

no 427-REPIDISCA

10169198

# USO DO NITRATO COMO RECEPTOR DE ELÉTRONS NO TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO EM REATOR ANÓXICO

VALDITH LOPES JERÔNIMO



Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Hidráulica e Saneamento.

DEDALUS - Acervo - EESC



31100017367

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO CAMPOS

São Carlos

1998

Class.	TESE/EESC
Curr.	2837
Tombo	T0169/98

3LL00017367

et 0979345

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

J56u Jerônimo, Valdith Lopes  
    Use do nitrato como receptor de elétrons no  
tratamento de esgoto sanitário em reator anóxico /  
Valdith Lopes Jerônimo. -- São Carlos, 1998.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia  
de São Carlos-Universidade de São Paulo, 1998.  
Área: Hidráulica e Saneamento.  
Orientador: Prof. Dr. José Roberto Campos.

1. Desnitrificação. 2. Desnitrificantes.
3. Nitrato. 4. Reator Anóxico. I. Título.

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

Candidata: Engenheira **VALDITH LOPES JERÔNIMO**

Dissertação defendida e aprovada em 24-4-1998  
pela Comissão Julgadora:



---

Prof. Titular **JOSÉ ROBERTO CAMPOS (Orientador)**  
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)



---

Prof. Titular **EUGÊNIO FORESTI**  
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)



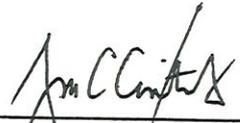
---

Prof. Doutor **ROQUE PASSOS PIVELI**  
(Faculdade de Saúde Pública - Universidade de São Paulo)



---

Prof. Titular **FAZAL HUSSAIN CHAUDHRY**  
Coordenador da Área de Hidráulica e Saneamento



---

**JOSÉ CARLOS A. CINTRA**  
Presidente da Comissão de Pós-Graduação da EESC

Aos meus pais, Valdemar e Edith e  
ao meu irmão, Valdemar Filho.

“Nem tudo que escrevo resulta numa realização, resulta mais numa tentativa. O que também é um prazer. Pois nem tudo eu quero pegar. Às vezes, quero apenas tocar. Depois, o que toco às vezes floresce e os outros podem pegar com as duas mãos”.

Clarice Lispector

## AGRADECIMENTOS

Ao professor e amigo Dr. José Roberto Campos pela orientação neste trabalho e pela compreensão e respeito aos meus limites.

Ao CNPQ por ter concedido bolsa de estudo para que fosse possível o desenvolvimento deste trabalho.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP - pelo apoio financeiro, sem o qual não seria possível a realização deste trabalho.

A Flavia, que ajudou nos momentos de grande trabalho e partilhou também os momentos de diversão. Juntas, trabalhamos, viajamos e aprendemos muito.

A grande profissional e amiga Dra. Eloisa Pozzi Gianotti pela ajuda nas análises dos dados de microscopia e pelo incentivo durante todo o trabalho.

Aos meus amigos Vanda e Fábio químicos que cederam alguns dos seus domingos para me auxiliar na determinação do nitrato.

Ao meu querido amigo Werner que sempre se mostrou grande companheiro no trabalho e na vida.

A Ariuska que me ajudou muito em um certo período, que fiquei limitada devido a um acidente.

Aos técnicos do Laboratório de Saneamento Júlio e Cidinha que sempre me apoiaram nos trabalhos de laboratório.

Agradeço também ao técnico e amigo Miguel que veio a falecer no final da realização deste trabalho e que em vida fez de tudo para facilitar as árduas tarefas diárias de laboratório.

Aos técnicos Chico, Wagner e Roberto pela montagem e manutenção dos equipamentos utilizados neste trabalho.

Ao Prof. Eduardo Cleto Pires que me emprestou equipamentos de grande importância no desenvolvimento desse trabalho.

Ao Eng. Marcelo Assumpção da Silva do Instituto de Física - EESC - USP pelo auxílio na operação do microscópio eletrônico.

A grande amiga Mary Roberta pela paciência em fazer as correções do texto final deste trabalho.

A todos os amigos e companheiros de trabalho, viagens, bares e serenatas, que por serem muitos torna-se inviável citar todos os nomes. Essas pessoas podem ter certeza que ajudaram muito, me fazendo sentir acolhida e querida em terra tão distante da minha.

## SUMÁRIO

	Pág.
LISTA DE TABELAS.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - OBJETIVO.....	4
3 - REVISÃO DE LITERATURA.....	5
3.1 - O ciclo do nitrogênio.....	5
3.2 - Formas do nitrogênio encontradas em águas residuárias....	9
3.3 - O processo de redução do nitrato.....	11
3.4 - Fatores controladores.....	16
3.4.1 - Concentração de carbono.....	16
3.4.2 - pH e alcalinidade.....	19

3.4.3 - Presença de O <sub>2</sub> .....	21
3.4.4 - Concentração de nitrito.....	23
3.5 - Aspectos bioquímicos do processo de redução do nitrato....	24
3.6 - Microrganismos responsáveis pela desnitrificação.....	25
3.7 - Taxas de consumo de nitrato.....	27
3.8 - Cinética da desnitrificação.....	30
3.9 - Inibição causada à metanogênese.....	33
3.10 - Influência da configuração do reator.....	34
4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1 - Generalidades.....	37
4.2 - Características do esgoto sintético.....	39
4.3 - Descrição do sistema de tratamento.....	42
4.4 - Inoculação do reator.....	45
4.5 - Procedimentos adotados na operação do sistema.....	47
4.5.1 - Considerações gerais.....	47
4.5.2 -- Acompanhamento e controle do sistema.....	50
4.5.3 - Determinação da concentração de nitrato.....	52
4.5.4 - Estimativa numérica das bactérias desnitrificantes...	54
4.5.5 - Microscopia eletrônica de varredura.....	55
4.5.6 - Estimativa da atividade desnitrificante.....	57
5 - RESULTADOS.....	59
5.1 - Considerações iniciais.....	59
5.2 - Resultados da Fase 1.....	64
5.3 - Resultados da Fase 2.1.....	69
5.4 - Resultados da Fase 2.2.....	75

5.5 - Resultados da Fase 3.....	80
5.6 - Resultados da Fase 4.....	85
5.7 - Resultados da Fase 5.....	91
5.8 - Resultados da estimativa numérica das bactérias desnitrificantes.....	95
5.9 - Resultados dos ensaios das estimativas da atividade desnitrificante.....	97
5.10 - Fotografias em microscopia óptica e em microscopia eletrônica de varredura.....	103
<b>6 - DISCUSSÃO.....</b>	<b>117</b>
6.1 - Considerações iniciais.....	117
6.2 - Análise da Fase 1 de operação.....	119
6.3 - Análise da Fase 2.1 de operação.....	126
6.4 - Análise da Fase 2.2 de operação.....	130
6.5 - Análise da Fase 3 de operação.....	132
6.6 - Análise da Fase 4 de operação.....	135
6.7 - Análise da Fase 5 de operação.....	138
6.8 - Considerações finais sobre as Fases de operação.....	141
6.9 - Estimativa do número mais provável de bactérias desnitrificantes.....	144
6.10 - Estimativa da atividade desnitrificante.....	145
6.11 - Fotografias em microscópio óptico e em microscópio eletrônico de varredura.....	147
<b>7 - CONCLUSÕES.....</b>	<b>150</b>

8 - RECOMENDAÇÕES.....	153
9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	154
APÊNDICE.....	164

## LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 - Recomendações sobre as concentrações de formas de nitrogênio na água de consumo.....	11
Tabela 3.2 - Taxas de desnitrificação típicas para algumas fontes de carbono.....	28
Tabela 3.3 - Valores típicos de parâmetros cinéticos na desnitrificação.....	32
Tabela 4.1 - Composição do esgoto sintético.....	40
Tabela 4.2 - Solução de sais minerais adicionadas ao esgoto sintético	41
Tabela 4.3 - Solução de traços de metais adicionada ao esgoto sintético.....	41
Tabela 4.4 - Valores médios das características do esgoto sintético no período da pesquisa.....	42
Tabela 4.5 - Dados de operação do sistema.....	48
Tabela 4.6 - Parâmetros analisados e métodos adotados.....	50
Tabela 5.1 - Características do esgoto sintético durante o período de operação do reator.....	61
Tabela 5.2 - Resumo dos resultados do efluente da câmara 1 (câmara de controle do reator).....	62
Tabela 5.3 - Resumo dos resultados do efluente da câmara 2 (câmara de desnitrificação).....	63
Tabela 5.4 - Características médias do esgoto sintético na Fase 1 de operação do reator.....	64

Tabela 5.5 - Cargas volumétricas da Fase 1 do reator.....	65
Tabela 5.6 - Características médias do esgoto sintético na Fase 2.1 de operação do reator.....	70
Tabela 5.7 - Cargas volumétricas da Fase 2.1 de operação do reator.	73
Tabela 5.8 - Características médias do esgoto sintético na Fase 2.2 de operação do reator.....	75
Tabela 5.9 - Cargas volumétricas da Fase 2.2 do reator.....	76
Tabela 5.10 - Características médias do esgoto sintético na Fase 3 de operação do reator.....	81
Tabela 5.11 - Cargas volumétricas da Fase 3 do reator.....	81
Tabela 5.12 - Características médias do esgoto sintético na Fase 4 de operação do reator.....	86
Tabela 5.13 - Cargas volumétricas da Fase 4 do reator.....	86
Tabela 5.14 - Características médias do esgoto sintético na Fase 5 de operação do reator.....	91
Tabela 5.15 - Cargas volumétricas da Fase 5 do reator.....	92
Tabela 5.16 - NMP de desnitrificantes e SSV nas câmaras do reator..	96
Tabela 6.1 - Valores referentes ao nitrogênio nas câmaras do reator na Fase 1 de operação.....	123
Tabela 6.2 - Valores referentes ao nitrogênio nas câmaras do reator na Fase 2.1 de operação.....	128
Tabela 6.3 - Valores referentes ao nitrogênio nas câmaras do reator na Fase 2.2 de operação.....	131
Tabela 6.4 - Valores referentes ao nitrogênio nas câmaras do reator na Fase 3 de operação.....	134
Tabela 6.5 - Valores referentes ao nitrogênio nas câmaras do reator na Fase 4 de operação.....	137

Tabela 6.6 - Valores referentes ao nitrogênio nas câmaras do reator na Fase 5 de operação.....	140
Tabela 6.7 - Cargas orgânicas aplicadas e removidas em todas as fases de operação do reator.....	142

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1 - Transformações do nitrogênio no processo de tratamento biológico.....	6
Figura 3.2 - Relação entre a eficiência de remoção de nitrogênio oxidado e a relação $DQO/NO_x^-$ aplicado.....	17
Figura 3.3 - Efeito da fonte de carbono e temperatura na taxa de desnitrificação.....	18
Figura 3.4 - Efeito do pH sobre o processo de desnitrificação.....	20
Figura 3.5 - Variação do pH em função da variação da alcalinidade....	21
Figura 3.6 - Variação da concentração de OD dentro de um floco.....	23
Figura 4.1 - Esquema do reator com duas câmaras em paralelo.....	44
Figura 5.1 - pH do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 1 de operação.....	66
Figura 5.2 - Alcalinidade do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 1 de operação.....	66
Figura 5.3 - $DQO_{bruta}$ no Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 1 de operação.....	67
Figura 5.4 - $DQO_{filtrada}$ no Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 1 de operação.....	67
Figura 5.5 - Nitrogênio Amoniacal no Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 1 de operação.....	68
Figura 5.6 - Nitrogênio Total no Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 1 de operação.....	68

Figura 5.7 - Sólidos suspensos Voláteis do Afluyente, Efluyente 1 e Efluyente 2 durante a Fase 1 de operação.....	69
Figura 5.8 - pH do Afluyente, Efluyente 1 e Efluyente 2 durante a Fase 2.1 de operação.....	71
Figura 5.9 - Alcalinidade do Afluyente, Efluyente 1 e Efluyente 2 durante a Fase 2.1 de operação.....	72
Figura 5.10 - DQO <sub>bruta</sub> no Afluyente, Efluyente 1 e Efluyente 2 durante a Fase 2.1 de operação.....	72
Figura 5.11 - DQO <sub>filtrada</sub> no Afluyente, Efluyente 1 e Efluyente 2 durante a Fase 2.1 de operação.....	73
Figura 5.12 - Nitrogênio Amoniacal Afluyente, Efluyente 1 e Efluyente 2 durante a Fase 2.1 de operação.....	73
Figura 5.13 - Nitrogênio Total Afluyente, Efluyente 1 e Efluyente 2 durante a Fase 2.1 de operação.....	74
Figura 5.14 - Sólidos Suspensos Voláteis Afluyente, Efluyente 1 e Efluyente 2 durante a Fase 2.1 de operação.....	74
Figura 5.15 - pH no Afluyente, Efluyente 1 e Efluyente 2 durante a Fase 2.2 de operação.....	77
Figura 5.16 - Alcalinidade no Afluyente, Efluyente 1 e Efluyente 2 durante a Fase 2.2 de operação.....	77
Figura 5.17 - DQO <sub>bruta</sub> no Afluyente, Efluyente 1 e Efluyente 2 durante a Fase 2.2 de operação.....	78
Figura 5.18 - DQO <sub>filtrada</sub> no Afluyente, Efluyente 1 e Efluyente 2 durante a Fase 2.2 de operação.....	78
Figura 5.19 - Nitrogênio Amoniacal no Afluyente, Efluyente 1 e Efluyente 2 durante a Fase 2.2 de operação.....	79

Figura 5.20 - Nitrogênio Total no Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 2.2 de operação.....	79
Figura 5.21 - Sólidos Suspensos Voláteis no Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 2.2 de operação.....	80
Figura 5.22 - pH no Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 3 de operação.....	82
Figura 5.23 - Alcalinidade no Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 3 de operação.....	83
Figura 5.24 - DQO <sub>bruta</sub> no Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 3 de operação.....	83
Figura 5.25 - DQO <sub>filtrada</sub> no Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 3 de operação.....	84
Figura 5.26 - Nitrogênio Total no Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 3 de operação.....	84
Figura 5.27 - Nitrato no Efluente 2 durante a Fase 3 de operação.....	85
Figura 5.28 - pH do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 4 de operação.....	87
Figura 5.29 - Alcalinidade Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 4 de operação.....	88
Figura 5.30 - DQO <sub>bruta</sub> Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 4 de operação.....	88
Figura 5.31 - DQO <sub>filtrada</sub> Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 4 de operação.....	89
Figura 5.32 - Nitrogênio Amoniacal Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 4 de operação.....	89
Figura 5.33 - Nitrogênio Total Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 4 de operação.....	90

Figura 5.34 - Sólidos Suspensos Voláteis Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 4 de operação.....	90
Figura 5.35 - DQO <sub>bruta</sub> Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 5 de operação.....	93
Figura 5.36 - DQO <sub>filtrada</sub> Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 5 de operação.....	93
Figura 5.37 - Nitrogênio Amoniacal Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 5 de operação.....	94
Figura 5.38 - Nitrogênio Total Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 5 de operação.....	94
Figura 5.39 - Sólidos Suspensos Voláteis Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 5 de operação.....	95
Figura 5.40 - Produção acumulada de N <sub>2</sub> O no frasco de reação com cultura mista e com concentração de 10mgN-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l no 144° dia.....	98
Figura 5.41 - Produção acumulada de N <sub>2</sub> O no frasco de reação com cultura mista e com concentração de 10mgN-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l no 185° dia.....	98
Figura 5.42 - Produção acumulada de N <sub>2</sub> O no frasco de reação com cultura mista e com concentração de 10mgN-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l no 193° dia.....	99
Figura 5.43 - Produção acumulada de N <sub>2</sub> O no frasco de reação com cultura mista e com concentração de 10mgN-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l no 341° dia.....	99
Figura 5.44 - Produção acumulada de N <sub>2</sub> O no frasco de reação com cultura mista e com concentração de 30mgN-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l no 185° dia.....	100

Figura 5.45 - Produção acumulada de N <sub>2</sub> O no frasco de reação com cultura mista e com concentração de 30mgN-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l no 193° dia.....	100
Figura 5.46 - Produção acumulada de N <sub>2</sub> O no frasco de reação com cultura mista e com concentração de 50mgN-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l no 171° dia.....	101
Figura 5.47 - Produção acumulada de N <sub>2</sub> O no frasco de reação com cultura mista e com concentração de 50mgN-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l no 185° dia.....	101
Figura 5.48 - Produção acumulada de N <sub>2</sub> O no frasco de reação com cultura mista e com concentração de 50mgN-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l no 193° dia.....	102
Figura 5.49 - Produção acumulada de N <sub>2</sub> O no frasco de reação com cultura isolada e com concentração de 50mgN-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l no 312° dia.....	102
Figura 5.50 - Produção acumulada de N <sub>2</sub> O no frasco de reação com cultura mista e com concentração de 50mgN-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l no 341° dia.....	103
Figura 5.51 - Fotografia em microscopia óptica do inóculo do reator....	104
Figura 5.52 - Fotografia em microscopia óptica do inóculo do reator....	105
Figura 5.53 - Fotografia em microscopia óptica do inóculo do reator....	106
Figura 5.54 - Fotografia em microscopia óptica do inóculo do reator....	106
Figura 5.55 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da câmara 1 no 143° dia de operação.....	107
Figura 5.56 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da câmara 1 no 143° dia de operação.....	107

Figura 5.57 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da câmara 2 no 143° dia de operação.....	108
Figura 5.58 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da câmara 2 no 143° dia de operação.....	109
Figura 5.59 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da câmara 2 no 143° dia de operação.....	109
Figura 5.60 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da câmara 2 no 143° dia de operação.....	110
Figura 5.61 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da câmara 1 no 215° dia de operação.....	111
Figura 5.62 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da câmara 1 no 215° dia de operação.....	111
Figura 5.63 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da câmara 2 no 215° dia de operação.....	112
Figura 5.64 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da câmara 2 no 215° dia de operação.....	113
Figura 5.65 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da câmara 2 no 215° dia de operação.....	113
Figura 5.66 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da cultura purificada de bactérias desnitrificantes.....	114
Figura 5.67 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da cultura purificada de bactérias desnitrificantes.....	115
Figura 5.68 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da cultura purificada de bactérias desnitrificantes.....	115
Figura 5.69 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da cultura purificada de bactérias desnitrificantes.....	116

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

C/N : relação carbono/nitrogênio

CV : coeficiente de variação

DBO : demanda bioquímica de oxigênio

DQO : demanda química de oxigênio

DQO<sub>b</sub> : demanda química de oxigênio da amostra bruta

DQO<sub>f</sub> : demanda química de oxigênio da amostra filtrada

EF 1 : efluente da câmara 1 (câmara anaeróbia) do reator

EF 2 : efluente da câmara 2 (câmara anóxica) do reator

FIA : flow injection analysis - análise por injeção em fluxo

K<sub>d</sub> : coeficiente de respiração endógena

K<sub>s</sub> : constante de velocidade média

NA : nitrogênio amoniacal

N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> : concentração de nitrogênio na forma de nitrato

ND : não detectado

NMP : número mais provável

NTK : nitrogênio total de Kjeldahl

OD : oxigênio dissolvido

pH : potencial hidrogeniônico

SST : sólidos suspensos totais

SSV : sólidos suspensos voláteis

SVT : sólidos voláteis totais

UASB : reator anaeróbio de fluxo ascendente

Y : coeficiente de produção celular

θ<sub>h</sub> : tempo de detenção hidráulica

μ : taxa de crescimento específica líquida de microrganismos

## RESUMO

Este trabalho fundamenta-se no estudo de um sistema de tratamento biológico alimentado com esgoto sintético. Foi utilizado reator de bancada construído em acrílico transparente com duas câmaras em paralelo com volume de 9,5 l cada. A câmara 1, com ambiente anaeróbio, foi utilizada como unidade de controle para a câmara 2 que, por sua vez, foi operada em ambiente anóxico, a qual foi o objeto de pesquisa deste trabalho. Durante o período de acompanhamento do reator foram variados o tempo de detenção hidráulica ( $\theta_h$ ) de 12 a 1 h; a taxa de carregamento orgânica de 0,63 a 10,07 kgDQO/m<sup>3</sup>×dia e a concentração média de nitrato na câmara 2, de 10 a 100 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l. Para a concentração média de 50 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l e  $\theta_h$  de 12 h, a remoção de DQO foi de 66%. Quando a concentração de nitrato foi aumentada para 100 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l a remoção de DQO reduziu para 49%. Para a concentração de nitrato de 10 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l e  $\theta_h$  de 6h e 1 h a remoção de DQO foi de 51 e 46%, respectivamente. Foram feitas análises para estimar o número de bactérias desnitrificantes quando o reator era operado com concentrações de 10 e 50 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l e o número máximo detectado foi de  $2,7 \times 10^{10}$  na concentração de 50 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l. Conclui-se que o melhor desempenho da câmara anóxica ocorreu com concentração média de nitrato de 10 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l; carga orgânica média de 0,95 KgDQO/m<sup>3</sup>.dia e  $\theta_h$  de 12h. Nestas condições a câmara removeu 70% de DQO e obteve-se taxa máxima de consumo de nitrato 0,41 gN/dia×gSSV. Esta pesquisa demonstrou que um reator anaeróbio é capaz de receber afluente com concentração de nitrato em torno de 50 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l sem diminuir a eficiência de remoção da matéria orgânica.

Palavras chave: desnitrificação, desnitrificantes, nitrato, reator anóxico.

