação da digestão hidrolítica de lodo primário para um posterior tratamento terciário, ANDREASEN *et al.* (1997), ao realizarem esse tipo de análise, concluíram que a aplicação deste processo é amplamente viável e que o mesmo deveria ser levado em consideração, ou seja, como um elemento importante a ser considerado em estações de tratamento de esgotos que visam à remoção de nutrientes.

### 3.5.1- Estequiometria

VAN HAANDEL E MARAIS (1999) destacam que, para uma melhor aproximação da fórmula estrutural do lodo primário, é prudente considerá-lo como um polissacarídeo  $(CH_2O)_n$ . Desta forma, a estequiometria da digestão anaeróbia de lodo primário seria a seguinte:





Os dois primeiros processos (Equações 3.18 e 3.19) consistem, respectivamente, na hidrólise e acidogênese, enquanto que o terceiro (Equação 3.20) consiste na metanogênese. No entanto, estes autores desconsideraram o processo de amonificação que ocorre na digestão de lodo primário, que resulta em alta concentração de nitrogênio amoniacal no mesmo. Tal observação pode ser constatada na presente pesquisa, como poderá ser observada no Capítulo V desta Tese.

### 3.5.2- Condições operacionais

Para que se consiga um melhor controle sobre a digestão hidrolítica do lodo primário, são necessários que se tomem alguns cuidados em sua operação. No caso da aplicação deste processo visando uma maior produção de ácidos voláteis e sua aplicação no tratamento terciário, é fundamental a aplicação de condições as mais desfavoráveis possíveis ao desenvolvimento de microrganismos metanogênicos, tais como, curtos tempos de detenção hidráulica (TDH) e tempo de detenção de lodo ou idade de lodo (TDL), bem como pH abaixo da faixa favorável a estes microrganismos. No entanto, a menos que seja introduzido algum tipo de solução ácida ao meio, pode acontecer de o pH se manter em uma faixa favorável para os microrganismos metanogênicos, mesmo em um processo que visa apenas à fermentação ácida. Isto porquê, no lodo primário oriundo de estações que tratam de esgotos domésticos, poderá haver alcalinidade em concentrações suficientes para impedir a acidificação do meio. Assim, é plausível admitir que, quando se visa o menor custo possível de operação nestes tipos de reatores, os principais parâmetros operacionais em digestores hidrolíticos de lodo (DHL) sejam o TDH e o TDL.

Com relação à presença de nutrientes no lodo primário, de fundamental importância para todas as etapas de digestão, normalmente haverá concentrações suficientes de

macronutrientes, devido ao fato de o esgoto doméstico já apresentar concentrações significativas destes compostos. SPEECE (1996) enfatiza que a presença de micronutrientes poderá ser deficitária, de forma que possa vir a ser necessária a adição de sais minerais.

### **3.6- Reator em bateladas sequenciais (RBS)**

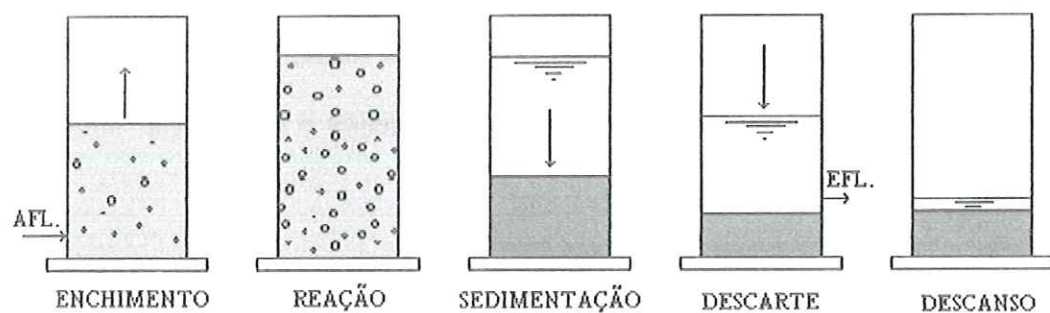
O RBS foi criado na segunda década do século XX na Inglaterra, mais especificamente no ano de 1914, por Ardern e Lockett. No entanto, essa tecnologia foi abandonada devido à dificuldade de tornar automáticas as operações sequenciais inerentes ao processo. Com os avanços tecnológicos das últimas décadas e o consequente desenvolvimento de equipamentos, como sensores de nível e válvulas motorizadas e pneumáticas, controladoras de alimentação e descarga, este tipo de processo voltou a ser aplicado.

SOUSA (1996) define o RBS como sistemas de tratamento biológico de águas residuárias constituídos de um ou mais reatores, onde, na mesma unidade, ocorre a oxidação da matéria orgânica, a remoção de nutrientes e a separação sólido-líquido pelo mecanismo de sedimentação.

SAMUDIO (1999), utilizando a nomenclatura de "lodo ativado operado em bateladas (LAB)", destaca que um ciclo típico de operação destes sistemas é dividido em cinco períodos: alimentação, reação, sedimentação, drenagem do clarificado e espera. Este último período é necessário quando se utilizam tanques múltiplos e ocorrer de um tanque estar em enchimento e outro já ter executado a operação de descarga do efluente. Outros autores utilizam, para o primeiro período (ou ciclo), o termo "enchimento", enquanto que, para os dois últimos, os termos "descarte" e "descanso", respectivamente, como mostra a Figura 3.1.

Pesquisas realizadas com RBS mostraram que, dependendo do tipo de água residuária e do nível de exigência de qualidade do efluente a ser lançado, este tipo de reator (que pode ser aeróbio, anaeróbio, ou misto) pode apresentar vantagens em relação a outros tipos de reatores biológicos convencionais e, também, realizar o tratamento de forma bem mais controlada que o sistema de fluxo contínuo (CALLADO, 2001).

Segundo SURAMPALLI *et al.* (1997), um RBS típico pode apresentar, em seu efluente, concentrações de  $\text{DBO}_5$  e STS inferiores a 10 mg/L. Com algumas modificações, pode promover, com sucesso, a nitrificação (com concentrações residuais de N-amoniacal de 1-2 mg/L), a desnitrificação e, se bem projetados, também alcançam remoções satisfatórias de fósforo, sem a necessidade de adição de produtos químicos, com concentrações residuais inferiores a 1 mg/L.



**Figura 3.3- Etapas de um ciclo no RBS (FONTE: CALLADO, 2001)**

SOUSA (1996), durante uma investigação com um RBS aeróbio em escala piloto, com tempo de ciclo de 4 horas, para promover o pós-tratamento de um reator UASB que

tratava esgoto sintético, conseguiu em média, nitrificação de 90% do nitrogênio amoniacal afluente.

ALÉM SOBRINHO E SAMUDIO (2000), operando reator piloto alimentado com esgoto sanitário predominantemente doméstico, com concentrações médias de fósforo total de 3,0 mg/L e de fósforo solúvel inferiores a 2,0 mg/L, obtiveram remoções da ordem de 70%, com concentrações de fósforo total e solúvel, no efluente final, de 1,0 mg/L e 0,15 mg/L respectivamente, e sem a adição de fonte externa de carbono.

Em estudo realizado por ZÚÑIGA E MARTÍNES (1996) utilizando as etapas sequenciais anaeróbia-aeróbia-anóxica-aeróbia, com os reatores preenchidos com leito móvel de bambu e alimentados com esgoto municipal, alcançaram remoções de nitrogênio e fósforo da ordem de 87% e 75% respectivamente.



## **IV- MATERIAIS E MÉTODOS**

Esta pesquisa compreendeu estudos sobre hidrólise de lodo primário de ETE com vistas à produção de ácidos graxos voláteis (AGV), e, a avaliação dos processos de nitrificação e desnitrificação em reator operado em bateladas sequenciais (RBS). A etapa de desnitrificação foi estudada utilizando-se solução de ácidos voláteis adquiridos no mercado, bem como, sobrenadante de digestor hidrolítico de lodo (DHL) resultante da etapa de hidrólise do lodo.

O estudo de hidrólise de lodo, teve por objetivo principal, a investigação sobre a possibilidade de obtenção de produção de AGV junto ao lodo gerado em decantadores primários de ETEs. Tais compostos, podem ser de importante valia, tendo em vista sua utilização como fonte de carbono para os processos biológicos de remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) de águas residuárias. O estudo de remoção de nutrientes de esgoto em RBS, tratado em níveis secundários, foi realizado primeiramente com soluções sintéticas de AGV, e, em seguida, com AGV contidos na fração líquida de lodo primário hidrolisado.

Desta forma, pode-se dizer que na pesquisa foram realizados dois tipos de estudos. O da hidrólise de lodo primário, e o da remoção de nutrientes com utilização de AGV, produzidos na hidrólise de lodo primário, como fonte externa de carbono. Ou seja, o primeiro como suporte para o segundo.

### **4.1- Hidrólise de lodo**

Devido a problemas, imprevistos, houveram mudanças nas configurações pretendidas nos reatores ensaiados, mas não nos objetivos, neste estudo. Inicialmente,

pretendia-se aumentar a escala do DHL, de bancada para piloto. No entanto, foi verificado que pelo fato de o esgoto do campus da USP apresentar baixas concentrações de sólidos e matéria orgânica, era inviável que se montasse um decantador em escala piloto, assim como, um DHL. Como a solução encontrada para este imprevisto, foi a de se transportar lodo primário da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) da cidade de Franca-SP, foi conveniente, se manter o experimento de bancada já existente.

Desta forma, a presente pesquisa foi realizada com a utilização de um DHL, em escala de bancada, com volume útil de 1,3 L e confeccionado em acrílico, conforme representado nas Figuras 4.1 (a) e (b).

Foram realizadas alimentações, em bateladas, com lodo primário, e diferentes taxas de aplicação (TA), de 1,7; 2,1 e 2,7 gDQO<sub>t</sub>. gSSV.d<sup>-1</sup>, para cada batelada, avaliando-se, diariamente, o desempenho do DHL referente à produção de DQO filtrada (DQO<sub>f</sub>), bem como, quanto à concentração e composição dos AGV gerados no reator. Cada perfil foi encerrado quando a concentração de DQO<sub>f</sub> passou a apresentar valores sempre descendentes, indicando que, a partir de então, a metanogênese já poderia estar predominando sobre a acidogênese. Em média, cada perfil teve duração de 15 dias, tendo sido realizados cinco perfis para cada TA estudada. Ao final disto, o reator era completamente esvaziado, e preenchido novamente com lodo apresentando uma nova TA. A redução da TA era realizada através de diluição do lodo com água destilada.

Diariamente eram coletadas duas amostras, em intervalos de 12 horas entre as coletas, para análises laboratoriais. Durante toda pesquisa o DHL foi operado a temperatura ambiente.

O lodo primário utilizado na pesquisa foi coletado em um decantador primário da ETE da cidade de Franca-SP. Após a coleta e transporte, o mesmo era armazenado em

câmaras frias à temperatura de 4° C. As características apresentadas pelo lodo primário, em cada alimentação, estão apresentadas na Tabela 4.1.

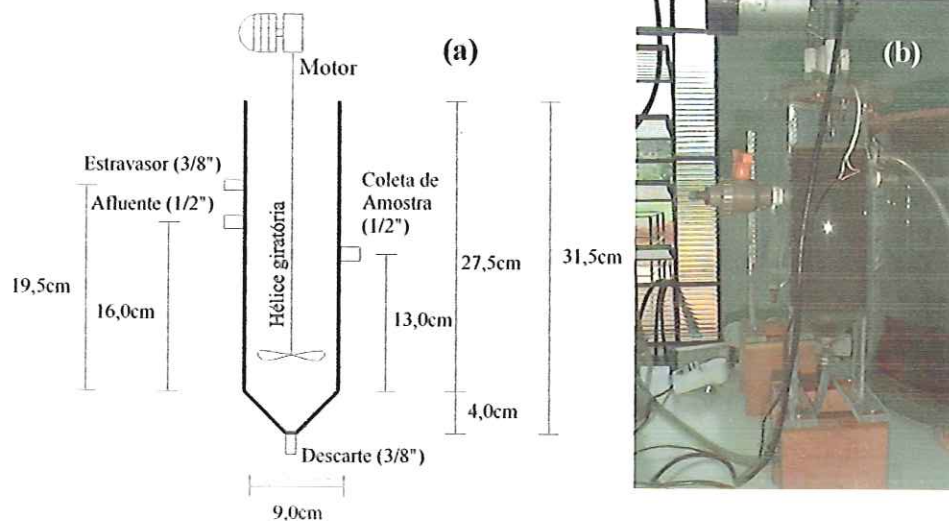


Figura 4.1. Digestor hidrolítico de lodo utilizado na pesquisa, (a) detalhes e (b) foto

Tabela 4.1- Características do lodo primário em cada ensaio

TA (gDQO <sub>t</sub> ,gSSV.d <sup>-1</sup> )	DQO <sub>t</sub> (g.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>r</sub> (g.l <sup>-1</sup> )	SST (g.l <sup>-1</sup> )	SSV (g.l <sup>-1</sup> )	AGV (g.l <sup>-1</sup> )	AT (gCaCO <sub>3</sub> .l <sup>-1</sup> )	pH
1,7	44,5	2,2	70,0	34,2	0,5	1,0	7,4
2,1	46,4	2,6	56,3	29,4	0,6	1,2	7,5
2,7	56,1	2,8	52,2	27,2	1,4	1,3	7,5

O DHL era provido de agitador mecânico, do fabricante T & S, operando a 100 rpm, na frequência de 30 min/90 min.

Assim, os monitoramentos no DHL em bateladas foram realizados analisando-se o desempenho do mesmo para diferentes tempos de ciclo. O ciclo era dividido em

enchimento, reação e descarte, sendo os tempos de detenção de lodo (TDL) iguais aos tempos de reação no DHL. As amostras eram centrifugadas, para realização das análises com o sobrenadante da amostra centrifugada.

Vale lembrar que os desempenhos foram avaliados pelo aumento das taxas de hidrólise ( $T_h$ ) e acidogênese ( $T_a$ ), que podem ser definidas de acordo com as Equações 4.1 e 4.2 a seguir:

$$T_h = \frac{(S_{vn} - S_{vi})}{X_{vi} \cdot \Delta T} \quad (4.1)$$

$$T_a = \frac{(AGV_n - AGV_i)}{X_{vi} \cdot \Delta T} \quad (4.2)$$

Onde:

$T_h$  → Taxa de hidrólise (gDQO<sub>f</sub>/gSSV<sub>i</sub> . d)

$T_a$  → Taxa de acidogênese (gAGV/gSSV<sub>i</sub> . d)

$S_{vn}$  → DQO filtrada ao final do tempo de ciclo de “n” dias (g/L);

$S_{vi}$  → DQO filtrada no momento da alimentação (g/L);

$X_{vi}$  → Concentração de sólidos voláteis no início da batelada (gSSV/L);

$V$  → Volume do reator (l);

$\Delta T$  → Intervalo de tempo referente ao tempo de reação no momento da coleta, ou seja,  $T_n -$

$T_{n-1}$  → t (d);

$AGV_n$  → Concentração de ácidos voláteis ao final do tempo de ciclo de “n” dias (g/L);

$AGV_i$  → Concentração de ácidos voláteis no momento da alimentação (g/L).



Foram também identificados os tipos de ácidos voláteis (e suas proporções em relação ao total) e realizados estudos microbiológicos sobre a morfologia dos microrganismos envolvidos no processo.

#### **4.2- Estudo do Tratamento Terciário**

O estudo do tratamento terciário desta pesquisa foi realizado de forma direta e objetiva. Em outras palavras, não foi montado um sistema seqüencial composto de tratamento secundário e terciário, mas sim, apenas sistema experimental de tratamento terciário alimentado por esgoto tratado em reator UASB, e com adição de fonte externa de carbono. Portanto, não foi dada atenção aos níveis de remoção (DQO afluente e efluente de reator secundário e eficiência de remoção) no tratamento secundário, mas sim, apenas para os valores contidos no efluente deste tratamento, pois os mesmos foram tratados como sendo os de alimentação para o sistema experimental desta pesquisa.

##### **4.2.1- RBS**

Para os estudos de remoção de nitrogênio e fósforo, foi utilizado um reator operado em batelada seqüenciais (RBS), com volume útil de 6 L confeccionado em acrílico, como mostra a Figura 4.2. A alimentação (enchimento e descarte) deste reator foi feita com a utilização de bombas dosadoras do fabricante PROMINENT.

O esgoto secundário de alimentação do RBS, oriundo de reator UASB da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) do Campus USP- São Carlos, conforme mostra a Figura 4.3, foi acumulado em reservatório de fibra de vidro com volume útil de 310 L. Este reservatório foi então preenchido até seu volume máximo, sendo preenchido novamente

quando, com a alimentação do RBS, atingia o volume de aproximadamente 1/3 de sua capacidade máxima.

Tal alternativa foi aplicada devido à grande diferença de nível existente entre a calha efluente do UASB e a bancada experimental (de aproximadamente 5 m), e também, a fim de se evitar a falta de esgoto secundário para abastecimento do RBS, em caso de interrupção operacional no reator UASB. Foi verificado, também, que, mesmo o esgoto sendo acumulado, não havia mudança significativa nas suas características qualitativas, mesmo após longos períodos de acúmulo (2 semanas), possivelmente por se tratar de esgoto tratado anaerobiamente, com baixos teores de matéria orgânica e de sólidos suspensos e sedimentáveis. Para cada batelada, eram bombeados 4,2 L, sendo o volume restante (1,8 L), reservado.

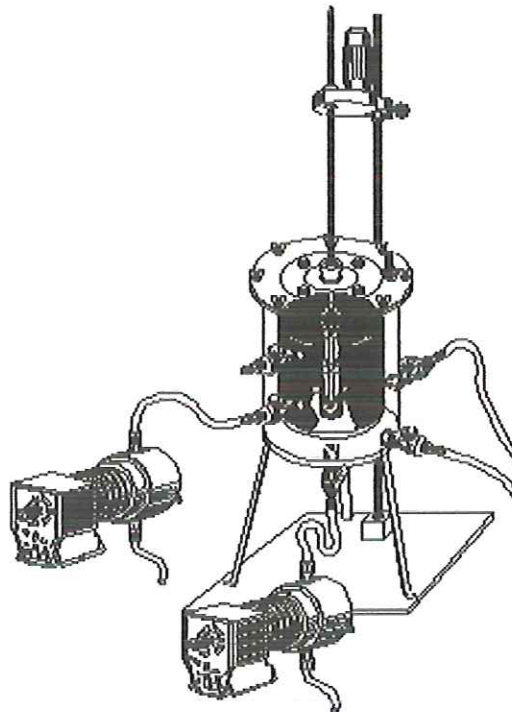


Figura 4.2- Representação do RBS utilizado na pesquisa

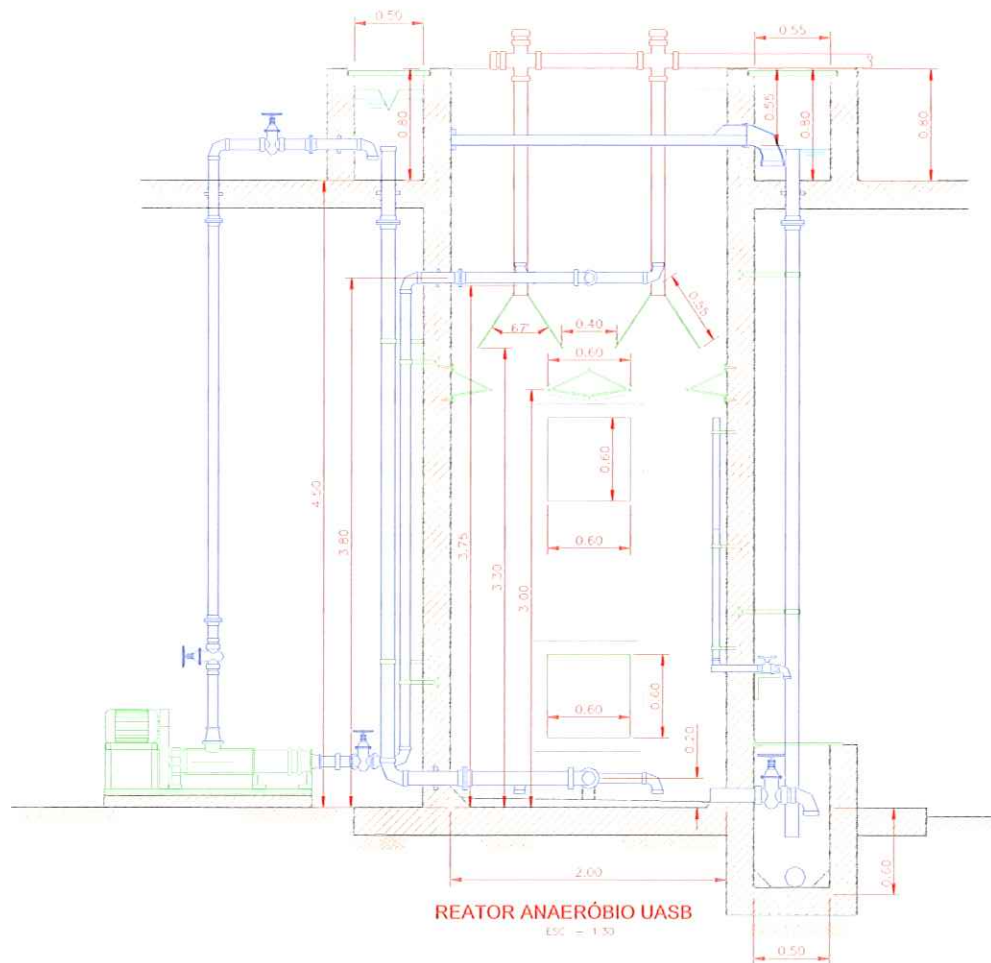


Figura 4.3. detalhes do reator UASB da ETE da USP, campus de São Carlos-SP

#### 4.2.2- Inóculo

Um dos maiores problemas apresentados nos estudos de tratamento terciário desta pesquisa foi com relação ao lodo de inóculo, particularmente no que diz respeito ao processo de nitrificação. Tais problemas, discutidos a seguir, geraram atraso de pelo menos 5 meses nas conclusões dos trabalhos experimentais.

Para a inoculação do RBS, foi utilizado, inicialmente, lodo oriundo do próprio reator UASB fornecedor do esgoto secundário. No entanto, mesmo após 2 meses de adaptação às condições aeróbias, este lodo se apresentou impróprio para este uso, devido à baixa sedimentabilidade por ele apresentada. Em um período de 1 mês, por exemplo, devido ao problema de flotação, já havia se perdido cerca de metade do volume de lodo inicialmente inoculado.

Em seguida, foi utilizado um novo lodo de inóculo, desta vez oriundo de reator anaeróbio-aeróbio de leito expandido (RAALEX) estudado por MENDONÇA (2004), também da ETE USP- São Carlos. O lodo era retirado, parte da zona anaeróbia (1/3 do total de inóculo), e outra parte (2/3) da zona aeróbia. No entanto, embora o mesmo não apresentasse flotação, como no primeiro caso, mesmo após 3 meses de adaptação, não demonstrou apresentar atividade nitrificante. Acreditava-se inicialmente que, por se tratar de lodo aeróbio, o mesmo apresentaria uma boa atividade nitrificante.

Desta forma, se buscou uma terceira alternativa, a aplicação de lodo oriundo do decantador secundário da ETE da cidade de Franca/SP. A ETE Franca, administrada pela Companhia de Saneamento Básico do estado de São Paulo (SABESP), é constituída por um sistema convencional de lodos ativados, com decantação primária. Uma vista dessa ETE, com o decantador primário em primeiro plano, está apresentada na foto correspondente à Figura 4.4. Ao fundo, estão os digestores de lodo da estação. A ETE Franca opera com vazão média da ordem de 275 L/s. Trata, com 95 % e 97 % de eficiência de remoção de DBO e sólidos suspensos, respectivamente, e carga orgânica da ordem de 8.600 KgDBO/d.

Vale ressaltar que a SABESP prestou todo apoio possível para esta pesquisa, e ficam aqui, desde já, os agradecimentos do autor da mesma, para com esta instituição.



Este lodo não só se mostrou viável para a atividade nitrificante, como levou apenas algumas semanas para apresentar tal viabilidade.



**Figura 4.4. Decantadores primário da ETE Franca com digestores de lodo ao fundo**

#### **4.2.3- Operação do RBS e fonte externa de Carbono**

Após a adaptação do lodo de inóculo, para o processo de nitrificação, onde foram aplicados ciclos exclusivamente aeróbios de 8 horas, foram iniciados, efetivamente, os estudos de remoção de nitrogênio (nitrificação e desnitrificação). Para isto, o ciclo de 8 horas foi dividido em duas fases, uma aeróbia e outra anaeróbia. A Tabela 4,2 apresenta em maiores detalhes, cada etapa deste ciclo aplicado.

Tabela 4.2- Etapas do ciclo operado

<b>CICLO</b>		
<b>FASE</b>	<b>ETAPA</b>	<b>DURAÇÃO</b>
<b>Aerada</b>	Enchimento	0,15
	Mistura/aeração	3,85
<b>Não aerada</b>	Mistura	3,50
	Descanso	0,40
	Descarte	0,10
<b>TEMPO TOTAL DE CICLO</b>		<b>8,00</b>

O controle de cada etapa do ciclo foi realizado com a utilização de timers do fabricante METALFLEX, modelo PHDS A4. A aeração do reator foi realizada introduzindo-se ar oriundo de compressor, através de 3 pedras porosas de aquário.

Foi realizado, também, controle da vazão de ar, enquanto que a mistura no meio líquido foi realizada através de agitador.

Assim sendo, foram programados sete tipos de ensaios, sendo que a diferença básica entre eles ocorreu no início da fase anaeróbia, permitindo, dessa forma, o estudo do comportamento do RBS em diferentes situações como mostra a Tabela 4.3 a seguir.

Tabela 4.3- Descrição resumida dos estudos realizados

<i>ENSAIO</i>	<i>SUBSTRATO</i>	<i>CICLO</i>	<i>FASE ANAERÓBIA</i>	<i>OBJETIVO</i>
<i>A</i>	<i>Sintético</i>	<i>Aerado + não aerado</i>	Sem adição de fonte de carbono no ambiente anaeróbio	Verificar a ocorrência ou não do processo de desnitrificação somente com o C remanescente da fase aeróbia
<i>B</i>	<i>Sintético</i>	<i>Aerado + não aerado</i>	Com adição de fonte de carbono na condição C/N=30	Verificar a ocorrência ou não do processo de desnitrificação diante de altas concentrações de C
<i>C</i>	<i>Sintético</i>	<i>Aerado + não aerado</i>	Com adição de fonte de carbono na condição C/N=1	Verificar a ocorrência ou não do processo de desnitrificação diante de baixas concentrações de C
<i>D</i>	<i>Sintético</i>	<i>Aerado + não aerado</i>	Com adição de fonte de carbono na condição C/N=3	Verificar a ocorrência ou não do processo de desnitrificação diante da relação sugerida por alguns autores
<i>E</i>	<i>Lodo primário hidrolisado</i>	<i>Aerado + não aerado</i>	Com adição de fonte de carbono oriunda de lodo primário hidrolisado na condição C/N = 1	Verificar a ocorrência ou não do processo de desnitrificação diante da adição de lodo primário hidrolisado contendo AGV
<i>F</i>	<i>Lodo primário hidrolisado</i>	<i>Aerado + não aerado</i>	Com adição de fonte de carbono oriunda de lodo primário hidrolisado na condição C/N = 3	Verificar a ocorrência ou não do processo de desnitrificação diante da adição de lodo primário hidrolisado contendo AGV
<i>G</i>	<i>Lodo primário hidrolisado</i>	<i>2 h aerado + 2 h não aerado + 2 h aerado + 2 h não aerado</i>	Com adição de fonte de carbono oriunda de lodo primário hidrolisado na condição C/N = 3	Verificação do processo de desnitrificação diante da adição de lodo rico em ácidos voláteis bem como o processo de liberação e absorção de fósforo

Todos os ensaios foram realizados sob temperatura ambiente. Os ensaios de A e F tiveram o ciclo de 8 horas dividido de acordo com a Tabela 4.2, enquanto que o ensaio G foi dividido de acordo com a Tabela 4.4.