## ABSTRACT

This paper is based on the study of a biological treatment system fed with a synthetic sewage. A transparent acrylic bench reactor was built with two chambers and operated in parallel, with a volume of 9.5l, each. Chamber 1, with anaerobic environment, was used as a control unit for chamber 2, which was operated in an anoxic environment. Chamber 2 was the research aim of this study. During the reactor operation the hydraulic detention time ( $\theta_h$ ) ranged from 12h to 1 h; the organic loading rate ranged from 0.63 to 10.07 kgCOD/m<sup>3</sup>.d and the nitrate average concentration in chamber 2 ranged from 10 to 100 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/l. For the average concentration of 50 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/l and  $\theta_h$  of 12 h, the COD removal efficiency was 66%. When the nitrate concentration reached 100 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/l, the COD removal efficiency decreased to 49%. For the nitrate concentration of 10 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/l and for  $\theta_h$  of 6h and 1h, the COD removal efficiencies were 51 and 46%, respectively. The number of denitrifying bacteria was estimated when the reactor was operated with 10 and 50 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/l. The highest number was  $2.7 \times 10^{10}$  for the concentration of 50 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/l. The best performance of the anoxic chamber occurred for the nitrate average concentration of 10 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N/l; average organic loading rate of 0.95 kgCOD/m<sup>3</sup>.d and  $\theta_h$  of 12h. Under these conditions, the chamber removed 70% of COD achieving the maximum nitrate consumption rate of 0.41gN/d×gVSS. This research demonstrated that an anaerobic reactor can receive wastewater with a nitrate concentration of approximately 50mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l without losing efficiency in the organic material removal.

Keywords: denitrification, denitrifiers, nitrate, anoxic reactor.

## 1 - INTRODUÇÃO

A crescente degradação dos mananciais é responsável pelo aumento da preocupação com o tratamento de águas residuárias que são as principais causadoras dessa poluição. A cada dia, pesquisa-se mais sobre novos tipos de tratamento ou melhoramentos dos já existentes.

As pesquisas visam descobrir maneiras de tratar as águas residuárias mais eficientemente, ou seja, com maior remoção de matéria orgânica a um menor custo. Dos diversos tipos de tratamento o método mais utilizado é o biológico.

O estudo do tratamento biológico de águas residuárias envolve duas linhas de pesquisa: o tratamento anaeróbio e o aeróbio. O processo anaeróbio é cada dia mais aceito por apresentar vantagens econômicas sobre o aeróbio. Neste processo de tratamento não há necessidade de utilização de aeradores, que representam um grande custo de energia elétrica e há, comprovadamente, menor produção de lodo. Todavia, o processo anaeróbio é mais sensível a ação de tóxicos e sua manutenção requer cuidados com cargas de choque, variações bruscas de temperatura e presença de metais que podem causar toxicidade às bactérias.

Entretanto, o processo aeróbio ainda é mais utilizado que o anaeróbio. Uma das razões que leva a essa realidade é a baixa eficiência do tratamento

anaeróbio, que alcança remoção máxima de DBO de 70%. Ainda pode ser citada outra vantagem do tratamento aeróbio sobre o anaeróbio, que é a maior rapidez na degradação da matéria orgânica, ou seja, menor tempo de detenção hidráulica e, conseqüentemente, necessidade de menores áreas para as estações de tratamento. Contudo, existe a potencial formação de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) a partir do consumo do oxigênio fornecido pela aeração do sistema e da oxidação biológica do N-amoniacal que normalmente está presente em esgotos sanitários que chegam às estações de tratamento. A esta transformação dá-se o nome de nitrificação.

O lançamento de efluentes de estações de tratamento de esgotos contendo nutrientes pode causar eutrofização dos corpos d'água receptores. Essa preocupação gerou nova visão dos pesquisadores, que passaram a estudar maneiras de remover os nutrientes, nitrogênio e fósforo, das águas residuárias. Essa remoção de nutrientes chama-se de tratamento terciário.

Uma das maneiras de se remover o nitrogênio é a partir da desnitrificação que é a redução biológica de nitrato para óxido nítrico, óxido nitroso ou nitrogênio molecular, que são liberados para a atmosfera, sendo, desta maneira, o nitrogênio removido do sistema. A reação requer a mediação de bactérias facultativas em ambiente anóxico, ou seja, sem a presença de oxigênio livre.

Para promover a desnitrificação, o sistema pode utilizar fonte externa ou interna de carbono, a fonte externa mais pesquisada é o metanol que embora apresente bom desempenho como redutor, também alto custo, onerando assim o sistema. A fonte interna utilizada é a matéria orgânica da própria água residuária. Nesse caso não há custo adicional e, além disso,

enquanto a desnitrificação acontece, a matéria orgânica do esgoto também está sendo degradada.

O sistema de lodos ativados mediante adaptações como a introdução de um reator anóxico, tem condições de desenvolver a desnitrificação. São muitos os sistemas de lodos ativados adaptados e em funcionamento no mundo.

Existem trabalhos sobre desnitrificação, porém nesses trabalhos a concentração de nitrato dosado no esgoto bruto não chega a ser alta, em torno de 10 mg N-  $\text{NO}_3^-$  /l (RITTMANN B. E. et al., 1985; SIEGRIST, H. et al., 1994; CARUCCI, A. et al., 1996; HENZE, M., 1991). No presente trabalho foi estudado um reator com esgoto sintético, simulando esgoto sanitário, com altas concentrações de nitrato (10 a 100 mg N-  $\text{NO}_3^-$  /l).

## **2 - OBJETIVO**

O objetivo do trabalho foi estudar em reator de bancada o tratamento de um esgoto sintético, simulando esgoto sanitário, em ambiente anóxico, em que o nitrato foi usado como receptor final de elétrons.

## 3 - REVISÃO DE LITERATURA

### 3.1 - O ciclo do nitrogênio

O nitrogênio pode ser encontrado na natureza em suas várias formas:  $N_2$ , nitrogênio orgânico, nitrogênio amoniacal e nas formas oxidadas ( $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $N_2O$ ...).

O nitrogênio amoniacal é composto pelo gás amoníaco ( $N-NH_3$ ) e o íon amônio ( $N-NH_4^+$ ). A soma do nitrogênio orgânico com o amoniacal é denominado nitrogênio total de Kjeldahl (TKN).

O nitrogênio presente no esgoto fresco está quase todo combinado sob forma de proteína e uréia; As bactérias no seu trabalho de oxidação biológica transformam o nitrogênio presente primeiramente em nitrogênio amoniacal, depois em nitritos e depois em nitratos. Esse processo de oxidação chama-se nitrificação.

A concentração em que o nitrogênio aparece sob estas várias formas pode indicar indiretamente a idade do esgoto ou a sua estabilização em relação à demanda de oxigênio. Os nitritos são muito instáveis no esgoto e se oxidam facilmente para a forma de nitratos em ambiente aeróbio: A sua presença indica poluição antiga e raramente excede 1,0 mg/l no esgoto ou 0,1 mg/l nas águas de superfície. Os nitratos são a forma final de

estabilização aeróbia e podem ser utilizados por algas ou plantas para formar proteínas, que por sua vez podem ser utilizadas por animais para formar proteína animal. A decomposição das proteínas vegetal e animal, pela ação das bactérias, geram o nitrogênio amoniacal e assim o ciclo se completa (JORDÃO & PESSOA, 1995).

Nos tratamentos biológicos de água residuária, o nitrogênio também passa por várias transformações, como mostra a Figura 3.1.

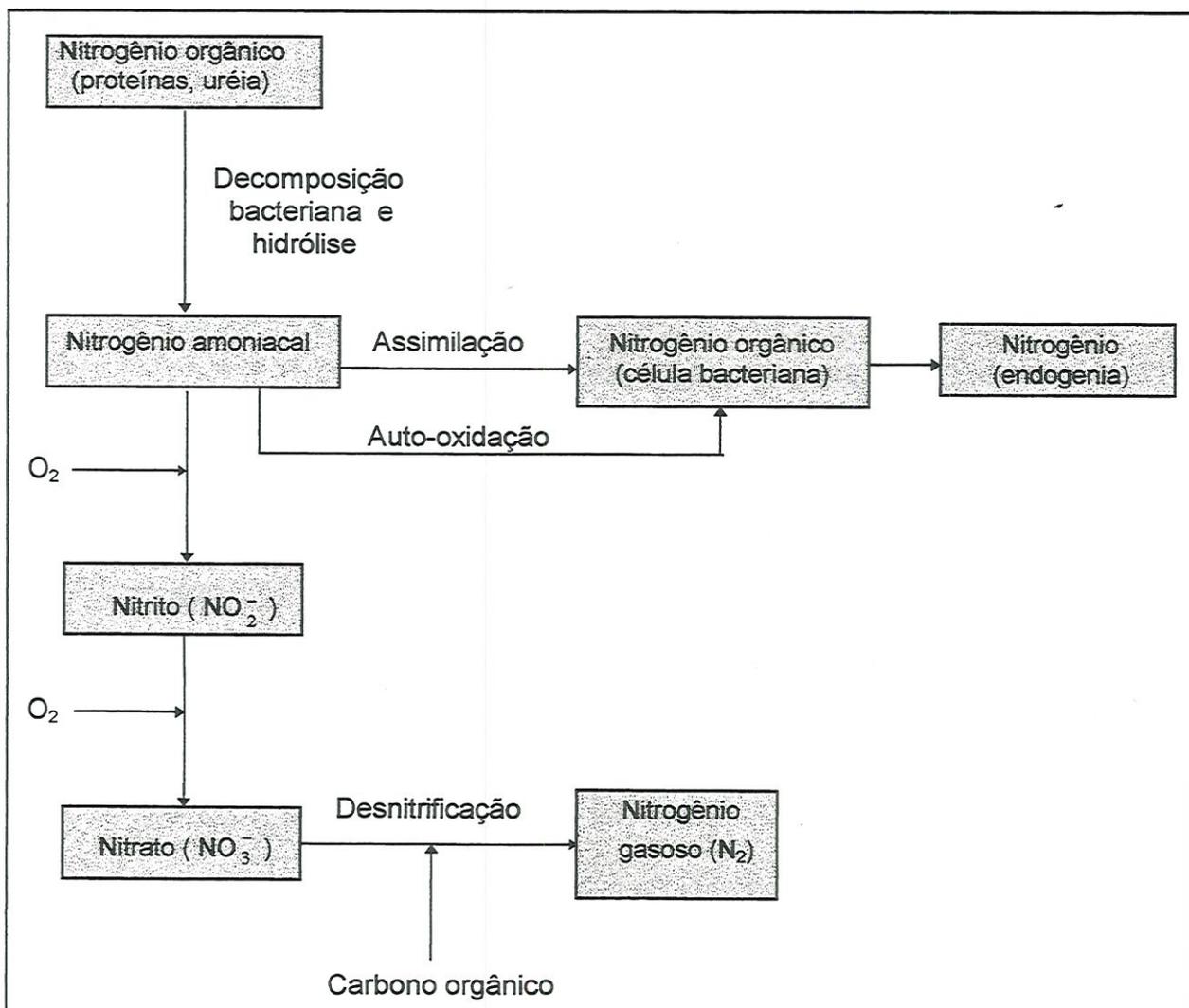


Figura 3.1 - Transformações do nitrogênio no processo de tratamento biológico (METCALF & EDDY, 1991).

Do nitrogênio existente na terra, a maior parte, 78%, encontra-se na atmosfera sob a forma de nitrogênio elementar ( $N_2$ ) que não é reativo, nem capaz de ser imediatamente utilizado pela maioria das formas de vida. Com número de oxidação zero, necessita ser reduzido a nitrogênio amoniacal (número de oxidação igual a -3) antes de ser incorporado ao material celular. Este processo de conversão do  $N_2$  à proteínas é chamado de *fixação do nitrogênio* ( REIS, 1995).

A conversão de nitrogênio orgânico para amônia em corpos aquáticos é realizada a partir da degradação biológica de compostos orgânicos nitrogenados, tais como aminoácidos, uréia, ácido úrico. Esta conversão é realizada também por respiração endógena mediante a qual as células oxidam seu próprio material que foi sintetizado pela decomposição de grande número de células mortas, pela ação enzimática de uma grande variedade de bactérias heterotróficas em condição aeróbia ou anaeróbia, em larga faixa de variação de pH e temperatura (REIS, 1995).

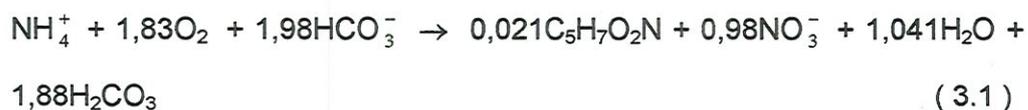
O nitrogênio é assimilado durante o crescimento de todas as formas de microrganismos quer sejam eles autotróficos ou heterotróficos. Os autotróficos requerem grandes quantidades de energia para converter o dióxido de carbono ( $CO_2$ ) para formas orgânicas adequadas para a síntese celular, resultando em baixo rendimento de biomassa por energia utilizada do substrato e, em consequência, baixa necessidade de nitrogênio. Os microrganismos heterotróficos obtêm grandes quantidades de energia da degradação da matéria orgânica da qual resulta alto rendimento de biomassa e assimilação de quantidades significantes de nitrogênio (METCALF-EDDY, 1991; BRANCO, 1986).

O processo biológico de transformação da amônia a nitrato é desenvolvido em duas etapas, por dois grupos de bactérias estritamente aeróbias quimioautotróficas, sendo elas: as *nitrossomonas* e as *nitrobacter*. Na primeira etapa as *nitrossomonas* oxidam a amônia para nitrito, que na segunda etapa é oxidado para nitrato pelas *nitrobacter*. Essas reações fornecem a energia que esses organismos utilizam para síntese de material celular.

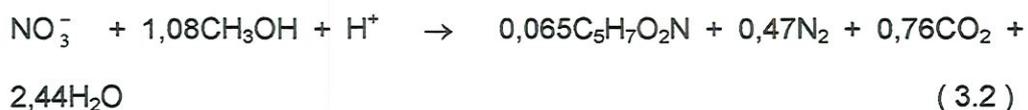
Na nitrificação, o número de oxidação do nitrogênio amoniacal (-3) aumenta no nitrato (+5), através da transferência de 8 elétrons por átomo de nitrogênio, que são recebidos pelo oxigênio e, conseqüentemente, no oxigênio o número de oxidação muda de 0 (zero) para -2 na reação. Já na desnitrificação, o oxidante nitrato (número de oxidação +5) é reduzido para nitrogênio molecular (número de oxidação 0) havendo, portanto, transferência de 5 elétrons por átomo de nitrogênio (REIS, 1995).

Segundo METCALF & EDDY (1991) as equações (3.1) e (3.2) representam, respectivamente, a conversão de amônia a nitrato e a remoção de nitrato usando metanol como fonte de carbono.

Equação geral da oxidação da amônia a nitrito:



Equação geral da remoção de nitrato:



### 3.2 - Formas do nitrogênio encontradas em águas residuárias

Em águas residuárias as formas de nitrogênio comumente encontradas são nitrogênio orgânico e amoniacal e, em menor quantidade, o nitrato e o nitrito, este último, muito instável, pois logo é oxidado para nitrato.

As fezes e urina são as principais fontes de nitrogênio em água residuária (SAWYER & McCARTY, 1978). Em seus pesos secos, fezes e urina têm concentrações aproximadas de nitrogênio que variam de 5 a 7% e de 15 a 19%, respectivamente (GLOYNA, 1971).

No esgoto sanitário o conteúdo anual de nitrogênio é de 4 a 6 kg por habitante (HAMMER, 1979). A contribuição per capita anual de nitrogênio total é estimada entre 3,4 a 5,0 kg, sendo que deste montante, entre 2,7 e 4,0 kg correspondem a nitrogênio amoniacal (cerca de 80%) e entre 0,7 e 1,0 kg correspondem a nitrogênio orgânico (cerca de 20%) (WPCF, 1983).

Numericamente, no caso de esgoto sanitário, a concentração do Nitrogênio Total de Kjeldahl (TKN) no afluente, geralmente é de 40 a 60 mgN/l, ou seja, uma fração na faixa de 0,06 a 0,12 da DQO afluente. Da concentração total, em torno de 75% é nitrogênio amoniacal e 25% é nitrogênio orgânico (VAN HAANDEL & MARAIS, no prelo).

O nitrogênio amoniacal, na maior parte das vezes, tem origem em atividades industriais, na decomposição de resíduos orgânicos e em efluentes de estações de tratamento de águas residuárias (CAMPOS, 1989).

Segundo COOPER (1986) o nitrogênio amoniacal quando lançado em corpos receptores pode ser prejudicial aos mesmos por dois fatores: por ser o nitrogênio amoniacal tóxico a muitos organismos aquáticos e por causar

grande demanda de oxigênio no meio aquático. Isto acontece porque o nitrogênio amoniacal na presença de oxigênio e microrganismos, que certamente existirão no meio, inevitavelmente é oxidado, ou seja, é levado a nitrato, embora o meio aquático natural, dentro de certos limites, possa exercer sua defesa através da assimilação do nitrogênio pelas algas.

Segundo CAMPOS (1989), ainda há um outro ponto negativo em águas com presença de nitrogênio amoniacal, quando destinadas ao abastecimento público, pois há necessidade de se aplicar elevada dosagem de cloro na pré-cloração (relação Cl/N maior que 10) para evitar-se a formação de maus odores. Além disso, como na reação de cloro com N-amoniacal ocorre a liberação de  $N_2$  na forma de gás, também se verifica expressiva flutuação de flocos nos decantadores da estação de tratamento de água.

Aparentemente os nitratos não provocam danos à flora e à fauna aquáticas, ao contrário do que acontece com os nitritos, que são tóxicos à fauna aquática (KERLAN & SENELIER, 1985).

É bastante conhecido e difundido o fato de que os nitritos e nitratos podem provocar metemoglobinemia em consumidores de água que contém concentrações elevadas desses íons.

Os efeitos do nitrato na saúde geralmente não são consequência direta desse composto e, sim, do nitrito produzido no próprio corpo pela conversão do nitrato (WORLD HEALTH ORGANIZATION, apud CAMPOS, 1989).

Os nitritos reagem com a hemoglobina e formam a metemoglobina, que não terá mais a mesma capacidade de fixar o oxigênio no sangue (porque o ferro na hemoglobina foi oxidado, através de ligação reversível), para transportá-lo do pulmão até os tecidos (HOVEL et al., 1982).

A Comunidade Européia, no que concerne à água para consumo humano, atribui concentrações recomendadas (CR) e limites máximos admissíveis (LMA), mostrados na Tabela 3.1 (CAMPOS, 1989). No Brasil, para consumo humano, recomendam-se concentrações de 10 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> /l.

Tabela 3.1 - Recomendações sobre as concentrações de formas de nitrogênio na água de consumo - Comunidade Européia.

Formas de nitrogênio	Concentrações	
	Recomendadas-CR (mg/l)	Limites Máximos Admissíveis-LMA (mg/l)
Nitrato	≤ 25	50
Nitrito	-	0,1
Nitrogênio amoniacal	< 0,05	0,5
Nitrogênio orgânico	-	1,0

Fonte : Commission de Communautés Européenes, apud CAMPOS, J. R. (1989).

### 3.3 - O processo de redução do nitrato

Dois fatores têm despertado interesse crescente no desenvolvimento do processo de remoção do nitrogênio. O primeiro é o critério de qualidade dos efluentes que serão lançados nos corpos receptores; o segundo é a escassez de fontes de água, pois devido à quantidade cada vez maior de

corpos d'água poluídos, aumenta-se os cuidados com a preservação dos que ainda se encontram dentro dos limites impostos pelo CONAMA.

Existem equívocos, em várias fontes literárias encontradas, acerca da terminologia do processo de redução de nitrato; este tem sido denominado de desnitrificação anaeróbia; todavia, o principal caminho bioquímico não é anaeróbio, mas até certo ponto uma modificação do caminho aeróbio. Portanto o termo desnitrificação anóxica é mais apropriado desde que descritas as condições do meio de ausência de oxigênio (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA, 1975; METCALF & EDDY, 1991).

A redução biológica do nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) pode ser dividida em dois tipos: assimilatória e dissimilatória.

A redução assimilatória leva o nitrato à amônia que é utilizada na biossíntese celular. Esse processo pode ocorrer tanto em condições aeróbias, quanto anaeróbias e não resulta em rendimento energético. Segundo a EPA (1975), quando já existe amônia no meio, a assimilação do nitrato torna-se desnecessária.

A assimilação pode ser entendida como sendo a utilização do N-amoniaco e do N-nitrato, por algas, bactérias, etc.. para compor sua estrutura fisiológica (CAMPOS, 1989).

TIEDJE (1988) distingue os processos assimilatório e dissimilatório pela utilização do nitrogênio reduzido. No processo dissimilatório, ao contrário do primeiro, o nitrogênio reduzido não é utilizado pela célula, sendo o nitrogênio usado como aceptor de elétrons.

Segundo METCALF & EDDY (1991), a redução assimilatória do nitrato, ou seja, transformação do nitrato para amônia a ser usada na biossíntese celular, só acontece quando o nitrato é a única forma de nitrogênio disponível.

Alguns estudos sugerem que a competição entre as bactérias desnitrificantes e as que realizam amonificação é controlada pela natureza da fonte de carbono, ou seja, do doador de elétrons. Outros estudos também mostram que a produção da amônia ocorre em culturas anaeróbias com nitrato, apenas quando fontes de carbono fermentáveis como glicose e glicerol estão presentes no meio de cultura (AKUNNA, 1995).

Outros experimentos feitos por AKUNNA (1993) mostraram também que a redução do nitrato para amônia em lodo metanogênico, o qual não foi previamente adaptado para nitrato, também depende da natureza da fonte de carbono utilizada. Com glicose e glicerol, 50% do nitrogênio reduzido do nitrato foi encontrado como amônia, enquanto que 100% do nitrato foi reduzido para gás nitrogênio na presença de ácido acético e de ácido láctico.

Com substratos não fermentáveis a produção de amônia não foi observada e a maior parte do nitrato foi desnitrificada (AKUNNA, 1993).

TIEDJE (1982,1988), depois de analisar recentes estudos relacionando fermentação e conversão de nitrato para amônia, sugeriu que a proporção de nitrato transformado em amônia durante a fermentação será relativamente alta quando a relação carbono/nitrogênio (C/N) for alta e vice-versa. Através desses estudos se pode assumir que a influência da relação

C/N é válida apenas quando estão envolvidas fontes de carbono fermentáveis.