Cada ensaio teve monitoramento de 1 mês, com mais 1 mês de adaptação entre eles. Em todos os ensaios, a relação C/N foi determinada de acordo com o número de

carbonos de AGV, sendo que o substrato foi adicionado no início da fase anaeróbia do ciclo. No ensaio G, o lodo primário hidrolisado foi adicionado no início da primeira fase anaeróbia.

**Tabela 4.4- Etapas do ciclo operado no ensaio G**

<b>CICLO</b>		
<b>FASE</b>	<b>ETAPA</b>	<b>DURAÇÃO</b>
<b>Aerada</b>	Enchimento	0,15 h
	Mistura/aeração	2,00 h
<b>Não aerada</b>	Mistura	2,00 h
<b>Aerada</b>	Mistura/aeração	2,00 h
<b>Não aerada</b>	Mistura	1,35 h
	Descanso	0,40 h
	Descarte	0,10 h
<b>TEMPO TOTAL DE CICLO</b>		<b>8 h</b>

Nos ensaios *A*, *B*, *C* e *D*, foram utilizados ácidos voláteis adquiridos do mercado. Para todos estes estudos, as soluções a serem adicionadas no reator foram preparadas a partir dos ácidos acético, propiônico e butírico, nas proporções de 70%, 20% e 10 %, respectivamente. As dosagens de cada ácido, para cada ensaio, foram obtidas a partir de cálculos estequiométricos.



Os ensaios E, F e G, foram realizados com a adição de sobrenadante (fase líquida) de lodo primário hidrolisado. Este sobrenadante era mantido em câmara fria sob temperatura de 4 °C, sendo o volume a ser utilizado, em cada alimentação, retirado desta câmara 30 minutos antes da adição, para que o mesmo, no momento da alimentação, já estivesse sob temperatura ambiente, ou seja, a mesma do RBS, evitando-se, assim, a possível ocorrência de choque térmico entre o lodo e o conteúdo do RBS. Todas as alimentações foram realizadas manualmente.

Para uma melhor compreensão do Capítulo posterior desta Tese, foram aplicadas as nomenclaturas: 1A para fonte de carbono composta por ácidos voláteis adquiridos do mercado; 1B para fonte de carbono composta por ácidos voláteis contidos na fase líquida (sobrenadante) de lodo primário hidrolisado.

Para todos os casos, a alimentação com a fonte externa de carbono só foi realizada após a verificação da ausência de oxigênio no reator ( $OD \approx 0$  mg/L), o que ocorria cerca de 30 minutos após a interrupção da aeração.

#### **4.3- Métodos Experimentais**

Os parâmetros, analisados na pesquisa, bem como, os métodos utilizados para suas determinações, são apresentados de forma resumida na Tabela 4.5. A seguir, os métodos de determinação são descritos de forma mais detalhada.

##### **4.3.1- Parâmetros físico-químicos**

As concentrações de nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), nitrato (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), nitrito (N-NO<sub>2</sub><sup>-2</sup>), fósforo (P-PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>), sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV), DQO total e filtrada e alcalinidade total foram determinadas de acordo com as técnicas do APHA (1995)

#### 4.3.2- Composição dos gases

As concentrações de  $N_2O$ , nos estudos cinéticos, foram monitoradas por cromatografia gasosa através de um cromatógrafo Gow-Mac com detector de condutividade térmica e coluna "Porapak Q" (2m x 1/4 " - 80 a 100 mesh), utilizando-se hidrogênio a 1 m/s-l como gás de arraste.

**Tabela 4.5- Parâmetros analisados e métodos utilizados**

Parâmetro	Método
DQO total (mg/L)	Espectrofotométrico
DQO filtrada (mg/L)	Espectrofotométrico
pH	Potenciométrico
Alcalinidade total (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	Titulométrico
AGV (mgHac/L)	Titulométrico
AGV (mg/L)	Cromatografia líquida
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	Espectrofotométrico
N-NO <sub>2</sub> <sup>-2</sup> (mg/L)	Espectrofotométrico
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	Espectrofotométrico
N-N <sub>2</sub> O (mg/L)	Espectrofotométrico
P-PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (mg/L)	Espectrofotométrico
SST (mg/L)	Gravimétrico
SSV (mg/L)	Gravimétrico
OD (mg/L)	Eletrométrico

#### 4.3.3- Composição dos AGV

A quantificação dos ácidos graxos voláteis (AGV) foi realizada pelo método de cromatografia líquida (HPLC), onde, o sistema Shimadzu para HPLC era constituído de: bomba LC- 10AD VP; válvula FCV- 10AL; forno CTO- 10<sup>A</sup> VP; detector SPD- M 10<sup>A</sup> VP (ultra violeta com arranjos de diodos); controlador SCL- 10<sup>A</sup> VP; microcomputador LG Pentium 4, provido de software Shimadzu Clsaa- VP; coluna Aminex HPx- 87H – 300 x 7,8 mm. Como efluente, foi utilizada solução 0,005 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A velocidade de fluxo aplicada foi a de 0,5 mL/min, com temperatura do forno e comprimento de onda iguais a 45 °C e 205 nm, respectivamente.

#### 4.3.4- Microscopia

Foram realizadas análises por microscopia óptica e por microscopia eletrônica de varredura.

Para a microscopia eletrônica de varredura, as amostras foram submetidas ao método de preparação desenvolvido por NATION (1983) e adaptada para biofilmes constituídos de bactérias por ARAÚJO (1994). Inicialmente, as amostras foram mantidas em solução tampão fosfato com concentração 0,1M (pH=7,3), contendo 2,5% de glutaraldeído durante 12 horas a 4°C para fixação do biofilme. Posteriormente, as amostras fixadas foram submetidas a três lavagens com duração 10 minutos cada, utilizando-se a solução tampão fosfato e expostas a soluções de etanol a 50%, 70%, 80%, 90% e 95% durante 10 minutos para cada concentração, para desidratação. As amostras foram lavadas 3 vezes com etanol 100% durante 10 minutos e expostas por 30 segundos à solução de hexametildesilazane (HMDS) para pós-fixação. Finalmente, as amostras foram secas em

estufa à temperatura de 60°C durante 2 horas e cobertas com ouro, seguindo para análise de microscopia eletrônica de varredura.

#### 4.3.5- Experimentos para estudos cinéticos

No final dos ensaios, descritos no sub-item 4.2.3 (*A, B, C e D*), foram retiradas amostras de lodo do RBS visando à obtenção de parâmetros cinéticos de desnitrificação.

Tais ensaios foram realizados em frascos de 1 L, do tipo DURAN. Neste frasco, era acrescentado 200 mL de lodo, 700 mL de esgoto nitrificado (do próprio RBS), enquanto que os 100 mL restantes do volume do reator eram destinados à fase gasosa (*head-space*). Durante estes ensaios, os frascos eram levemente agitados manualmente, a fim de se manter contato constante entre a biomassa e o esgoto nitrificado.

Assim, os procedimentos, desde a coleta no reator, até a coleta de amostras no frasco de estudo cinético, foram:

- 1- No final da fase aeróbia do ciclo, além da interrupção da aeração, era também interrompida a agitação do mesmo, a fim de separar a fase sólida da líquida;
- 2- Retirada de 700 mL do sobrenadante nitrificado e de 200 mL do lodo de fundo (biomassa). Ambos eram armazenados em recipientes diferentes;
- 3- Transferência dos 700 mL do sobrenadante para o frasco de estudo cinético e troca da composição gasosa no *head-space* através da introdução, durante 10 minutos, de nitrogênio (100 %);
- 4- Adição de fonte exógena de carbono e, em seguida, de 200 mL de lodo;



- 5- Injeção de 20 mL de acetileno, visando o bloqueio da via metabólica que leva  $N_2O$  para  $N_2$ , seguida de agitação manual contínua;
- 6- Coleta de amostras das fases líquida e gasosa para realização das análises em diferentes tempos  $t$ , tendo a amostra correspondente ao tempo  $t_0$  sido obtida antes da adição da fonte exógena de carbono.

Ao final do ensaio, o sobrenadante era descartado, enquanto que o lodo de fundo era devolvido ao reator.

As amostras líquidas foram utilizadas para determinação da concentração de  $NO_3^-$  ao longo do tempo, enquanto que as amostras gasosas foram utilizadas para a determinação da concentração de  $N_2O$ , também ao longo do tempo. No licor misto, foi determinada a concentração de sólidos totais voláteis (STV), além da temperatura e pH.

## V- RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1- Hidrólise e acidogênese de lodo primário

Como foi apresentado no Capítulo 4, para o estudo da hidrólise de lodo, foi utilizado lodo oriundo de decantador primário da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) da cidade de Franca- SP . As características deste lodo estão apresentadas na Tabela 5.1.

O lodo primário apresentou, em média, concentração de DQO de 50 g/L. Isto refletiu diretamente na capacidade de produção de ácidos orgânicos e de material orgânico solúvel, como será visto posteriormente. Um ponto que chamou atenção, e foi até preocupante, foi a alta presença de sólidos inorgânicos neste lodo, em torno de 50 % do total nele contido.

Desta forma, foi verificado o desempenho do DHL na hidrólise e acidogênese, e os valores médios são apresentados na Tabela 5.2. Nela, observa-se que as taxas de hidrólise e acidogênese máximas foram de 0,02 gDQO<sub>f</sub>/gSSV<sub>i,d</sub> e 0,03 gAGV/gSSV<sub>i,d</sub>, respectivamente. Estes valores refletem as médias de todos os ensaios realizados.

Outra forma de análise do desempenho do DHL foi feita tomando-se como referência o estudo da influência da taxa de aplicação (TA). Para isto, foram realizadas alimentações com três diferentes valores de TA, da ordem de 1,7, 2,1 e 2,7 gDQO<sub>f</sub>/gSSV<sub>i,d</sub>.

Assim, as Figuras 5.1 (a) e (b), apresentam as produções médias do DHL em relação às TA. Desta forma, a TA teve profunda influência sobre a produção de DQO<sub>f</sub>. Para o menor valor de TA (1,7 gDQO<sub>f</sub>/gSSV<sub>i,d</sub>), houve pouca ou quase nenhuma produção de DQO<sub>f</sub> ao longo do ensaio. Para os valores de TA de 2,1 e 2,7 gDQO<sub>f</sub>/gSSV<sub>i,d</sub>, houve produção considerável. No primeiro caso, entre o segundo e o quinto dia, houve produção

média da ordem de 682 mgDQO<sub>f</sub>/l. No segundo caso, houve produção crescente até por volta do oitavo dia, atingindo-se o valor máximo de 1.840 mgDQO<sub>f</sub>/l. Com isto, ficou evidenciado que quanto maior foi a TA, maior foi a produção de DQO<sub>f</sub>.

Com relação à produção de AGV [Figura 5.6 (b)], o mais importante foi verificar que, para os três casos de TA, a maior produção foi atingida em tempos de detenção de lodo próximos de 2 dias. Foram obtidas concentrações de AGV da ordem de 600 mgAGV, para as TA de 1,7 e 2,1 gDQO<sub>f</sub>/gSSV.d, e de 1.000 mgAGV/l no caso da TA de 2,7 gDQO<sub>f</sub>/gSSV.d. Para tempos de detenção de lodo da ordem de 2 dias, foi possível se alcançar a maior produção de AGV, principalmente ácido acético e propiônico, como será visto posteriormente, ou seja, isto pode se tornar um importante ganho em ETEs para uma posterior aplicação destes substratos na remoção de nutrientes.

**Tabela 5.1- Valores médios do lodo primário da ETE de Franca-SP**

DQO <sub>t</sub> (g/L)	DQO <sub>f</sub> (g/L)	AGV (gHAc/l)	AT (gCaCO <sub>3</sub> /l)	SST (g/L)	SSV (g/L)	SSV/SST	CO (g/d)	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (g/L)	P-PO <sub>4</sub> (mg/L)	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)
38	3	2	2	42	21	0,5	50	250	2	0

CO- Carga orgânica; AT- Alcalinidade total

**Tabela 5.2- Valores médios obtidos no DHL alimentado como lodo da ETE de Franca-SP**

Tc (d)	1	2	3	4	5	6	7
DQO <sub>f</sub> (mg/L)	217	388	442	482	477	500	408
AGV(mg/L)	361	587	388	244	117	131	-106
T <sub>h</sub> (gDQO <sub>f</sub> /gSSV <sub>i</sub> .d)	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
T <sub>a</sub> (gAGV/gSSV <sub>i</sub> .d)	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	-0,01

Tc- Tempo de ciclo; T<sub>h</sub>-Taxa de hidrólise; T<sub>a</sub>- Taxa de acidogênese

De posse das produções de DQO<sub>f</sub> e AGV, foi possível relacioná-las com as taxas de hidrólise (T<sub>h</sub>) e acidogênese (T<sub>a</sub>). Assim, como mostra a Figura 5.2 (a), a TA de 1,7 gDQO<sub>f</sub>/gSSV.d apresentou valores insignificantes de T<sub>h</sub>, podendo-se dizer que a hidrólise do material particulado foi inexpressiva. No entanto, houve produção de ácidos [Figura 5.2 (b)], a qual se justifica pela fermentação ácida do material orgânico solúvel (aminoácidos, açúcares e ácidos de longa cadeia) já presente no lodo. Para os valores de TA de 2,1 e 2,7 gDQO<sub>f</sub>/gSSV.d, de um modo geral, pode-se dizer que foi possível obter valores satisfatórias T<sub>h</sub> em torno de 4 dias. O fato de não ter ocorrido o processo de hidrólise para a menor TA, indicou que o valor de TA pode ser fator limitante para o processo de hidrólise.



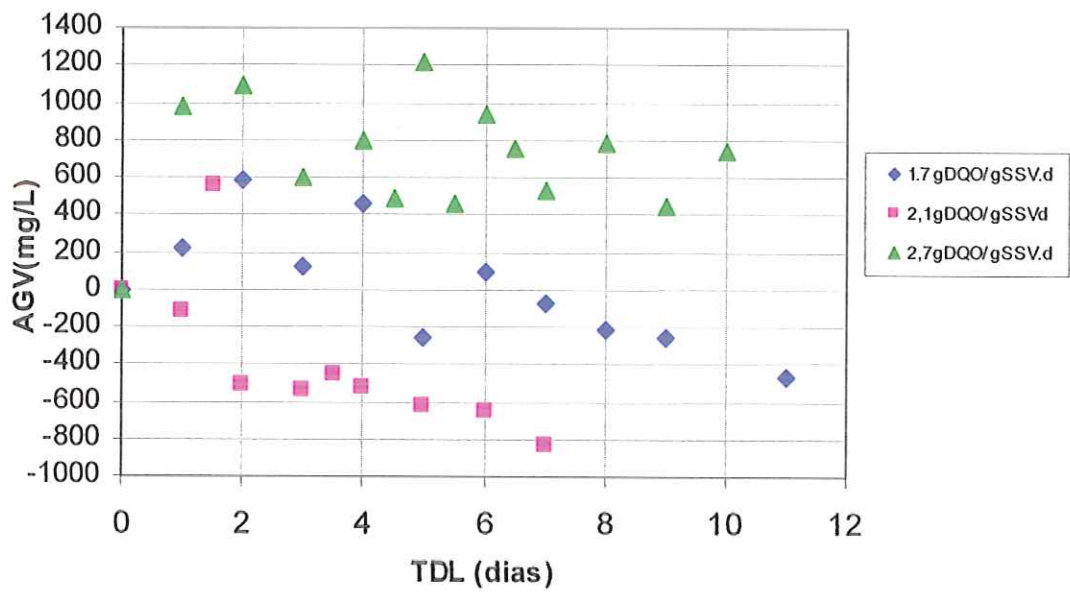
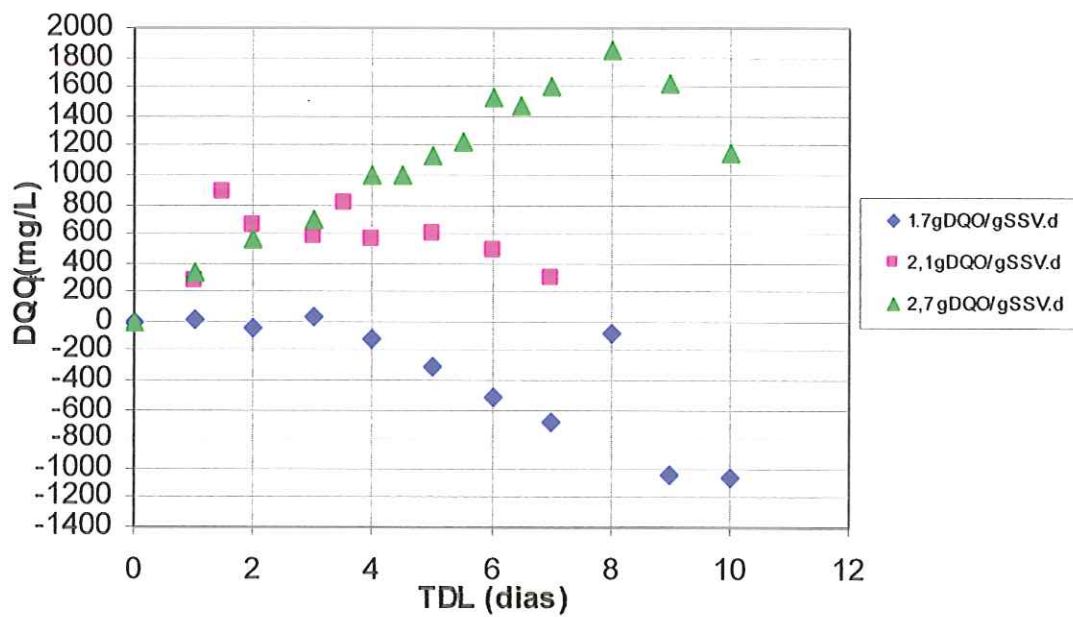


Figura 5.1- Produções alcançadas, em relação às taxas de aplicação (TA), de: (a)  $DQO_t$  (b) AGV

No caso das  $T_a$ , pode-se concluir, como mostra a Figura 5.2 (b), que: para tempos de detenção do lodo em torno de 2 dias, foi possível alcançar ótimos índices. Este é um bom indicativo para uma posterior utilização dos substratos produzidos nesse processo, na remoção de nitrogênio e fósforo de águas residuárias; e que, a  $T_h$  foi fator limitante para o processo de acidogênese.

No entanto, para HATZICONSTANTINO et al (1996), uma melhor forma de se analisar o desempenho de um DHL é através da análise da variação da hidrólise e da acidogênese em relação à máxima alcançada. Assim, a Figura 5.3 apresenta este tipo de análise. Nela pode se observar que a hidrólise atingiu seu melhor desempenho em ciclos de 4 a 6 dias, e já no ciclo de 2 dias, atingiu cerca de 80% de seu valor máximo. Com relação à acidogênese, nos ciclos entre 1 e 3 dias, houve melhores desempenhos, sendo que, no ciclo de 2 dias, a acidogênese máxima. Esses resultados permitem admitir que o tempo de detenção de lodo de 2 dias gerou melhores resultados para ambos os casos.

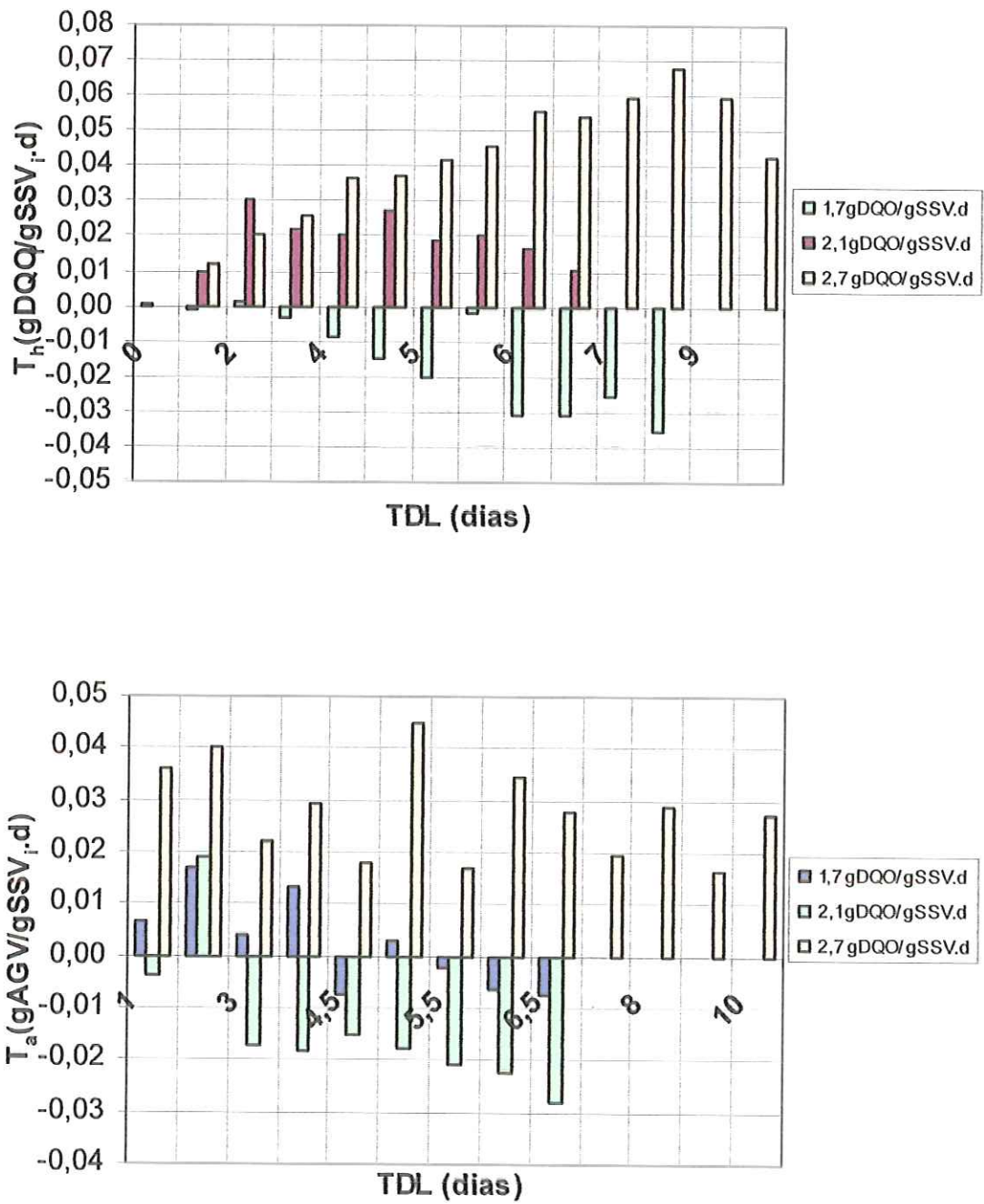
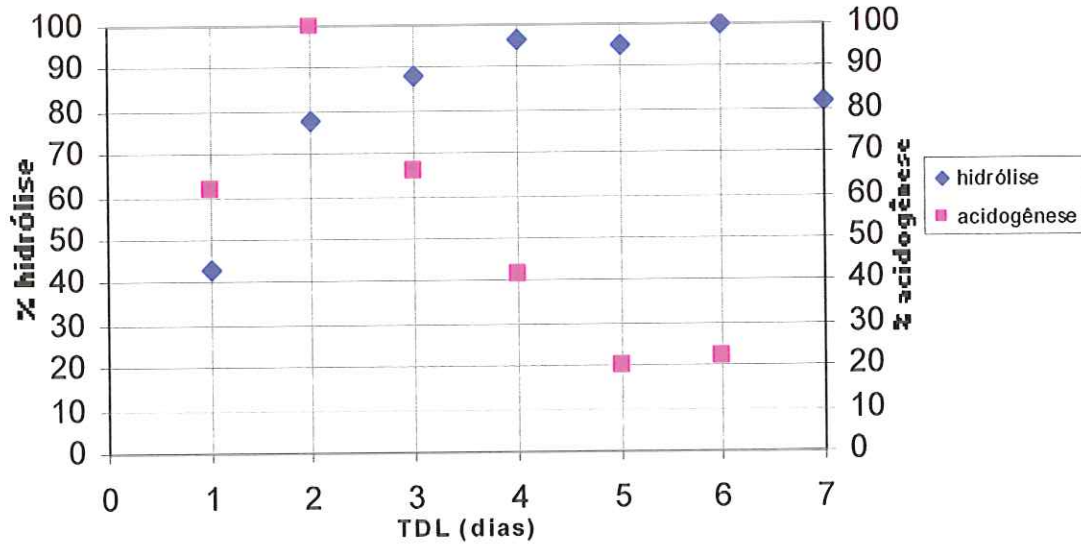


Figura 5.2- Taxas de hidrólise (a) e acidogênese (b), em relação as taxas de aplicação (TA) estudadas



**Figura 5.3- Variação de hidrólise e acidogênese em relação à fração máxima alcançada**

Com relação à composição dos ácidos formados, como mostram as Figuras 5.4 (a), (b) e (c), no período onde a taxa de acidogênese se mostrou maior (dois primeiros dias) para todas as TA aplicadas, os ácidos acético e propiônico predominaram na composição dos AGV. Juntos, estes compostos corresponderam a cerca de 70 % do total de ácidos presentes no líquido.



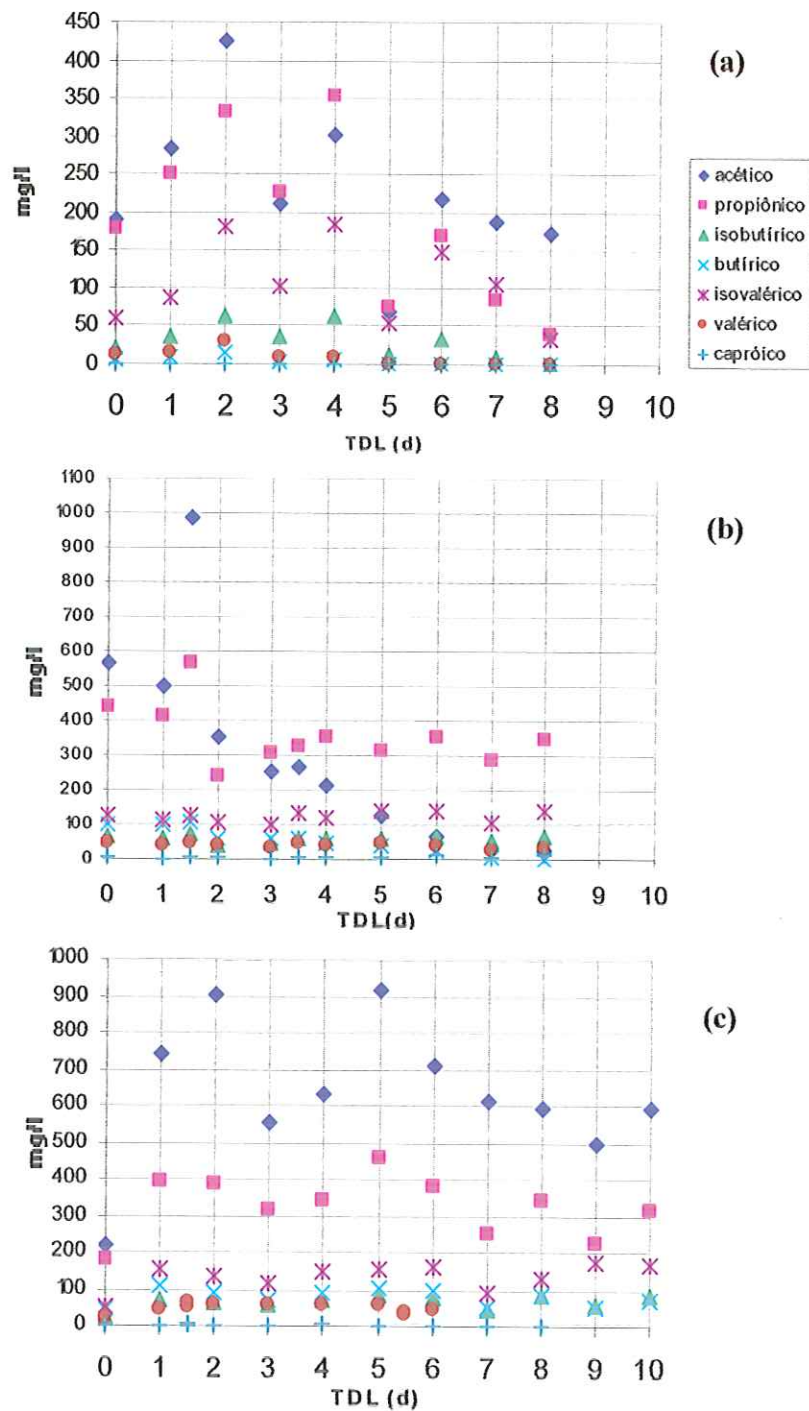


Figura 5.4- Composição dos AGV para os tempos de detenção de lodo estudados, para as taxas de aplicação (TA): (a) 1,7, (b) 2,1, (c) 2,7

## 5.2- Remoção de nitrogênio

### 5.2.1- Ensaio A

A principal razão para que se fizesse um estudo da relação ideal C/N para o processo, tendo os ácidos voláteis como fonte específica de carbono, antes de se iniciarem os estudos da desnitrificação com adição de lodo primário hidrolisado propriamente dito, foi a de se obter uma aproximação da dosagem ideal deste composto hidrolisado. Tal composto apresentou altas concentrações de ácidos voláteis (em torno de 2 g/L) e o que se pretendia era não só a remoção do nitrato, mas também que, ao final do processo, fossem mantidas as baixas concentrações de matéria orgânica ao final do ciclo. Vale ressaltar que, embora tenham sido realizadas análises de nitrito, em todos os casos, as concentrações observadas foram próximas a zero, de forma que os resultados desse composto não estão apresentados.

Dessa forma, primeiramente se verificou o comportamento da atividade desnitrificante diante na ausência de fonte exógena de carbono, realizando-se, em seguida, ensaios com adição de ácidos voláteis. Após um período de adaptação, realizou-se um perfil temporal, como mostram a Tabela 5.3 e a Figura 5.5. Como pode ser verificado, não houve desnitrificação após a interrupção do fornecimento de aeração.

Durante o período aerado, houve nitrificação de aproximadamente 90% do N- $\text{NH}_4^+$  inicialmente presente (44 mg/L), restando, ao final do ciclo, concentração próxima a 5 mg/L. Foi também observado o consumo de 98% da alcalinidade inicialmente presente. Apesar da redução observada nos valores de pH, os valores obtidos não atingiram níveis inibitórios. Portanto, a alcalinidade contida no esgoto foi suficiente para sustentar a nitrificação, apesar da sua baixa concentração inicial, da ordem de 112 mg/L. No entanto, por medida de segurança devido a estas baixas concentrações, nos Ensaios seguintes foi

realizado adição de reagente alcalinizante de forma a garantir bom desempenho de nitrificação, sem haver risco de concentrações insuficientes de alcalinidade.

**Tabela 5.3- Valores obtidos no perfil realizado sem adição de fonte exógena de carbono**

Tempo (h)	OD	pH	AT	AGV	DQO <sub>f</sub>	N-NH <sub>4</sub>	N-NO <sub>3</sub>
0	0	7,3	112	18	102	41	0
1	7,1	7,6	-	-	70	16	28
2	7,0	7,2	28	18	42	10	32
3	7,2	7,1	-	-	53	7	31
4	7,1	6,4	3	12	48	5	34
5	0,8	6,4	-	-	51	5	33
6	0	6,0	6	18	53	5	34
7	0	6,3	-	-	49	5	32
8	0	6,0	28	18	47	5	33

OD, AGV, DQO<sub>f</sub>, N-NH<sub>4</sub> e N-NO<sub>3</sub> em mg/L; AT em mgCaCO<sub>3</sub>/L.

Pode-se observar também, na Figura 5.5, que, por se tratar de esgoto secundário, a concentração de DQO filtrada foi bastante baixa, 50 mg/L, em média, na fase anaeróbia. Isto pode ser considerado como fator determinante para a não ocorrência do processo de desnitrificação.

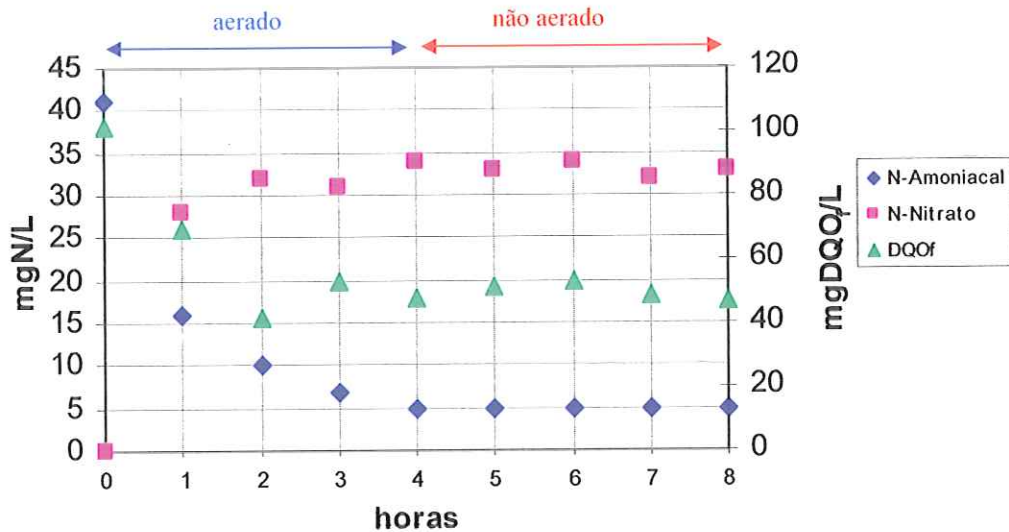


Figura 5.5- Concentrações obtidas durante perfil temporal durante o Ensaio A

### 5.2.2- Ensaio B

Imediatamente após os estudos da atividade desnitrificante sem adição de fonte exógena de carbono, passou-se a operar o RBS sob a aplicação de altas cargas de ácidos graxos voláteis (AGV), já que o lodo primário hidrolisado apresenta altas cargas destes compostos.

Como a solução sintética utilizada para o estudo consistia apenas de ácidos voláteis, optou-se, nesta etapa, por adicionar alcalinizante ao reator, a fim de garantir o tamponamento e, com isso, evitar a queda brusca do pH diante da dosagem da solução.

Desta forma, a Tabela 5.4 apresenta algumas das características deste estudo, enquanto que, nas Figuras 5.6 e 5.7, pode-se visualizar o desempenho do RBS ao longo do estudo no que diz respeito à nitrificação e à desnitrificação, respectivamente.



Tabela 5.4- Valores médios obtidos durante o Ensaio B no início do ciclo (0 h), final da fase aerada (4 h) e final da fase não aerada (8h),

C/N= 30						
Tempo (h)	OD	T	DQO <sub>f</sub>	pH	AT	AGV
0	0	22,9	159	7,6	271	65
4*	5,8	23,1	-	7,1	496	374
8	0	22,8	587	7,5	508	414

\*após adição da fonte externa; OD, DQO, e AGV em mg/L; T em °C; AT em mgCaCO<sub>3</sub>/L

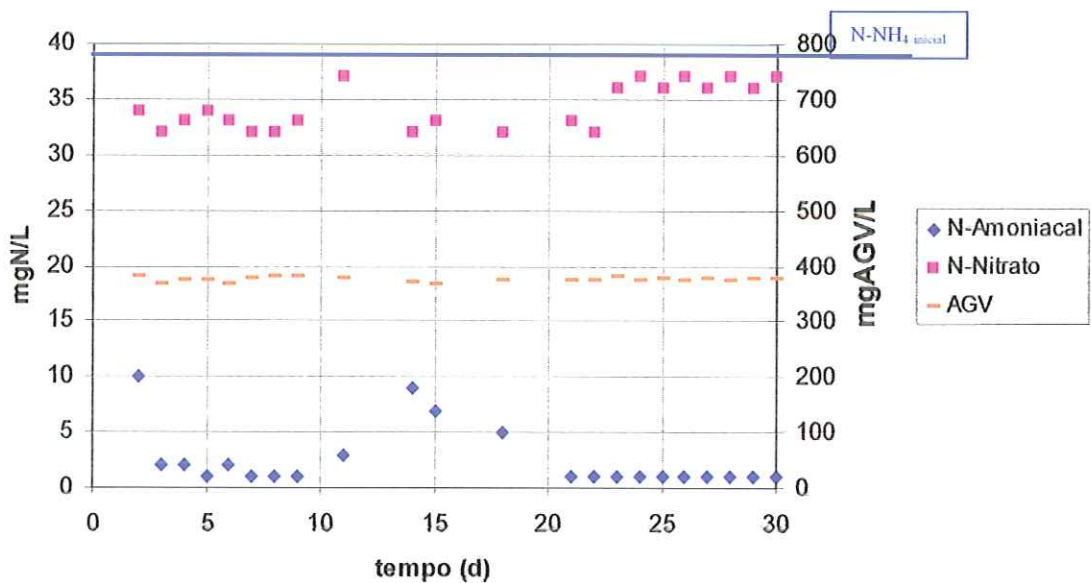
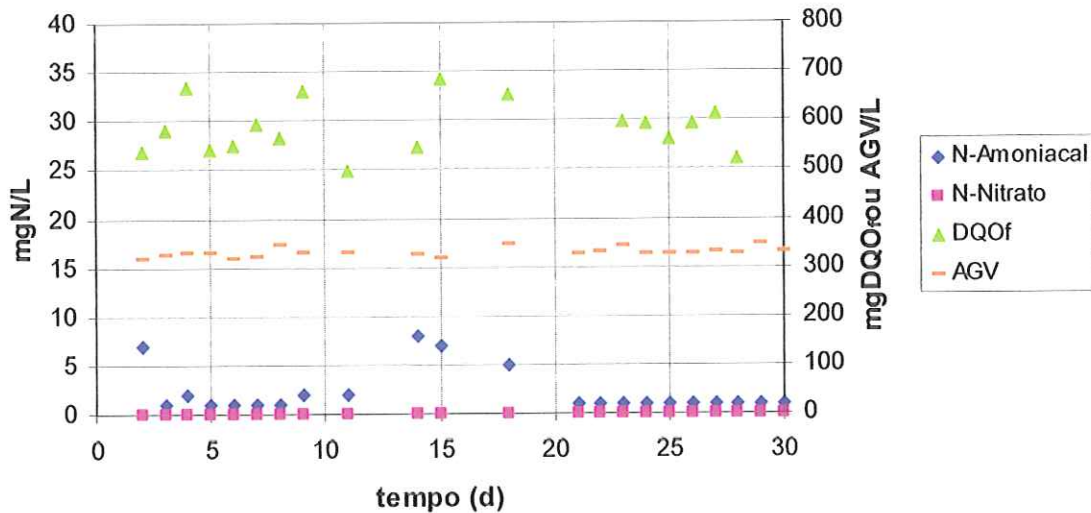


Figura 5.6- Concentrações obtidas, durante o Ensaio B, ao final da fase aerada (4 horas do ciclo)



**Figura 5.7- Concentrações obtidas, durante o Ensaio B, ao final da fase não aerada (8 horas do ciclo)**

Com relação a nitrificação, pode-se observar, na Figura 5.6, que a mesma foi, em média, da ordem de  $94 \pm 6\%$ . Na mesma figura, pode-se observar que a adição de ácidos voláteis na relação C/N= 30, ao final da fase aerada, resultou na concentração média dos mesmos, após esta adição, da ordem de 374 mg/L.

Com relação à desnitrificação, em todas as amostras coletadas no final da fase não aerada, e, portanto, ao final das 8 horas de ciclo, não foi verificada a presença de nitrato, podendo-se concluir que houve a conversão completa desse composto. A presença de nitrogênio amoniacal em baixas concentrações (praticamente a mesmas de antes da adição AGV), demonstrou que, mesmo diante da alta relação C/N, não ocorreu o processo de

redução dissimilativa de nitrato a amônia (RDNA). Esse processo é relatado por DOS SANTOS (2003), como possível de ocorrer para relações C/N elevadas.

Ao final da fase não aerada, a concentração média de AGV caiu pra 325 mg/L, demonstrado, assim, ter havido consumo apenas parcial destes compostos. Este consumo parcial de AGV se refletiu como aspecto negativo do ensaio, o que trouxe, como consequência, os altos valores de DQO filtrada no final do ciclo. Os mesmos foram, em média, da ordem  $587 \pm 53$  mg/L. Com isto, ficou evidenciado que para um RBS operando sob condições aeróbias e anaeróbias, não basta a adição de AGV para o processo de desnitrificação; a mesma deve ser realizada de forma controlada. Uma das razões para o consumo baixo e parcial de AGV é a de que, neste caso, não houve o crescimento de outras culturas de microrganismos aeróbios e anaeróbios (como os metanogênicos), além das desnitrificantes, que pudessem consumir os ácidos voláteis presentes no meio. A inibição do crescimento de outras culturas (metanogênicas, por exemplo) decorreu, provavelmente, da aplicação de etapas sequenciais aeróbias e anaeróbias no reator, além da presença de nitrato na etapa anaeróbia (ou anóxica). Corroborando com os resultados das análises físico-químicas, não foi observada a presença de microrganismos metanogênicos nas observações da biomassa ao microscópio.

A melhor visualização do processo ocorrido durante o ciclo deste ensaio pode ser feita a partir do perfil temporal realizado durante o mesmo. Como mostra a figura 5.8, após a adição da fonte externa de carbono, ou seja, de solução contendo alta concentração de AGV, adição esta realizada pouco depois da interrupção da aeração, houve queda imediata na concentração do nitrato presente no meio, para concentrações próximas a zero, ou seja, a desnitrificação total ocorreu quase que imediatamente após a adição dos ácidos voláteis.

Como havia excesso de AGV no meio, que foram parcialmente consumidos ao longo da fase não aerada, os valores de DQO filtrada permaneceram elevados até o final do ciclo.

Portanto, torna-se importante a investigação sobre a dosagem ideal para que se obtenha uma boa remoção de nitrato e que resulte em baixas concentrações de AGV, e consequentemente de DQO filtrada, no final do ciclo.

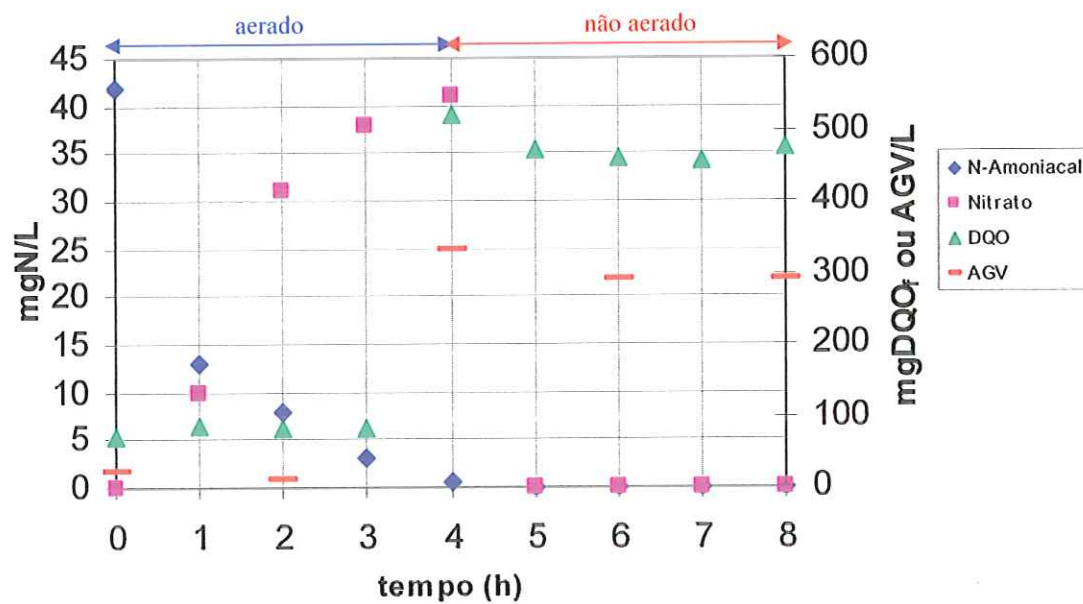


Figura 5.8- Concentrações obtidas durante o perfil realizado no Ensaio B

### 5.2.3- Ensaio C

Diante do que foi apresentado no item anterior, passou-se a aplicar, para o processo de desnitrificação, a dosagem de AGV sob a relação C/N= 1, a fim de se observar como se daria o processo sob uma condição inversa a anterior, de altas cargas orgânicas.



A Tabela 5.5 apresenta algumas das características deste estudo, enquanto que, nas Figuras 5.9 e 5.10, pode-se visualizar o desempenho do RBS ao longo do estudo no que diz respeito à nitrificação, desnitrificação e consumo de ácidos.

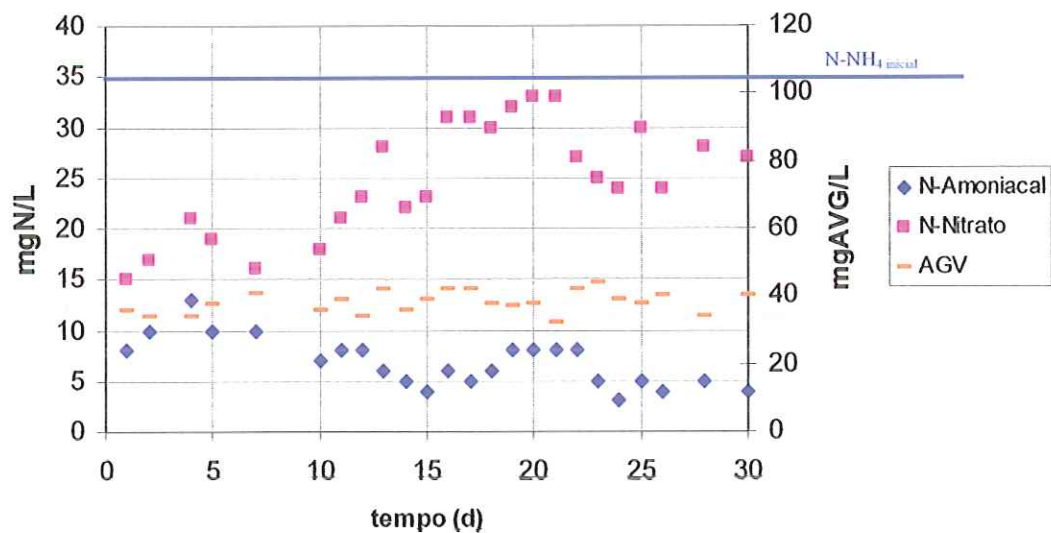
Diante das baixas concentrações de AGV, não foi realizada adição de alcalinizante, e provavelmente esta foi a razão para que as eficiências de nitrificação fossem menores que no caso anterior, em média da ordem de  $79 \pm 7\%$ . Isto porque houve o consumo de 97% da alcalinidade inicialmente presente, em média, da ordem de 220 mg/L. Portanto, a fonte de carbono inorgânico foi, provavelmente, o fator limitante da nitrificação. No entanto, mesmo com remoções de  $\text{N-NH}_4^+$  próximas aos 80%, pode-se concluir que houve uma intensa atividade nitrificante no reator e que a mesma só não se deu de forma mais eficaz devido à baixa alcalinidade presente no meio.

Com relação ao processo de desnitrificação, a adição de fonte externa de carbono na forma de AGV sob a relação  $\text{C/N} = 1$ , pouco depois da interrupção da aeração, resultou em concentrações dos mesmos, em média, da ordem de 38 mg/L, como mostra a Figura 5.9. Como mostra a Figura 5.10, esta dosagem se mostrou insuficiente para a atividade desnitrificante, tendo em vista a não redução do  $\text{N-NO}_3^-$  resultante da nitrificação, embora tenha ocorrido consumo (pequeno) dos AGV inseridos. De uma forma resumida, pode-se dizer que, neste caso específico, se obteve baixas concentrações de DQO filtrada ao final do ciclo, devido às baixas concentrações de AGV adicionadas. No entanto, não houve remoção satisfatória de nitrato.

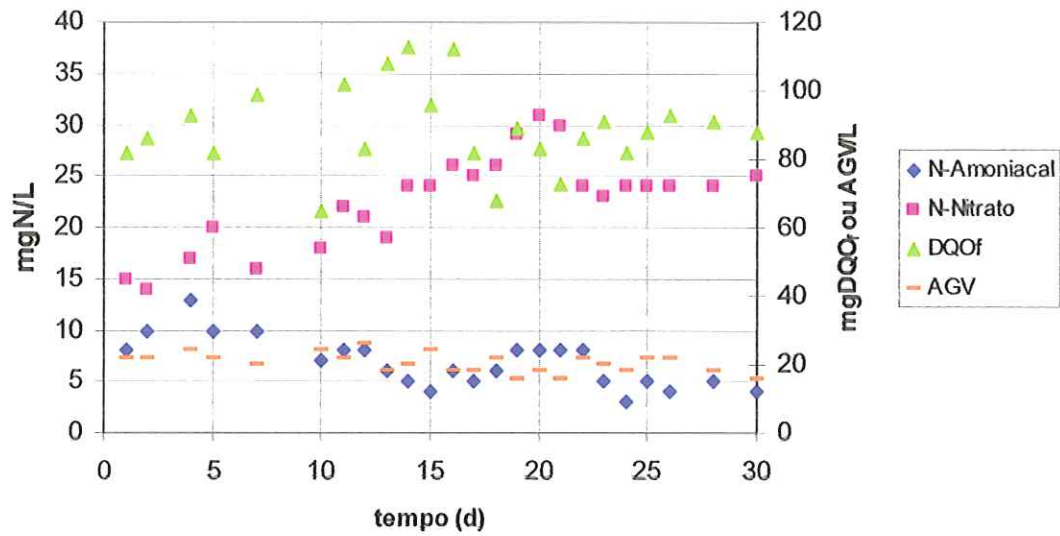
**Tabela 5.5- Valores médios obtidos, durante o Ensaio C, no início do ciclo (0 h), final da fase aerada (4 h) e final da fase não aerada (8 h),**

C/N= 1						
Tempo (h)	OD	T	DQO <sub>f</sub>	pH	AT	AGV
0	0	19,2	134	7,5	220	23
4*	6,4	19,3	-	6,6	76	38
8	0	19,1	89	6,5	92	20

\*após adição da fonte externa; OD, DQO<sub>f</sub> e AGV em mg/L; T em °C; AT em mgCaCO<sub>3</sub>/L



**Figura 5.9- Concentrações obtidas, durante o Ensaio B, ao final da fase aerada (4 horas do ciclo)**



**Figura 5.10- Concentrações obtidas, durante o Ensaio C, ao final da fase não aerada (8 horas do ciclo)**

O perfil temporal, realizado durante o Ensaio C, pode ser visualizado na Figura 5.11. Pode-se observar que, após a adição da fonte externa de carbono sob a forma de AGV (aproximadamente 30 mgAGV/L), pouco após a interrupção da aeração (4 horas), houve a ocorrência da desnitrificação de apenas parte do nitrato presente no meio líquido. Observa-se, também, que houve o consumo de parte dos AGV adicionados.

A eficiência de nitrificação observada (da ordem de 92 %) nas primeiras 4 horas (fase aerada) deveu-se ao fato de ter havido adição de alcalinidade para o perfil realizado.

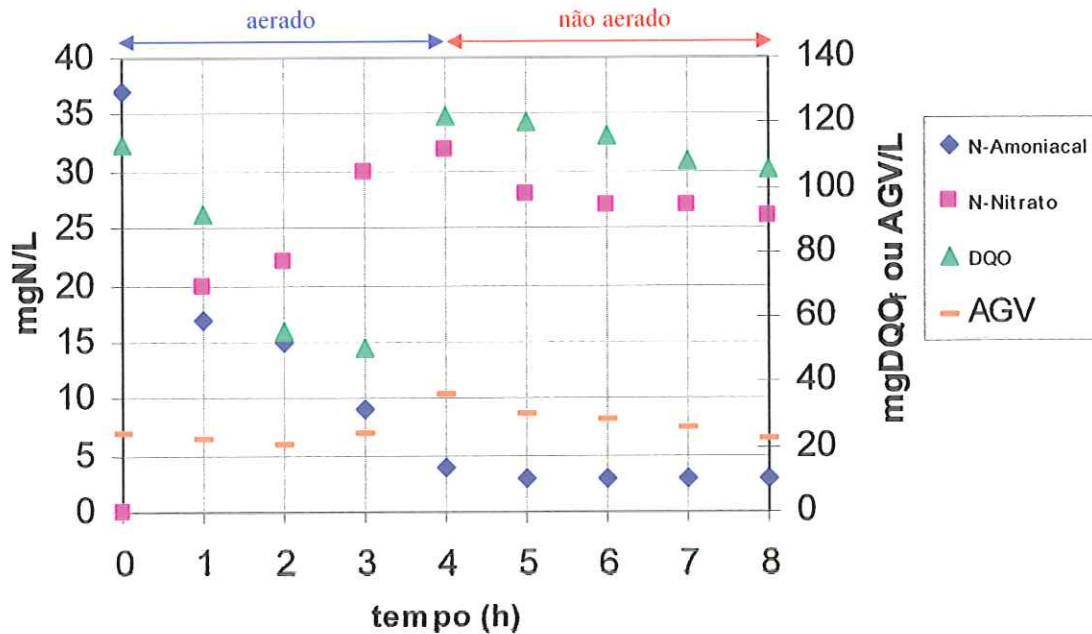


Figura 5.11- Concentrações obtidas durante o perfil temporal realizado no Ensaio C

#### 5.2.4- Ensaio D

Seguinte ao estudo anterior, iniciou-se a dosagem de AGV na relação C/N= 3. O desempenho do RBS, nesta fase, é apresentado na Tabela 5.6 e nas Figuras 5.12 e 5.13. A aplicação dessa relação C/N visou verificar se um pequeno aumento na dosagem de AGV aplicada na etapa de desnitrificação produziria resultados satisfatórios.