Da mesma forma, MAC FARLANE & HERBERT (1982), sugerem que a desnitrificação predomina quando a relação C/N é baixa, enquanto que o oposto favorece à redução dissimilatória para  $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ .

Caso se assuma que as bactérias formadoras de amônia podem também ser parte das bactérias formadoras de ácido (bactérias fermentativas) estes estudos sugerem que a produção da amônia pode apenas ocorrer durante a fermentação e, quando não há substrato para ser fermentado, estas bactérias não contribuem com a remoção de nitrato (AKUNNA, 1995)

MOREAUD & GILLES, apud CAMPOS (1989), consideram que a desnitrificação pode ocorrer com relativa facilidade, pois cerca de 50% dos microrganismos presentes em sistemas de lodos ativados convencionais são susceptíveis a reagir também de acordo com esse processo.

A desnitrificação é o principal fator no balanço global de nitrogênio. Presume-se, que ocorra em escala global, um balanço aproximado entre os processos de fixação do nitrogênio e desnitrificação (EPA, 1975).

A desnitrificação é um dos grandes benefícios dos tratamentos de resíduos, pois remove permanentemente o excesso de nitrogênio do ambiente local, completando o ciclo do nitrogênio (GIANOTTI, 1994).

Segundo a EPA (1975) o uso do oxigênio como aceptor final de elétrons é energeticamente mais favorável que o uso do nitrato. Sendo

assim, as reações de desnitrificação requerem ambientes anóxicos, ou seja, sem a presença de oxigênio livre, para se desenvolverem.

Experimentalmente verificou-se que um lodo gerado sob condições aeróbias, quando submetido a ambiente anóxico, na presença de material orgânico apresentava capacidade de usar nitrato como oxidante e continuava a desnitrificação sem variação mensurável da reatividade do lodo enquanto a condição anóxica persistiu (VAN HAANDEL & MARAIS, 1997).

A taxa de oxidação do material orgânico em ambiente anóxico é mais baixa do que aquela num ambiente aeróbio, sob condições comparáveis (VAN HAANDEL & MARAIS, no prelo).

REIS (1995), baseando-se na doação de elétrons pelo material carbonáceo para o processo de desnitrificação, assegura que numa relação  $DBO/NO_3^-$  em torno de 5:1 ocorrerá a remoção total do nitrato.

A desnitrificação em sistemas aerados ocorre, geralmente, nos locais onde o oxigênio dissolvido no líquido circundante das partículas de lodo orgânico aproxima-se de zero, como por exemplo, no lodo do fundo dos decantadores e nos canais através dos quais passa o lodo de retorno, especialmente quando a concentração de lodo é elevada (BRANCO, 1986).

Alguns fatores influenciam diretamente a desnitrificação, aos quais chamar-se-ão de fatores controladores, entre eles se podem citar: concentração de carbono, pH e alcalinidade, presença de  $O_2$ , concentração de nitrito.

### 3.4 - Fatores controladores do processo de desnitrificação

#### 3.4.1 - Concentração de carbono

Para os microrganismos heterotróficos, nos quais se enquadra a maioria dos desnitrificantes, um dos fatores limitantes mais importantes é a disponibilidade de elétrons em compostos orgânicos. Embora esse fator não seja muito estudado em culturas, parece claro que a atividade de desnitrificação está relacionada com o carbono orgânico nos solos e nos sedimentos (VAN KESSEL, 1978).

O carbono necessário ao desenvolvimento do processo de desnitrificação pode ser de uma fonte interna ou externa, ou seja, pode ser usada a água residuária ou tecido celular como fonte interna ou, por exemplo, adicionado o metanol como fonte externa de carbono.

A fonte interna de carbono é mais usual que a externa, pois a fonte exógena normalmente tem custo elevado e a diferença nas taxas de remoção não são grandes para justificar esse aumento de custo no tratamento.

Em estudo realizado por HENZE (1991) foi encontrada uma relação DQO/N, necessária à desnitrificação, igual a 4,9, usando glicose como fonte de carbono.

BODE et al., (1987) encontraram diferentes valores para a relação  $DBO_{5,20^{\circ}C} / N-NO_3^-$  mínima adequada e essa variação dependia diretamente das condições dos despejos e do tipo de sistema. MUDRAKC e HALTRICH, apud CRUMPTON (1987), determinaram valores mínimos respectivamente iguais a 2,3 e 5,1 para essa relação.

Segundo HENZE (1991) a fonte de carbono, assim como a temperatura influenciam na taxa de reação do processo de desnitrificação.

ABUFAYED & SCHROEDER (1986), mostram, como se apresenta na Figura 3.2, a curva de variação da eficiência da desnitrificação em função da relação  $DQO/N-NO_3^-$ , obtida a partir de dados experimentais. Nela, pode-se observar que ocorre remoção quase total de nitrogênio oxidado, quando a relação  $DQO/N-NO_3^-$  é maior que 7. Abaixo desse valor, a remoção parece ser proporcional ao valor da referida relação.

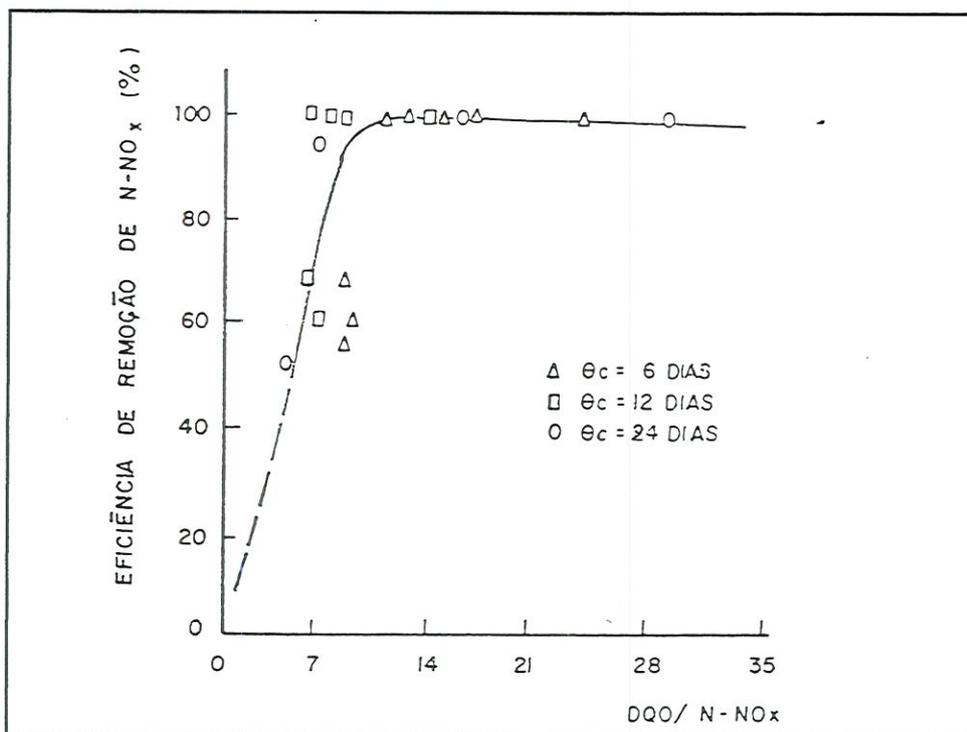


Figura 3.2 - Relação entre a eficiência de remoção de nitrogênio oxidado e a relação  $DQO/N-NO_x^-$  aplicado (ABUFAYED & SCHROEDER, 1986).

Ao longo de anos de estudos foram analisadas muitas fontes de carbono. A Figura 3.3 ilustra a variação da taxa do processo de desnitrificação de acordo com a temperatura e a fonte de carbono utilizada.

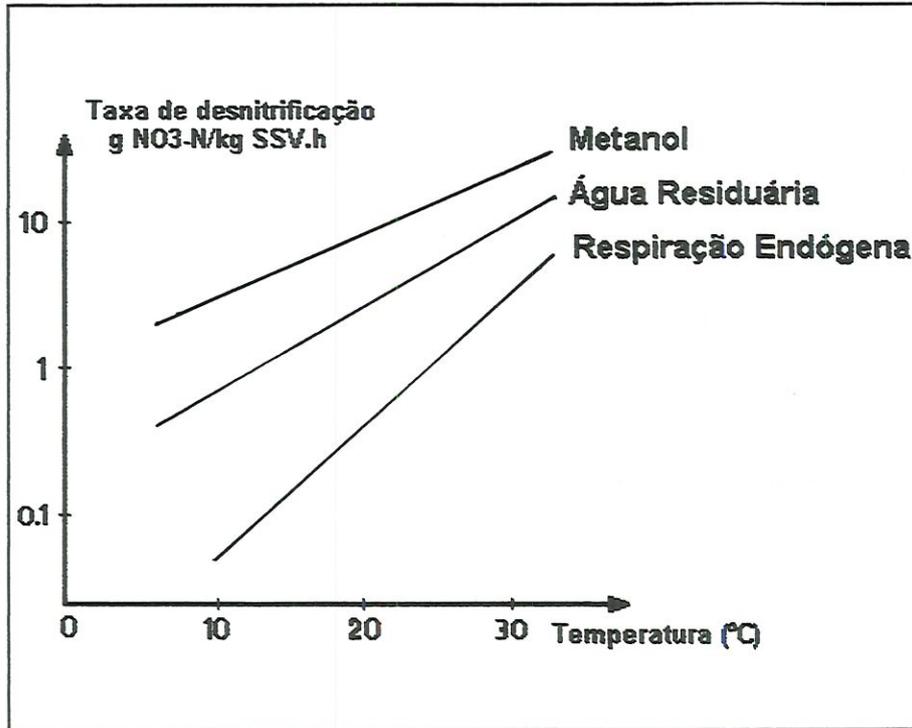


Figura 3.3 - Efeito da fonte de carbono e temperatura na taxa de desnitrificação (CHRISTENSEN et al, 1978).

HENZE (1991), em trabalho realizado em estações de tratamento em tamanhos naturais com temperaturas em torno de 20° C, em 1989, mostra alguns valores referentes a taxas de desnitrificação máximas, com diferentes fontes de carbono: Para metanol; ácido acético; lodo hidrolisado; resíduo de cerveja; sobrenadante digerido; amido hidrolisado; e água residuária facilmente degradável, a taxa ficou entre 7 a 20 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/kgSSV.h; já para etanol; água residuária; e melação a taxa ficou entre 1 a 5 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/kgSSV.h; e para metano ou fonte endógena a taxa ficou entre 0,2 a 0,5 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/kgSSV.h;

### 3.4.2 - pH e alcalinidade

Segundo PRAKASSAN & LOHER (1972), as taxas de desnitrificação, tanto em culturas puras como em sistemas naturais, têm um valor ótimo variando entre pH 7,0 e 8,0. Entretanto, a desnitrificação pode ocorrer acima de pH 11,0 em águas residuárias. Em baixos valores de pH, as redutases dos óxidos de nitrogênio, são progressivamente inibidas, diminuindo as taxas de desnitrificação (GIANOTTI, 1994).

Em estudos desenvolvidos por KLEMEDTSSON (1977), a desnitrificação só não ocorreu com pH abaixo de 3,5.

Alguns pesquisadores, entre eles (MULBARGER, DAWSON et al, RENNER, CALYFIELD e CHRISTENSEN), desenvolveram estudos a respeito do efeito do pH na desnitrificação. Esses resultados foram compilados pela EPA (1975) e estão representados na Figura 3.4. As diferentes curvas que constam dessa figura, correspondem aos resultados de cada pesquisador sob condições diversas, entretanto se pode observar que valores de pH entre 7,0 e 7,5 são considerados ideais para o desenvolvimento da desnitrificação.

É consensual que o pH ótimo do processo de desnitrificação deve estar situado na faixa entre 7,0 e 8,0. Contudo, faixas maiores variando de 4,0 a 11,4 (WINKLER, 1981); 4,0 a 9,5 (NEGULESCU, 1985); 5,8 a 9,2 (ZUNFT et al., 1988) têm sido observadas, aparentemente, sem efeito inibidor no processo de desnitrificação.

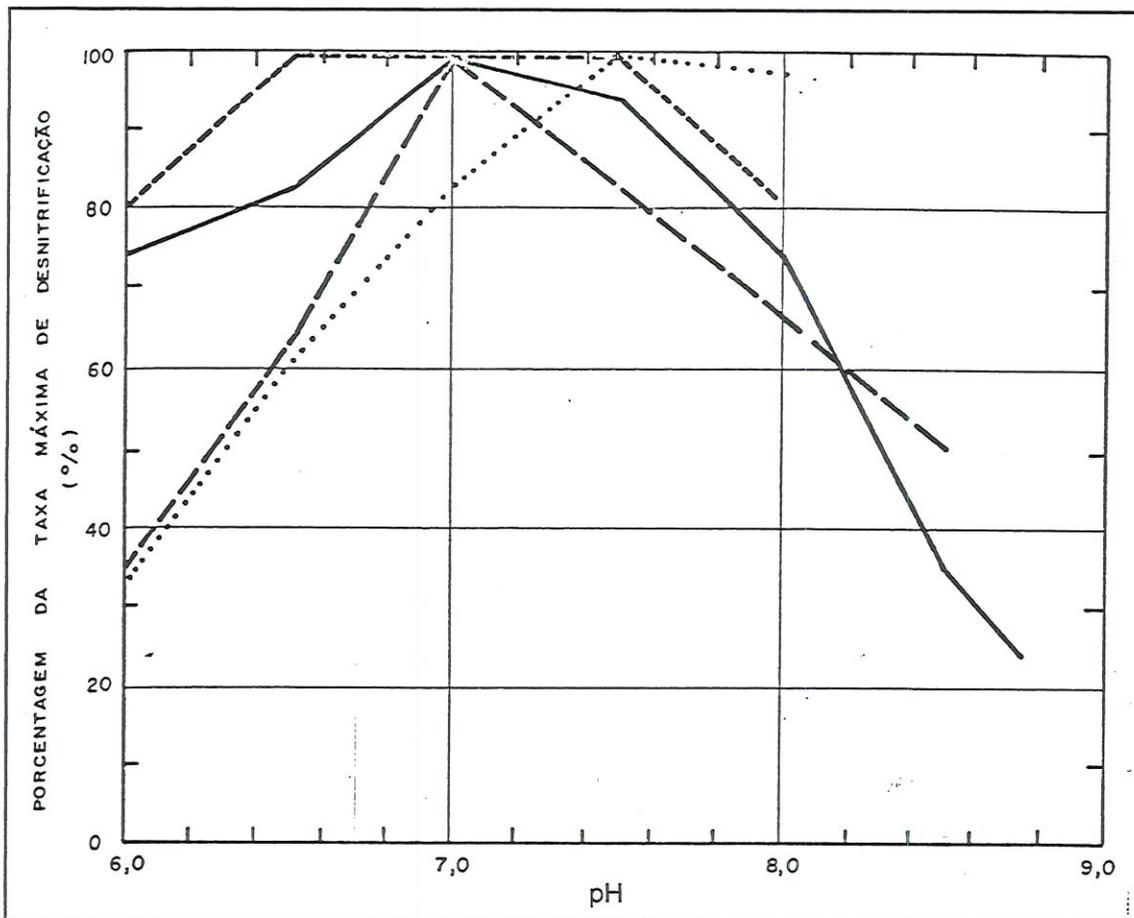


Figura 3.4- Efeito do pH sobre o processo de desnitrificação ( EPA , 1975).

A Figura 3.5 mostra a variação do pH em função da variação da alcalinidade. Como pode ser visto, para alcalinidade maior que 35 ppm de  $\text{CaCO}_3$  o pH não varia significativamente quando varia a alcalinidade.

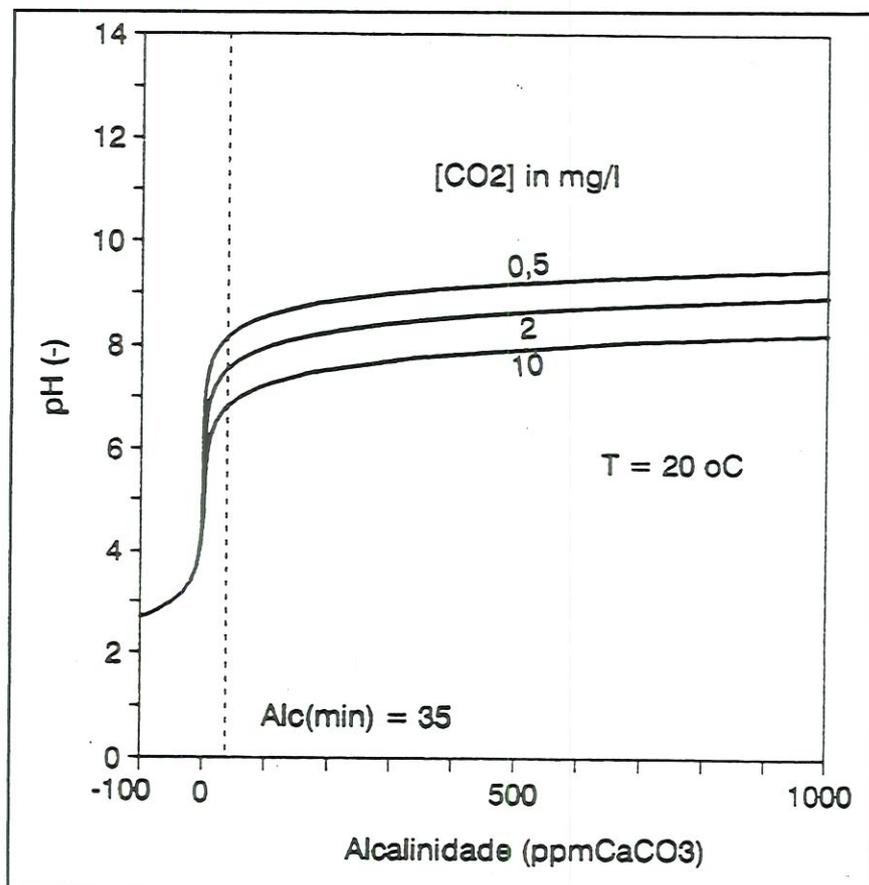


Figura 3.5 - Variação do pH em função da variação da alcalinidade (VAN HAANDEL & MARAIS, 1997).

### 3.4.3 - Presença de O<sub>2</sub>

O aumento da concentração de O<sub>2</sub> tende a diminuir as taxas de desnitrificação, aumentando ao mesmo tempo a proporção de N<sub>2</sub>O nos produtos envolvidos no processo (FOCHT, 1974).

Segundo PHILIPOT et al., apud CAMPOS (1989), a concentração de oxigênio dissolvido máxima em reator anóxico com bactérias não imobilizadas e bactérias constituindo filme fixo aderido a material suporte, não deve ultrapassar 0,5 mg/l e 2 mg/l, respectivamente.

Segundo TIEDJE et al. (1982), a atividade da enzima desnitrificante da população bacteriana de muitos habitats, pareceu ser mais influenciada pela concentração de oxigênio e carbono, que pela concentração de nitrato.

MUNCH et al. (1996) afirmam, também, que a concentração de oxigênio ideal para que possa ocorrer a nitrificação e desnitrificação simultaneamente é 0,5 mgO<sub>2</sub>/l.

Em reatores com bactérias não imobilizadas existe a formação de flocos de microrganismos e, devido à formação desses flocos, tem sido observado que é possível, mesmo em reatores aerados, o desenvolvimento da desnitrificação. De acordo com MUNCH et al. (1996) isso se dá por dois fenômenos distintos: físico e biológico. Para o fenômeno físico, a explicação convencional é que as ocorrências da nitrificação e desnitrificação simultâneas se devem ao gradiente de concentração de oxigênio dissolvido dentro do floco ou biofilme, devido à difusão limitada.

O fenômeno biológico é um contraste com a concepção convencional sobre nitrificação e desnitrificação. Microbiologistas têm divulgado a existência de desnitrificantes aeróbios e de nitrificantes heterotróficos, e essa seria outra explicação para o desenvolvimento da nitrificação e desnitrificação em um reator aeróbio ( ROBERTSON, apud MUNCH et al., 1996).

A Figura 3.6 mostra esquematicamente o gradiente de concentração de oxigênio dentro de um floco de microrganismos, onde pode ser visto que próximo ao centro do floco de microrganismos a concentração de oxigênio é zero, e essa concentração vai aumentando à medida que vai chegando na superfície do floco.