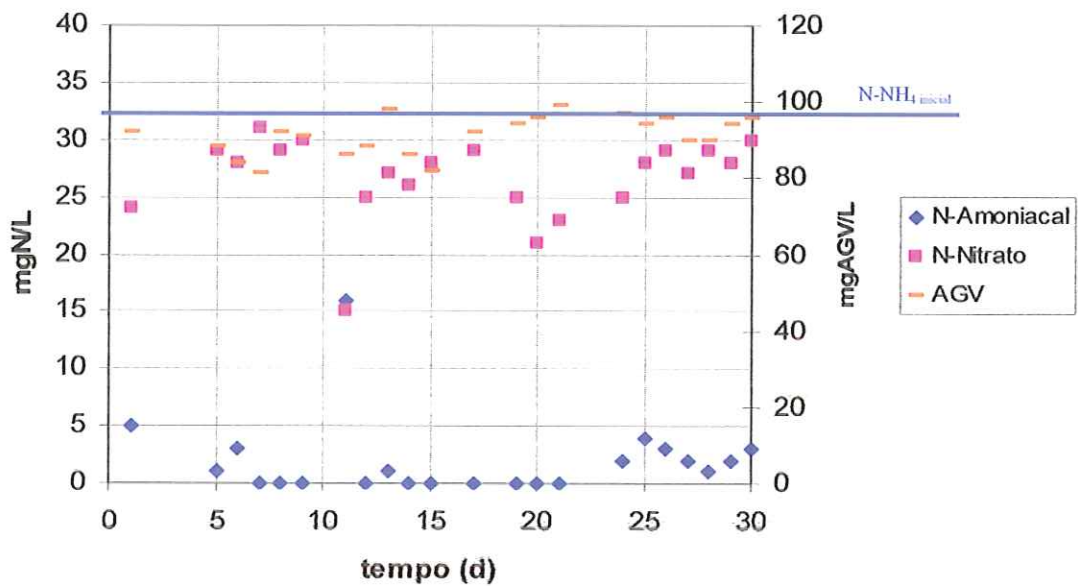
Como mostra a Figura 5.12, a eficiência de nitrificação foi, em média, da ordem de  $94 \pm 5\%$ . A adição de fonte externa de carbono na forma de AGV, na relação C/N igual a 3, fez com que a concentração destes compostos, após a interrupção da aeração, fosse, em média, da ordem de 91 mg/L.



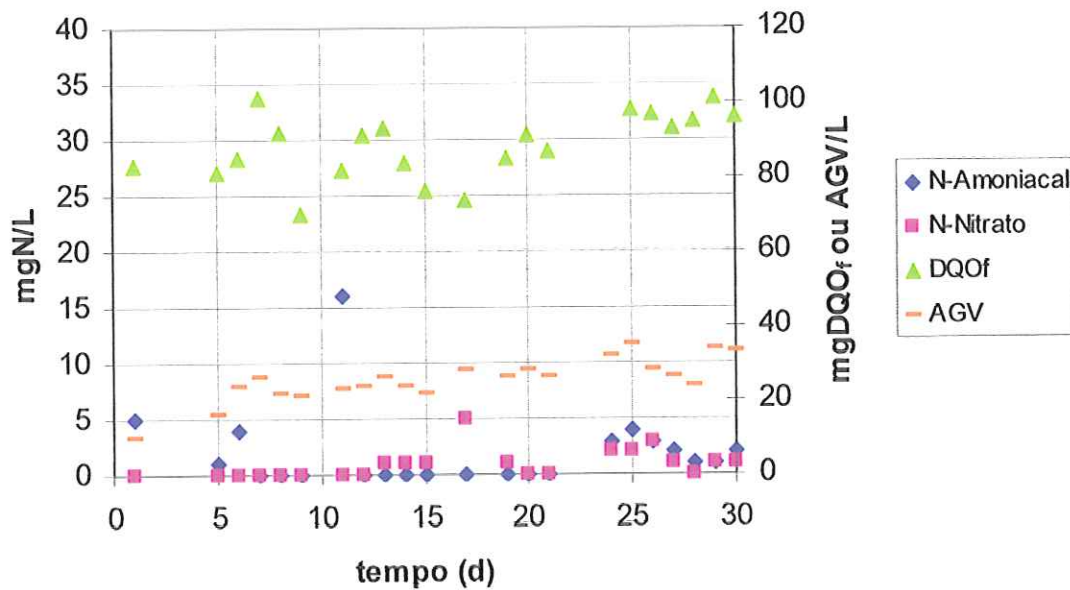
**Tabela 5.5- Valores médios obtidos durante o Ensaio D, no início do ciclo (0 h), final da fase aeróbia (4 h) e final da fase anaeróbia (8 h)**

C/N= 3						
Tempo (h)	OD	T	DQO <sub>f</sub>	pH	AT	AGV
0	0	21,0	115	7,7	279	25
4*	6,2	21,1	-	7,7	91	91
8	0	21,0	85	8,7	128	25

\*após adição da fonte externa; OD, DQO, e AGV em mg/L; T em °C; AT em mgCaCO<sub>3</sub>/L



**Figura 5.12- Concentrações obtidas, durante o Ensaio D, ao final da fase aerada (4 horas do ciclo)**



**Figura 5.13- Concentrações obtidas, durante o Ensaio D, ao final da fase aerada (8 horas do ciclo)**

Com relação à desnitrificação, como mostra a Figura 5.13, a mesma ocorreu de forma bastante satisfatória diante da adição da AGV na relação C/N= 3. Com isto, em média, a eficiência de remoção de  $\text{N-NO}_3^-$  foi de  $97 \pm 3\%$ .

Outro fator de grande relevância nesse estudo foi o consumo de AGV, e a conseqüente DQO filtrada apresentada ao final do ciclo, em média, da ordem de apenas 85 mg/L. Com isso, ficou evidenciado que a relação C/N= 3 se mostrou a mais viável, dentre as relações testadas, para aplicação no processo de desnitrificação, quando a fonte de carbono forem os AGV.

Dessa forma, para os estudos posteriores com aplicação do sobrenadante do reator de hidrólise de lodo primário (fonte 1B), foi utilizada essa relação. Levando-se em consideração a concentração de AGV existente nesse líquido, foi aplicada dosagem a mais

próxima possível da relação  $C/N=3$  para o carbono contido nos AGV. Esta relação  $C/N$  para a fonte 1B, não necessariamente se apresentaria da mesma forma que para uma solução pura de AGV, já que esse líquido apresenta características bastante diferentes, com a presença de compostos que poderiam até vir a ser inibidores da atividade desnitrificante. No entanto, esse procedimento permitiu aplicar essa fonte de ácidos voláteis de forma mais criteriosa.

Uma melhor visualização da viabilidade da aplicação da relação  $C/N=3$ , quando da utilização de AGV como fonte externa de carbono, pode ser feita com o perfil realizado no Ensaio D e apresentado na Figura 5.14. Pode ser observado que, com a adição destes compostos (91 mgAGV/L) após a interrupção da aeração, houve, com seu consumo, uma queda acentuada da concentração de nitrato, que chegou a atingir, com 7 horas de ciclo, valores próximos a zero, ou seja, com eficiência de nitrificação da ordem de 100 %. A DQO filtrada e a concentração de AGV, ao final do ciclo, foi da ordem de 86 e 33 mg/L, respectivamente, valores esses plenamente aceitáveis para o efluente final.

#### 5.2.5- Ensaio E

O objetivo dos quatro ensaios anteriores, foi não só o de verificar a aplicabilidade dos ácidos graxos voláteis (AGV) como fonte externa de carbono para o processo de desnitrificação, mas também, o de verificar qual seria a melhor maneira de aplicá-los neste processo de forma a atender as necessidades do processo de desnitrificação propriamente dita, além de não se deixar uma alta fração orgânica no efluente final do reator em bateladas seqüenciais (RBS), responsável pelo tratamento terciário. Em outras palavras, o objetivo é de se remover nutrientes, mantendo-se a baixa fração orgânica que o efluente do tratamento secundário apresenta.

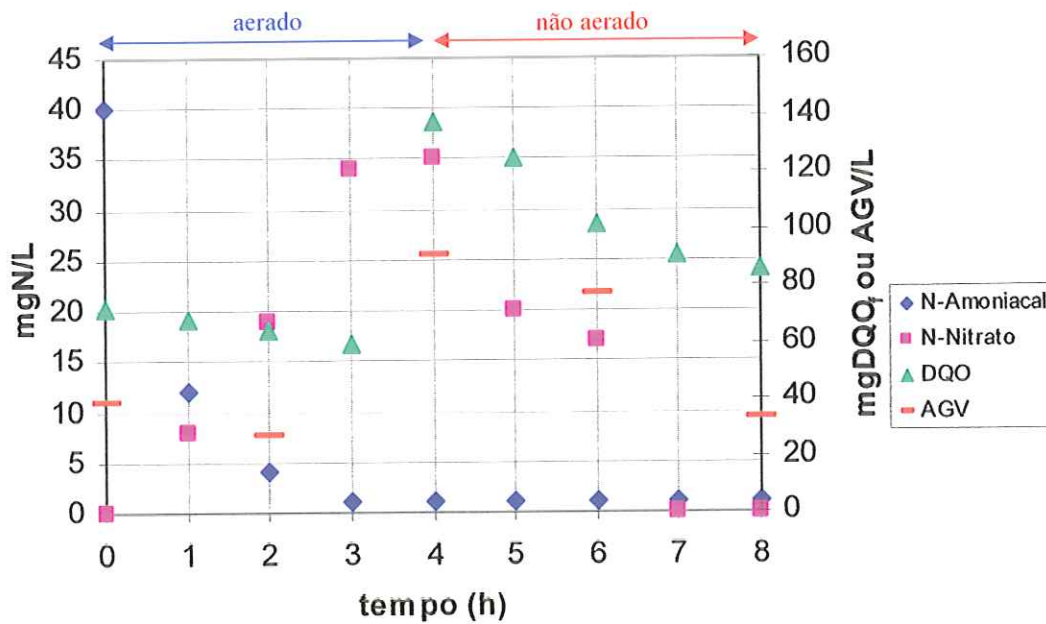


Figura 5.14- Concentrações obtidas durante o perfil temporal realizado no Ensaio D

Assim, passou-se à aplicação do sobrenadante do reator de hidrólise de lodo como fonte externa de carbono, aqui chamado de fonte 1B. Particularmente, foi analisada a influência dos AGV contidos neste líquido no processo de desnitrificação. Para isto, foram monitoradas as concentrações de AGV no momento da aplicação e ao final do processo de tratamento (final do ciclo). De posse desses dados, bem como dos dados de nitrato nestes dois momentos, foi possível se analisar, embora que indiretamente, a influência deste material orgânico no processo de desnitrificação. Sabe-se que o material orgânico contido na fonte 1B lodo primário é composto não só por AGV. Sabendo-se que os microrganismos desnitrificantes utilizam, preferencialmente, o material orgânico já solubilizado, somado ao fato de ter sido constatada a ausência de microrganismos metanogênicos no reator, foi presumido que o consumo dos AGV contidos na fonte 1B adicionada seria realizado pelos



microrganismos desnitrificantes. Isto claro, se fosse constatado, também, consumo de nitrato.

Desta forma, tomou-se um volume de lodo primário hidrolisado e, de posse da concentração de AGV nele contido, foi possível se determinar o volume a ser dosado no RBS que tornaria possível a estabelecer a relação desejada entre o número de carbonos de AGV pelo número de nitrogênios do nitrato (C/N).

Inicialmente, foi realizado um ensaio onde o volume da fonte 1B a ser adicionada seria tal que tornaria possível a relação C/N próxima a 1. Com isto, se analisou qual o comportamento do processo de desnitrificação diante de baixas concentrações de AGV, oriundas da hidrólise lodo primário. Tais resultados são apresentados pelas Figuras 5.15 e 5.16, no que diz respeito ao final das fases aerada (nitrificação) e não aerada (desnitrificação), respectivamente. As médias do desempenho do RSB neste ensaio, são apresentadas na Tabela 5.6.

Assim, como pode ser visto na Figura 5.15, durante o ensaio foram obtidas concentrações de nitrogênio amoniacal, ao final da fase aerada, inferiores a 5 mg/L, o que resultou em eficiência média de nitrificação da ordem de 89 %. A adição da fonte de elétrons, ao final desta fase, resultou em uma concentração média de AGV da ordem de 40 mg/L. Tal adição fez com que fosse obtida, ao final da fase não aerada, como mostra a Figura 5.16, eficiência de remoção de nitrato da ordem de apenas 16 %, embora tenha havido um consumo de 96 % dos AGV introduzidos, em média, comprovado pelas concentrações muito baixas dos mesmos, apresentadas ao final do ciclo.

Ao final do ciclo, foi medida a DQO filtrada média, da ordem de 132 mg/L. Todos os valores de DQO filtrada, ao final dos ciclos dos ensaios com a fonte de carbono resultante da hidrólise do lodo (1B), foram maiores que daqueles obtidos nos ensaios com

as soluções de AGV a partir de compostos adquiridos no mercado (1A). Esse fato é plenamente justificado em razão de haver, no substrato utilizado, substâncias que, embora mais complexas que os AGV, conferem valor de DQO filtrada, tais como, aminoácidos, açúcares e ácidos de cadeia longa, oriundos da hidrólise de proteínas, carboidratos e lipídeos, respectivamente.

**Tabela 5.6- Valores médios obtidos, durante o Ensaio E, no início do ciclo (0 h), final da fase aeróbia (4 h) e final da fase anaeróbia (8 h)**

lodo primário hidrolisado C/N $\approx$ 1							
Tempo (h)	OD	T	DQO <sub>f</sub>	P-PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	pH	AT	AGV
0	0	24,9	118	5,2	7,5	166	24
4*	6,6	25,3	-	5,1	7,2	130	40
8	0	25,8	132	5,1	7,5	145	2

\*após adição da fonte externa; OD, DQO<sub>f</sub>, P-PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> e AGV em mg/L; T em °C; AT em mgCaCO<sub>3</sub>/L

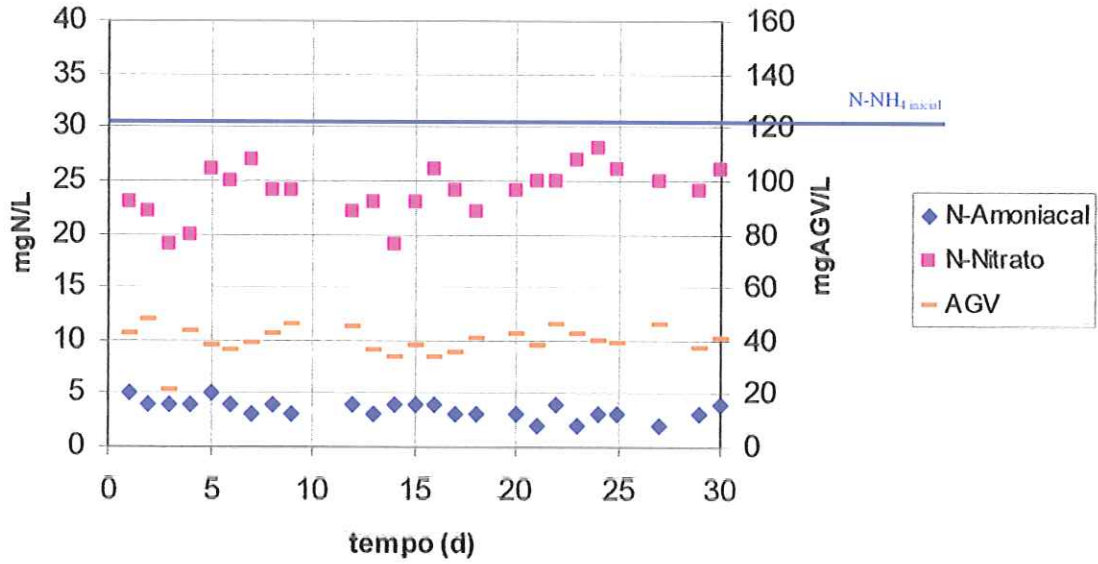


Figura 5.15- Concentrações obtidas, durante o Ensaio E, ao final da fase aerada (4 horas do ciclo)

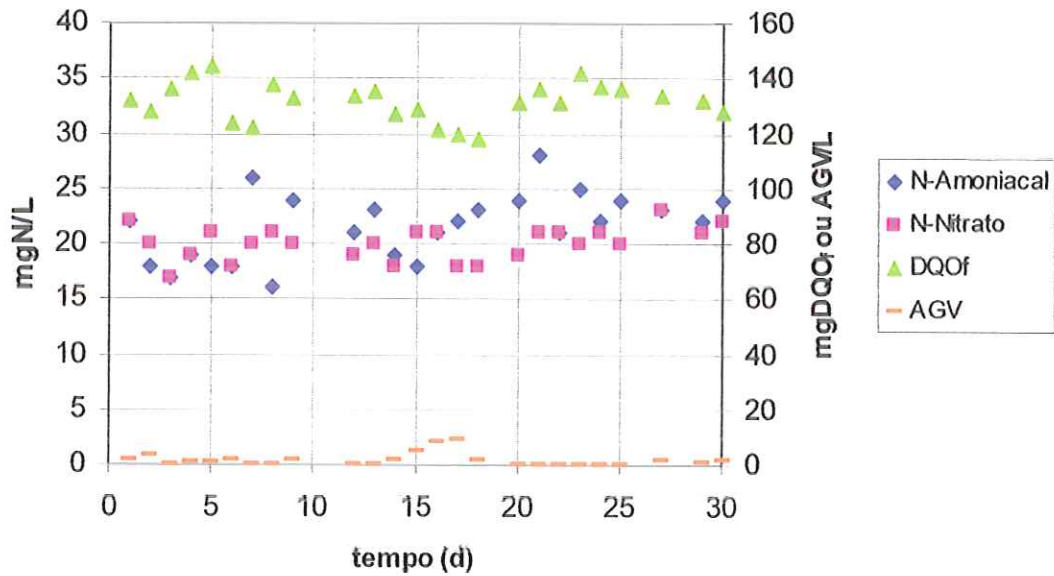


Figura 5.16- Concentrações obtidas, durante o Ensaio E, ao final da fase não aerada (8 horas do ciclo)

Outro fator negativo associado ao uso da fonte 1B foi a alta concentração de nitrogênio amoniacal nele presente, da ordem de 250 mg/L, em média. Desta forma, esta é a razão para que, no momento da alimentação, tenha havido neste ensaio (e nos seguintes) aumentos consideráveis na concentração destes compostos após a fase aerada. Assim, para que não se interferisse na visualização do desempenho de nitrificação, optou-se pela não inclusão destes valores após o lançamento da fonte externa de carbono (como foi feito com os AGV) e, por esta razão, não é possível sua visualização na Figura 5.15. Tais resultados poderão ser observados nas figuras que apresentarem os perfis temporais dos ensaios. Como a Figura 5.16 reflete o final da fase não aerada e, portanto, a operação em ambiente anaeróbio, não haveria ocorrência de nitrificação nessa etapa, de forma que a tendência era a de que todo o nitrogênio amoniacal introduzido juntamente com a fonte de carbono aparecesse ao final do ciclo, o que realmente ocorreu. Assim, pode-se observar, na Figura 5.16, que a concentração deste composto ao final do ciclo foi, em média, da ordem 22 mg/L.

O perfil temporal realizado durante o Ensaio E, visualizado na Figura 5.17, permite uma melhor interpretação do ocorrido neste ensaio. Pode-se observar que a nitrificação ocorreu de forma satisfatória. A adição da fonte externa de carbono ocorreu minutos após o início fase aeróbia (hora 4 do ciclo). Assim, após essa alimentação, houve queda parcial do nitrato oriundo do processo de nitrificação, da ordem de apenas 14%. Houve, também, consumo da maior parte dos AGV adicionados. No entanto, na mesma figura pode se observar que, no momento da alimentação, houve aumento da concentração de nitrogênio amoniacal para aproximadamente 20 mg/L e que a mesma se manteve praticamente inalterada durante o restante do ciclo.



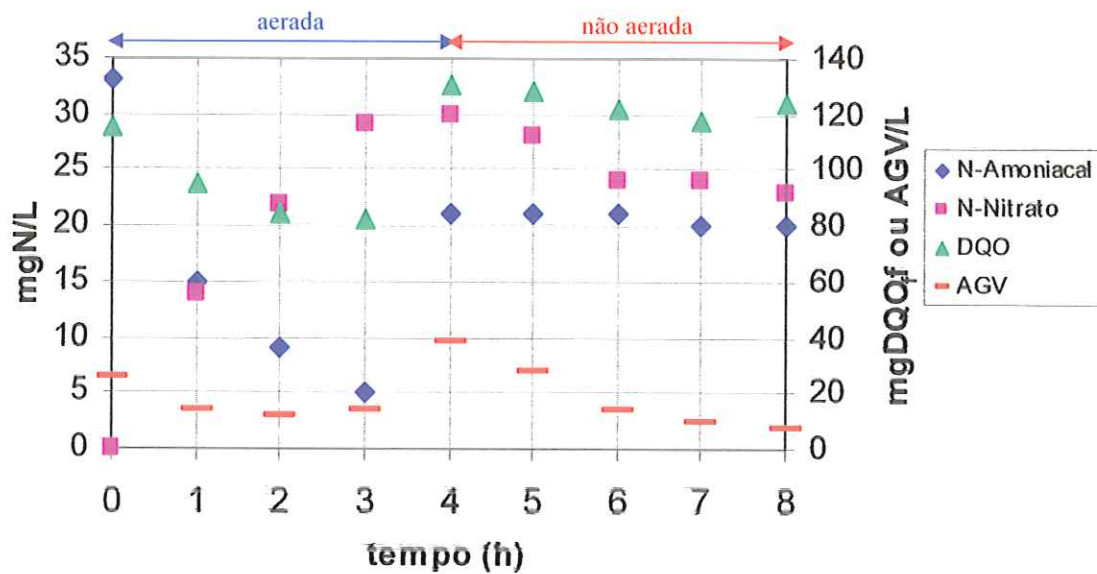


Figura 5.17- Concentrações obtidas durante perfil temporal realizado no Ensaio E

Com relação ao fósforo, como era de se esperar pelo fato de a adição da fonte externa de carbono ter sido realizada durante a fase não aerada (anaeróbia), não foi observada a remoção deste composto, tendo em vista que suas concentrações se mantiveram praticamente inalteradas durante todo ensaio, como mostraram as médias apresentadas pela Tabela 5.6.

### 5.2.6- Ensaio F

Neste ensaio, foi realizado aumento do volume da fonte de carbono na fase não aerada do ciclo, a fim de se promover desempenho do processo de desnitrificação, melhor do que o observado no ensaio anterior. Tal aumento foi aplicado a fim de obter um aumento na concentração de AGV introduzidos no RSB, aumento este que gerasse relação C/N no reator próxima a 3. Ou seja, a mesma que se mostrou como ideal para AGV no processo de desnitrificação, durante o Ensaio D discutido do sub-item 5.2.4 deste trabalho.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.7 e nas Figuras 5.18 e 5.19. Mais uma vez, foi obtido desempenho satisfatório na etapa de nitrificação durante todo o ensaio, desta vez da ordem de 91 %, em média. É importante observar que os ciclos eram diários e que, mesmo após o início da aplicação da fonte de carbono, não ocorreu nenhum tipo de comprometimento do sistema nem durante a fase aerada, nem durante a fase não aerada, demonstrando assim, que não houve nenhum tipo de inibição dos processos devido à presença de alguma substância contida na fonte 1B.

O aumento do volume de fonte de carbono adicionado ao final da fase aerada (após interrupção de aeração), fez com que se gerasse, no RBS, concentração de AGV da ordem de 94 mg/L, em média, como mostra a Figura 5.18. Diante de tal concentração, foram obtidos resultados bem melhores no que diz respeito à remoção do nitrato (desnitrificação) gerado durante a fase aerada. Foram obtidas eficiências de remoção de aproximadamente 70 %, obtendo-se concentrações de nitrato, ao final da fase não aerada, próximas a 10 mg/L, como mostra a Figura 5.19. Observa-se que ocorreu consumo médio de 83 % de AGV, sendo que, ao final do ciclo, a concentração média de AGV foi de aproximadamente 15 mg/L.

Diante de volume maior de sobrenadante do reator hidrolítico de lodo primário aplicado, os valores de DQO filtradas foram um pouco superiores aos obtidos no ensaio anterior, em média da ordem de  $176 \pm 12$  mg/L. De uma forma geral, pode-se dizer que, com a aplicação dessa fonte de carbono em relações C/N próximas a 3, foram obtidos índices satisfatórios de desnitrificação com valores de DQO filtrada toleráveis ao final do ciclo. Por se constituir em substrato que contém elevada concentração de matéria orgânica, a aplicação de apenas uma pequena parte deste foi suficiente para que fosse removida a maior parte do nitrato presente no reator, sem que, com isto, o reator tenha acumulado altas concentrações de matéria orgânica. Vale a pena ressaltar que a fração da DQO filtrada no efluente do RBS correspondia a 90% da DQO total.

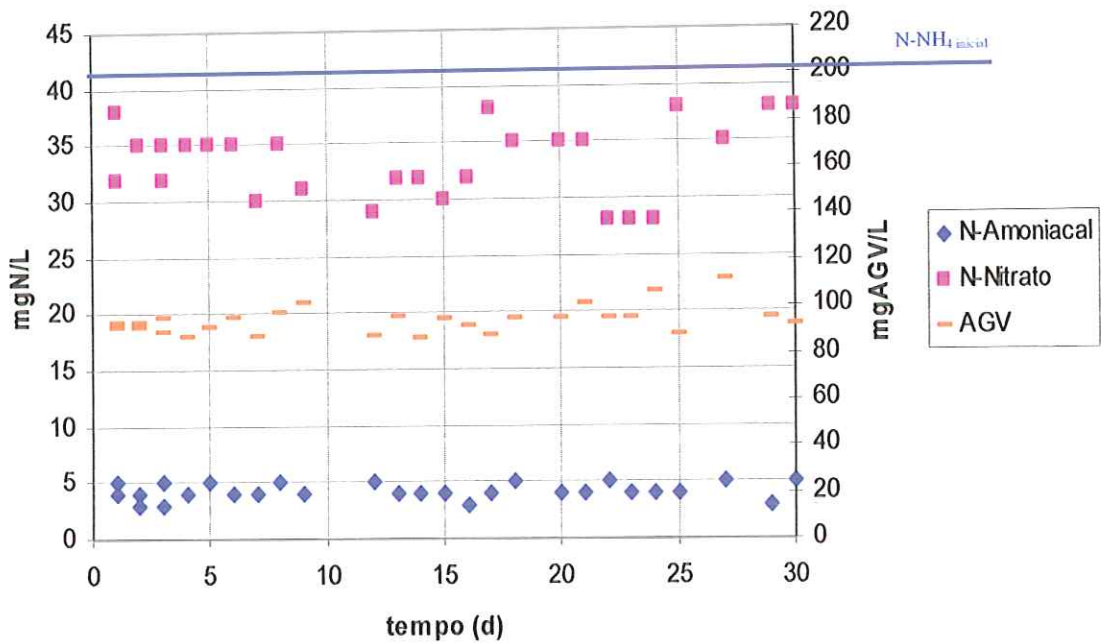
Mas, é claro que tal análise, até aqui, foi realizada desprezando-se um fator importante para a aplicabilidade de produtos da hidrólise do lodo no tratamento terciário, qual seja, as concentrações elevadas de nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ) presentes nesse tipo de efluente. O aumento do volume de fonte de carbono adicionada resultou no aumento da concentração de  $\text{N-NH}_4^+$  no reator. Como na fase não aerada não haveria presença de oxigênio molecular, praticamente todo o  $\text{N-NH}_4^+$  adicionado junto com a fonte de carbono para desnitrificação permaneceu até o final desta fase (final do ciclo). Nesse ensaio, como mostra a Figura 5.18, esta concentração foi, em média, da ordem de 40 mg/L. Portanto, praticamente, a mesma concentração apresentada pelo reator no início do ciclo.