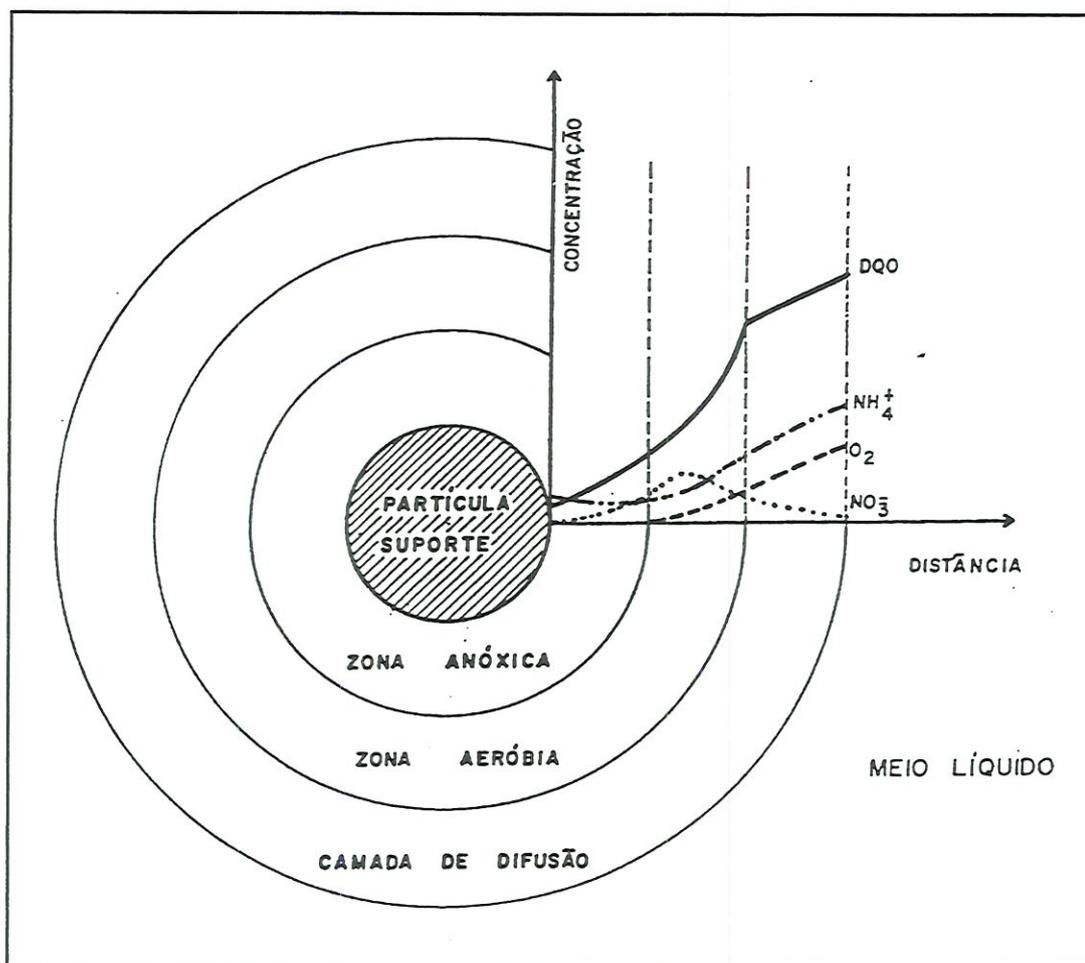


FIGURA 3.6 - Variação da concentração de OD, dentro de um floco de microrganismos ( RITTMAN, apud CAMPOS, 1989).

#### 3.4.4 - Concentração de nitrito

Uma concentração de 20 a 25 mgN-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/l é suficiente para inibir completa e irreversivelmente a redução do nitrito por uma população

desnitrificante que não esteja adaptada (BECCARI et al., 1983 e BEAUBIEN, 1995).

BEAUBIEN (1995), estudando a inibição causada pelo nitrito, concluiu que o nitrito não inibe apenas a sua própria redução, mas também impede o crescimento de microrganismos inicialmente presentes, sendo então bacteriostático.

SCHULTHESS et al. (1994) afirmam que altas concentrações de nitrito e óxido nítrico (NO), resultam no aumento da produção de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), ou seja, o NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e o NO inibem a enzima desnitrificante.

### **3.5 - Aspectos bioquímicos do processo de redução do nitrato**

A redução do nitrato para nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>) é composta por uma sequência de várias etapas. Primeiramente, o nitrato é reduzido para nitrito, mediado pela enzima nitrato redutase.

A nitrato redutase é regulada pelo oxigênio e pelo nitrato. A síntese da enzima nitrato redutase é ativada pelas condições de anoxia. Porém, são formadas maiores quantidades, se nitrato ou nitrito estão disponíveis durante a anaerobiose (GIANOTTI, 1994).

A segunda etapa, na sequência da desnitrificação, é a redução do nitrito, mediada pela nitrito redutase.

A terceira etapa, na sequência da desnitrificação, seria a redução do óxido nítrico (NO). Porém, segundo GIANOTTI (1994), a produção de óxido

nítrico como um intermediário livre no processo de desnitrificação é ainda duvidosa.

A quarta e última etapa é a redução do óxido nitroso ( $N_2O$ ) para nitrogênio molecular ( $N_2$ ). O sistema óxido nitroso redutase é muito pouco conhecido.

### 3.6 - Microrganismos responsáveis pela desnitrificação

As bactérias desnitrificantes como grupo são geneticamente diversas e metabolicamente versáteis (MURRAY et al., 1989). Há controvérsias quanto a essas bactérias; alguns autores as consideram como aeróbias e outros anaeróbias, temos como exemplo:

Para HIGGINS (1975), a maior parte das bactérias capazes de reduzir os nitratos é anaeróbia facultativa e heterotrófica, dos gêneros: *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Achromobacter* e *Bacillus*.

Segundo TIEDJE (1988), os microrganismos desnitrificantes são basicamente bactérias aeróbias que possuem a capacidade alternativa de reduzir óxidos de nitrogênio, quando o oxigênio torna-se limitante. Desde que não necessitem de meio estritamente anaeróbio, o crescimento é mais viável e rápido, quando culturas de desnitrificantes são inoculadas inicialmente em meio aeróbio. O crescimento respiratório aeróbio da cultura consumirá todo o oxigênio e permitirá gradualmente à cultura, desenvolver o metabolismo desnitrificante.

Conforme afirma BRANCO (1986), os organismos que são capazes de utilizar tanto o oxigênio dissolvido como os nitratos usarão sempre o primeiro, enquanto este estiver em disponibilidade, a fim de obter maior quantidade possível de energia para seu metabolismo. Mas, quando o oxigênio dissolvido é extinto, eles modificam seu sistema enzimático para utilizar nitratos, reduzindo-os a nitrogênio gasoso.

O tipo de bactéria que prevalece em cada situação, depende do substrato colocado à sua disposição (CAMPOS, 1989).

Em estudos desenvolvidos por TIMMERMANS, apud KINNER(1985), quando o metanol foi utilizado como fonte de carbono prevaleceu no meio a bactéria filamentosa *Hyphomicrobius*, constituindo um biofilme com baixa concentração de biomassa (15 mg/l). Porém, quando foi utilizado despejo líquido sintético heterogêneo a concentração de biomassa alcançou valor da ordem de 30 g/l. Nesse segundo caso, o biofilme era composto por bactérias do tipo de bastonetes.

Segundo BEAUBIEN et al. (1995) há várias espécies de microrganismos, autotróficos e heterotróficos, que utilizam nitrato como aceptor de elétrons. Porém, é indiscutível que a água residuária é um meio totalmente favorável à predominância das bactérias heterotróficas.

As populações de bactérias em condições naturais utilizam substratos orgânicos como fonte de energia. As bactérias desnitrificantes mais comuns na natureza são as espécies de *pseudomonas*, seguidas pelas *alcaligenes* (GIANOTTI, 1994).

Segundo PAYNE (1981), entre as bactérias desnitrificantes não existem anaeróbias estritas, exceto as *propionibacterium acidi-propionici* que foram consideradas anaeróbias fermentativas, que desnitrificam.

Segundo TIEDJE (1988), a impressão geral é que a maioria das desnitrificantes na natureza existe por causa da sua capacidade competitiva aeróbia pelo carbono e não pela capacidade de desnitrificação. Entretanto, espera-se um aumento das bactérias desnitrificantes, quando há disponibilidade de nitrato e o oxigênio é limitante, mas tais situações são raras e quando ocorrem é apenas por um breve período de tempo.

Segundo AKUNNA (1995) a baixa competitividade dos microrganismos desnitrificantes está relacionada à relação carbono/nitrogênio. Isto porque durante a reação nitrato-amônia, oito elétrons são aceitos por uma molécula de nitrato, enquanto na desnitrificação apenas cinco elétrons são aceitos por uma molécula de nitrato.

A atividade metabólica dos organismos desnitrificantes é modificada pela temperatura. Para WINKLER (1981), 40° C é a temperatura ótima para que ocorram as reações do processo de desnitrificação. Para DAWSON e MURPHY (1973) a temperatura ótima é 27° C.

### **3.7 - Taxas de consumo de nitrato**

Quando a concentração de nitrato é maior que 0,5 mg/l, a taxa de desnitrificação independe da concentração de nitrato, assim conclui-se que a concentração de nitrato tem pouca influência sobre a taxa de desnitrificação (VAN HAANDEL & MARAIS, 1997).

A taxa de desnitrificação ou consumo de nitrato, pode ser descrita, segundo METCALF & EDDY (1991), como segue:

$$U'_{DN} : U_{DN} \times 1,09^{(T-20)} \circ (1 - OD) \quad (3.3)$$

Em que:  $U'_{DN}$  : taxa de desnitrificação total, mg N -  $\text{NO}_3^-$  /mgSSV.dia

$U_{DN}$  : taxa de desnitrificação específica, mg N -  $\text{NO}_3^-$  /mgSSV.dia

T : temperatura da água residuária, °C

OD : oxigênio dissolvido na água residuária, mg/l

Como pode ser observado na Equação (3.3) a taxa de desnitrificação decresce linearmente para zero quando o oxigênio dissolvido atinge 1,0 mg/l.

A taxa de desnitrificação específica para algumas fontes de carbono é dada na Tabela 3.2 .

Tabela 3.2 - Taxas de desnitrificação típicas para algumas fontes de carbono (METCALF & EDDY, 1991).

Fonte de carbono	Taxa de desnitrificação, $U_{DN}$ mg N- $\text{NO}_3^-$ /mg SSV.dia	Temperatura °C
Metanol	0,21 - 0,32	25
Metanol	0,12 - 0,90	20
Água residuária	0,03 - 0,11	15 - 27
Metabolismo endógeno	0,017 - 0,048	12 - 20

De acordo com ANDERSEN (1977), há uma razão para acreditar que a taxa de desnitrificação aumenta fortemente com a degradação da matéria

orgânica, não apenas nas estações de tratamento mas também na natureza. As maiores taxas de desnitrificação medidas ou calculadas em lagos, rios e áreas costeiras, foram em áreas poluídas ou eutrofizadas.

Segundo METCALF & EDDY (1991), a maioria dos sistemas que usa a água residuária como fonte de carbono são capazes de remover de 60% a 80% do nitrogênio total. Porém a SOAP AND DETERGENT ASSOCIATION (1988) mostra remoção na faixa de 85% a 95%.

Segundo BODE et al. (1987) a literatura apresenta uma variação da taxa de desnitrificação: 0,003 a 1,27 kg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup>.dia e 0,012 a 0,324 kg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/kg SSV.dia. A máxima carga volumétrica de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, para a qual se conseguiu desnitrificação completa (afluente: 80 a 120 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l), foi da ordem de 0,44 kg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/kg SSV.dia.

DAWSON et al., apud ABUFAYED & SCHOEDER (1986), estudando cultura pura de *nitrossomonas denitrificans*, em meio contendo nitrato, verificaram que havia evolução linear no valor da taxa específica de utilização de substrato até um máximo (aproximadamente: 0,04 a 0,07 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/mg de células.h), em função do aumento da disponibilidade de carbono orgânico.

HANAKI & POLPRASERT (1989) usando uma fonte de carbono fermentável (glicose) e um reator continuamente misturado, encontraram que a atividade de desnitrificação foi relativamente baixa, especialmente em razões mais altas de DQO/N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. O percentual máximo de remoção de nitrato pela desnitrificação foi cerca de 84% para uma razão de 10; enquanto para uma razão de 106, todo o nitrato foi convertido para amônia.

O experimento anterior foi repetido para reatores de filme fixo e fluxo ascendente e foi encontrada para razão em torno de 10, atividades de desnitrificação e remoção de nitrato cerca de 83%. A taxa de produção de metano foi maior, cerca de 150 mg/ l.dia.

HANAKI & POLPRASERT (1989) também observaram que quando a atividade desnitrificante desenvolveu-se completamente em tais sistemas, o aumento da taxa de amonificação, permaneceu abaixo de 15 mg N -NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l.h, enquanto que a taxa de desnitrificação aumentou com o aumento da carga de nitrato para um valor máximo de 40 mg N -NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l.h.

Isto implica que quando a bactéria desnitrificante está completamente desenvolvida no sistema, o aumento da relação, (compostos orgânicos fermentáveis)/nitrato, não necessariamente irá aumentar a taxa de produção de amônia (AKUNNA, 1995).

### **3.8 - Cinética da desnitrificação**

Segundo VAN HAANDEL & MARAIS (1997); CARUCCI et al (1996) e ABUFAYED & SCHROEDER (1986), as expressões cinéticas da taxa de desnitrificação, quando a água residuária é usada como fonte de carbono para as bactérias desnitrificantes são de ordem zero ( a taxa é invariável com o tempo). Isto significa que a taxa de desnitrificação independe do regime hidráulico do reator anóxico.

A velocidade de reação só se tornou dependente da concentração de nitrato em concentrações muito baixas (ABUFAYED & SCHROEDER, 1986).

Estudos cinéticos com culturas não fixas frequentemente indicam proporcionalidade entre a taxa de desnitrificação e a concentração de substrato orgânico (ANDERSEN, 1977).

EKAMA & MARAIS (1984), estudando o comportamento cinético de um reator anóxico, concluíram que ocorrem simultaneamente duas fases lineares na desnitrificação. Na primeira fase, mais rápida, a qual persiste por apenas um curto período de tempo, a desnitrificação está associada à utilização da DQO rapidamente biodegradável do afluente, enquanto que na segunda está associada a DQO lentamente biodegradável, sendo por isso mais lenta.

CARUCCI et al. (1996), desenvolvendo estudos sobre a cinética da desnitrificação encontraram valores para as taxas de desnitrificação igual a  $0,07 \text{ mg NO}_3^-/\text{mgSSV}\times\text{dia}$ , para fonte de carbono endógena igual a  $0,25 \text{ mgNO}_3^-/\text{mgSSV}\times\text{dia}$ , quando a fonte de carbono utilizada foi a DQO rapidamente biodegradável. Valores similares foram encontrados também por outros pesquisadores: EKAMA & MARAIS (1984) encontraram taxa igual a  $0,07 \text{ mgNO}_3^-/\text{mgSSV}\times\text{dia}$  para fonte de carbono endógena, e HENZE et al. (1991) encontraram valor de aproximadamente  $0,25 \text{ mgNO}_3^-/\text{mgSSV}\times\text{dia}$  quando a fonte de carbono utilizada foi a DQO rapidamente biodegradável.

Segundo CARUCCI et al. (1996) eram encontrados valores intermediários quando a DQO rapidamente biodegradável era limitada e a desnitrificação ocorreu pela utilização da DQO lentamente biodegradável.

De acordo com HENZE et al. (1987), a DQO lentamente biodegradável tem que ser hidrolisada por enzima extracelular para tornar-se

rapidamente biodegradável e, só então, será usada pela bactéria desnitrificante. Sob estas condições, a taxa de hidrólise é mais lenta que a reação de desnitrificação e representa um estágio limitante para todo o processo.

Segundo METCALF & EDDY (1991), equações cinéticas usadas para analisar o processo de desnitrificação são as mesmas utilizadas para oxidação da matéria carbonácea em meio aeróbio, fundamentada em MONOD, modificando-se apenas o valor dos parâmetros cinéticos.

METCALF & EDDY (1991), cita valores típicos de parâmetros cinéticos na desnitrificação, que estão aqui apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Valores típicos de parâmetros cinéticos na desnitrificação (METCALF & EDDY, 1991).

Parâmetro	Unidade	Variação
$\mu$	$\text{dia}^{-1}$	0,30 a 0,90
$k_s$	$\text{mg N-NO}_3^- / \text{l}$	0,06 a 0,20
$Y$	$\text{mgSSV/mgN-NO}_3$	0,40 a 0,90
$k_d$	$\text{dia}^{-1}$	0,04 a 0,08

Segundo VAN HAANDEL & MARAIS (1997) a taxa de oxidação de material orgânico num ambiente anóxico é mais baixa do que aquela num ambiente aeróbio sob condições comparáveis.

### 3.9 - Inibição causada à metanogênese

Segundo HENDRIKSEN & AHRING (1996), as bactérias que desenvolvem os processos de desnitrificação e metanogênese necessitam de meios distintos, primeiro porque as reduções de nitrato e nitrito são processos mais energéticos que a metanogênese. Conseqüentemente, a desnitrificação dominará o meio na presença de nitrato e nitrito. Além disso, como a desnitrificação ocorre em um potencial redox maior que a metanogênese, a produção de metano será diretamente inibida.

BALDERSTON & PAYNE (1976), CHEN & LIN (1993), afirmam que até mesmo sob condições de baixo potencial redox a desnitrificação não ocorreu, ficando claro assim que o nitrato e nitrito são certamente tóxicos para as bactérias metanogênicas.

Muitos autores AKUNNA (1995); GARCIA (1982); OREMLAND (1988); CHEN (1993), afirmam que o nitrato inibe as atividades das bactérias metanogênicas. A causa desta inibição não é muito clara. Não pode ser atribuída à competição pela fonte de carbono entre os grupos de bactérias redutoras de nitrato e formadoras de metano, pois foram feitos estudos em que se colocou fontes de carbono em excesso e apenas o nitrato foi reduzido. Além disso, o ácido acético, o qual é o maior substrato para a produção de metano, foi encontrado em culturas onde a produção de metano não foi observada.

A inibição na produção de metano causada pelo nitrato pode ter efeito negativo em sistemas de remoção de nitrato e produção de metano, no qual

todas as reações bioquímicas envolvidas são esperadas simultaneamente (AKUNNA, 1995).

Trabalho desenvolvido por LIN & CHEN (1995) mostra que há desnitrificação e produção de metano simultaneamente, quando se utiliza microrganismos imobilizados. A bactéria facultativa, desnitrificante heterotrófica, cresce na superfície do floco em contato com o nitrato, enquanto as metanogênicas se desenvolvem dentro do floco, onde há deficiência de nitrato e prevalece a anaerobiose.

AKUNNA (1995), conclui que o uso de filme fixo aumenta a concentração das bactérias produtoras de metano em zonas dentro do reator onde fatores do meio são favoráveis a suas atividades. Isto leva à remoção de nitrato e produção de metano e à retenção de grande número de bactérias desnitrificantes e assim, desenvolvendo altas atividades desnitrificantes.

### **3.10 - Influência da configuração do reator**

A maior parte dos processos de tratamento utilizados atualmente foram desenvolvidos no final dos anos sessenta e início dos anos setenta.

Por volta de 1970 a primeira estação de tratamento com desnitrificação em tamanho natural estava em operação, tendo sido modificada a partir de um tanque de nitrificação. O primeiro projeto feito originalmente para desenvolver a desnitrificação biológica ocorreu 5 anos mais tarde (HENZE, 1991).

Em trabalho desenvolvido por PARK & PROPASERT (1985), utilizaram-se filtros anaeróbios em escala piloto para desenvolvimento da desnitrificação e o resultado foi que eles são capazes de desnitrificar uma larga faixa de concentrações de nitrato, de 19,8 a 409,3 mg/l correspondendo a uma carga de nitrato mais nitrito de 53,1 a 549,7 g/m<sup>3</sup>.dia. A desnitrificação, nesta faixa, foi de 89 a 98%.

A desnitrificação em lagoas de estabilização tem pouco significado, uma vez que não ocorre nitrificação com grande intensidade e as concentrações de nitrito e nitrato em águas residuárias são muito baixas (REIS, 1985). MARA & PEARSON (1986), sugerem que pode ocorrer desnitrificação em lagoas facultativas e de maturação e, que os 10% de nitrogênio gasoso encontrados na massa de gases de lagoas facultativas está ligado ao mecanismo de desnitrificação.

Um sistema que remove nutrientes é o Bardenpho (BARNARD, 1988). Esse sistema se compõe de quatro reatores arranados em série, seguidos por um decantador. Um lodo único circula sequencialmente pelos quatro reatores e pelo decantador. O segundo e o quarto reatores da série são aeróbios enquanto os primeiro ( que recebe todo o afluente) e terceiro reatores são anóxicos. No reator aeróbio principal (número 2) ocorre nitrificação, bem como, metabolismo de parte do material orgânico. O quarto reator é pequeno e é usado para assegurar que o licor misto tenha OD antes de entrar no decantador, evitando-se, assim, desnitrificação no mesmo. No primeiro reator anóxico (número 1), chamado de reator pré-desnitrificante, ocorre desnitrificação a alta taxa porque a concentração de material biodegradável é alta e contém material facilmente biodegradável. No

segundo reator anóxico (número 3) a concentração de material orgânico é menor e não há material facilmente degradável, de maneira que a taxa de oxigênio dissolvido é menor que no primeiro reator (número 1) (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

## **4 - Materiais e métodos**

### **4.1 - Generalidades**

Neste capítulo são descritos o sistema de tratamento de esgoto sanitário em reator anóxico em escala de bancada, assim como, os materiais e métodos utilizados na realização do trabalho. A pesquisa foi realizada no laboratório de processos anaeróbios do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos - USP.

O sistema de tratamento constituiu-se por reator com duas câmaras em paralelo, bomba dosadora, aquecedor, termostato e recipiente para armazenar o esgoto afluente.

O reator em acrílico transparente foi composto por duas câmaras em paralelo, cada uma com 9,5 l. A câmara um (C1) foi anaeróbia e funcionava como referência para a câmara dois que foi o principal objeto em estudo. A câmara dois (C2) foi anóxica, ou seja, a ela foi adicionado nitrato em concentrações que variaram no decorrer do trabalho.

O reator foi operado por 34,6 semanas. Esse período foi dividido em cinco fases (fase 1; 2; 3; 4 e 5) que se caracterizavam por diferentes vazões afluente de esgoto; tempo de detenção hidráulica variando entre 12 a 1h, e

concentração média de nitrato na câmara dois variando de 10 a 100 mg N- $\text{NO}_3^-$ /l.

O reator foi alimentado com esgoto sintético, simulando esgoto sanitário, em regime de fluxo contínuo. Sendo que, durante todo o período de operação, a vazão variava de acordo com as fases de 1 a 5.

Em cada fase de operação foram feitas análises periódicas do afluente e efluentes das câmaras 1 e 2 (efluente 1 e efluente 2 respectivamente), cujos resultados serviram de parâmetros de controle e avaliação do desempenho do sistema de tratamento.