**Tabela 5.7- Valores médios obtidos, durante o Ensaio F, no início do ciclo (0 h), final da fase aerada (4 h) e final da fase não aerada (8 h)**

**lodo hidrolisado C/N  $\approx$  3**

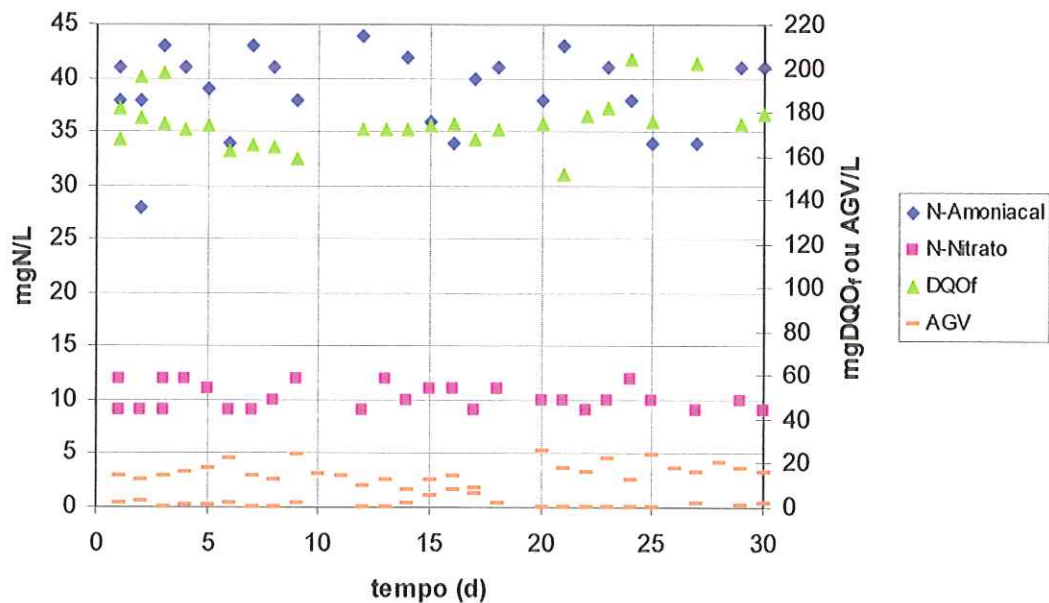
Tempo (h)	OD	T	DQO <sub>f</sub>	P-PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	pH	AT	AGV
0	0	25	122	5,2	7,8	160	32
4*	6,8	25	-	5,0	7,5	141	94
8	0	26	176	5,1	7,7	160	16

\*após adição da fonte externa; OD, DQO<sub>f</sub>, P-PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> e AGV em mg/L; T em °C; AT em mgCaCO<sub>3</sub>/L



**Figura 5.18- Concentrações obtidas, durante o Ensaio F, ao final da fase aerada (4 horas do ciclo)**





**Figura 5.19- Concentrações obtidas, durante o Ensaio F, ao final da fase não aerada (8 horas do ciclo)**

A melhor visualização do ocorrido durante o Ensaio F pode ser feita pela análise do perfil temporal realizado neste período, apresentado na Figura 5.20. Dentre outras observações, pode-se fazer análise do ocorrido após a adição da fonte externa de carbono, no caso, da fonte 1B. Assim, foi observado que no ponto correspondente à hora 4, o valor da DQO filtrada, bem como a concentração de AGV, foram de 228 e 96 mg/L, respectivamente. Observa-se que, durante as 4 horas restantes de ciclo (fase não aerada), houve consumo de ambos, consumo este que foi associado ao processo de desnitrificação, tendo em vista que, da mesma forma, foi observado o consumo do nitrato gerado nas primeiras quatro horas do ciclo (fase aerada). Esse consumo foi da ordem de 67 %, gerando, assim, concentrações de nitrato ao final do ciclo de aproximadamente 10 mg/L.

Assim sendo, os valores finais de DQO filtrada e AGV, foram de 181 e 20 mg/L, respectivamente.

Da mesma forma, pode-se observar na Figura 5.20, o lado negativo do uso de produtos da hidrólise do lodo como fonte externa de carbono. O aumento na concentração de nitrogênio amoniacal, cuja concentração antes do lançamento era de 4 mg/L (devido a nitrificação) e, após o mesmo, passou a ser da ordem de aproximadamente 40 mg/L. Pode-se observar, também, que essa concentração se manteve praticamente inalterada até o final do ciclo.

Com relação às concentrações de fósforo, como mostraram as médias apresentadas na Tabela 5.7, as mesmas apresentaram-se praticamente inalteradas durante todo o ensaio, demonstrando não ter ocorrido remoção deste nutriente. Este resultado, da mesma forma que no caso anterior, é justificado pelo fato de a alimentação ter sido realizada durante a fase não aerada. É possível que o processo biológico de incorporação de fósforo ocorra em ambientes anóxicos, ou seja, com presença de nitrato como acceptor de elétrons. No entanto, a não verificação de remoção de fósforo nos ensaios E e F demonstrou ter havido competição entre microrganismos acumuladores de fósforo e desnitrificantes, tendo, provavelmente, os segundos sido favorecidos.

Por esta razão, como será visto posteriormente, foi realizado outro ensaio (G), onde o RBS foi submetido a ambientes aerados e não aerados, alternadamente.

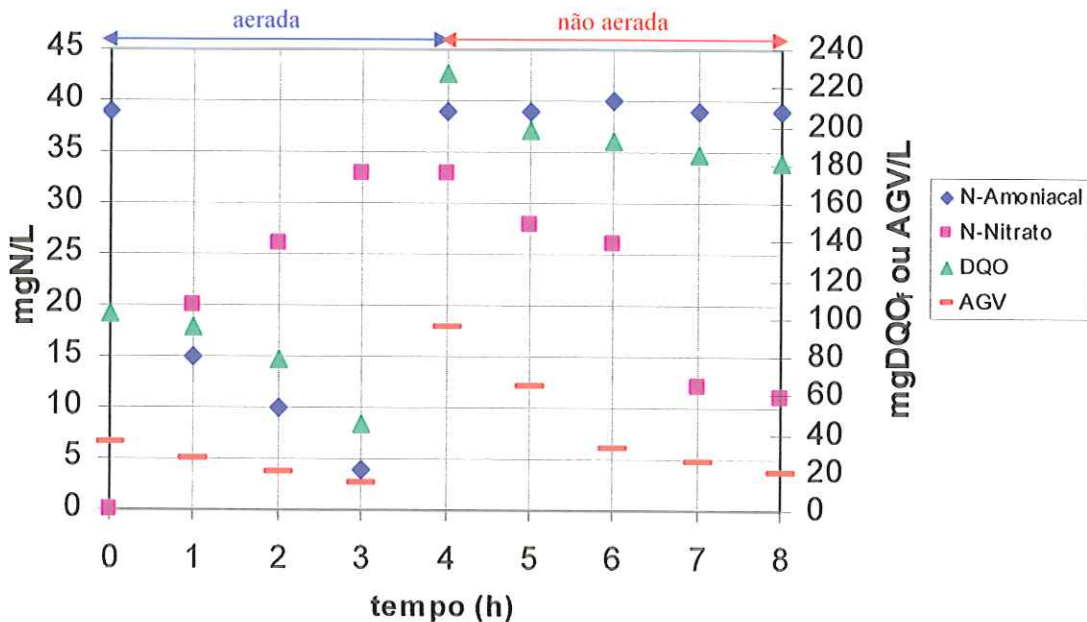


Figura 5.20- Concentrações obtidas durante perfil temporal realizado no Ensaio F

### 5.3- Remoção de nitrogênio e fósforo

#### 5.3.1- Ensaio G

Como foi visto anteriormente, a utilização dos ácidos graxos voláteis (AGV), contidos no lodo primário hidrolisado, se mostrou viável para o processo de desnitrificação, quando esta se deu de forma controlada, ou seja, com a aplicação de dosagens que permitissem relações C/N próximas a 3. Nessa condição, foi possível obter remoção satisfatória de nitrogênio na forma de nitrato, sem que tivesse sido gerado efluente final com elevados valores de DQO filtrada.

No entanto, todos os ensaios anteriores foram realizados com o reator em bateladas seqüenciais (RBS) sendo operado em apenas duas fases consecutivas, uma aerada

e outra não aerada, tendo a alimentação com fonte externa de carbono sido efetuada no início da segunda fase citada (anaeróbia). Essa sistemática não cria as condições favoráveis para remoção de fósforo por via biológica, tendo em vista que, conforme foi descrito no item 3.2 do Capítulo 3 deste trabalho, é necessária alternância de ambientes aeróbio e anaeróbio para a ocorrência deste processo. Embora seja possível a ocorrência de incorporação de fósforo à biomassa em ambientes providos de nitrato no meio líquido, esse processo pode não ocorrer devido à atividade de microrganismos desnitrificantes, que preferencialmente utilizarão o nitrato disponível. CALLADO (2001), ao alternar ambientes anaeróbio e aeróbio com períodos de 3 horas por 6,5 horas, respectivamente, e utilizando acetato como fonte externa de carbono, conseguiu remoções de fósforo de até 90 %.

Assim, este ensaio teve como diferencial, em relação ao anterior, o fato de o ciclo de 8 horas ter sido dividido em 4 fases: aeróbia, anaeróbia, aeróbia e anaeróbia, consecutivamente, cujos tempos de duração foram descritos na Tabela 4.4 do Capítulo 4 deste trabalho. Foi mantida a relação C/N próxima a 3. Esta relação foi mantida pois, em virtude da alta concentração de nitrogênio amoniacal presente na fonte 1B, o aumento da relação resultaria, também, em aumento das concentrações deste composto no efluente final. Com isso, decidiu-se por verificar a possibilidade de remoção de nitrogênio e fósforo no RSB sob estas novas condições operacionais, mantendo-se a relação C/N aplicada anteriormente.

Os resultados obtidos no Ensaio G estão apresentadas na Tabela 5.8 e nas Figuras 5.21 e 5.22. Conforme mostra a Figura 5.21 (a), apesar de a primeira fase aerada ter tido duração de apenas 2 horas, as concentrações de nitrogênio amoniacal, ao final desta fase, foram próximas a 10 mg/L, o que gerou eficiência média de nitrificação da ordem de 75 %. Nesta figura, também são apresentadas as concentrações de AGV no momento da adição da



fonte externa de carbono. Observa-se que as concentrações de AGV, após essa adição, foram, em média, da ordem de 96 mg/L.

**Tabela 5.8- Valores médios obtidos, durante o Ensaio G, no início do ciclo (0 h), final da primeira fase aerada (2 h), final da primeira fase não aerada (4 h), final de segunda fase aerada (6 h) e final de segunda fase não aerada (8 h)**

lodo hidrolisado C/N $\approx$ 3 com alternância de fases							
Tempo (h)	OD	T	DQO <sub>f</sub>	P-PO <sub>4</sub>	PH	AT	AGV
0	0	26	104	5,1	7,7	188	24
2*	6,6	26	-	5,1	7,4	168	96
4	0,0	26	-	5,0	7,8	230	37
6	6,4	26	-	3,7	7,8	171	18
8	0	27	101	3,7	7,7	171	18

\*após adição da fonte externa; OD, DQO<sub>f</sub>, P-PO<sub>4</sub> e AGV em mg/L; T em °C; AT em mgCaCO<sub>3</sub>/L

Assim, como mostra a Figura 5.21 (b), após a primeira fase não aerada do ciclo (próximo à hora 4 do mesmo), foram observadas quedas nas concentrações de nitrato em relação às apresentadas no momento da adição da fonte de carbono [Figura 5.21 (a)]. Em média, as concentrações finais de nitrato nesta fase foram da ordem de 12 mg/L, correspondendo à eficiência de desnitrificação da ordem de 61 %, em média. Junto com a fonte externa de carbono, foi, também, introduzido nitrogênio amoniacal (presente na fonte 1B), que pode ser visualizado na Figura 5.21 (b), conferindo assim, ao final da primeira fase não aerada, concentrações de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> próximas a 40 mg/L.

Em seguida à primeira fase não aerada, entre as horas 4 e 6 do ciclo, o reator foi submetido a outra fase aerada. Desta forma, era de se julgar que todo nitrogênio amoniacal, introduzido junto com a fonte externa de carbono, fosse submetido ao processo de nitrificação. Assim, ao final desta fase, apresentada na Figura 5.22 (a), pode observar concentrações remanescentes de nitrogênio amoniacal, na maior parte do ensaio, inferiores a 10 mg/L. Portanto, em média, houve nitrificação de 83 % do nitrogênio amoniacal.

Praticamente todo nitrato produzido na segunda fase aerada [Figura 5.22 (a)], manteve-se inalterado ao final da segunda fase não aerada, e, portanto, no final do ciclo, como mostra a Figura 5.22 (b). Com isto, ao final dos ciclos monitorados no Ensaio G, foram obtidas concentrações de nitrogênio sob a forma de nitrato da ordem de 34 mg/L, em média.

Como neste ensaio o RBS foi submetido a uma fase aerada, seguinte a fase não aerada, onde foi realizada a alimentação de fonte externa de carbono, os valores de DQO filtrada ao final do ciclo, como mostra a Figura 5.22 (b), foram em média de 101 mg/L, sendo, portanto, consideravelmente menores do que os apresentados no ensaio anterior (F) em que, ao final do ciclo, deste, foram apresentados valores médios de DQO filtrada da ordem de 176 mg/L.

Assim, para o caso de remoção de nitrogênio, comparando-se os Ensaios F e G (onde foram aplicadas as mesmas relações C/N), foi possível se concluir que as eficiências de remoção de nitrogênio sob forma de nitrato foram pouco diferentes, com médias de  $69 \pm 5$  e  $61 \pm 5$  %, respectivamente. No entanto, o segundo caso (Ensaio G) apresentou valores de DQO filtrada, ao final do ciclo, menores (e mais toleráveis) que o primeiro. Também com relação ao nitrogênio inserido junto à fonte externa de carbono, no Ensaio G, a maior parte deste se apresentou, ao final do ciclo, sob a forma de nitrato por ter sido submetido à

nitrificação. Embora os valores não tenham se enquadrado nos dispostos pela resolução nº357 do CONAMA (2005), os limites para nitrato são muito superiores aos fixados para o nitrogênio sob a forma amoniacal.

De forma resumida, considerou-se o Ensaio G mais satisfatório que o Ensaio F no que diz respeito à remoção do nitrogênio presente no esgoto tratado secundariamente com a utilização dos AGV contidos na fonte IB como fonte externa de carbono. Satisfatório para o ensaio, porém, sem possibilidade de aplicação em escala plena, devido às altas concentrações de nitrogênio amoniacal presentes no lodo primário hidrolisado.

O perfil temporal realizado durante o ensaio G demonstra, de forma ainda mais detalhada, o desempenho do RBS durante o mesmo. Conforme é apresentado na Figura 5.23, durante as duas primeiras horas do ciclo (primeira fase aerada), pode-se observar que a maior parte do nitrogênio amoniacal foi nitrificado, e que, ao final deste período, a concentração de AGV subiu para aproximadamente 100 mg/L, devido à adição de fonte externa de carbono neste momento. Neste mesmo instante, pode-se observar, também, o aumento da concentração de  $N-NH_4^+$ , devido ao mesmo procedimento.

Nas duas horas seguintes (primeira fase não aerada), pode-se observar que houve o consumo de AGV, bem como a desnitrificação de praticamente todo o nitrato presente. Em seguida, durante a segunda fase aerada (compreendida entre as horas 4 e 6 aproximadamente), pode-se observar que praticamente todo o nitrogênio amoniacal, adicionado junto com a fonte externa de carbono na hora 2, foi nitrificado, ficando o nitrato formado neste processo praticamente inalterado até o final do ciclo (hora 8).

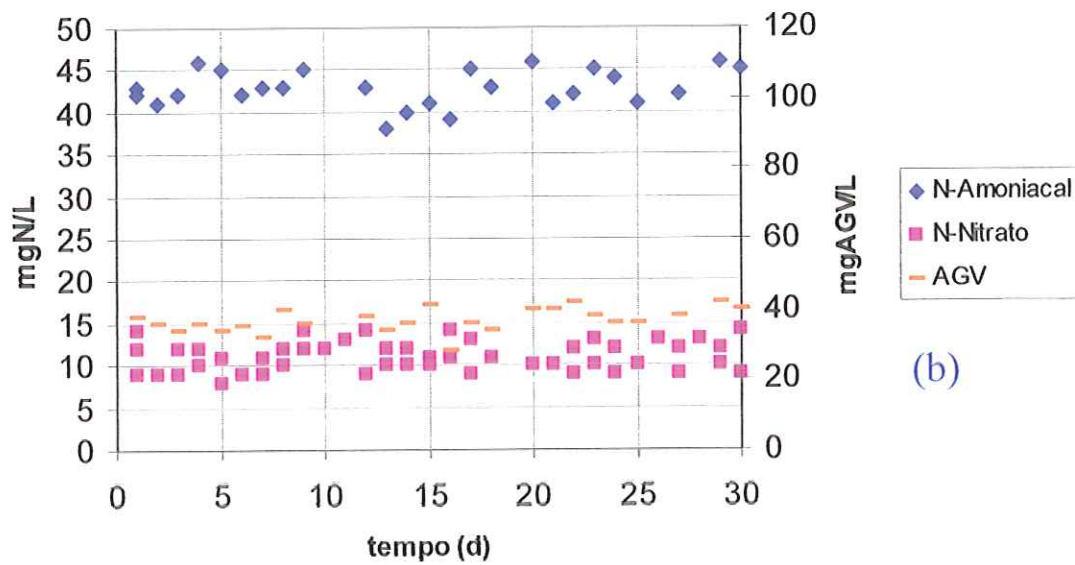
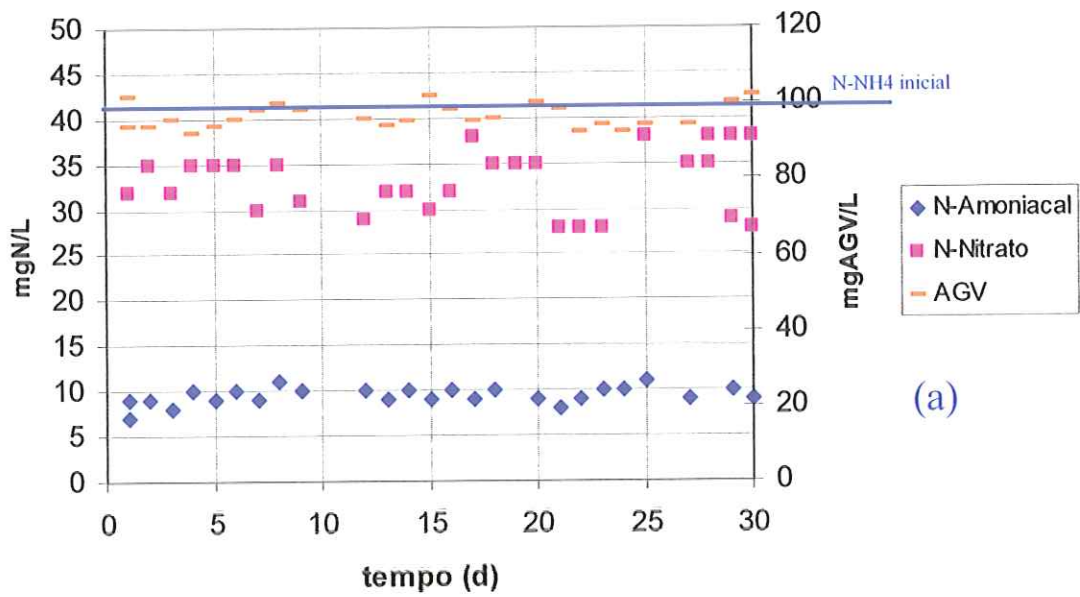
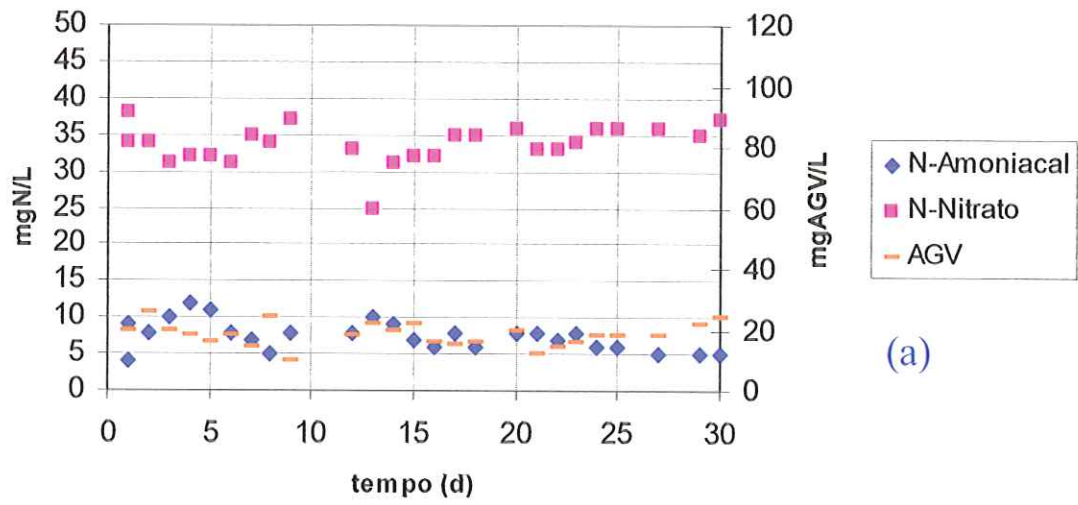
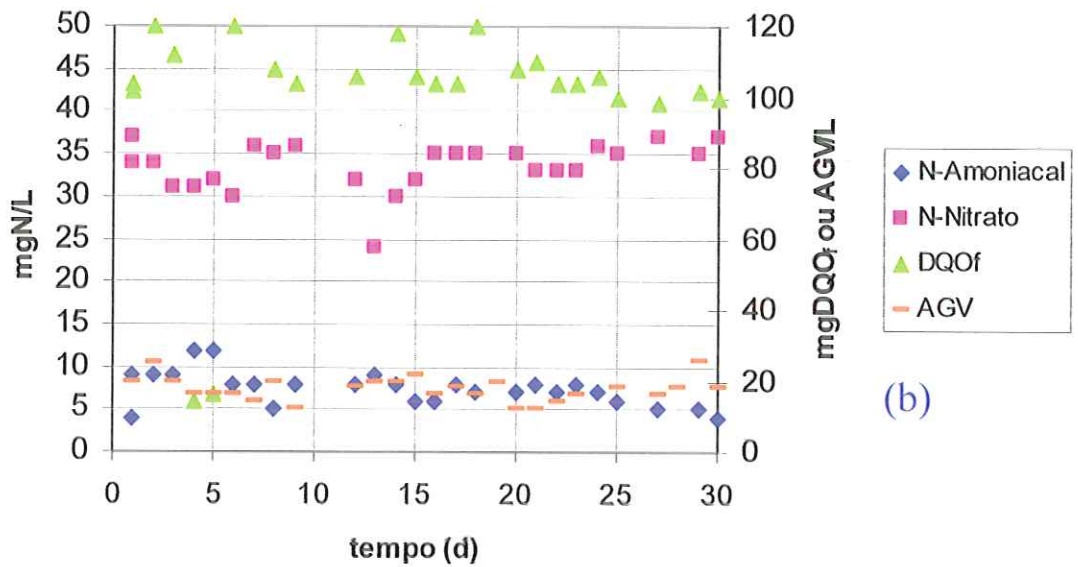


Figura 5.21- Concentrações obtidas, durante o Ensaio G: (a) ao final da primeira fase aerada (2 horas do ciclo); (b) ao final da primeira fase não aerada (4 horas do ciclo)





(a)



(b)

Figura 5.22- Concentrações obtidas, durante o Ensaio G: (a) ao final da segunda fase aerada (6 horas do ciclo); (b) ao final da segunda fase não aerada (8 horas do ciclo)

Com relação a DQO filtrada, pode-se observar que, embora tenha havido consumo de AGV entre as horas 2 e 4, a mesma manteve-se praticamente inalterada, só havendo redução significativa durante a segunda fase aerada (entre as horas 4 e 6), demonstrando, assim, a importância desta fase para obtenção de efluente final com baixos valores de DQO filtrada.