Os parâmetros medidos e analisados em cada fase foram pH, Alcalinidade, DQO bruta e filtrada, Nitrogênio Total de Kjeldahl, Nitrogênio Amoniacal, Nitrato, Sólidos Totais e Sólidos Suspensos Voláteis. Nas fases 1 e 2 de operação houve acompanhamento da estimativa do número mais provável de bactérias desnitrificantes no lodo das duas câmaras do reator, perfazendo um total de dez ensaios, sendo os seis primeiros ensaios durante a fase 1 de operação com 10 mg N- $\text{NO}_3^-$ /l na câmara 2; e os outros quatro na fase 2, com 50 mg N- $\text{NO}_3^-$ /l. A partir deste estudo, foram isoladas duas culturas diferentes de bactérias desnitrificantes, das quais uma sobreviveu e foi fotografada conforme Figuras 5.66 a 5.69, no Capítulo 5.

O lodo das duas câmaras foi fotografado em microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura para observação da morfologia dos microrganismos presentes. O lodo que inoculou o reator foi fotografado em microscopia óptica; e o lodo das duas câmaras do reator no 143° e 215° dias

de operação, assim como a cultura isolada de bactérias desnitrificantes a partir da câmara 2, foi fotografado em microscopia eletrônica de varredura.

Também foram executados ensaios para estimar a taxa de desnitrificação do lodo da câmara 2, para concentrações médias de nitrato de 10, 30 e 50 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l. Assim como para estimar a taxa de desnitrificação da cultura pura, com 50 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l.

Nos próximos itens serão detalhados as características do esgoto sintético, o sistema de tratamento de bancada e os procedimentos adotados na operação.

## **4.2 - Características do esgoto sintético**

A opção pelo esgoto sintético, como substrato, se deu por dois motivos: a ausência de microrganismos patogênicos, através dos quais poderia haver transmissão de doenças à pesquisadora; e a utilização de esgoto com características constantes.

A composição do esgoto sintético utilizado apresenta características semelhantes as características do esgoto sanitário e foi preparada a partir da proposta de TORRES (1992), como é apresentada na Tabela 4.1.

Para preparo do esgoto sintético, foram feitas soluções estoques e armazenadas em geladeira à temperatura aproximada de 4° C. Essas soluções foram diluídas em água do sistema público de abastecimento para produzir o volume de esgoto desejado.

Tabela 4.1 - Composição do esgoto sintético (TORRES, 1992).

Fração Orgânica	Porcentagem aproximada da DQO	Composto Orgânico	Concentração na solução estoque (g/l)
Proteínas	50%	Extrato de carne	100
Carboidratos	40%	Sacarose 20%	30
		Amido comercial 60%	40
		Celulose 20%	30
Lipídios	10%	Óleo de soja	7

Para preparo das soluções estoques os compostos orgânicos foram pesados nas quantidades indicadas na Tabela 4.1, e depois diluídos em um litro de água do sistema público de abastecimento.

À solução de óleo foram adicionadas algumas gotas de detergente líquido, com o objetivo de emulsionar as gorduras e, também, ficar mais próximo às características do esgoto sanitário, onde normalmente é encontrado detergente.

Foi determinada a DQO dessas suspensões, com o objetivo de calcular o volume usado de cada uma no preparo final do esgoto, a partir da equação de diluição.

Além dos componentes orgânicos, foram adicionadas ao esgoto soluções de sais minerais e de metais, seguindo recomendações de TOUZEL & ALBAGNAC (1983) conforme apresentado nas Tabelas 4.2 e 4.3.

Tabela 4.2 - Solução de sais minerais adicionada ao esgoto sintético (TOUZEL & ALBAGNAC, 1983)

Sais	Concentração na solução estoque (g/l)	Volume da solução estoque por litro de esgoto ( ml/l)
NaCl	72,0	3,5
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	12,0	0,6
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	9,6	0,5
CaCO <sub>3</sub>	36,0	3,5

Tabela 4.3 - Solução de traço de metais adicionada ao esgoto sintético (TOUZEL & ALBAGNAC, 1983)

Composto com metal	Concentração na solução estoque (mg/l)
Ácido nitrilotriacético (NTA)	12,800
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,350
MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0,100
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,024
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,100
ZnCl <sub>2</sub> anidro	0,100
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,025
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,010
Molibdato de sódio·H <sub>2</sub> O	0,024
NaCl	1,000
Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0,026
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,120

Para manter o pH próximo a 7,0, adicionou-se 30 ml por litro de esgoto preparado, de uma solução de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) com concentração de 30 ml/l.

Os valores médios dos parâmetros que caracterizaram o esgoto sintético durante o período da pesquisa estão expostos na Tabela 4.4, porém para avaliação dos resultados, serão considerados valores médios de cada Fase.

Tabela 4.4 - Valores médios das características do esgoto sintético no período da pesquisa.

Parâmetros	Concentrações aproximadas
pH	7,0
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	206,5
DQO bruta (mg/l)	409,0
DQO filtrada (mg/l)	217,0
Nitrogênio amoniacal (mg/l)	15,0
Nitrogênio total de Kjeldahl (mg/l)	42,0
Sólidos totais (mg/l)	3.238,0
Sólidos suspensos voláteis (mg/l)	90,0

### 4.3 - Descrição do sistema de tratamento

A parte experimental deste trabalho foi desenvolvida em um reator em escala de bancada tratando biologicamente esgoto sintético, simulando esgoto sanitário.

O reator foi constituído por duas câmaras em paralelo, que funcionavam como dois reatores independentes, a câmara 2, anóxica, foi o objeto em estudo e a câmara 1, anaeróbia, foi usada como parâmetro de comparação. O volume total de cada câmara foi igual a 9,5 litros.

O reator foi construído em acrílico transparente, retangular, com chanfros nas partes superior e inferior como pode ser visto na Figura 4.1.

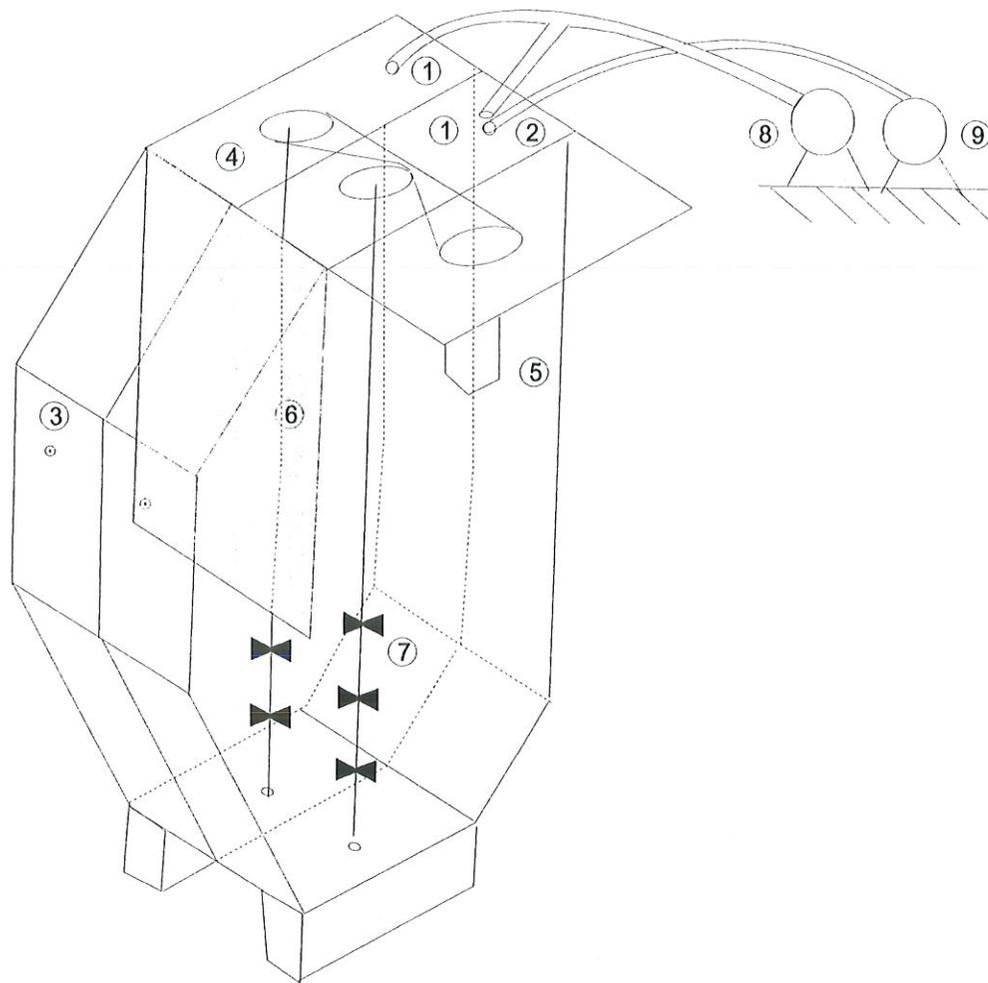
Dentro de cada câmara havia um anteparo entre a entrada e a saída do líquido que o obrigava a percorrer um caminho que passava bem próximo ao fundo do reator, ajudando na mistura, porém, por outro lado arrastava muitos sólidos com o esgoto efluente.

O reator foi vedado para que não houvesse penetração de oxigênio e havia agitadores, para misturar o substrato ao lodo, que partiam da parte superior das câmaras até próximo ao fundo. Os agitadores foram presos às roldanas ligadas por uma correia que, por sua vez, foi movida por um pequeno motor de limpador de pára-brisa de caminhão.

O reator foi mantido dentro de uma cabina, onde a temperatura foi controlada com auxílio de um aquecedor portátil e um termostato que ligava e desligava o aquecedor automaticamente, sempre que necessário, para manter a temperatura em  $28 \pm 1^\circ \text{C}$ .

Como já foi dito anteriormente a alimentação do reator foi contínua durante todo o experimento. As entradas de esgoto nas câmaras e da solução contendo nitrato na segunda câmara foram feitas pela parte superior do reator e a saída ficava no terço superior, depois do anteparo como mostra a Figura 4.1.

A solução de nitrato foi preparada com nitrato de sódio e água deionizada, para garantir que a água fosse totalmente livre de nitrato e a concentração da solução preparada fosse garantida. A concentração variou de acordo com o requerimento de nitrato em cada fase.



**LEGENDA**

- 1 - Entradas do substrato
- 2 - Entrada do nitrato
- 3 - Saídas do substrato
- 4 - Polias
- 5 - Motor dos agitadores
- 6 - Anteparo
- 7 - Agitadores
- 8 - Bomba dosadora do substrato
- 9 - Bomba dosadora do nitrato

**FIGURA 4.1** - Esquema do reator com duas câmaras em paralelo

O esgoto e a solução com nitrato foram recalcados no reator por duas bombas dosadoras. Na saída do reator havia uma mangueira que conduzia o efluente, quando não estava sendo coletado, diretamente a um ralo da instalação de esgotos do laboratório.

Durante as três primeiras fases de operação do reator a vazão foi de 0,8 l/h, correspondendo ao volume de 19,2 l/dia para cada câmara, resultando em volume total de 38,4 l/dia. Nestas fases o esgoto sintético foi preparado em um reservatório de PVC com capacidade de 45 litros. Normalmente foi preparado, diariamente, um reservatório para ser utilizado no dia seguinte.

Na fase 4 a vazão foi alterada para 1,6 l/h, resultando no volume de 38 l/dia para cada câmara e o total de 76 litros para as duas câmaras do reator. Nesta fase ainda foi possível trabalhar com o mesmo reservatório, mesmo tendo que completar o seu volume durante o dia.

Na fase 5 a vazão foi aumentada significativamente, passando a ser 9,5 l/h. Esta vazão consumia 228 l/dia, resultando em 456 l/dia para as duas câmaras. Neste caso foi utilizado como reservatório para o esgoto, um tanque de fibrocimento com capacidade para 500 l. A bomba utilizada nesta última fase para recalcar o esgoto foi tipo pistão.

#### **4.4 - Inoculação do reator**

Sendo a desnitrificação desenvolvida por bactérias facultativas e estas estando presentes em reatores aeróbios e anaeróbios, optou-se pela inoculação com lodos provenientes de ambos os tipos de reatores. O lodo

anaeróbio foi trazido de um reator de compartimentado e o aeróbio de um reator de filme fixo pressurizado, ambos de trabalhos de doutoramento desenvolvidos no laboratório de processos anaeróbios da Escola de Engenharia de São Carlos - USP.

Para adaptação dos lodos provenientes dos reatores aeróbio e anaeróbio foram utilizados três recipientes, cada um contendo três litros de esgoto sintético acrescidos de aproximadamente 9 mg de SSV cada. No recipiente número 1 foi inoculado lodo aeróbio. No segundo recipiente foi inoculado lodo anaeróbio e, no terceiro, foi feita uma mistura dos dois lodos anteriores. Diariamente substituía-se um litro do líquido dos tanques por um novo substrato para evitar a escassez de fonte de carbono para as bactérias.

Como o objeto desse estudo foi um reator desnitrificante, em que as bactérias predominantes devem ser as facultativas, optou-se pela alternância na aeração, dessa maneira não havendo um ambiente propício ao desenvolvimento para bactérias estritamente aeróbias nem anaeróbias. A aeração era proporcionada por aeradores de aquário. Dessa forma houve, provavelmente, uma seleção natural de bactérias facultativas, entre as quais estão inseridas as desnitrificantes.

Essa adaptação das bactérias foi feita em temperatura ambiente, que neste período esteve em torno de 25° C.

O período de adaptação teve duração aproximada a um mês. Durante os dez primeiros dias houve alternância de aeração e controle de pH que se manteve sempre próximo a 7,0. Nos outros dias, adicionou-se nitrato de sódio aos recipientes para que as bactérias se adaptassem ao novo receptor

de elétrons. A concentração de nitrato inicial foi de 1 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l e foi gradativamente aumentada até atingir 10 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l.

Os lodos foram considerados prontos para serem colocados no reator, depois de serem observados em microscópio óptico e serem detectadas diferentes morfologias com presença de protozoários, rotíferos, amebas, paramécium, fungos e euplotes, caracterizando uma fase adiantada de estabilização do lodo nos três inóculos. Foram misturados os lodos em um só recipiente e colocados no reator.

Na partida do reator cada câmara apresentava aproximadamente 60 ml/l de sólidos sedimentáveis; 1.950 mg/l de sólidos suspensos voláteis (SSV) e número mais provável de desnitrificantes igual a  $3,3 \times 10^5$  ind/10ml.

## **4.5 - Procedimentos adotados na operação do sistema**

### **4.5.1 - Considerações gerais**

O tempo total de monitoramento do sistema foi de 34,6 semanas. Destas, 20 semanas foram monitoradas a contento e registradas nesta dissertação. As restantes, não aproveitadas para registro, deveram-se a falhas verificadas junto ao uso da metodologia de quantificação do nitrato. Porém, do ponto de vista metodológico, o período de 20 semanas aproveitado foi considerado suficiente para alcançar os objetivos deste trabalho.

Nas cinco fases de operação do sistema, foram variados o tempo de detenção hidráulica ( $\theta_h$ ) e a concentração de nitrato na câmara dois. Na Tabela 4.5 são apresentados os principais dados de operação de cada fase.

Tabela 4.5 - Dados de operação do sistema.

Fases de operação	Vazão (l/h)	$\theta_h$ (h)	Concentração de nitrato na câmara 2 (mgN-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l)	Duração (semanas)
1	0,8	12	10	22
2.1	0,8	12	50	7
2.2	0,8	12	50	2
3	0,8	12	100	2
4	1,6	6	10	1
5	9,5	1	10	0,6

O tempo de detenção hidráulica foi calculado levando-se em conta o volume de 9,5 l de cada câmara.

As concentrações de nitrato adotadas para a segunda câmara foram baseadas no que afirma VAN HAANDEL (1994), quando diz que estequiometricamente 1 g DQO pode ser oxidado por 1 g O<sub>2</sub> ou por 0,35 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou ainda por 0,5 g S-SO<sub>4</sub>. Para degradar uma concentração média de 400 mg DQO seria necessária uma concentração muito alta de nitrato, então essa concentração foi sendo aumentada e estudada gradativamente.

A temperatura do sistema de tratamento foi controlada com o objetivo de ser uma variável a menos na operação. A temperatura de  $28 \pm 1^\circ \text{C}$  foi adotada por ser ideal para as bactérias desnitrificantes.

A Fase 1 de operação teve vazão afluyente igual a 0,8 l/h; tempo de detenção hidráulica de 12 h e concentração de nitrato na câmara 2 equivalente a 10 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l. Esta fase teve duração de 22 semanas de operação ininterrupta, porém, era ainda um período de ajuste da metodologia e muitos dados foram perdidos, sendo aproveitados para serem discutidos neste trabalho, dados de 7 semanas de operação.

A Fase 2 de operação teve vazão afluyente igual a 0,8 l/h; tempo de detenção hidráulica de 12 h e concentração média de nitrato na câmara 2 de 50 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l. Esta fase foi dividida em duas etapas, as quais denominou-se de Fase 2.1 e 2.2, porém as duas tiveram as mesmas características hidráulicas e a mesma concentração de nitrato na câmara 2. A justificativa para a divisão das Fases, foi uma parada de 21 dias, entre as duas etapas. As Fases 2.1 e 2.2 tiveram 7 e 2 semanas de operação respectivamente.

A Fase 3 teve vazão e tempo de detenção hidráulica iguais aos das Fases anteriores. Todavia, a concentração de nitrato adicionada à câmara dois foi de 100 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l. Esta foi a fase com maior concentração de nitrato de toda a operação do reator e teve duração de 2 semanas.

Na Fase 4 a vazão aumentou para 1,6 l/h e conseqüentemente o tempo de detenção hidráulica baixou para 6 h, a concentração de nitrato também foi reduzida a 10 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l. A duração da operação foi de uma semana.

Durante a Fase 5, última fase, a vazão foi de 9,5 l/h; o tempo de detenção hidráulica de 1h e a concentração média de nitrato também de 10 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l. Esta Fase teve a menor duração, 0,6 semana. Este menor

tempo foi devido, principalmente, à grande quantidade de esgoto requerida, o que tornava a operação muito árdua.

#### 4.5.2 - Acompanhamento e controle do sistema

Com o objetivo de controlar e avaliar desempenho do sistema em cada fase de operação, foram feitas análises nas amostras de afluente e efluentes das câmaras 1 e 2 do reator.

Os parâmetros analisados periodicamente foram: pH, alcalinidade, DQO bruta e filtrada, NTK, N-amoniacoal, sólidos totais e sólidos suspensos voláteis, todas as análises realizadas de acordo com as técnicas padrão do "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (1985). Além disso, realizou-se ensaio de quantificação de nitrato que será mais adiante descrito. Na Tabela 4.6 são apresentados os parâmetros analisados e os métodos adotados.

Tabela 4.6 - Parâmetros analisados e métodos adotados.

Parâmetro	Método
pH	potenciométrico
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> / l)	titulométrico
DQO (mg / l)	espectrofotométrico
N-NTK (mg / l)	titulométrico
N-amoniacoal ( mg / l)	titulométrico
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg / l)	espectrofotométrico
SST (mg / l)	gravimétrico
SSV (mg / l)	gravimétrico



A frequência das análises variaram de acordo com o parâmetro e com o tempo de detenção hidráulica, podendo ser horária, diária ou semanal. Essa frequência não foi muito rigorosa devido a problemas operacionais que vieram a ocorrer durante o período de operação, tais como entupimento de mangueiras, parada de alguma das bombas, inconvenientes causados por falta de energia elétrica no laboratório à noite, que muitas vezes levaram ao atraso das coletas.

Porém, uma regra sempre respeitada foi o tempo mínimo entre coleta de amostras, não podendo ser menor que três vezes o tempo de detenção hidráulica.

Para cada parâmetro analisado foram feitas réplicas das amostras e adotado o valor médio dos resultados, para que fosse reduzido algum possível erro.

Os dados obtidos foram analisados de maneira a avaliar o desempenho de reator em cada fase de operação.

Adicionalmente, foram feitos: estudo cinético para estimar a taxa de consumo de nitrato; o número mais provável de bactérias desnitrificantes nas duas câmaras; fotografias dos lodos também das duas câmaras e da cultura isolada, em microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. A metodologia utilizada será descrita a seguir.

### 4.5.3 - Determinação da concentração de nitrato

Na determinação de nitrato surgiram alguns problemas nos resultados obtidos, que embora não se saiba ao certo a razão, foram atribuídos à cor do substrato ou a algum componente que pudesse causar interferência nos resultados.

Foram testados dois métodos, o proposto por MACKERETH et al. (1978) e um outro método com utilização de kits da HACK. Nenhum dos dois teve resultados satisfatórios. Foram testadas várias amostras com concentrações de nitrato conhecidas e os resultados dos ensaios não respondiam da maneira esperada, prejudicando assim um grande período do experimento, que ficou sem monitoramento de nitrato.

Por fim, utilizou-se o método de análise por injeção em fluxo (FIA)(RUZICKA & HANSEN, 1988), baseando-se no trabalho de mestrado desenvolvido por ROCHA (1996), fundamentada na proposta de GINÉ et al. (1979).

Neste método a amostra, em volume igual a 25  $\mu$ l, é inserida em um fluido transportador que fará o percurso até um espectrofotômetro de absorção molecular onde irá ser detectado o nitrito contido nas amostras.

Para que o nitrato seja quantificado se faz necessário reduzi-lo a nitrito, que é o composto detectado pelo espectrofotômetro. O nitrato precisa ter o pH ajustado à reação de redução, aproximadamente 8,0. Para que ocorra o ajuste se faz necessário a introdução de solução tampão [10% g/l de cloreto de amônia ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ); 1% g/l de tetraborato de sódio ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10$

H<sub>2</sub>O); 0,1% g/l de Na<sub>2</sub> EDTA] que é adicionada à amostra durante o percurso até o espectrofotômetro.