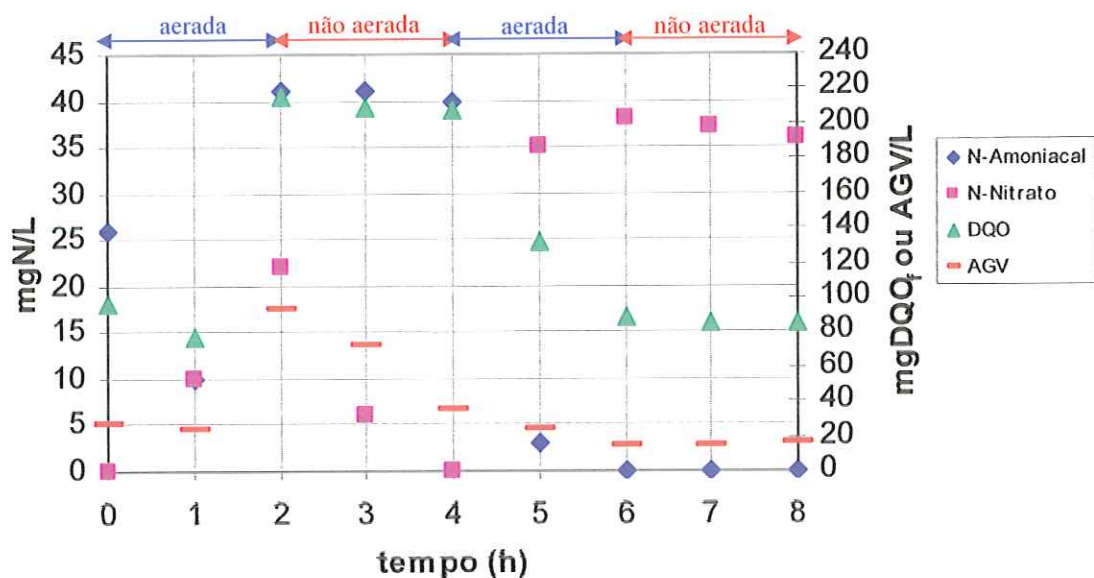


Figura 5.23- Concentrações obtidas durante perfil temporal realizado no Ensaio G

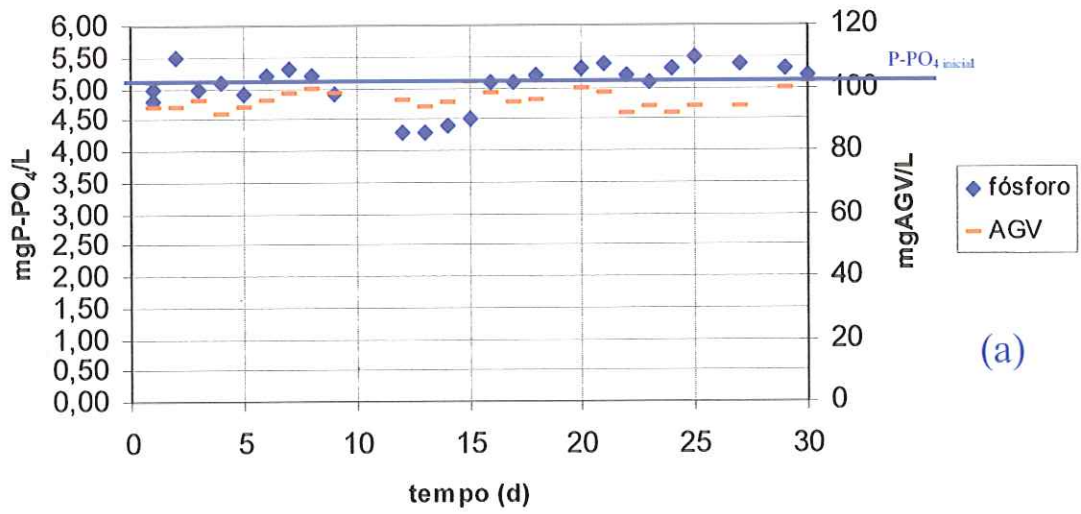
Com relação à remoção biológica de fósforo, as figuras 5.24 e 5.25 apresentam os resultados obtidos no RBS durante o Ensaio G. Como pode ser visto, comparando-se as Figuras 5.24 (a) e (b), do final da primeira fase aerada para o final da não aerada seguinte, não houve mudança nas concentrações de fósforo, demonstrando assim, não ter ocorrido qualquer tipo de remoção durante a segunda, cujo ambiente era anóxico. Ou seja, a atuação de microrganismos desnitrificantes provavelmente provocou a inibição dos microrganismos acumuladores de fósforo. Ao final da primeira fase não aerada, a concentração

remanescente de AGV, por conta da desnitrificação, foi em média da ordem de 37 mg/L, como mostra a Figura 5.24 (b).

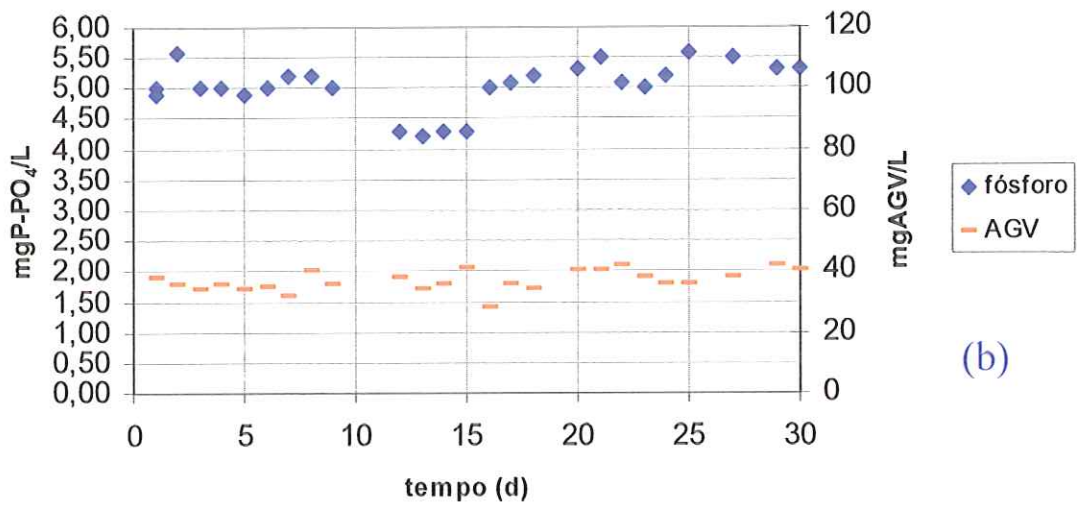
Já ao final da segunda fase aerada, como mostra a Figura 5.25 (a), pode-se observar que houve diminuição nas concentrações de fósforo, em relação às apresentadas na Figura 5.24 (b), diminuição esta em torno de 26 %. Com isto, se verificou que, no ambiente provido de oxigênio molecular e contendo fração remanescente de AGV, os microrganismos acumuladores de fósforo puderam desempenhar suas atividades. Pode-se observar, na Tabela 5.8, que, em média, a concentração de fósforo caiu de 5,0 mg/L para 3,7 mg/L entre as horas 4 e 6 do ciclo. É possível que a remoção de fósforo não tenha sido melhor devido à pequena concentração de AGV presente no ambiente aeróbio (segunda fase aerada). CALLADO (2001) conseguiu remoções da ordem de até 90 %, aplicando, no entanto, concentrações de acetato, durante a fase aerada, da ordem de 500 mg/L.

A Figura 5.26 apresenta mais detalhadamente o desempenho do RBS quanto à remoção de fósforo. O perfil representado por esta figura é o mesmo cujos resultados com nitrogênio foram apresentados na Figura 5.23. Assim, não só pode-se observar que o consumo de fósforo ocorreu entre as horas 4 e 6 (segunda fase aerada), como também, que neste período ocorreu consumo de AGV.

Assim, outra conclusão obtida pelo Ensaio G, foi a de que, com a utilização de AGV oriundos de lodo primário hidrolisado, foi possível a remoção tanto de nitrogênio como de fósforo, e que a mesma só não se deu, de forma mais satisfatória, pela impossibilidade de se aplicar volumes maiores de lodo hidrolisado, devido à alta concentração de nitrogênio amoniacal nele presente, o que tornaria o efluente final do RBS ainda mais rico em nitrato.



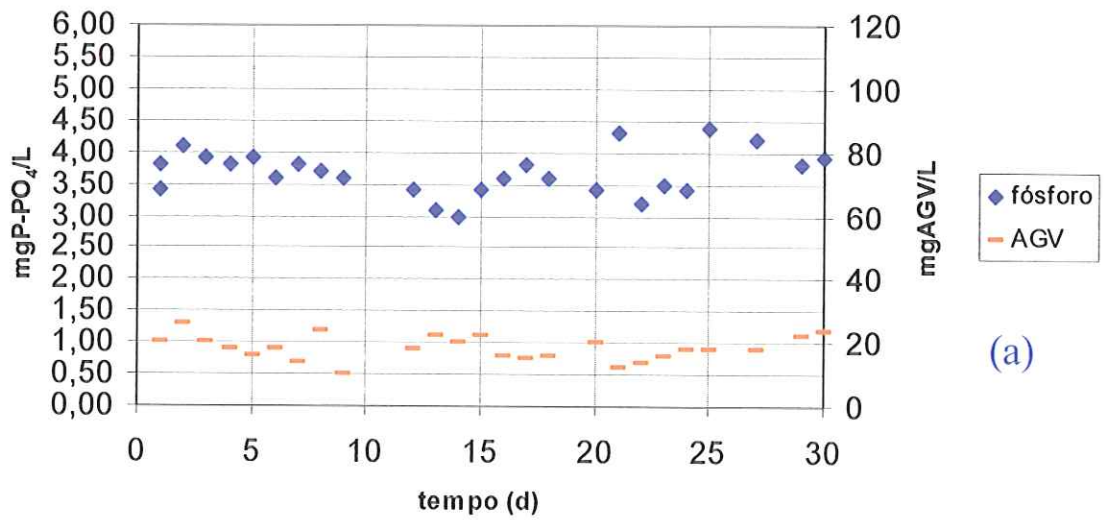
(a)



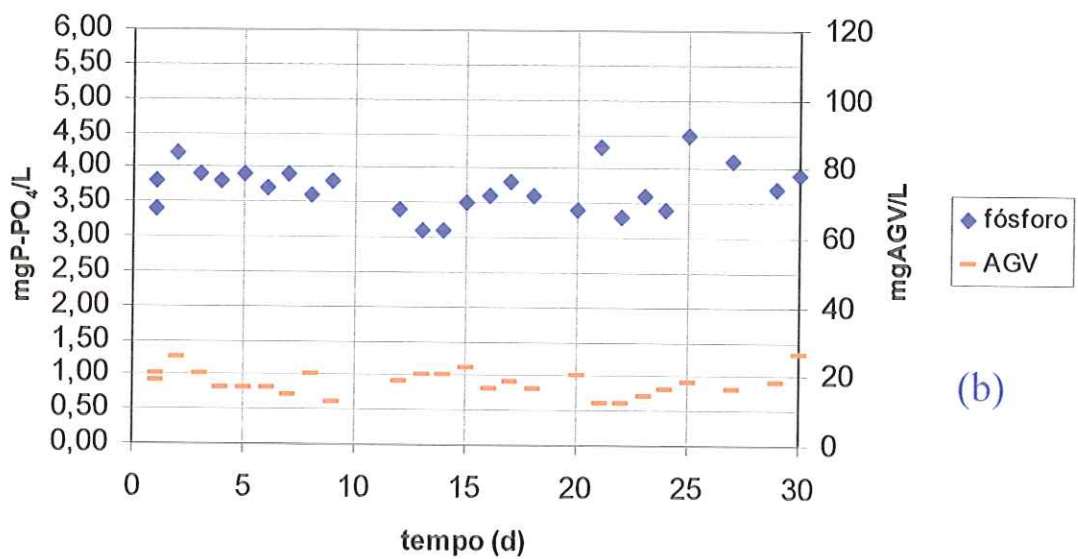
(b)

Figura 5.24- Concentrações de fósforo e AGV obtidas, durante o Ensaio G: (a) ao final da primeira fase aerada (2 horas do ciclo); (b) ao final da primeira fase não aerada (4 horas do ciclo)





(a)



(b)

Figura 5.25- Concentrações de fósforo e AGV obtidas, durante o Ensaio G: (a) ao final da segunda fase aerada (6 horas do ciclo); (b) ao final da segunda fase não aerada (8 horas do ciclo)

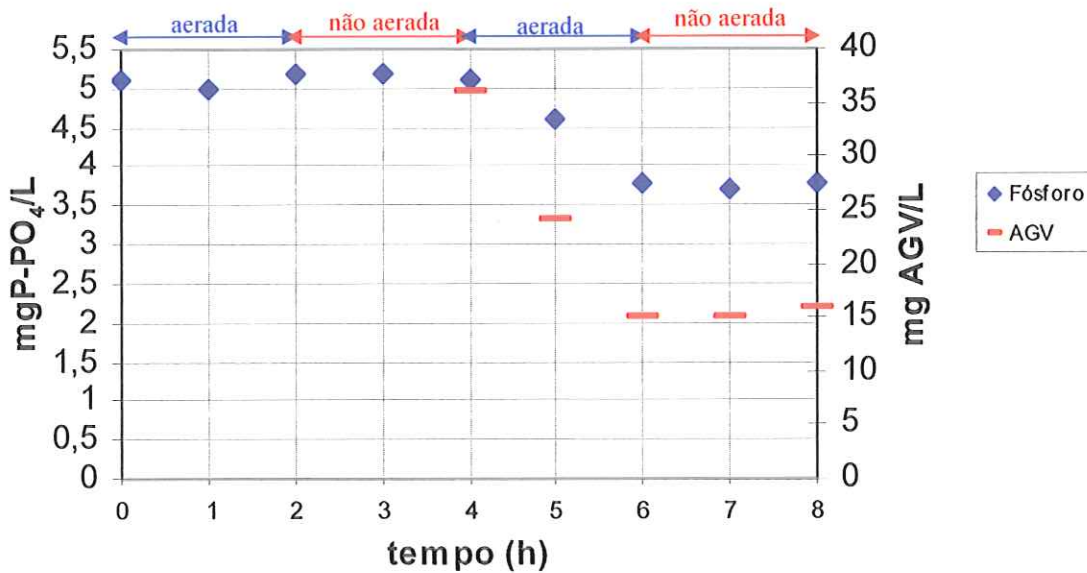


Figura 5.26- Concentrações de fósforo e AGV obtidos durante perfil temporal realizado no ensaio G

#### 5.4- Estudo cinético de desnitrificação

Após as investigações experimentais com solução sintética de AGV, como doadores de elétrons, realizou-se estudo cinético de desnitrificação para cada relação C/N estudada, os quais são apresentados nas Figuras 5.27 (a) C/N= 30, (b) C/N= 1 e (c) C/N= 3.

Diferentemente do que foi observado no estudo realizado no reator, no estudo de investigação cinética com relação C/N= 30 [Fig. 5.27 (a)], não houve a redução total de nitrato. Após tempo de 1,2 hora, foi verificada, ainda, a presença de 18 mgN-NO<sub>3</sub>/L no reator, ou seja, uma redução de apenas 28% do inicialmente presente. No entanto, no RBS foi verificado que, em menos de 1 hora após a aplicação de AGV, praticamente 100% do nitrato presente no meio líquido era reduzido. Acredita-se que tal ocorrência tenha se dado pelo fato de o experimento cinético ter sido realizado ao final da última das investigações,

C/N= 3, e com isto, a biomassa possivelmente já estava adaptada a esta condição de alimentação. Uma mudança brusca de condição pode ter gerado uma certa inibição da atividade desnitrificante. Com isso, houve uma produção de apenas 8 mgN<sub>2</sub>O/L no reator.

Para a relação C/N= 1 [Fig. 5,27 (b)], também ocorreu um processo diferente daquele observado no reator. Enquanto que, no RBS, não foi observada quase nenhuma redução de nitrato, no reator de estudo cinético, foi observada uma redução de 64%, restando, em após aproximadamente 1 hora, 9 mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L. Enquanto que, no estudo anterior, a quantidade de N<sub>2</sub>O produzido foi proporcional à quantidade de nitrato reduzido, neste caso, não houve tal proporcionalidade. Houve uma produção final de N<sub>2</sub>O da ordem 10 mg/L. Segundo SANTOS (2003), por se tratar de um gás, acredita-se que o procedimento adotado subestime a quantidade total de N<sub>2</sub>O produzido.

Para a relação C/N= 3 [Fig. 5.27 (c)], foi observada a maior das eficiências de redução de nitrato, da ordem de 74%. Houve a maior produção de N<sub>2</sub>O e esta foi proporcional à quantidade de nitrato reduzido. De uma forma geral, este Ensaio Cinético específico foi o que apresentou maior semelhança com o ocorrido no RBS.

Com relação às velocidades de desnitrificação, a relação C/N= 3 apresentou a maior velocidade de desnitrificação, da ordem de 0,074 mgN<sub>2</sub>O/mgSTV.d, confirmando, assim, a melhor aplicabilidade desta relação. As relações C/N de 30 e 1 apresentaram velocidades de desnitrificação da ordem de 0,019 e 0,063 mgN<sub>2</sub>O/mgSTV.d. respectivamente. A baixa velocidade apresentada pela relação C/N de 30 pode indicar, também, que seria necessário um tempo bem maior para que ocorresse redução satisfatória do nitrato.

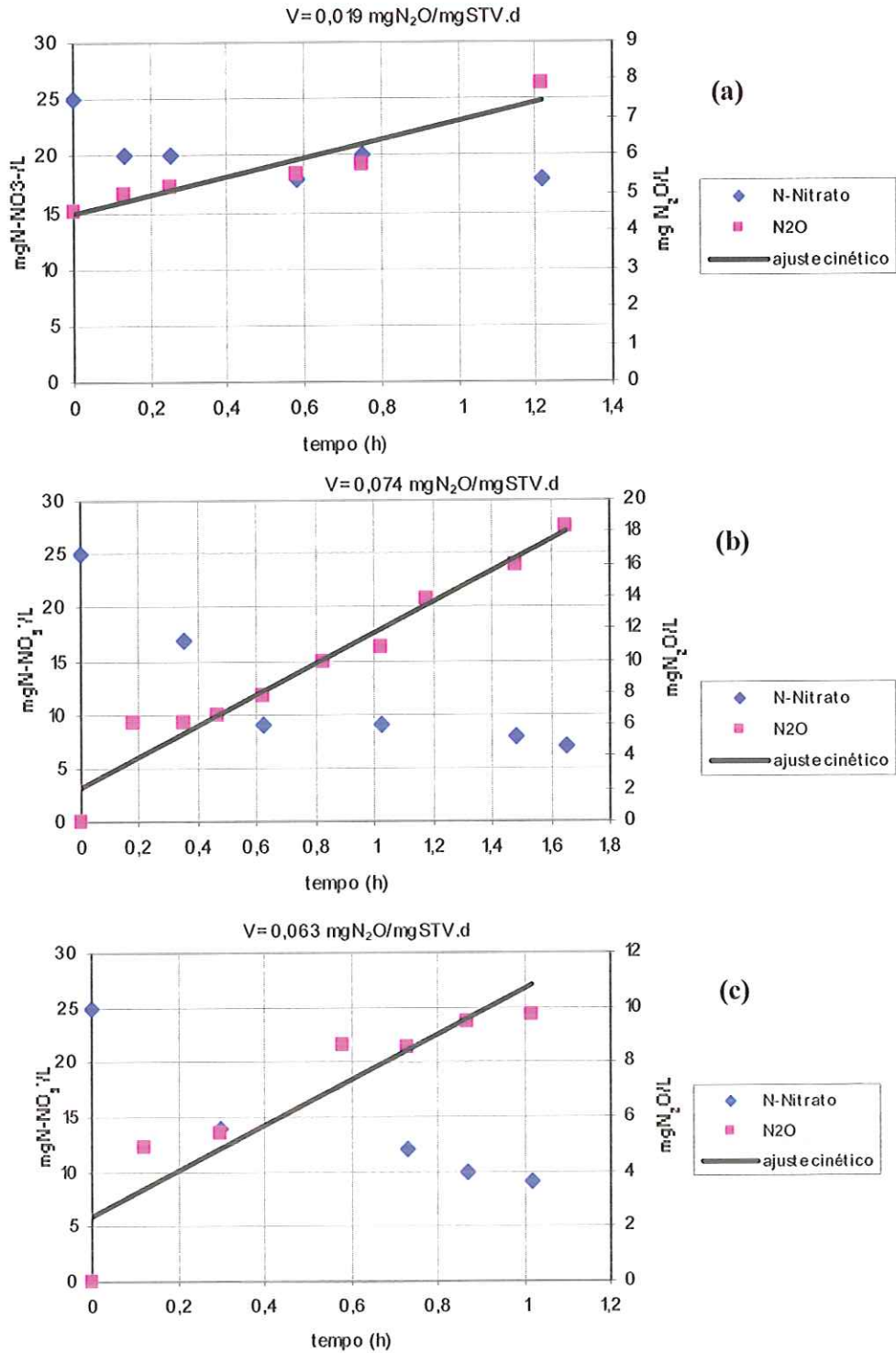


Figura 5.27- Ajustes de modelo cinético aos perfis temporais de concentração de nitrato e N<sub>2</sub>O para relações C/N (a) 30, (b) 3 e (c) 1



### 5.5- Exames microscópicos

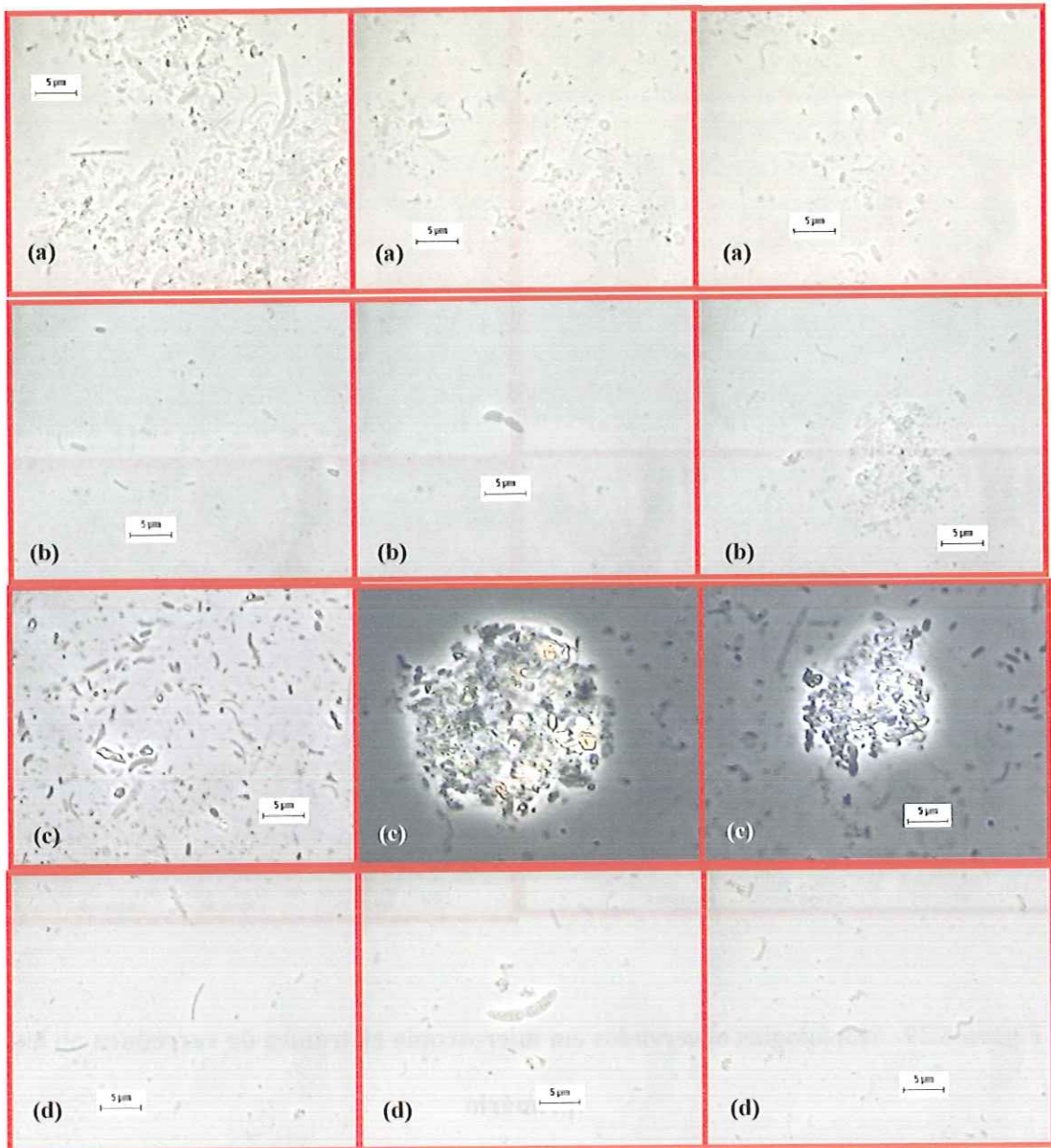
As fotografias em microscopia de contraste de fases, apresentadas na Figura 5.28, foram realizadas em amostras coletadas durante ensaio em que foi realizada a alimentação do DHL, tendo seu desempenho sido monitorado continuamente até o nono dia de reação. Assim, foram feitas observações no momento da alimentação (tempo zero), e no terceiro, sexto e nono dia. As observações realizadas mostraram a predominância de morfologias semelhantes a bacilos. Durante estas observações, não foi detectada a presença de morfologias que indicassem a presença de microrganismos metanogênicos.

Foram realizadas também, observações sob microscopia de fluorescência a fim de identificar a presença de microrganismos metanogênicos e, em todas as amostras coletadas, não foi verificada a presença destes microrganismos.

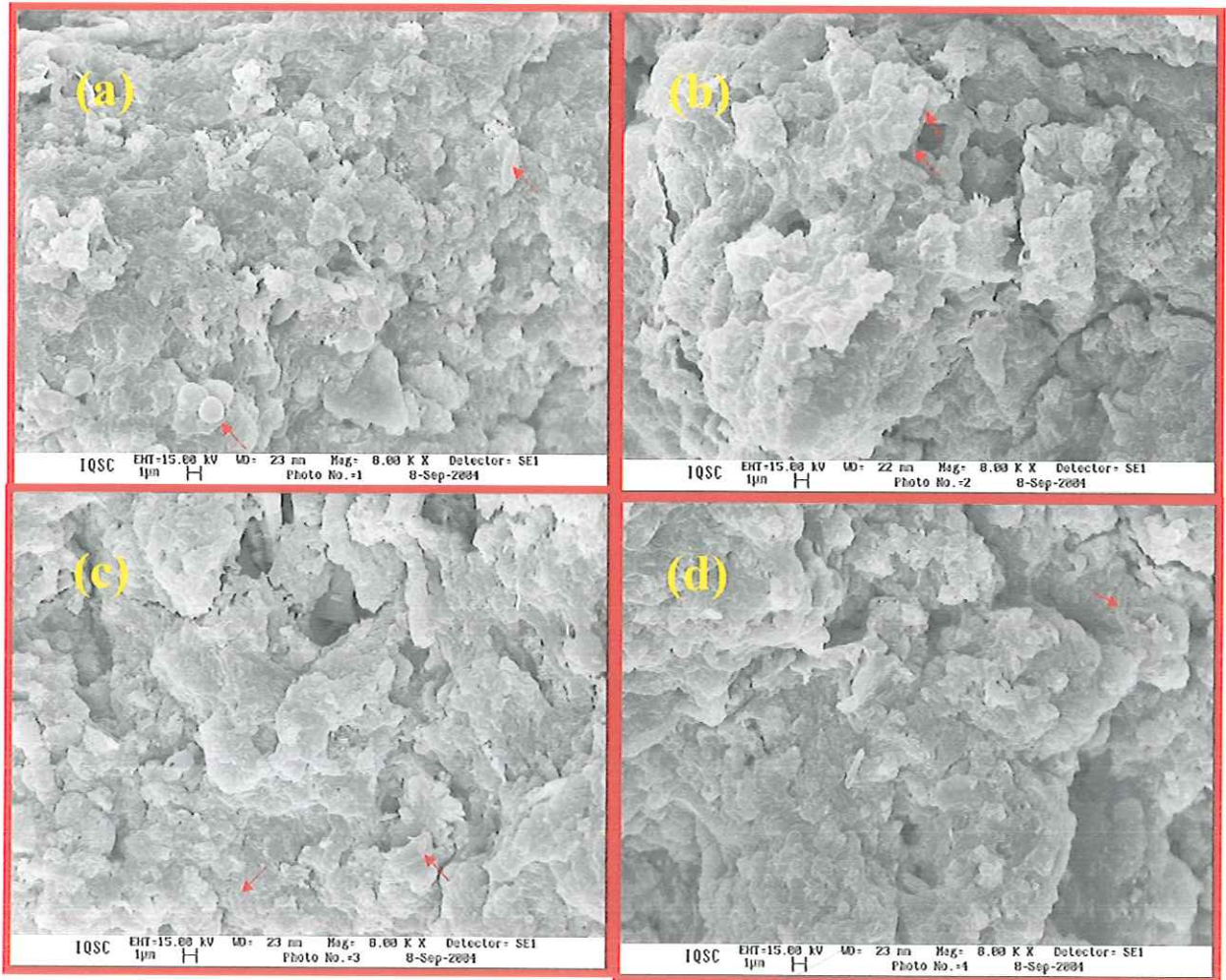
Foi também realizada microscopia eletrônica de varredura no lodo primário [Figuras 5.29 (a) (b) (c) e (d)], utilizado no estudo de hidrólise, e no lodo secundário [Figuras 5.30 (a) (b) (c) e (d)] utilizado como inoculo do RBS no estudo de remoção de nitrogênio.

Assim, embora tenham sido encontradas poucas células, foram observadas, no lodo primário, as seguintes morfologias (indicadas pelas setas): Figura 5.29 (a) e (b) bacilos e cocos; (c) e (d) bacilos. Não foram observadas morfologias que indicassem a presença de microrganismos metanogênicos.

No lodo secundário, como já era de se esperar, foi encontrado número bem maior de células, tendo sido observadas as seguintes morfologias (indicadas pelas setas): Figura 5.30 (a) e (b) bacilos curvos e aglomerados de bacilos de dimensões diversas; (c) cocobacilos; (d) cocos, bacilos e cocobacilos.

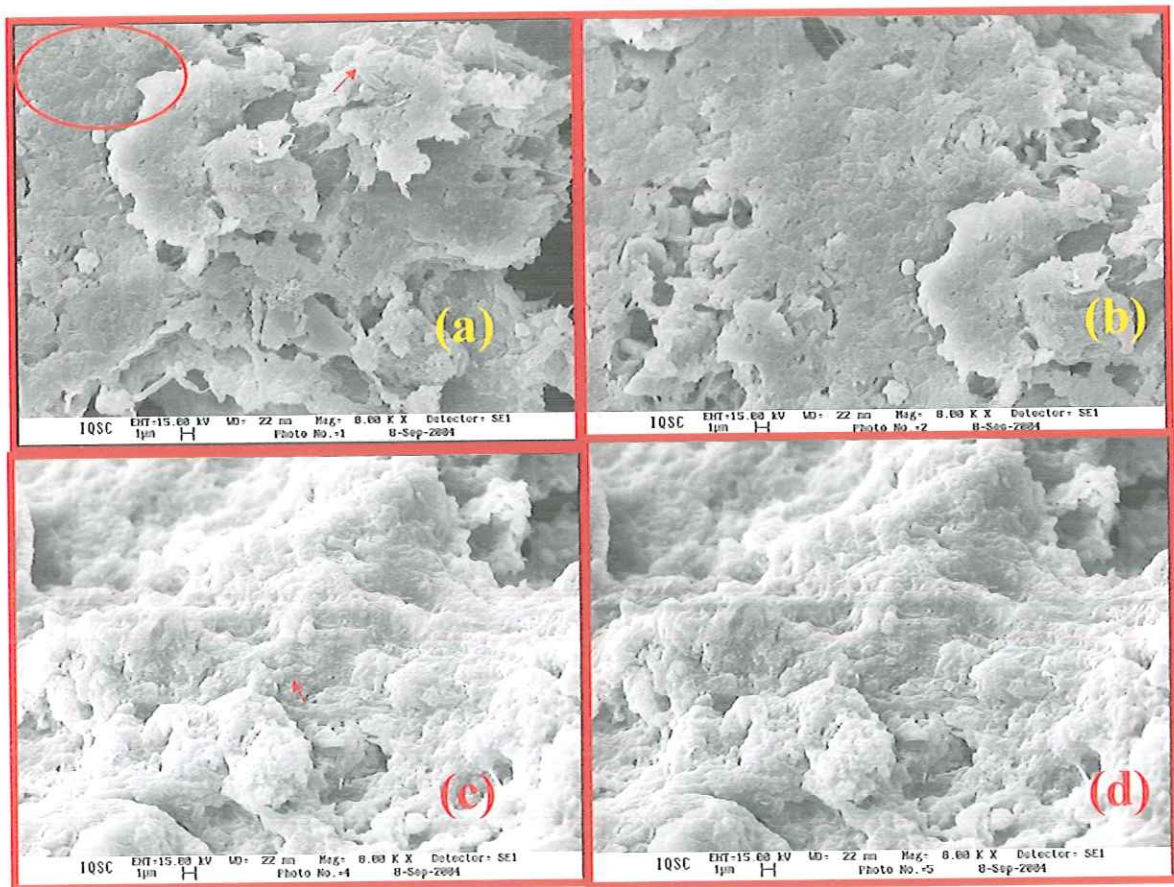


**Figura 5.28-** Morfologias em microscopia de contraste de fases, (a) no momento da alimentação, (b) 3 dias, (c) 6 dias e (d) 9 dias.



**Figura 5.29- Morfologias observadas em microscopia eletrônica de varredura no lodo primário**



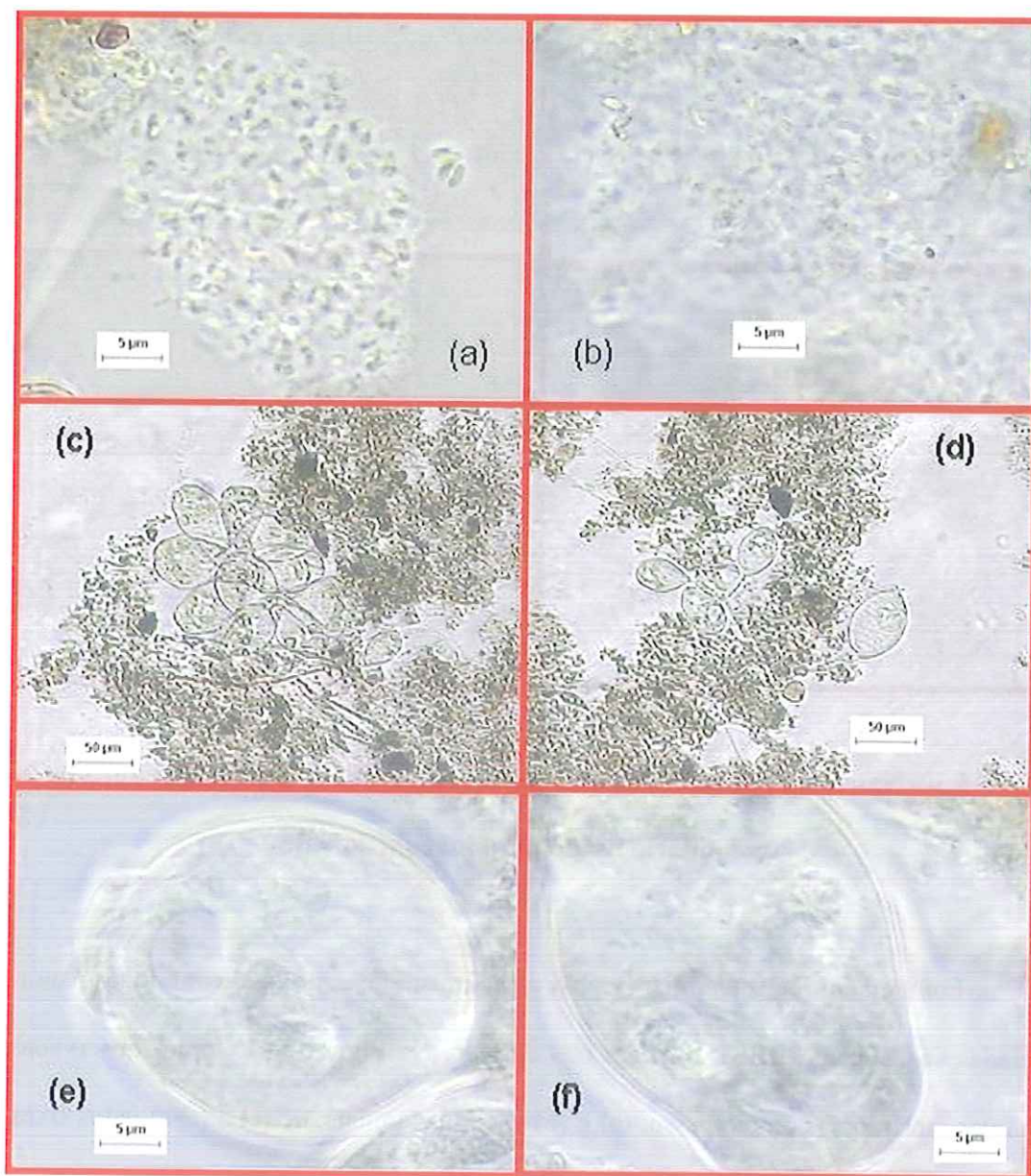


**Figura 5.30- Morfologias observadas em microscopia eletrônica de varredura no lodo secundário usado para inoculo do RBS**

Foi também realizada microscopia de contraste fases no lodo contido no reator em bateladas sequenciais (RBS) utilizado nos ensaios. Na Figura 5.31, foram observadas as seguintes morfologias na biomassa: (a) e (b) bacilos coloniais; de (c) a (f) ciliados fixos. A Figura 5.32 apresenta as seguintes morfologias observadas: (a) clorofíceas; (b) cocobacilos; (c) estreptococos; (d) flagelado; (e) hifa de fungo; (f) rotífero. Na Figura 5.33 são apresentadas as seguintes morfologias: (a) tecameba ( Arcella); (b) e (c) thiothrix; (d) zooglea. Assim como no caso de lodo primário, neste lodo não foi observada presença de



microrganismos metanogênicos, o que serviu para demonstrar que no RBS com alternância de ambientes, aeróbio e anaeróbio, não foi possível a obtenção destas células.



**Figura 5.31- Morfologias observadas na biomassa do lodo RBS.**

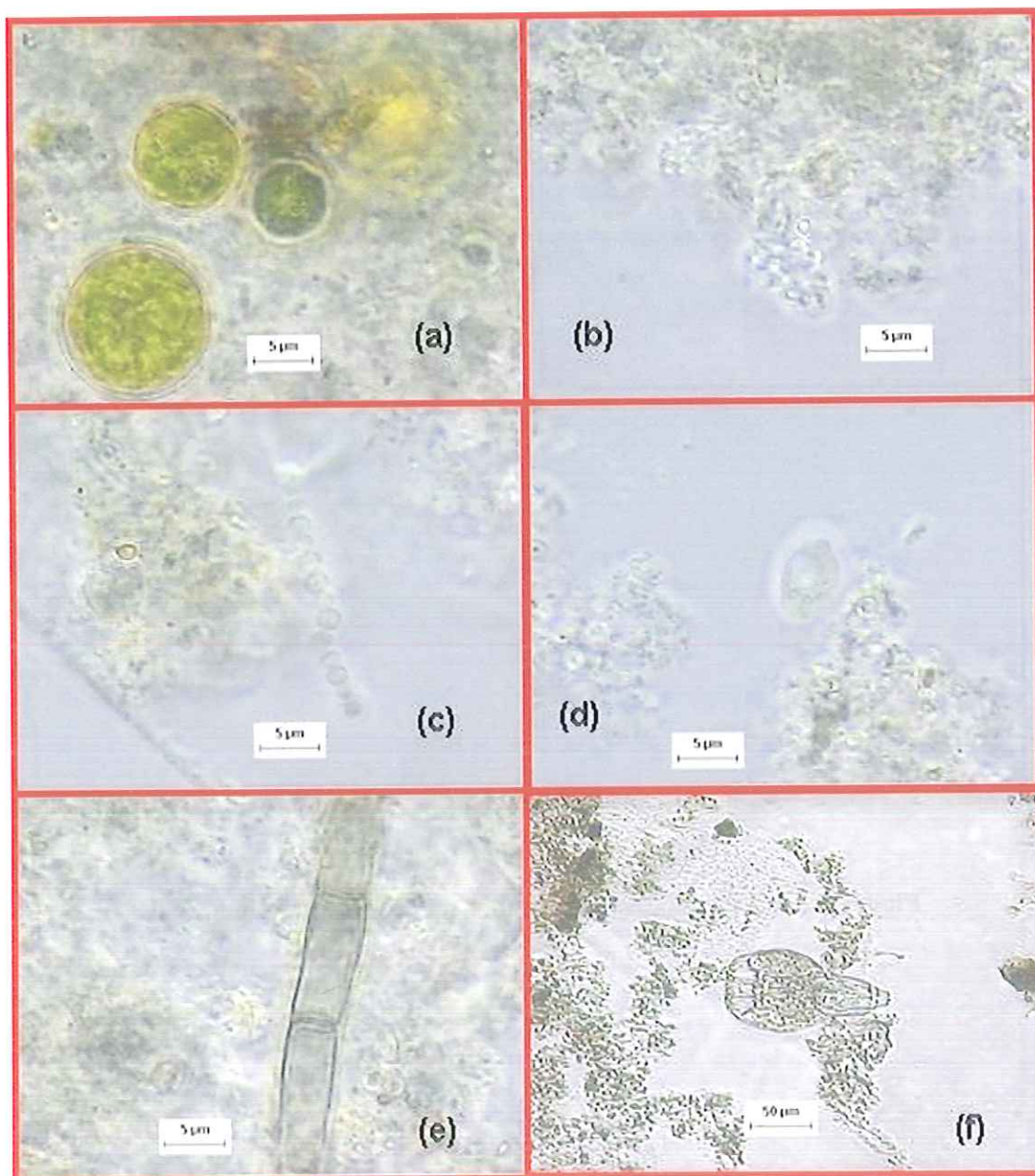
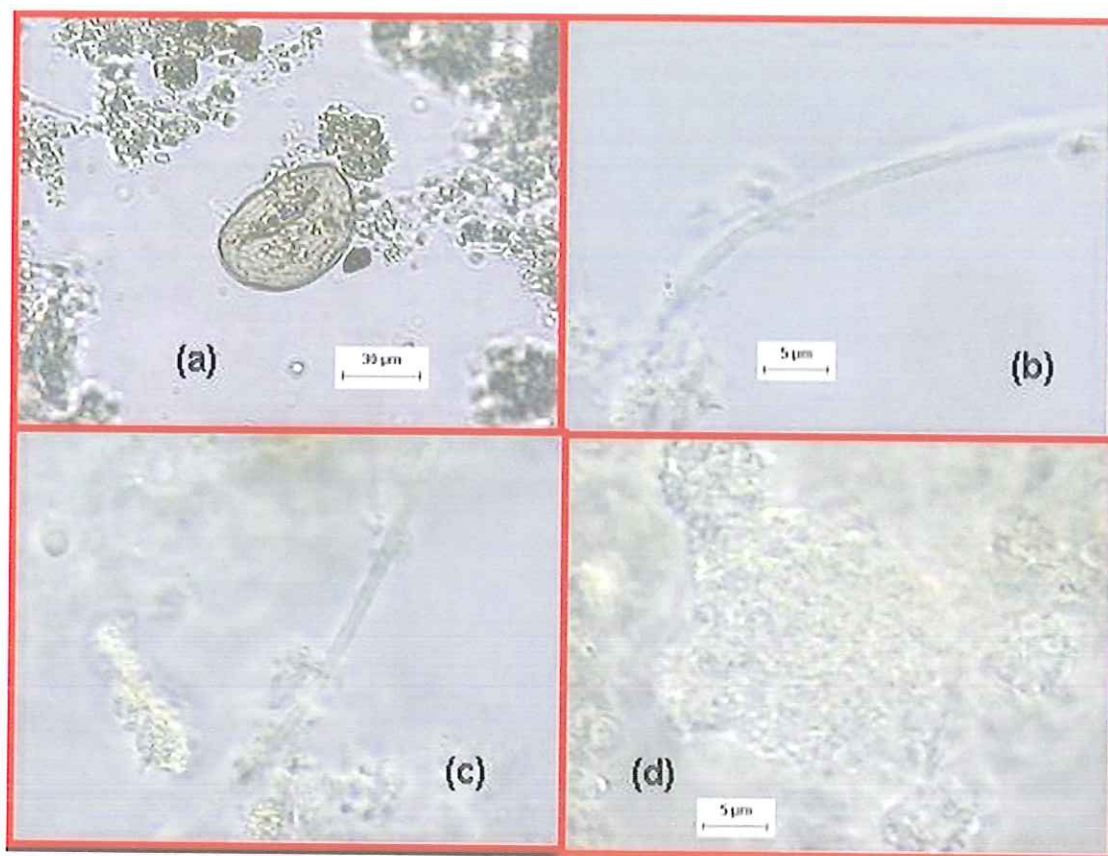


Figura 5.32- Morfologias observadas na biomassa do lodo RBS.



**Figura 5.33- Morfologias observadas na biomassa do lodo RBS**



## VI-CONCLUSÕES

Diante dos estudos realizados para elaboração desta Tese, foi possível a obtenção das seguintes conclusões:

- Uma taxa satisfatória de hidrólise pode ser obtida ao longo de 4 dias de retenção em reator hidrolítico de lodo, para valores de TA de 2,1 e 2,7 gDQO<sub>t</sub>.gSSV.d<sup>-1</sup>;
- A quantidade de DQO<sub>r</sub> obtida na hidrólise é proporcional à TA aplicada ao processo;
- Foi possível se obter um valor ótimo de taxa de acidogênese no reator hidrolítico de lodo primário com tempos de detenção de lodo próximos a 2 dias;
- A concentração de AGV produzidos é proporcional à TA aplicada, durante período em que a taxa de acidogênese é ótima;
- Os principais tipos de ácidos voláteis produzidos na hidrólise do lodo primário foram o acético e o propiônico;
- A relação C/N = 1, para solução de AGV obtida a partir dos ácidos adquiridos no mercado, mostrou-se insuficiente para o processo de desnitrificação;
- A relação C/N = 3 mostrou-se como a melhor para aplicação de ácidos voláteis no processo de desnitrificação, devido à alta remoção de nitrato obtida, da ordem de 97 ± 4% e, também, pela baixa presença de matéria orgânica ao final do processo;
- Embora tenha se mostrado viável para o processo de desnitrificação, a relação C/N= 30, mostrou-se inviável para aplicação, devido à alta concentração de matéria orgânica ao final do processo;



- Diante dos estudos das relações C/N, ficou evidenciada a necessidade do controle na dosagem do sobrenadante do reator hidrolítico de lodo primário para o processo de desnitrificação, tendo em vista as altas concentrações de AGV nele presente;
- A relação C/N próxima a 1, entre AGV contidos no sobrenadante do reator hidrolítico de lodo primário e nitrato, se mostrou inadequada da mesma forma que no caso da solução contendo apenas ácidos voláteis;
- A relação C/N próxima a 3, entre AGV contidos no sobrenadante do reator hidrolítico de lodo primário e nitrato, se mostrou mais apropriada, por ter apresentado eficiência média de desnitrificação da ordem de 69 %;
- A utilização apenas de ambiente aerado seguido de não aerado se mostrou inadequada para ocorrência do processo de remoção biológica de fósforo;
- A alternância de ambientes aerados e não aerados se mostrou mais adequada para ocorrência de remoção de nitrogênio e de fósforo, com baixos valores de DQO filtrada ao final do ciclo;
- A remoção de fósforo só foi observada em ambiente aeróbio contendo AGV;
- O lodo primário (hidrolisado ou não), mostrou-se impróprio para aplicação em escala plena, como fonte externa de carbono, por apresentar altas concentrações de nitrogênio amoniacal em seu conteúdo.

## VII- SUGESTÕES

Como foi visto no Capítulo anterior, foi possível a remoção de nitrogênio sob a forma de nitrato (desnitrificação), bem como de fósforo, com a utilização dos ácidos graxos voláteis (AGV) presentes no sobrenadante de lodo hidrolisado. No entanto, a alta presença de nitrogênio sob a forma amoniacal neste sobrenadante, acabou por inviabilizá-lo para utilização em escala plena de tratamento, dada as altas concentrações de nitrogênio ao final do processo de tratamento terciário. Assim, ficam aqui algumas sugestões de estudos, ainda nesta mesma linha pesquisa, tais como:

- Utilização de dois reatores aeróbio e anaeróbio, seqüenciais e independentes, pois, como foi visto nesta Tese, não foi possível em um mesmo reator, quando da alternância destes ambientes, a obtenção de culturas aeróbias e metanogênicas. Desta forma, é provável que no reator anaeróbio os AGV remanescentes do processo de desnitrificação, fossem consumidos pelos microrganismos metanogênicos ali presentes, quando não mais houvesse a presença de nitrato no meio. Com isso, a DQO do efluente final também seria consideravelmente menor do que a apresentada na presente pesquisa;
- É provável que, se o efluente secundário utilizado nesta pesquisa, no caso, de reator UASB, fosse oriundo de efluente de mesmo reator, só que provido de decantação primária, as concentrações de nitrogênio amoniacal neste efluente fossem menores do que as apresentadas nesta pesquisa, onde a ETE não era provida de decantação primária, e teve-se que trazer lodo primário de outra ETE (Franca). Isto, por que parte do nitrogênio amoniacal, presente no esgoto bruto, já seria removido no

processo de decantação primária. Assim, seria válido um estudo de tratamento terciário com utilização de sobrenadante de lodo hidrolisado, com este tipo de situação, ou seja, com efluente de ETE provida de decantação primária.

## VIII- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALÉM SOBRINHO, P.; SAMUDIO, E. M. M. (2000). Estudo sobre remoção biológica de fósforo de esgoto sanitário, através do processo lodos ativados operado em bateladas. IN: XXVII CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Porto Alegre-RS. Brasil.

ANDREASEN, K.; PETERSEN, G.; THOMSEN, H.; STRUBE, R. (1997). Reduction of nutrient emission by sludge hydrolysis. Water science and technology. Vol. 35, n 10, pp. 79-85.

APHA, AWWA, WEF. (2000). Standard methods for the examination of water and wastewater. 19a ed. Washington: American Public Health Assoviation.

ARAÚJO, J.C. (1994) Acompanhamento da Evolução do Biofilme e Caracterização Química e Biológica em Reator de Leito Fluidificado Tratando Esgoto Sanitário Sintético. São Carlos, SP. Dissertação - Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) / Universidade de São Paulo (USP).

BANERJEE, A.; ELEFSINIOTIS, P.; TUHTAR, D. (1998). Effect of HRT and tempetarure on the acidogenesis of municipal primary sludge and industrial wastewater. Water Science and technology. Vol 38, n. 8-9, pp.417-423.



- BANERJEE, A.; ELEFSINIOTIS, P.; TUHTAR, D. (1999). The effect of addition of potato-processing wastewater on the acidogenesis of primary sludge under varied hydraulic retention time and temperature.. *Journal of biotechnology*. Vol 72, pp.203-212.
- BARNES, D.; BLISS, P. J. (1983). *Biological control of nitrogen in wastewater treatment*. Cambridge. Great Britain.
- CALLADO, N. H. (2001). *Reatores sequenciais em batelada em sistema anaeróbio/aeróbio tratando esgoto sanitário sintético e com remoção de nutrientes*. São Carlos. 227p. Tese. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- CAVALCANTI, P. F. F.; VAN HAANDEL, A. C. (2000). *Comparação entre os métodos titulométricos Kapp e Dilallo para a determinação da alcalinidade e AGV*. Campina Grande, 10p. Universidade Federal da Paraíba.
- COELHO, A. L. S. S.; NASCIMENTO, M. B.; CAVALCANTI, P.; VAN HAANDEL, A. (2003). The UASB reactor as an alternative for the septic tank for on-site sewage treatment. *Water science and technology*. Londres. Vol 48. n 11-12. pp. 221-226.
- CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) (2005). *Resolução nº 357. Classificação de corpos de água*. 17 de março de 2005. Ministério do Meio Ambiente.

FORESTI, E. (1997). Tendências modernas em tratamento biológico de efluentes líquidos.

Escola de Engenharia de São carlos, Universidade de São Paulo.

GRADY Jr, C. P. L.; LIM, H. C. (1980). Biological wastewater treatment- theory and applications. Marcel dekker, inc. New York..

GUJER, W.; ZEHNDER, A. J. B.(1983). Conversión proceses in anaerobic digestión. Water Science and Technology. Vol 15. pp. 127.

HATZICONSTANTINO, G. J.; YANNAKOPOULOS, P.; ANDREADAKIS, A. (1996). Primary sludge hidrolisis for biological nutrient removal. Water Science and technology. Vol 34, n. 1-2, pp. 417-423.

HER, J. J.; HUANG, J. S. (1995). Influences os carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough. Bioresource Technology. Vol. 54. pp. 45-51.

HORAN, N. J. (1990). Biological wastewater treatment systems. John Wiley & Sons. Chichester-UK.

HOUBRON, E.; TORRIJOS, M.; CAPDEVILLE, B. (1999). An alternative use of biogas applied in water denitrification. Water Science and Technology. Vol. 40. n. 8. pp. 115-122.

- MAHARAJ, I.; ELEFSINIOTIS, P. (2001). The role of HRT and low temperature on the acid-phase anaerobic digestion of municipal and industrial wastewaters. *Bioresource technology*. Vol 76, pp. 191-197.
- MINO, T.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; HEIJNEN, J. J. (1998). Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process. *Water research*. Vol 32, n 11, pp. 3193-3207.
- MIRON, Y.; ZEEMAN, G.; VAN LIER, J. B.; LETTINGA, G. (2000). The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems. *Water research*. Vol 34, n. 5, pp. 1705-1713.
- MODOLO, M. R. (2002). Tratamento de águas residuárias com alta concentração de lipídeos em sistemas combinados, enzimático seguido de lodos ativados. São Carlos. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- MOSER-ENGELER, R.; UDERT, K. M.; WILD, D.; SIEGRIST, H. (1998). Products from primary sludge fermentation and their suitability for nutrient removal. *Water science and technology*. Vol 38, n 1, pp. 265-273.
- MOSER-ENGELER, R.; KUHNI, M.; BERNHARD, C.; SIEGRIST, H. (1999). Fermentation of sludge on an industrial scale and applications for elutriating its dissolved products and non-sedimentable solids. *Water research*. Vol 33, n 16, pp. 3503-3511.

- NAKAHARA, H. (1994). Desempenho do reator acidogênico de um sistema de duas fases na degradação de substrato sintético a base de glicose. São Carlos. 141 p. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- NATION, J.L. (1983) A New Method Using Hexamethyldisilazane for Preparation of Soft Tissues for Scanning Electron Microscopy. *Stain Technology*. Vol. 58. pp. 347-351.
- POCHANA, K; KELLER, J. (1999). Study of factors affecting simultaneous nitrification and denitrification (SND). *Water Science and Technology*. Vol. 39. n. 6. pp 61-68.
- RITTMANN, B.; REGAN, J. M.; STAHAL, D. A. (1994). Nitrification as a source of soluble organic substrate in biological treatment. *Water science and technology*. Vol 30, n 6, pp. 1-8.
- RODRÍGUEZ, G. C.; BARCELÓ, O. G.; MARTÍNES, S. G. (1998). Wastewater fermentation and nutrient removal in sequencing batch reactors. *Water Science and Technology*. Vol.38, n. 1, pp. 255-264.
- RUSTRIAN, E.; DELGENES, J. P.; BERNET, N.; MOLETTA, R. (1999). Acidogenic activity: process of carbon source generation for biological nutrient removal. *Water Science and technology*. Vol 40, n. 8, pp. 25-32.