Depois de ter o pH ajustado, a amostra percorre uma coluna de 10 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro, contendo limalhas de cádmio cobreado, onde irá ocorrer a reação de redução.

A seguir é adicionada à amostra a solução de Griess (2% m/v sulfanilamida; 0,1% m/v de cloreto de naftil etilenodiamônio) que, ao reagir com o nitrito contido na amostra, forma um composto cor de rosa, cuja absorvância é proporcional à concentração de nitrito na amostra.

Após a formação do produto, a zona de amostra atravessa a cela de fluxo do espectrofotômetro, produzindo um sinal transiente proporcional à concentração de nitrito na amostra. As medidas de absorvância foram feitas em um comprimento de onda igual a 510 nm.

Para detectar a quantidade de nitrito originalmente contida na amostra foi utilizado o mesmo procedimento de ensaio, só que, eliminando-se a coluna de cádmio. Depois disso, subtraiu-se este resultado do ensaio com a coluna de cádmio e, de forma indireta, mediu-se a quantidade de nitrato da amostra analisada.

Com o objetivo de eliminar as interferências de matriz, a quantificação de nitrato foi efetuada mediante o processo de “matriz matching” (“Standard Methods for the examination of Water and Wastewater”, 1985), ou seja, para o preparo das soluções de referência adotadas na construção da curva padrão, foi utilizado substrato similar ao que seria analisado. Com isso, eliminou-se a interferência na leitura, pois as mesmas já eram compensadas

na própria curva de calibração. Depois de feita a curva de calibração, foram testadas algumas amostras com concentrações conhecidas de nitrato com o objetivo de confirmar a confiabilidade do método.

As amostras foram sempre analisadas em réplicas para assegurar a confiabilidade e evitar erros. Porém esse problema não houve, pois os resultados foram sempre fielmente reproduzidos.

Com a utilização do sistema FIA não há a preocupação de que as reações atinjam a condição de equilíbrio (RUZICKA & HANSEN, 1988), pois o tempo de reação é rigorosamente controlado garantindo tempos iguais de reação para todas as amostras e soluções padrões ou de referência.

O sistema de análise FIA, além de apresentar grande precisão nos resultados, necessita de um volume mínimo da amostra (25 µl) a ser analisada, e um pequeno tempo gasto por determinação, o que proporcionou uma velocidade analítica de 80 determinações por hora.

#### **4.5.4 - Estimativa numérica das bactérias desnitrificantes**

O número de bactérias desnitrificantes foi estimado pela técnica do Número Mais Provável (NMP) modificado por TIEDJE (1982) e utilizado na tese de doutorado de GIANOTTI (1994). O método foi adaptado neste trabalho para as amostras fluidas (esgoto sintético mais lodo biológico) das câmaras 1 e 2 do reator.

A inoculação das amostras de diluições seriadas em cinco réplicas, foi feita em meio seletivo em condições anaeróbias: meio nutriente genérico

(Nutrient Broth da “Difco”) e  $\text{NaNO}_3^-$  a 5mM. Após a inoculação os frascos foram vedados com rolhas de borracha para garantir a manutenção da atmosfera sem oxigênio e incubados a  $28 \pm 1^\circ \text{C}$ , onde permaneceram por sete dias.

Passado esse tempo foi retirado 1 ml de cada frasco e adicionado a este volume seis gotas do reagente difenilamina. Na presença de  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{NO}_2^-$  o reagente combinado origina cor azul, evidenciando assim que não havia ocorrido a desnitrificação. A não formação de cor mostra a ausência de formas oxidadas de nitrogênio, ficando comprovada a ocorrência de desnitrificação.

A estimativa das populações de desnitrificantes foi obtida mediante o uso da tabela de Número Mais Provável (ALEXANDER, 1982) e o resultado foi expresso em número de bactérias por grama de sólidos suspensos voláteis (SSV) (PENNA, 1994). A partir do resultado positivo (ausência de nitrato no meio de cultura e produção de  $\text{N}_2\text{O}$ ) nos tubos de maior diluição, foram isolados dois tipos de bactéria desnitrificante, dos quais apenas um conseguiu ser mantido vivo.

Esta cultura sobrevivente foi fotografada em microscopia eletrônica de varredura após tratamento com hexametildisilazane (HMDS) (NATION, 1983) e será mostrada no capítulo seguinte.

#### **4.5.5 - Microscopia eletrônica de varredura**

Para fotografar biopartículas em microscopia eletrônica de varredura é necessário prepará-las anteriormente. A preparação dessa partícula foi

realizada pelo método do hexametildisilazane (HMDS) modificado por ARAÚJO (1995). A preparação normalmente foi realizada no dia anterior à sessão de fotos.

Para a preparação das amostras foi necessário fazer sua fixação empregando-se glutaraldeído 2 a 5%. Depois foram desidratadas em etanol 100%, por duas vezes. A seguir adicionavou-se o HMDS por duas vezes, durante 30 segundos, cada vez. Após isso, as amostras foram deixadas para secar ao ar livre por alguns minutos até que visualmente estivessem secas o suficiente para serem coladas em suportes adequados ao aparelho de microscopia de varredura. Esse processo de secagem é rápido, sendo necessários apenas alguns minutos. A cola utilizada para afixar as amostras aos suportes foi Prata Condutora 200-B, DEGUSSA, S/A.

Depois de afixadas aos suportes, as amostras foram levadas à estufa a temperatura aproximada de 30° C, onde ficaram quase sempre durante a noite para, no outro dia, serem fotografadas. Esse tempo de permanência em estufa não é rigoroso, o importante é que garanta uma perfeita secagem para que não atrapalhe os passos seguintes.

Depois de retiradas da estufa, as amostras foram passadas por um banho de ouro (99,99%) num metalizador (SDC-050 Balzers) e, desta maneira, ficaram prontas para serem analisadas e fotografadas no microscópio eletrônico de varredura (SEM).

#### 4.5.6 - Estimativa da atividade desnitrificante

O estudo cinético do processo foi realizado com base na quantificação de  $N_2O$  como produto final da atividade de bactérias desnitrificantes, usando o acetileno como bloqueador da redução enzimática do  $N_2O$  para  $N_2$  (YOSHINARI & KNOWLES, 1976).

As amostras eram mantidas em frascos de reação de 400 ml, em batelada, sendo 250 ml de material reativo (esgoto sintético, lodo e nitrato) nas mesmas proporções das câmaras do reator de bancada e 150 ml de fase gasosa.

Antes de incubados, os frascos eram submetidos a fluxo de  $N_2$  por período de 5 minutos a uma vazão de 200 ml/min para garantir atmosfera anaeróbia dentro dos frascos.

Após vedação dos frascos com rolhas de borracha, 10% da fase gasosa era retirada com seringa e substituída por acetileno  $C_2H_2$  (TIEDJE, 1982) à pressão parcial de 10 KPa (GIANOTTI, 1994)

Depois disso, os frascos foram incubados, no escuro, em mesa rotativa (shaker) para garantir a mistura do substrato com o lodo. O "shaker" teve sua temperatura controlada para  $28 \pm 1^\circ C$ , sendo fiel à temperatura a qual os microrganismos já estavam adaptados.

A produção acumulada de  $N_2O$  nos frascos foi quantificada por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica, coluna "Porapak Q" (80 a 100 mesh) com 2 metros de comprimento e  $\frac{1}{4}$ " de diâmetro interno, temperatura constante do forno a  $40^\circ C$  e  $H_2$  como gás de arraste a uma velocidade de aproximadamente 1ml/s.

As concentrações de  $N_2O$  nos frascos de reação, foram estimadas a partir do ajuste matemático dos dados experimentais a um modelo de curva sigmoidal (Boltzman). A velocidade de consumo de nitrogênio foi estimada a partir da derivada da curva sigmoidal. Considerando-se as concentrações de SSV nos frascos, foram estimadas as taxas máximas de produção de  $N_2O$  e os resultados expressos em g N/g SSV.dia, segundo metodologia utilizada por GIANOTTI (1994).

## **5 - RESULTADOS**

### **5.1 - Considerações iniciais**

Neste capítulo serão mostrados os resultados dos parâmetros levantados durante a fase experimental deste trabalho.

Os parâmetros levantados por fases de operação do reator e aqui expostos foram pH, alcalinidade, DQO bruta (DQO<sub>b</sub>), DQO filtrada (DQO<sub>F</sub>), nitrogênio amoniacal (NA), nitrogênio total de Kjeldahl (NTK) e sólidos suspensos voláteis (SSV). Os resultados detalhados de cada fase de operação estão expostos no apêndice. Na Tabela 5.1 são expostas características do esgoto sintético durante o período de operação do reator e nas Tabelas 5.2 e 5.3 são expostos os resumos dos resultados das câmaras 1 e 2 em todas as fases, nas quais aparecerão valores máximos, mínimos, médias e coeficiente de variação, para que se tenha uma visão geral do que aconteceu.

Para algumas fases nas quais o número de amostras foi muito pequeno, estatisticamente não tendo significado, foram calculados os dados estatísticos apenas para efeito de cálculo da eficiência de remoção de matéria orgânica e conversão de nitrogênio.

O estudo cinético do processo de desnitrificação, através da quantificação do N<sub>2</sub>O como produto final, não foi dividido em fases como os

outros parâmetros. Durante todo o período do experimento foram sempre feitos ensaios nos quais testava-se a cinética para concentrações de 10 e 50 mgN-NO<sub>3</sub>/l e, em alguns ensaios, testou-se um valor intermediário de 30 mgN-NO<sub>3</sub>/l. Esses resultados também estão expostos em gráficos e as tabelas com todos os resultados estão no apêndice.

O acompanhamento do número mais provável de bactérias desnitrificantes ocorreu ao longo de toda a fase experimental e está exposto em Tabela mais adiante.

As fotografias em microscopia óptica foram realizadas com os microrganismos usados para inocular o reator no início do experimento e as fotografias em microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para as duas câmaras do reator, em fases diferentes e, também, para a cultura pura isolada a partir da câmara de desnitrificação.

Os dados das cargas volumétricas médias aplicadas, convertidas e removidas no reator, que foram calculadas a partir dos valores médios de cada fase, são apresentadas ao longo dos resultados por fases.

Em todos os ensaios apareceram resultados que fugiam aos valores normalmente encontrados. Esses, foram descartados pois evidenciavam erros nos ensaios, já que foram utilizados, na grande maioria dos ensaios, métodos manuais passíveis de erros.

Tabela 5.1 - Características do esgoto sintético durante o período de operação do reator

FASES		pH	Alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	DQObruta (mg/l)	DQOfiltrada (mg/l)	N. A. (mg/l)	N. Total (mg/l)	S. Totais (mg/l)	S.S.V. (mg/l)
1	MÍNIMO	5,9	87,0	265	145	16	33	2016	32
	MÁXIMO	7,4	295,8	642	421	32	61	5322	120
	MÉDIA	7,0	232,0	478	278	23	50	3344	87
	C.V. (%)	4,1	28,4	24	28	22	21	33	37
2.1	MÍNIMO	6,5	110,2	366	173	2	42	1096	44
	MÁXIMO	7,4	266,8	600	371	13	55	6408	250
	MÉDIA	7,1	225,8	479	295	6	46	3001	127
	C.V. (%)	2,7	16,1	21	21	87	10	57	72
2.2	MÍNIMO	6,9	191,4	361	103	11	30	740	56
	MÁXIMO	7,1	203,0	537	196	39	42	4836	130
	MÉDIA	6,9	197,2	422	154	18	35	2899	96
	C.V. (%)	1,0	2,9	16	28	67	13	54	37
3	MÍNIMO	7,0	116,0	186	117	7	31	2020	28
	MÁXIMO	7,3	266,8	423	248	39	44	6452	104
	MÉDIA	7,0	200,6	316	187	18	36	3588	82
	C.V. (%)	1,5	38,6	26	25	69	10	38	30
4	MÍNIMO	7,0	145,0	316	177	3	28	1240	40
	MÁXIMO	7,1	191,4	395	235	18	32	4252	68
	MÉDIA	7,0	176,9	342	197	13	30	3127	61
	C.V. (%)	0,8	12,4	13	14	54	8	46	23
5	MÍNIMO	6,4	145,0	350	190	5	20	2880	60
	MÁXIMO	7,6	342,2	463	195	17	65	4242	132
	MÉDIA	7,0	20,1	420	193	12	57	3476	90
	C.V. (%)	6,1	47,4	13	1	40	32	19	37

C.V. - Coeficiente de variação ( Desvio padrão/Média)

Tabela 5.2 - Resumo dos resultados do efluente da câmara 1 (câmara de controle do reator).

FASES		pH	Alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	DQObruta (mg/l)	DQOfiltrada (mg/l)	N. A. (mg/l)	N. Total (mg/l)	N-Nitrato (mg/l)	S. Totais (mg/l)	S.S.V. (mg/l)
1	MÍNIMO	6,9	197,0	93	43	25	33	N.D.	2024	5
$\theta_h = 12$ h	MÁXIMO	7,8	377,0	238	315	41	52	N.D.	4701	64
	MÉDIA	7,3	300,1	150	134	31	42	-	3238	28
	C.V. (%)	3,6	16,5	33	63	20	21	-	32	78
2.1	MÍNIMO	7,0	278,0	82	61	24	32	N.D.	774	24
$\theta_h = 12$ h	MÁXIMO	7,8	330,0	127	97	37	42	N.D.	5944	52
	MÉDIA	7,2	308,2	102	81	29	38	-	2852	45
	C.V. (%)	3,0	5,8	18	14	16	9	-	61	54
2.2	MÍNIMO	7,2	255,2	74	40	22	30	N.D.	584	12
$\theta_h = 12$ h	MÁXIMO	7,7	261,0	146	61	54	36	N.D.	5286	68
	MÉDIA	7,5	259,1	106	49	32	32	-	3535	46
	C.V. (%)	2,1	1,3	27	21	46	8	-	50	48
3	MÍNIMO	7,0	261,0	67	54	22	25	N.D.	2612	28
$\theta_h = 12$ h	MÁXIMO	7,7	359,0	169	103	57	35	N.D.	6226	48
	MÉDIA	7,4	294,5	111	74	47	30	-	4014	36
	C.V. (%)	3,4	12,9	36	26	29	11	-	32	19
4	MÍNIMO	7,2	266,0	94	53	16	19	N.D.	1068	28
$\theta_h = 6$ h	MÁXIMO	7,5	272,0	148	88	27	28	N.D.	5136	64
	MÉDIA	7,4	268,2	125	74	22	24	-	2742	41
	C.V. (%)	2,2	1,1	22	20	26	16	-	64	39
5	MÍNIMO	6,6	174,0	117	60	9	15	N.D.	1804	24
$\theta_h = 1$ h	MÁXIMO	7,5	336,0	336	194	30	64	N.D.	3634	80
	MÉDIA	7,1	221,8	219	133	19	41	-	2648	41
	C.V. (%)	4,5	34,6	36	38	43	44	-	35	52

C.V. - Coeficiente de variação (Desvio Padrão / Média); N.D. - Não detectado.

Tabela 5.3 - Resumo dos resultados do efluente da câmara 2 (câmara de desnitrificação).

FASES		pH	Alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	DQObruta (mg/l)	DQOfiltrada (mg/l)	N. A. (mg/l)	N. Total (mg/l)	N-Nitrato (mg/l)	S. Totais (mg/l)	S.S.V. (mg/l)
1	MÍNIMO	7,1	203,0	72	32	21	26	N.D.	2152	14
$\theta_h = 12$ h	MÁXIMO	8,0	377,0	203	368	51	49	N.D.	4974	72
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = 10mg/l	MÉDIA	7,5	306,3	132	123	31	37	-	3189	34
	C.V. (%)	4,1	15,6	41	80	20	26	-	309	53
2.1	MÍNIMO	6,9	348,0	127	59	20	36	N.D.	1022	40
$\theta_h = 12$ h	MÁXIMO	8,1	539,4	201	98	33	42	N.D.	3998	92
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = 50mg/l	MÉDIA	7,5	391,9	167	73	27	39	-	2654	67
	C.V. (%)	4,6	15,3	17	17	22	5	-	37	28
2.2	MÍNIMO	8,0	417,6	134	34	18	26	N.D.	795	60
$\theta_h = 12$ h	MÁXIMO	8,3	436,0	164	63	45	33	N.D.	5528	88
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = 50mg/l	MÉDIA	8,2	427,3	144	49	28	30	-	2886	76
	C.V. (%)	1,7	2,1	11	26	42	12	-	60	15
3	MÍNIMO	7,1	411,8	122	48	20	25	3	2240	56
$\theta_h = 12$ h	MÁXIMO	8,2	464,0	184	59	46	36	24	5986	112
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = 100mg/l	MÉDIA	7,9	444,5	162	53	39	32	15	3816	83
	C.V. (%)	4,9	4,9	20	7	24	12	1	307	21
4	MÍNIMO	7,4	348,0	117	56	12	15	N.D.	1232	36
$\theta_h = 6$ h	MÁXIMO	7,9	382,8	211	110	21	32	N.D.	4308	64
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = 10mg/l	MÉDIA	7,8	374,1	168	87	18	26	-	2745	51
	C.V. (%)	2,6	4,6	28	28	23	29	-	52,5	26
5	MÍNIMO	6,8	197,2	97	42	6	12	N.D.	1670	32
$\theta_h = 1$ h	MÁXIMO	7,8	353,8	375	193	22	65	N.D.	4182	92
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = 10mg/l	MÉDIA	7,2	237,8	225	124	14	44	-	3206	47
	C.V. (%)	5,2	32,5	44	45	41	45	-	37	47

C.V. - Coeficiente de variação (Desvio padrão/Média); N.D. - Não detectado.

## 5.2 - Resultados da Fase 1

A duração do monitoramento da Fase 1 foi de sete semanas (de 13/09/95 a 30/10/95). Nessa fase o reator foi operado com tempo de detenção hidráulica de 12 h e concentração de nitrato aplicada igual a 10 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l.

Embora tenha sido utilizado esgoto sintético na intenção de eliminar, ou pelo menos diminuir a variação das características da fonte de carbono, a constância das características ficou muito distante da desejada. Para que os resultados fossem os mais fiéis possíveis, foram calculadas as características médias do esgoto sintético em casa fase de operação do reator. Na Tabela 5.4 estão apresentadas as características médias do esgoto sintético para a Fase 1 de operação do reator.

Tabela 5.4 - Características médias do esgoto sintético na Fase 1 de operação do reator.

Parâmetro	Valor
pH	7,0
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	231,9
DQO <sub>b</sub> (mg/l)	362
DQO <sub>f</sub> (mg/l)	278
Nitrogênio amoniacal (mg/l)	23
Nitrogênio total (mg/l)	50
Sólidos totais (mg/l)	3.344
Sólidos suspensos voláteis (mg/l)	87

As cargas volumétricas aplicadas, removidas e convertidas, durante a Fase 1 de operação estão expostas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Cargas volumétricas da Fase 1 do reator

Carga volumétrica aplicada	Afluente	
kg DQO / m <sup>3</sup> .dia	0,95	
kg NTK / m <sup>3</sup> .dia	0,10	
kg N. Amoniacal / m <sup>3</sup> .dia	0,04	
Carga volumétrica removida	Efluente 1	Efluente 2
kg DQO / m <sup>3</sup> .dia	0,65	0,69
Carga volumétrica convertida	-	-
kg-NTK / m <sup>3</sup> .dia	0,02	0,03
kg N. Amoniacal / m <sup>3</sup> .dia	0,02	0,02

Nas Figuras 5.1 à 5.7 estão expostos em gráficos os resultados do monitoramento do reator nesta Fase. Os gráficos foram obtidos a partir dos valores apresentados nas Tabelas A1 à A5, que são expostas no apêndice. Os resultados aqui expostos são referentes às variações do pH, alcalinidade, DQO da amostra bruta (DQO<sub>b</sub>), DQO da amostra filtrada (DQO<sub>f</sub>), nitrogênio amoniacal (NA), nitrogênio total (NTK) e sólidos suspensos voláteis (SSV) no afluente, efluente da câmara de controle (EF1) e câmara de desnitrificação (EF2).

Não foi detectado nitrato nos efluentes, por isso não foi colocado nenhum gráfico com resultados referentes a essa forma de nitrogênio, nesta fase.

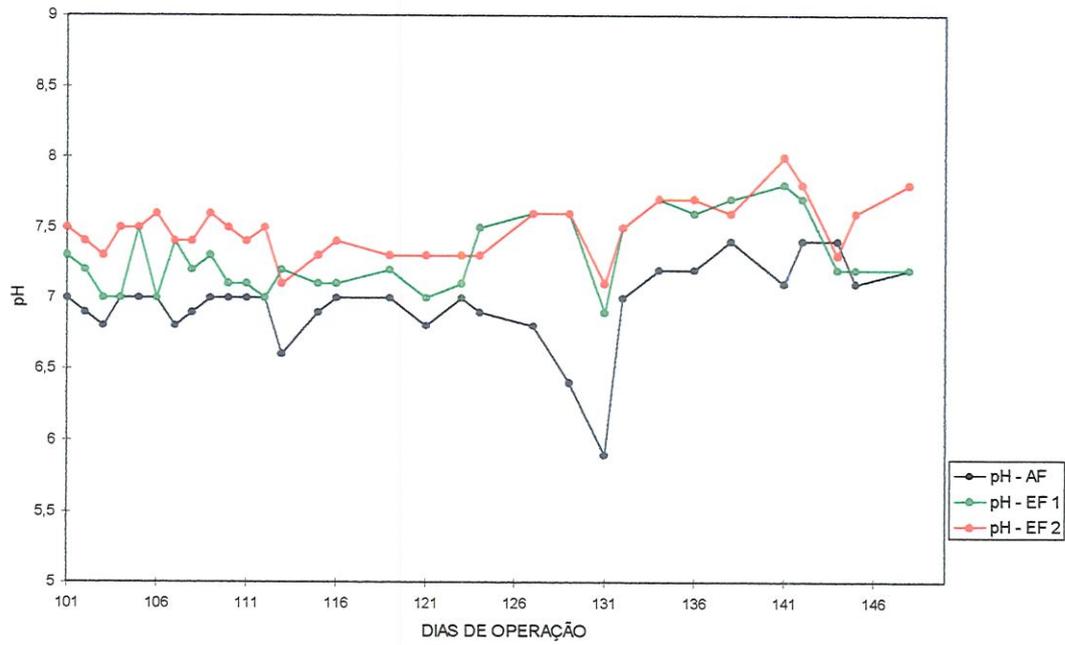


Figura 5.1 - pH do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 1 de operação.