- SAMUDIO, E. M. M. (1999). Estudo sobre remoção biológica de fósforo de esgoto sanitário, através do processo de lodos ativados operado em bateladas e sobre o excesso de lodo gerado. São Paulo. Tese. Escola politécnica, Universidade de São Paulo.
- SANTOS, S. G. (2003). Utilização de metanol, etanol e metano como doadores de elétrons para a desnitrificação. São Carlos. Tese. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- SEDLAK, R. (1991). Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater-principles and practice. Lewis publishers. New York.
- SOSNOWSKI, P.; WIECZOREK, A.; LEDAKOWICZ, S. (in press) Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. *Advances in environmental research*.
- SOUSA, J. T. (19996). Pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio ascendente em reator sequencial em batelada e coluna de lodo anaeróbio para desnitrificação. São Carlos. 258 p. Tese. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- SPEECE, R. E. (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater*. Vanderbilt University. Archae press.

- STRONACH, S. M.; RUDD, T.; LESTER, J. N. (1986). Anaerobic digestion processes in industrial wastewater treatment. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York and Tokyo.
- STROOT, P. G.; McMAHON, K. D.; MACKIE, R. I.; RASKIN, L. (2001). Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions- I. Digester performance. Water researche. Vol 35. n 7, pp. 1804-1816.
- SURAMPALLI, R. Y.; TYAGI, R. D.; SCHEIBLE, O. K.; HEIDMAN, J. A. (1997). Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. Bioresource Tecnology. Vol. 61, pp. 151-157.
- VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. (1994). Tratamento anaeróbio: um manual para regiões de clima quente. Epgraf. Campina grande.
- VAN HAANDEL, A. C.; MARAIS. G. (1999). O comportamento do sistema de lodo ativado. Epgraf. 488 p. Campina Grande.
- VIEIRA, L. G. T. (2000). Desenvolvimento de um sistema misto (aeróbio/anaeróbio) de leito fixo para remoção de nitrogênio e fósforo de esgoto sanitário pré-tratado em reator anaeróbio. São Carlos. 144 p. Tese. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

WHEATLEY, A. (1990). *Anaerobic digestion: a waste treatment technology*. Elsevier Applied Science. London- UK.

ZHI-RONG HU; WENTZEL, M. C.; EKAMA, G. A. (in press). Anoxic growth of phosphate-accumulation organisms (PAOs) in biological nutrient removal activated sludge systems. *Water research*.

ZUÑIGA, M. A. G.; MARTÍNES, S. G. (1996). Biological phosphate and nitrogen removal in a biofilm sequencing batch reactors. *Water Science and Technology*. Vol. 34, n. 1-2, pp. 255-264.

## **APÊNDICE 1**

**RESULTADOS OBTIDOS DURANTE AS FASES DE OPERAÇÃO DO REATOR EM  
BATELADAS SEQUENCIAIS DO ENSAIO B**



Tabela A.1- Resultados de nitrogênio obtidos durante Ensaio B

C/N= 30							
T (d)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)		DQO <sub>f</sub>	nitrificação (%)	desnitrificação (%)
	Aerado	Não aerado	Aerado	Não aerado			
1							
2	10	7	34	0	537	74	100
3	2	1	32	0	583	95	100
4	2	2	33	0	670	95	100
5	1	1	34	0	542	97	100
6	2	1	33	0	548	95	100
7	1	1	32	0	593	97	100
8	1	1	32	0	566	97	100
9	1	2	33	0	661	97	100
10	-	-	-	-	-	-	-
11	3	2	37	0	497	92	100
12	-	-	-	-	-	-	-
13	-	-	-	-	-	-	-
14	9	8	32	0	547	76	100
15	7	7	33	0	683	82	100
16	-	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-	-
18	5	5	32	0	654	87	100
19	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-
21	1	1	33	0	-	97	100
22	1	1	32	0	-	97	100
23	1	1	36	0	598	97	100
24	1	1	37	0	594	97	100
25	1	1	36	0	561	97	100
26	1	1	37	0	594	97	100
27	1	1	36	0	612	97	100
28	1	1	37	0	521	97	100
29	1	1	36	0	-	97	100
30	1	1	37	0	-	97	100
<b>MÉDIA</b>						<b>94</b>	<b>100</b>
<b>DESVIO</b>						<b>7</b>	<b>0</b>

Tabela A.2- Resultados de AGV e alcalinidade durante ensaio B

C/N= 30				
T (d)	AGV (mg/L)		AT (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	
	Aerado*	Não aerado	Aerado	Não aerado
1	-	-	-	-
2	382	318	385	425
3	368	326	363	406
4	375	329	374	414
5	373	332	370	412
6	368	318	364	405
7	376	324	372	414
8	380	346	378	416
9	380	330	382	420
10	-	-	-	-
11	378	332	372	416
12	-	-	-	-
13	-	-	-	-
14	372	328	375	416
15	368	320	364	406
16	-	-	-	-
17	-	-	-	-
18	374	345	372	414
19	-	-	-	-
20	-	-	-	-
21	374	328	375	416
22	375	332	374	414
23	381	342	378	414
24	374	328	365	406
25	376	325	372	410
26	374	325	375	416
27	378	332	374	416
28	374	328	378	414
29	378	348	384	414
30	378	332	378	418

\*Após adição de fonte externa

Tabela A.3- Resultados obtidos durante perfil temporal, no Ensaio B

C/N = 30							
hora	OD	pH	AT	AGV	DQO <sub>f</sub>	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
0	0	7,4	112	24	71	42	0
1	8,6	7,8	-	-	85	13	10
2	6,1	7,9	118	12	82	8	31
3	7,1	8,1	-	-	83	3	38
4*	7	7,4	190	333	520	0	41
5	0	8,9	-	-	470	0	0
6	0	8	224	292	462	0	0
7	0	8,5	-	-	455	0	0
8	0	8,5	227	289	475	0	0

\* após adição de fonte de carbono OD, AGV, DQO<sub>f</sub>, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> em mg/L; AT em mgCaCO<sub>3</sub>/L.

## APÊNDICE 2

RESULTADOS OBTIDOS DURANTE AS FASES DE OPERAÇÃO DO REATOR EM  
BATELADAS SEQUENCIAIS DO ENSAIO C



Tabela A.4- Resultados de nitrogênio obtidos durante ensaio C

C/N = 1							
T (d)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)		DQO <sub>f</sub>	nitrificação (%)	desnitrificação (%)
	aerado	Não aerado	aerado	Não aerado			
1	11	8	15	15	82	69	0
2	11	10	17	14	86	69	18
3	-	-	-	-	-	-	-
4	13	13	21	17	93	63	19
5	13	10	19	20	82	63	-5
6	-	-	-	-	-	-	-
7	11	10	16	16	99	69	0
8	-	-	-	-	-	-	-
9	-	-	-	-	-	-	-
10	8	7	18	18	65	77	0
11	8	8	21	22	102	77	-5
12	8	8	23	21	83	77	9
13	7	6	28	19	108	80	32
14	7	5	22	24	113	80	-9
15	5	4	23	24	96	86	-4
16	6	6	31	26	112	83	16
17	6	5	31	25	82	83	19
18	7	6	30	26	68	80	13
19	8	8	32	29	89	77	9
20	8	8	33	31	83	77	6
21	8	8	33	30	73	77	9
22	9	8	27	24	86	74	11
23	5	5	25	23	91	86	8
24	4	3	24	24	82	89	0
25	4	5	30	24	88	89	20
26	5	4	24	24	93	86	0
27	-	-	-	-	-	-	-
28	5	5	28	24	91	86	14
29	-	-	-	-	-	-	-
30	3	4	27	25	88	91	7
<b>MÉDIA</b>						<b>79</b>	<b>11</b>
<b>DESVIO</b>						<b>8</b>	<b>10</b>

Tabela A.5- Resultados de AGV e alcalinidade durante ensaio C

C/N= 1				
T (d)	AGV (mg/L)		AT (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	
	Aerado*	Não aerado	Aerado	Não aerado
1	36	22	84	92
2	34	22	82	98
3	-	-	-	-
4	34	24	84	96
5	38	22	82	102
6	-	-	-	-
7	41	20	80	105
8	-	-	-	-
9	-	-	-	-
10	36	24	78	95
11	39	22	80	96
12	34	26	82	93
13	42	18	78	86
14	36	20	76	105
15	39	24	76	82
16	42	18	78	108
17	42	18	74	100
18	38	22	86	95
19	37	16	74	83
20	38	18	72	85
21	32	16	80	88
22	42	22	72	102
23	44	20	73	84
24	39	18	68	85
25	38	22	70	86
26	40	22	66	76
27	-	-	-	-
28	34	18	68	84
29	-	-	-	-
30	40	16	66	88

\*Após adição de fonte externa de carbono

Tabela A.6- Resultados obtidos durante perfil temporal, no Ensaio C

C/N = 1							
Tempo (h)	OD	pH	AT	AGV	DQO	N-NH <sub>4</sub>	N-NO <sub>3</sub>
0	0	7,1	496	24	113	37	0
1	4,5	7,4	278	22	92	17	20
2	6,9	7,3	258	21	56	15	22
3	6,8	7,2	89	24	51	9	30
4*	6,9	6,5	72	36	122	4	32
5	0	6,8	74	30	120	3	28
6	0	6,8	74	28	116	3	27
7	0	6,7	72	26	108	3	27
8	0	6,8	76	22	106	3	26

\* após adição de fonte de carbono OD, AGV, DQO, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> em mg/L; AT em mgCaCO<sub>3</sub>/L.

### **APÊNDICE 3**

**RESULTADOS OBTIDOS DURANTE AS FASES DE OPERAÇÃO DO REATOR EM  
BATELADAS SEQUENCIAIS DO ENSAIO D**



Tabela A.3- Resultados de nitrogênio obtidos durante o caso B

C/N= 3							
T (d)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)		DQO <sub>f</sub> (mg/L)	Nitrificação (%)	Desnitrificação (%)
	Aerado	Não aerado	Aerado	Não aerado			
1	5	5	24	0	83	84	100
2	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	-
5	1	1	29	0	81	97	100
6	3	4	28	0	85	91	100
7	0	0	31	0	101	100	100
8	0	0	29	0	92	100	100
9	0	0	30	0	70	100	100
10	-	-	-	-	-	-	-
11	16	16	15	0	82	50	100
12	0	0	25	0	91	100	100
13	1	0	27	1	93	97	96
14	0	0	26	1	84	100	96
15	0	0	28	1	76	100	96
16	-	-	-	-	-	-	-
17	0	0	29	5	74	100	83
18	-	-	-	-	-	-	-
19	0	0	25	1	85	100	96
20	0	0	21	0	91	100	100
21	0	0	23	0	87	100	100
22	-	-	-	-	-	-	-
23	-	-	-	-	-	-	-
24	2	3	25	2	-	94	92
25	4	4	28	2	98	88	93
26	3	3	29	3	97	91	90
27	2	2	27	1	93	94	96
28	1	1	29	0	95	97	100
29	2	1	28	1	101	94	96
30	3	2	30	1	96	91	97
MÉDIA						94	97
DESVIO						5	4

Tabela A.8- Resultados de AGV e alcalinidade durante ensaio D

C/N= 3				
T (d)	AGV (mg/L)		AT (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	
	Aerado*	Não aerado	Aerado	Não aerado
1	92	10	116	172
2	-	-	-	-
3	-	-	-	-
4	-	-	-	-
5	88	16	118	163
6	84	24	116	169
7	81	26	124	174
8	92	22	125	143
9	91	21	118	152
10	-	-	-	-
11	86	23	78	118
12	88	24	76	114
13	98	26	78	110
14	86	24	82	124
15	82	22	74	116
16	-	-	-	-
17	92	28	82	98
18	-	-	-	-
19	94	26	84	106
20	96	28	85	105
21	99	26	84	111
22	-	-	-	-
23	-	-	-	-
24	97	32	80	115
25	94	35	81	126
26	96	28	94	122
27	90	26	78	115
28	90	24	76	113
29	94	34	78	127
30	96	33	82	128

\*Após adição de fonte externa de carbono

Tabela A.9- Resultados obtidos durante perfil temporal, no Ensaio D

C/N= 3							
hora	OD	pH	AT	AGV	DQO	N-NH <sub>4</sub>	N-NO <sub>3</sub>
0	0	7,1	140	39	72	40	0
1	1,8	7,8	-	-	68	12	8
2	5,5	7,4	70	27	64	4	19
3	6,9	8,1	-	-	60	1	34
4*	6	7,8	56	91	138	1	35
5	0	6	-	-	125	1	20
6	0	7,9	78	77	101	1	17
7	0	9,5	-	-	91	1	0
8	0	9,1	118	33	86	1	0

\* após adição de fonte de carbono OD, AGV, DQO, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> em mg/L; AT em mgCaCO<sub>3</sub>/L

## APÊNDICE 4

RESULTADOS OBTIDOS DURANTE AS FASES DE OPERAÇÃO DO REATOR EM  
BATELADAS SEQUENCIAIS DO ENSAIO E



Tabela A.10- Resultados de nitrogênio obtidos durante ensaio E

Sobrenadante de lodo hidrolisado C/N ≈ 1									
T (d)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)		P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L)		DQO <sub>f</sub> (mg/L)	nitrificação (%)	desnitrificação (%)
	Aerado	Não aerado	Aerado	Não aerado	Aerado	Não aerado			
1	5	22	23	22	5,2	5,3	132	84	4
2	4	18	22	20	5,3	5,3	128	87	9
3	4	17	19	17	5,2	5,3	136	87	11
4	4	19	20	19	5,3	5,4	142	87	5
5	5	18	26	21	5,3	5,4	144	84	19
6	4	18	25	18	4,8	4,8	124	87	28
7	3	26	27	20	5,4	5,4	122	90	26
8	4	16	24	21	4,8	4,9	138	87	13
9	3	24	24	20	5,2	5,2	133	90	17
10									
11									
12	4	21	22	19	4,9	5,2	134	87	14
13	3	23	23	20	4,8	4,8	135	90	13
14	4	19	19	18	4,8	4,8	127	87	5
15	4	18	23	21	4,7	4,8	129	87	9
16	4	21	26	21	4,5	4,7	121	87	19
17	3	22	24	18	5,2	5,3	120	90	25
18	3	23	22	18	5,2	5,3	118	90	18
19									
20	3	24	24	19	5,2	5,2	131	90	21
21	2	28	25	21	5,1	5,3	136	94	16
22	4	21	25	21	5,3	5,2	131	87	16
23	2	25	27	20	5,2	5,3	142	94	26
24	3	22	28	21	5,2	5,2	137	90	25
25	3	24	26	20	5,3	5,2	136	90	23

26									
27	2	23	25	23	5,3	5,2	134	94	8
28									
29	3	22	24	21	4,7	4,7	132	90	13
30	4	24	26	22	4,8	4,8	128	87	15
MEDIA								89	16
DESVIO								3	7

Tabela A.II- Resultados de AGV e alcalinidade durante ensaio E

Sobrenadante de lodo hidrolisado C/N = 1				
T (d)	AGV (mg/L)		AT (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	
	Aerado <sup>a</sup>	Não aerado	aerado	Não aerado
1	42	2	120	142
2	48	3	135	145
3	21	0	128	149
4	43	1	126	142
5	38	1	127	138
6	36	2	135	146
7	39	0	136	157
8	42	0	148	154
9	46	2	135	159
10	-	-	-	-
11	-	-	-	-
12	45	0	137	152
13	36	0	137	148
14	34	2	132	156
15	38	5	134	142
16	34	8	135	146
17	35	9	137	145
18	41	2	137	146
19	-	-	-	-
20	42	0	126	134
21	38	0	124	139
22	46	0	122	137
23	42	0	128	138
24	40	0	126	140
25	39	0	124	141
26	-	-	-	-
27	46	2	115	136
28	-	-	-	-
29	37	1	119	137
30	41	2	122	145

<sup>a</sup> Após adição de fonte externa de carbono

Tabela A.12- Resultados obtidos durante perfil temporal, no Ensaio E

Sobrenadante de lodo hidrolisado C/N $\approx$ 1								
Tempo (h)	OD	pH	AT	AGV	DQO <sub>f</sub>	N-NH <sub>4</sub>	N-NO <sub>3</sub>	P-PO <sub>4</sub>
0	0	7,7	162	26	115	33	0	5,4
1	5,8	7,5	153	14	95	15	14	5,3
2	6,4	7,4	138	12	84	9	22	5,3
3	6,6	7,4	130	14	82	5	29	5,2
4	6,6	7,4	148	38	130	21	30	5,1
5	0	7,5	152	28	128	21	28	5,2
6	0	7,5	150	14	122	21	24	5,3
7	0	7,7	152	10	118	20	24	5,2
8	0	7,6	152	8	124	20	23	5,3

\* após adição de fonte de carbono OD, AGV, DQO<sub>f</sub>, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> em mg/L; AT em mgCaCO<sub>3</sub>/L.



## APÊNDICE 5

RESULTADOS OBTIDOS DURANTE AS FASES DE OPERAÇÃO DO REATOR EM  
BATELADAS SEQUENCIAIS DO ENSAIO F

Tabela A.13- Resultados de nitrogênio obtidos durante ensaio F

Sobrenadante de lodo hidrolisado C/N ≈ 3									
T (d)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)		P-PO <sub>4</sub> (mg/L)		DQO <sub>f</sub> (mg/L)	Nitrificação (%)	Desnitrificação (%)
	Aerado	Não aerado	Aerado	Não aerado	Aerado	Não aerado			
1	4	41	32	12	5,2	5,2	168	90	63
2	4	28	35	9	5,3	5,3	196	90	74
3	5	43	32	12	5,3	5,3	198	88	63
4	4	41	35	12	5,3	5,4	172	90	66
5	5	39	35	11	5,4	5,5	174	88	69
6	4	34	35	9	5,1	5,5	162	90	74
7	4	43	30	9	4,8	4,9	165	90	70
8	5	41	35	10	4,8	4,9	164	88	71
9	4	38	31	12	4,7	4,8	159	90	61
10	5	44	29	9	5,1	5,3	172	88	69
11	4	48	32	12	5,1	5,4	172	90	63
12	4	42	32	10	5,2	5,4	172	90	69
13	4	36	30	11	5,2	5,4	174	90	63
14	3	34	32	11	5,3	5,4	175	93	66
15	4	40	38	9	4,4	4,4	168	90	76
16	5	41	35	11	4,3	4,4	172	88	69
17	4	38	35	10	4,4	4,3	175	90	71
18	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	4	43	35	10	4,5	4,6	152	90	71
21	5	48	28	9	4,4	4,4	178	88	68
22	4	41	28	10	4,5	4,5	182	90	64
23	4	38	28	12	5,3	5,4	204	90	57
24	4	34	38	10	5,2	5,4	176	90	74
25	5	34	35	9	5,4	5,5	202	88	74

134 APENDICE

26	3	41	38	10	5,3	5,3	175	93	74	
27	5	41	38	9	5,3	5,3	179	88	76	
28	5	38	38	9	5	5,3	182	88	76	
29	3	38	35	9	4,5	4,4	177	93	74	
30	3	43	35	9	5,3	5,2	175	93	74	
							MEDIA	176	91	69
							DESVIO	12	3	5

Tabela A.14- Resultados de AGV e alcalinidade durante ensaio F

Sobrenadante de lodo hidrolisado C/N $\approx$ 3				
T (d)	AGV (mg/L)		AT (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	
	Aerado*	Não aerado	Aerado	Não aerado
1	92	14	142	158
2	94	12	138	156
3	96	14	142	158
4	88	16	155	156
5	92	18	142	156
6	96	22	142	158
7	88	14	142	162
8	98	12	140	162
9	102	24	142	160
10	88	15	138	158
11	96	14	142	156
12	87	10	142	162
13	95	12	138	164
14	92	8	140	162
15	88	12	146	162
16	95	14	144	160
17	95	6	142	162
18	-	-	-	-
19	-	-	-	-
20	101	26	142	162
21	95	18	142	160
22	95	16	138	158
23	106	22	138	160
24	88	12	140	158
25	112	24	138	160
26	95	18	140	158
27	92	16	138	162
28	94	20	140	162
29	92	18	140	162
30	90	16	140	160

\*Após adição de fonte externa de carbono



Tabela A.15- Resultados obtidos durante perfil temporal, no Ensaio F

Sobrenadante de lodo hidrolisado C/N $\approx$ 3								
Tempo (h)	OD	pH	AT	AGV	DQO	N-NH <sub>4</sub>	N-NO <sub>3</sub>	P-PO <sub>4</sub>
0	0	7,7	156	35	102	39	0	5,2
1	6,2	7,5	148	26	95	15	20	5,2
2	6,6	7,5	142	20	78	10	26	5,1
3	6,7	7,2	140	14	45	4	33	5,1
4*	6,7	7,3	148	96	228	39	33	5
5	0	7,4	152	64	198	39	28	5,1
6	0	7,5	156	32	192	40	26	5,2
7	0	7,7	162	25	185	39	12	5,2
8	0	7,8	162	20	181	39	11	5,3

\* após adição de fonte de carbono OD, AGV, DQO, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> em mg/L; AT em mgCaCO<sub>3</sub>/L

## **APÊNDICE 6**

**RESULTADOS OBTIDOS DURANTE AS FASES DE OPERAÇÃO DO REATOR EM  
BATELADAS SEQUENCIAIS DO ENSAIO G**

Tabela A.16- Resultados de nitrogênio obtidos durante ensaio G

Sobrenadante de lodo hidrolisado C/N $\approx$ 3 com alternância de ambientes											
T (d)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)				NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)				DQO <sub>f</sub> (mg/L)	Nitrificação* (%)	Desnitrificação* (%)
	Aerado 1	Não aerado 1	Aerado 2	Não aerado 2	Aerado 1	Não aerado 1	Aerado 2	Não aerado 2			
1	7	42	9	9	29	10	34	34	102	81	66
2	9	41	8	9	28	8	34	34	120	76	71
3	8	42	10	9	30	9	31	31	112	78	70
4	10	46	12	12	28	11	32	31	14	73	61
5	9	45	11	12	27	12	32	32	16	76	56
6	10	42	8	8	31	14	31	30	120	73	55
7	9	43	7	8	29	12	35	36	122	76	59
8	11	43	5	5	32	13	34	35	108	70	59
9	10	45	8	8	27	14	37	36	104	73	48
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	10	43	8	8	28	10	33	32	106	73	64
13	9	38	10	9	29	12	25	24	122	76	59
14	10	40	9	8	29	10	31	30	118	73	66
15	9	41	7	6	33	14	32	32	106	76	58
16	10	39	6	6	32	13	32	35	104	73	59
17	9	45	8	8	29	10	35	35	104	76	66
18	10	43	6	7	30	10	35	35	120	73	67
19	9	46	8	7	32	12	36	35	108	76	63
20	8	41	8	8	31	13	33	33	110	78	58
21	9	42	7	7	30	9	33	33	104	76	70
22	10	45	8	8	32	10	34	33	104	73	69

23	10	44	6	7	34	13	36	36	106	73	62
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	11	41	6	6	30	12	36	35	100	70	60
26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27	9	42	5	5	31	13	36	37	98	76	58
28	10	46	5	5	32	12	35	35	102	73	63
29	9	45	5	4	32	14	37	37	100	76	56
30	9	43	4	4	34	14	38	37	104	76	59
MEDIA										75	61
DESVIO										2	5



Tabela A.17- Resultados de fósforo obtidos durante ensaio G

Sobrenadante de lodo hidrolisado C/N $\approx$ 3 com alternância de ambientes					
T (d)	P-PO <sub>4</sub> (mg/L)				Remoção (%)
	Aerado 1	Não aerado 1	Aerado 2	Não aerado 2	
1	4,8	4,9	3,8	3,8	24
2	5,5	5,6	4,1	4,2	18
3	5,0	5,0	3,9	3,9	22
4	5,1	5,0	3,8	3,8	24
5	4,9	4,9	3,9	3,9	22
6	5,2	5	3,6	3,7	28
7	5,3	5,2	3,8	3,9	24
8	5,2	5,2	3,7	3,6	26
9	4,9	5,0	3,6	3,8	28
10	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-
12	4,3	4,3	3,4	3,4	32
13	4,3	4,2	3,1	3,1	38
14	4,4	4,3	3,0	3,1	40
15	4,5	4,3	3,4	3,5	32
16	5,1	5,0	3,6	3,6	28
17	5,1	5,1	3,8	3,8	24
18	5,2	5,2	3,6	3,6	28
19	5,3	5,3	3,4	3,4	32
20	5,4	5,5	4,3	4,3	14
21	5,2	5,1	3,2	3,3	36
22	5,1	5,0	3,5	3,6	30
23	5,3	5,2	3,4	3,4	32
24	-	-	-	-	-
25	5,5	5,6	4,4	4,5	12
26	-	-	-	-	-
27	5,4	5,5	4,2	4,1	16
28	5,3	5,3	3,8	3,7	24
29	5,2	5,3	3,9	3,9	22
30	5,0	5,0	3,4	3,4	32

Tabela A.18- Resultados de AGV e alcalinidade durante ensaio G

Sobrenadante de lodo hidrolisado C/N $\approx$ 3 com alternância de ambientes								
T (d)	AGV (mg/L)				AT (mgCaCO <sub>3</sub> /L)			
	aerado 1*	Não aerado 1	aerado 2	Não aerado 1	aerado 1	Não aerado 1	aerado 2	Não aerado 1
1	102	38	20	20	165	228	172	170
2	94	36	26	25	163	228	174	170
3	96	34	20	20	165	228	172	174
4	92	36	18	16	165	228	172	174
5	94	34	16	16	159	225	169	172
6	96	35	18	16	160	225	169	169
7	98	32	14	14	169	225	172	174
8	100	40	24	20	172	232	169	170
9	98	36	10	12	169	225	172	174
10	-	-	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-	-	-
12	96	38	18	18	170	228	172	170
13	94	34	22	20	172	232	172	174
14	95	36	20	20	169	230	174	170
15	102	41	22	22	165	230	169	169
16	98	28	16	16	166	230	169	169
17	95	36	15	18	169	232	172	174
18	96	34	16	16	172	230	170	172
19	100	40	20	20	170	232	169	169
20	98	40	12	12	169	232	170	169
21	92	42	14	12	170	230	169	170
22	94	38	16	14	170	232	172	170
23	92	36	18	16	169	232	169	169
24	-	-	-	-	-	-	-	-
25	94	36	18	18	172	232	169	169
26	-	-	-	-	-	-	-	-
27	94	38	18	16	172	230	174	172
28	100	42	22	18	169	225	162	160
29	102	40	24	26	170	232	172	172
30	94	38	20	18	170	234	170	172

\*Após adição de fonte externa de carbono

Tabela A.19- Resultados obtidos durante perfil temporal, no Ensaio G

Sobrenadante de lodo hidrolisado C/N $\approx$ 3 com alternancia de ambientes								
Tempo (h)	OD	pH	AT	AGV	DQO	N-NH <sub>4</sub>	N-NO <sub>3</sub>	P-PO <sub>4</sub>
0	0	7,6	197	28	96	26	0	5,1
1	6,7	7,4	190	24	78	10	10	5,0
2*	6,6	7,8	168	94	216	41	22	5,2
3	0	7,8	211	72	210	41	6	5,2
4	0	8,2	236	36	208	40	0	5,1
5	6,8	7,8	183	24	132	3	35	4,6
6	6,9	7,8	167	15	88	0	38	3,8
7	0	7,8	174	15	85	0	37	3,7
8	0	7,9	179	16	86	0	36	3,8

\* após adição de fonte de carbono OD, AGV, DQO, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> em mg/L; AT em mgCaCO<sub>3</sub>/L.