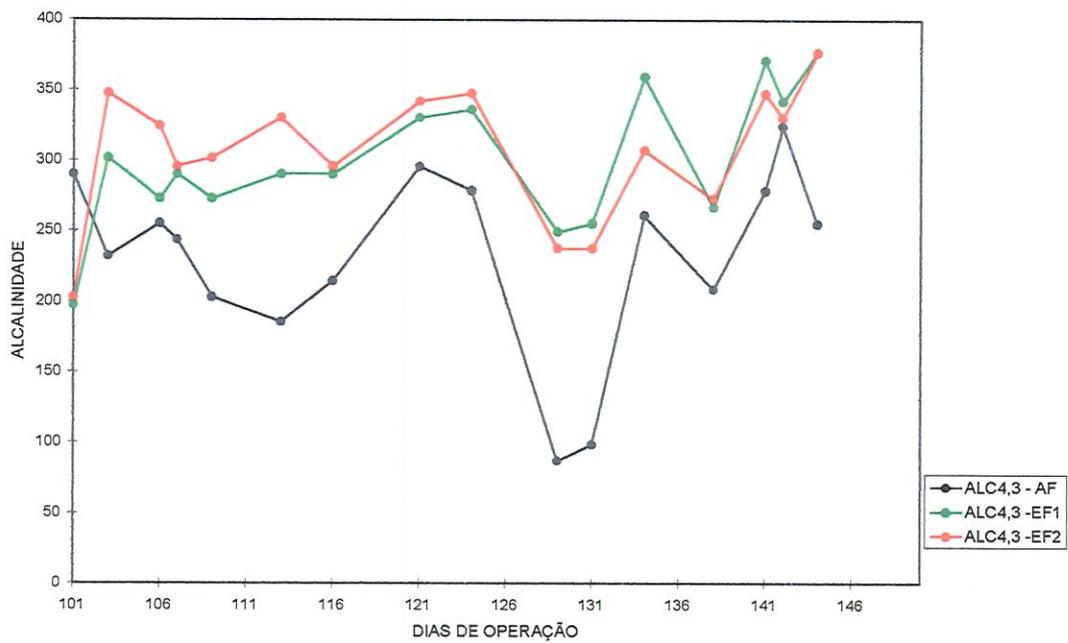


Figura 5.2 - Alcalinidade do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 1 de operação.

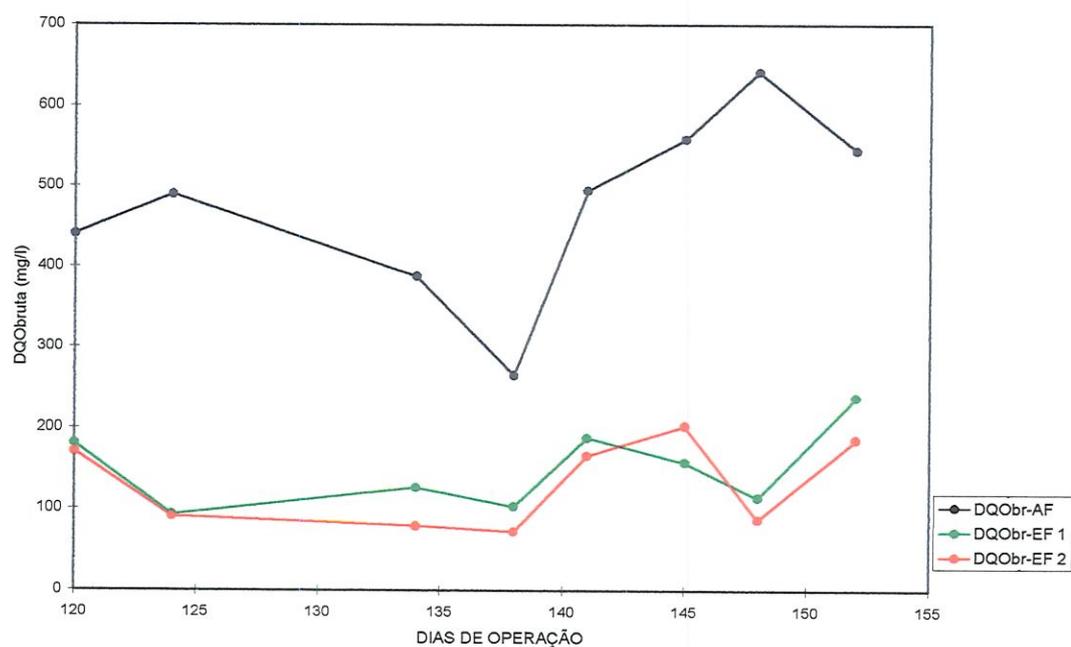


Figura 5.3 - DQO<sub>bruta</sub> no Afluentes, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 1 de operação.

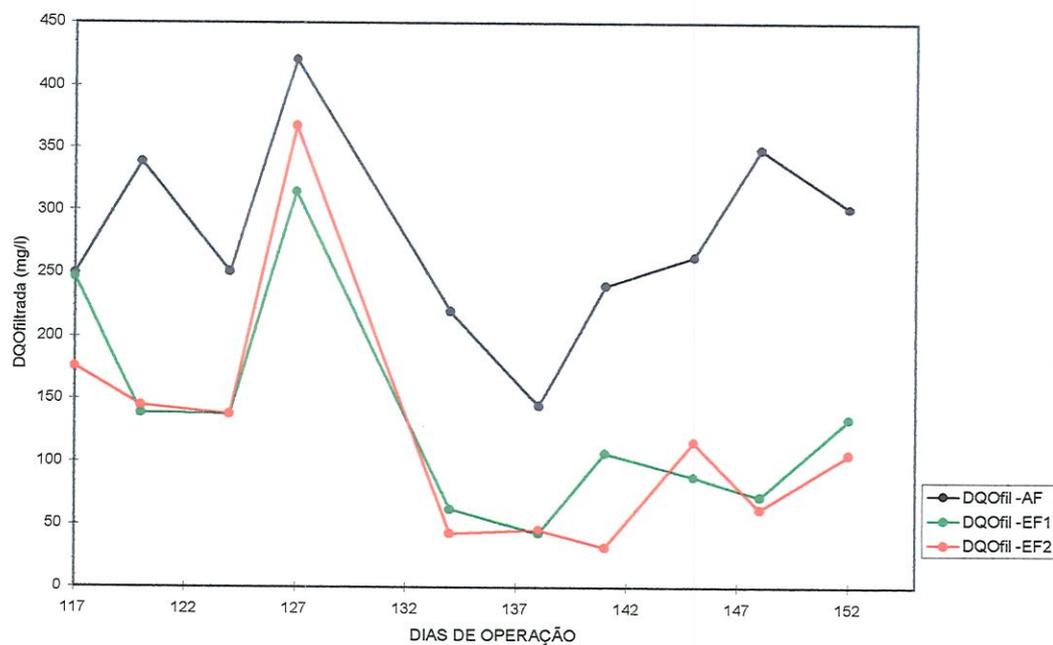


Figura 5.4 - DQO<sub>filtrada</sub> no Afluentes, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 1 de operação.

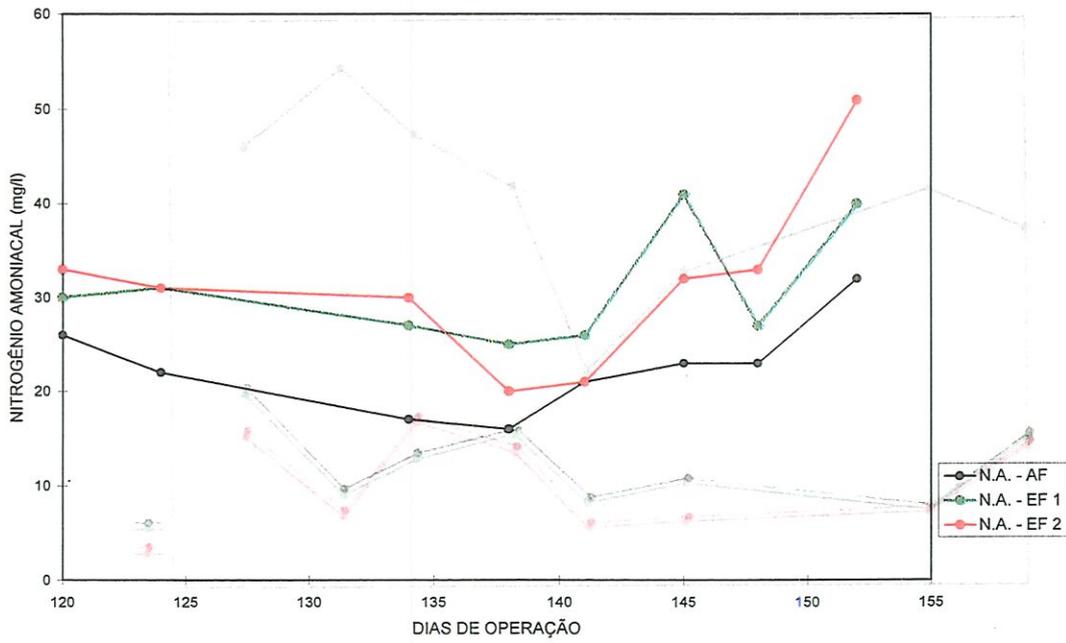


Figura 5.5 - Nitrogênio Amoniacaal no Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 1 de operação.

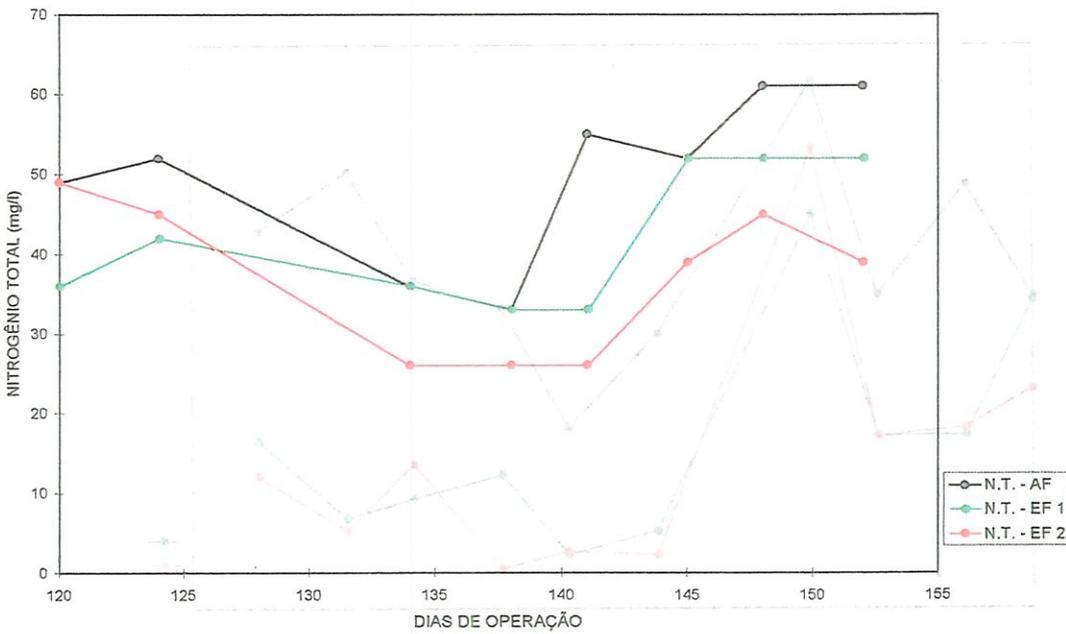


Figura 5.6 - Nitrogênio Total no Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 1 de operação.

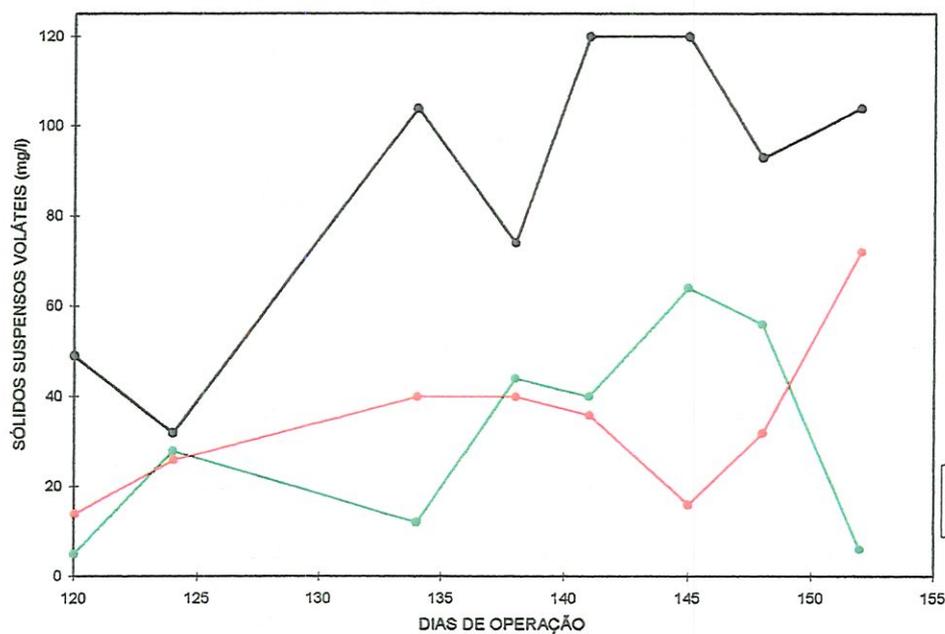


Figura 5.7 - Sólidos Suspensos Voláteis no Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 1 de operação.

### 5.3 - Resultados da Fase 2.1

O monitoramento da Fase 2.1 foi de sete semanas (de 01/11/95 a 18/12/96). Durante essa fase o reator foi operado com tempo de detenção hidráulica de 12 h e concentração de nitrato igual a  $50 \text{ mg N-NO}_3^-/\text{l}$ .

Na Tabela 5.6 estão as características médias do esgoto sintético para a Fase 2.1 de operação do reator.

Tabela 5.6 - Características médias do esgoto sintético na Fase 2.1 de operação do reator.

Parâmetro	Valor
pH	7,1
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	225,8
DQO <sub>b</sub> (mg/l)	479
DQO <sub>f</sub> (mg/l)	295
Nitrogênio amoniacal (mg/l)	6
Nitrogênio total (mg/l)	46
Sólidos totais (mg/l)	3001
Sólidos suspensos voláteis (mg/l)	127

As cargas volumétricas aplicadas, convertidas e removidas na Fase 2.1 de operação estão expostas na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Cargas volumétricas da Fase 2.1 de operação do reator

Carga volumétrica aplicada	Afluente	
kg DQO / m <sup>3</sup> .dia	0,96	
kg NTK / m <sup>3</sup> .dia	0,09	
kg N. Amoniacal / m <sup>3</sup> .dia	0,01	
Carga volumétrica removida	Efluente 1	Efluente 2
kg DQO / m <sup>3</sup> .dia	0,76	0,63
Carga volumétrica convertida	-	-
kg NTK / m <sup>3</sup> .dia	0,01	0,01
kg N. Amoniacal / m <sup>3</sup> .dia	0,05	0,04

Nas Figuras de 5.8 à 5.14 estão expostos através de gráficos os resultados do monitoramento do reator nesta Fase 2.1. Os gráficos foram obtidos a partir dos valores apresentados nas Tabelas A5 a A8, apêndice. Os resultados aqui expostos são referentes às variações do pH, alcalinidade, DQO da amostra bruta ( $DQO_b$ ), DQO da amostra filtrada ( $DQO_f$ ), nitrogênio amoniacal (NA), nitrogênio total (NTK) e sólidos suspensos voláteis (SSV) no afluente, efluente da câmara de controle (EF1) e câmara de desnitrificação (EF2).

Nesta Fase 2.1 também não foi detectado nitrato nos efluentes, por isso não foi colocado nenhum gráfico com resultados referentes a essa forma de nitrogênio.

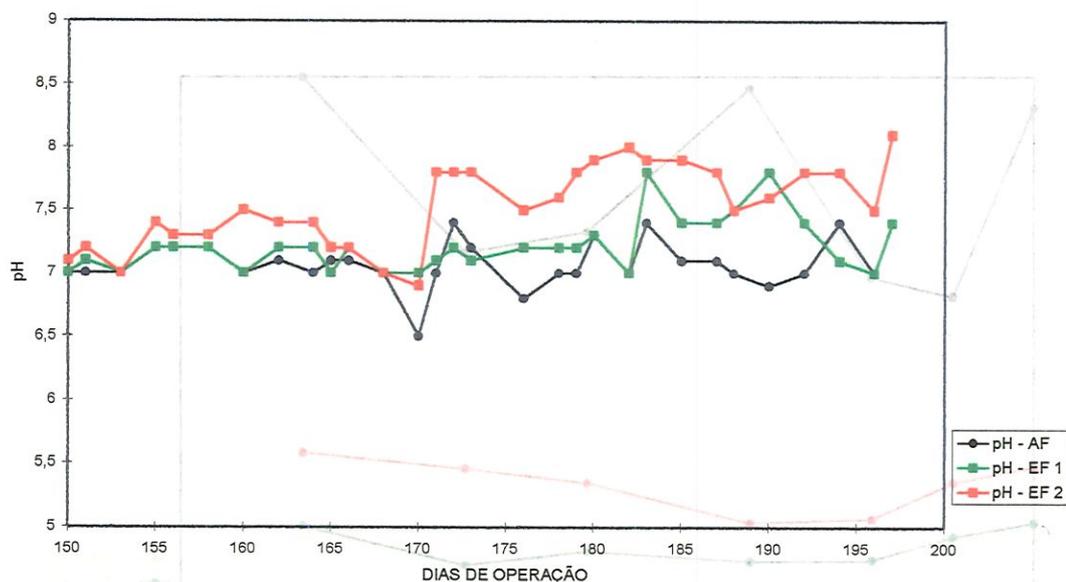


Figura 5.8 - pH do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 2.1 de operação.

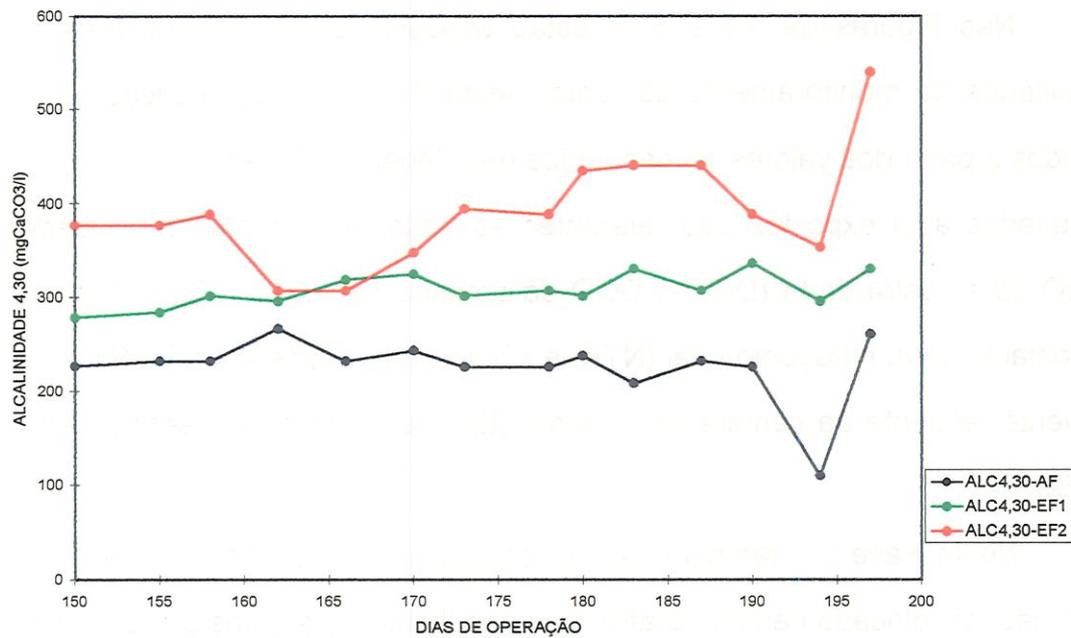


Figura 5.9 - Alcalinidade do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 2.1 de operação.

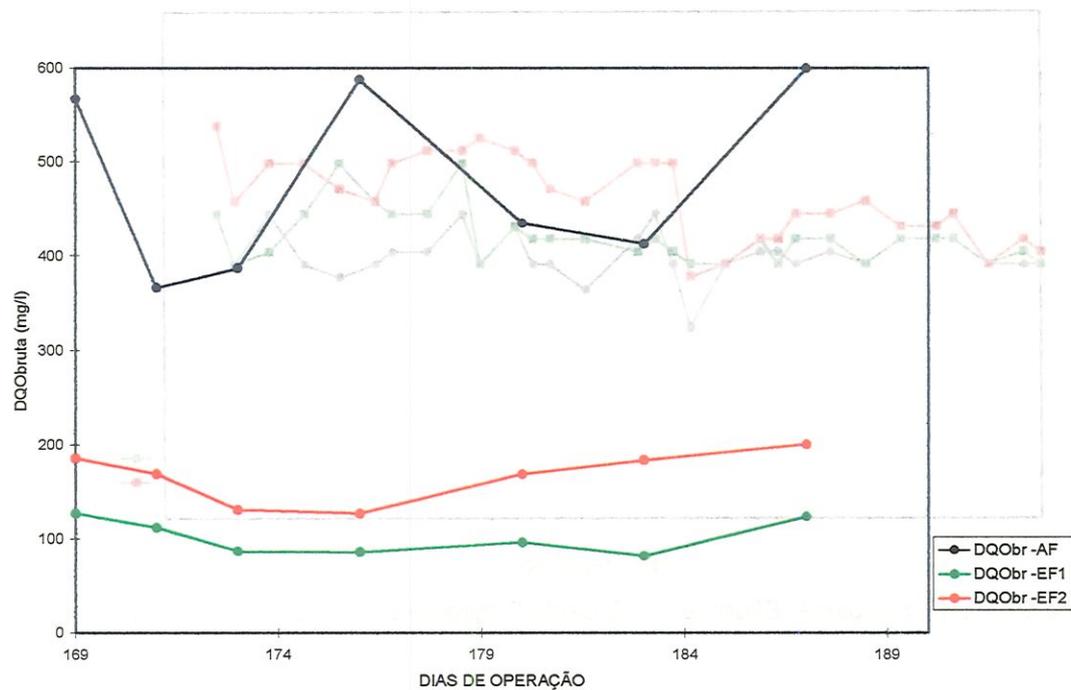


Figura 5.10 - DQO<sub>bruta</sub> no Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 2.1 de operação.

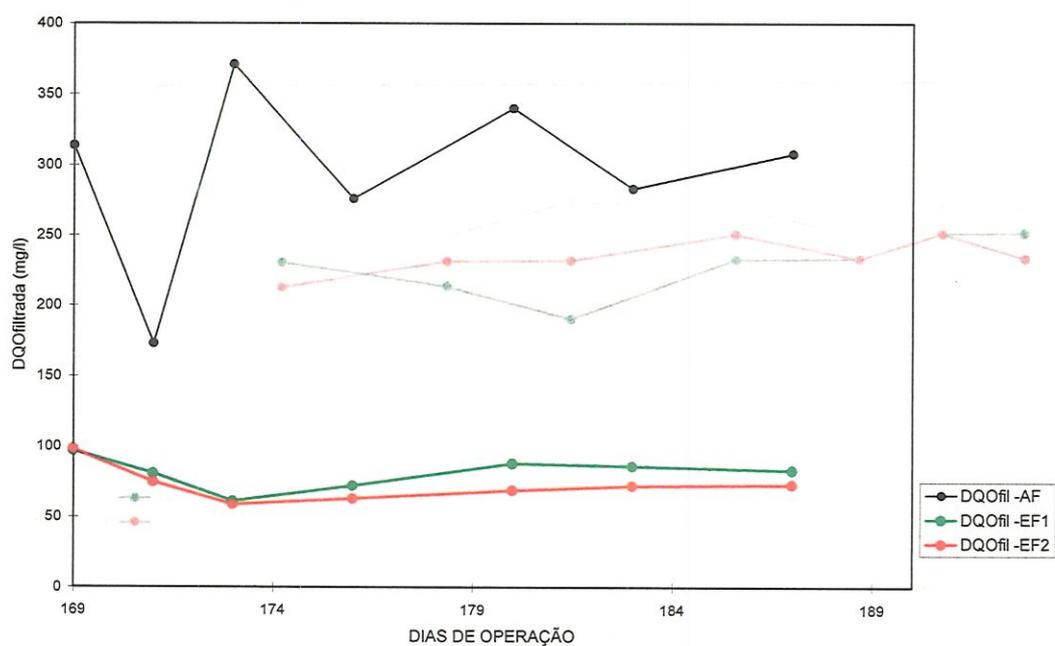


Figura 5.11 - DQO<sub>filtrada</sub> no Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 2.1 de operação.

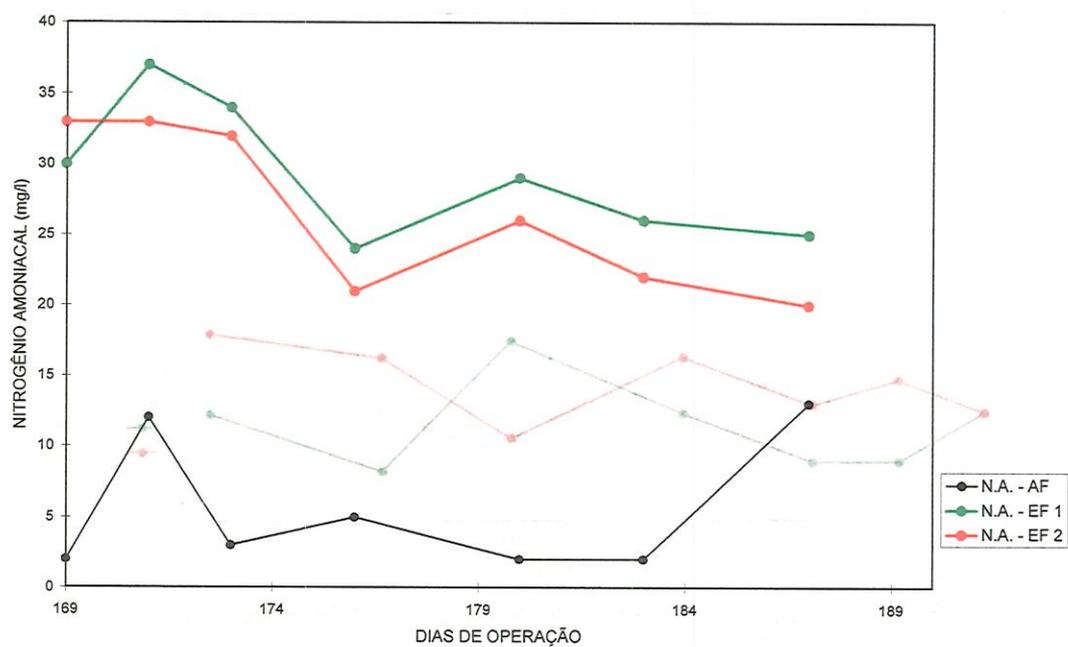


Figura 5.12 - Nitrogênio Amoniacoal no Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 2.1 de operação.

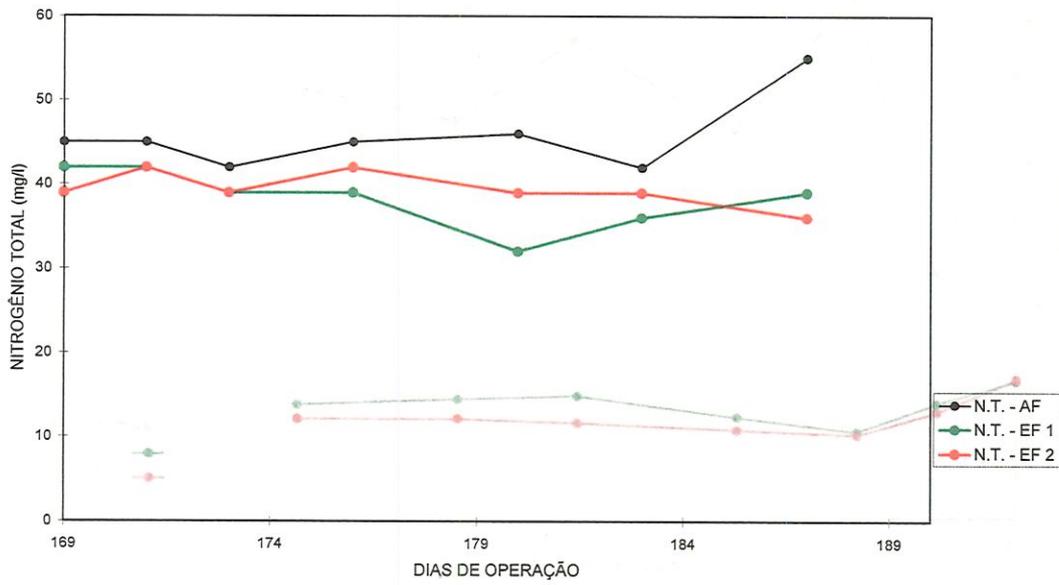


Figura 5.13 - Nitrogênio Total no Aflente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 2.1 de operação.

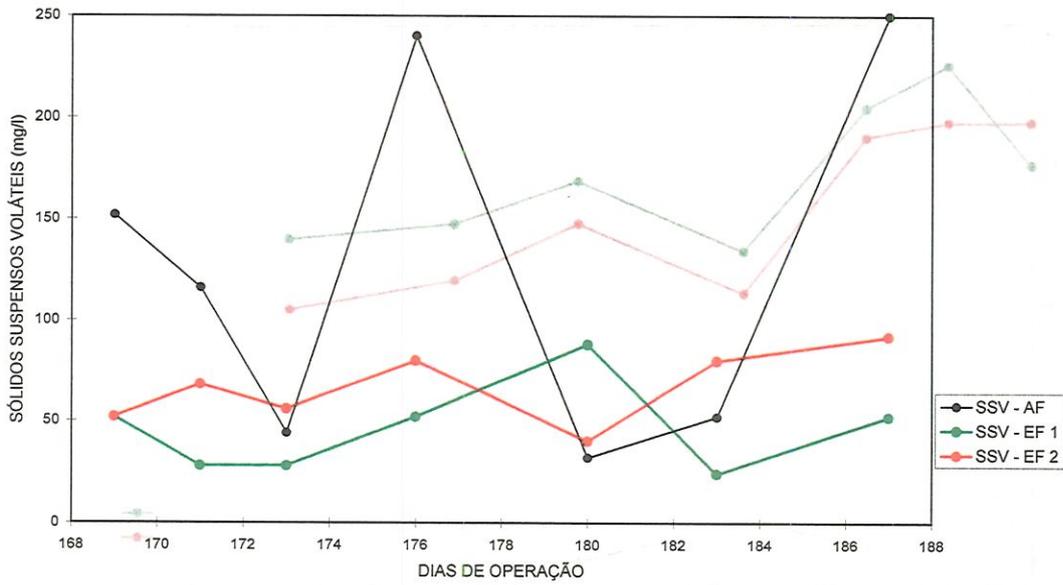


Figura 5.14 - Sólidos Suspensos Voláteis no Aflente, Efluente 1 e Efluente 2 durante a Fase 2.1 de operação.

#### 5.4 - Resultados da Fase 2.2

A Fase 2.2 tem as mesmas características da anterior, ou seja, é uma continuação da Fase anterior, e foi assim classificada devido a ocorrência de interrupção na 2ª. Fase.

A duração do monitoramento da Fase 2.2 foi de duas semanas (de 08/01/96 a 18/01/96). Nesse período o reator foi operado com tempo de detenção hidráulica de 12h e concentração de nitrato mantida igual a 50 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l.

Na Tabela 5.8 estão as características médias do esgoto sintético para a Fase 2.2 de operação do reator.

Tabela 5.8 - Características médias do esgoto sintético na Fase 2.2 de operação do reator.

Parâmetro	Valor
pH	6,9
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	197,2
DQO <sub>b</sub> (mg/l)	423
DQO <sub>f</sub> (mg/l)	154
Nitrogênio amoniacal (mg/l)	18
Nitrogênio total (mg/l)	35
Sólidos totais (mg/l)	2899
Sólidos suspensos voláteis (mg/l)	96

As cargas volumétricas aplicadas, convertidas e removidas na Fase 2.2 de operação estão expostas na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Cargas volumétricas da Fase 2.2 de operação do reator.

Carga volumétrica aplicada	Afluente	
kg DQO / m <sup>3</sup> .dia	0,84	
kg NTK / m <sup>3</sup> .dia	0,07	
kg N. Amoniacal / m <sup>3</sup> .dia	0,04	
Carga volumétrica removida	Efluente 1	Efluente 2
kg DQO / m <sup>3</sup> .dia	0,63	0,55
Carga volumétrica convertida	-	-
kg NTK / m <sup>3</sup> .dia	0,03	0,01
kg N. Amoniacal / m <sup>3</sup> .dia	0,03	0,02

Nas Figuras de 5.15 à 5.21 estão expostos em gráficos os resultados do monitoramento do reator na Fase 2.2. Os gráficos foram obtidos a partir dos valores apresentados nas tabelas A9 a A12, apêndice. Os resultados aqui expostos são referentes às variações do pH, alcalinidade, DQO da amostra bruta (DQO<sub>b</sub>), DQO da amostra filtrada (DQO<sub>f</sub>), nitrogênio amoniacal (NA), Nitrogênio total (NTK) e sólidos suspensos voláteis (SSV) no afluente, efluente da câmara de controle (EF1) e câmara de desnitrificação (EF2).

Na Fase 2.2 também não foi detectado nitrato nos efluentes, por isso não foi colocado nenhum gráfico com resultados referentes a essa forma de nitrogênio.

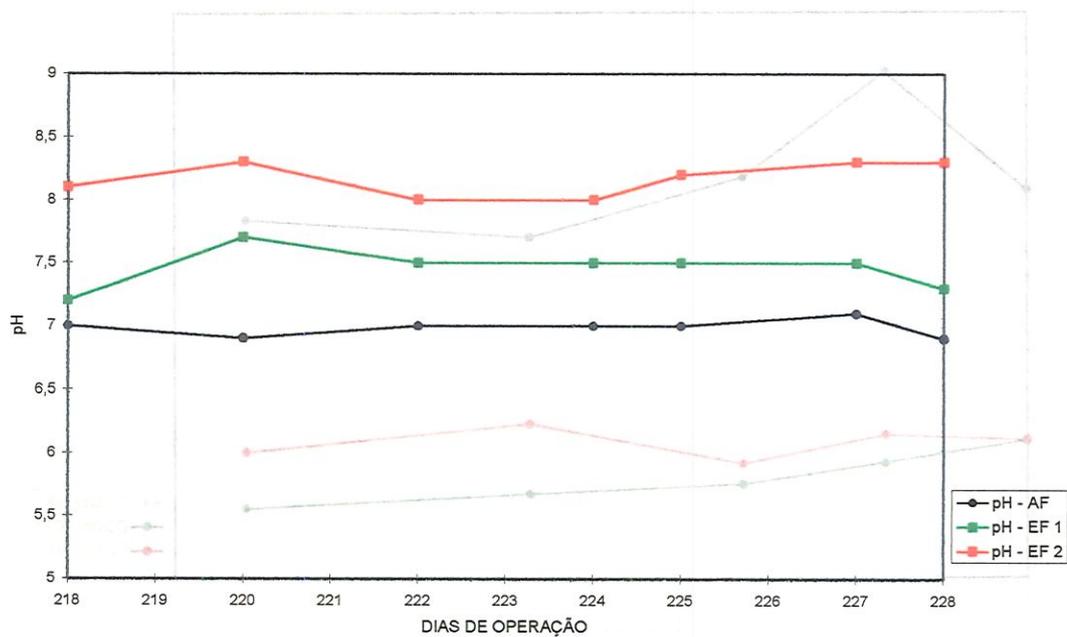


Figura 5.15 - pH do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 na Fase 2.2 de operação.

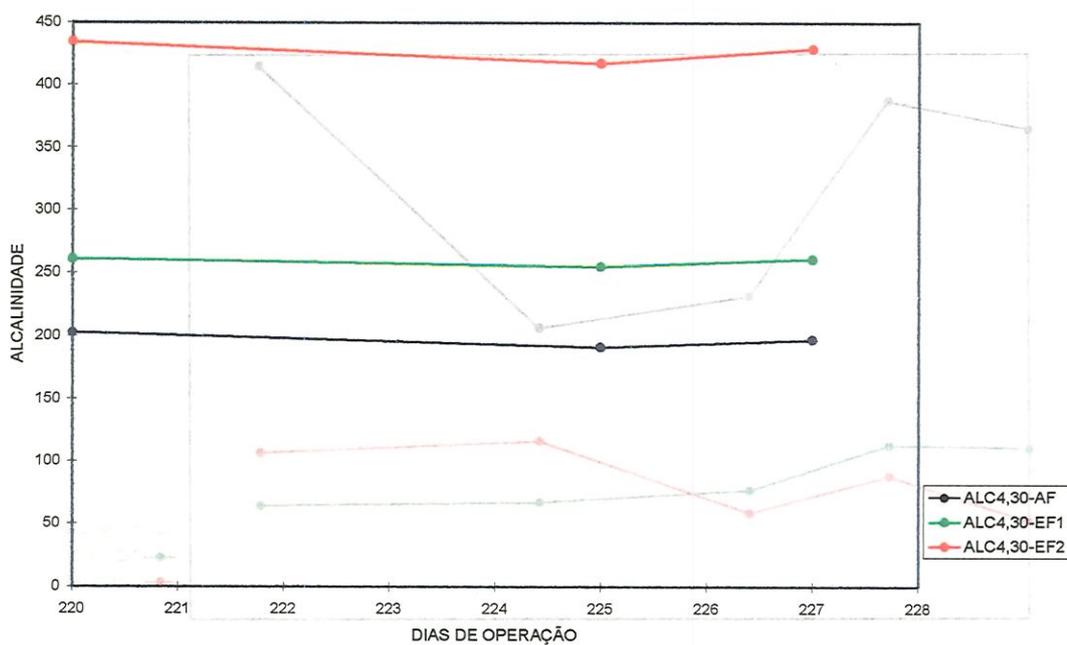


Figura 5.16 - Alcalinidade do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 na Fase 2.2 de operação.

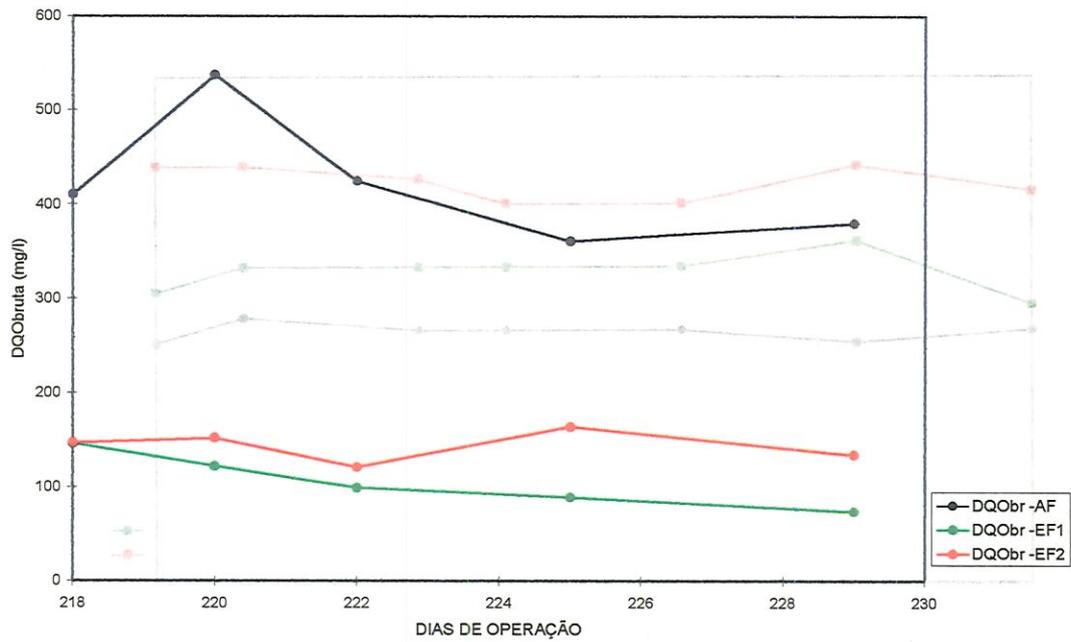


Figura 5.17 - DQO<sub>bruta</sub> do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 na Fase 2.2 de operação.

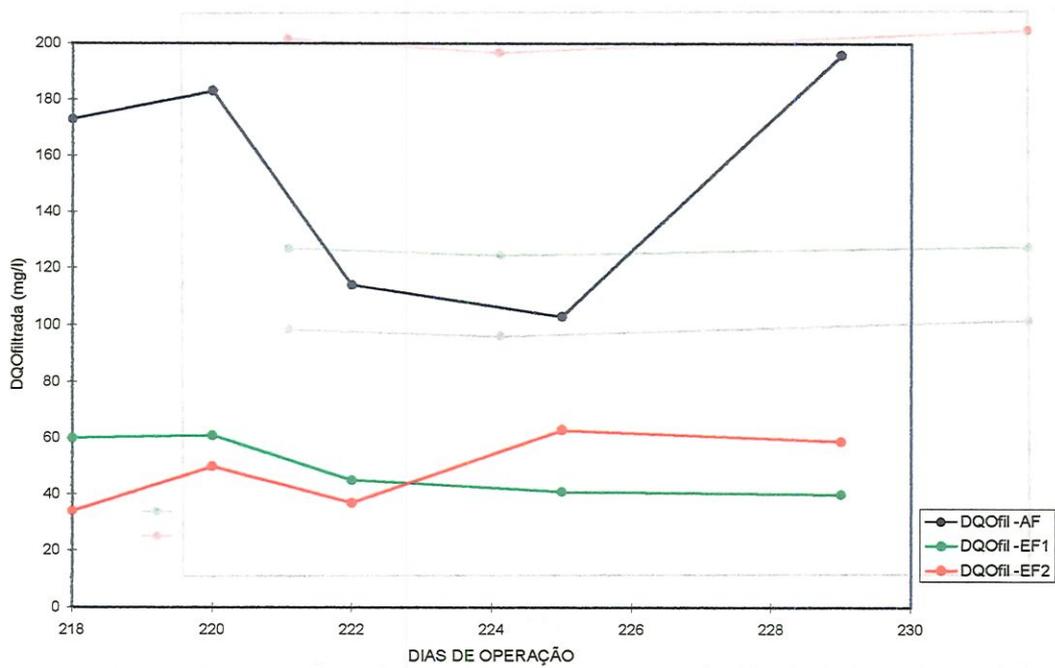


Figura 5.18 - DQOfiltrada do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 na Fase 2.2 de operação.

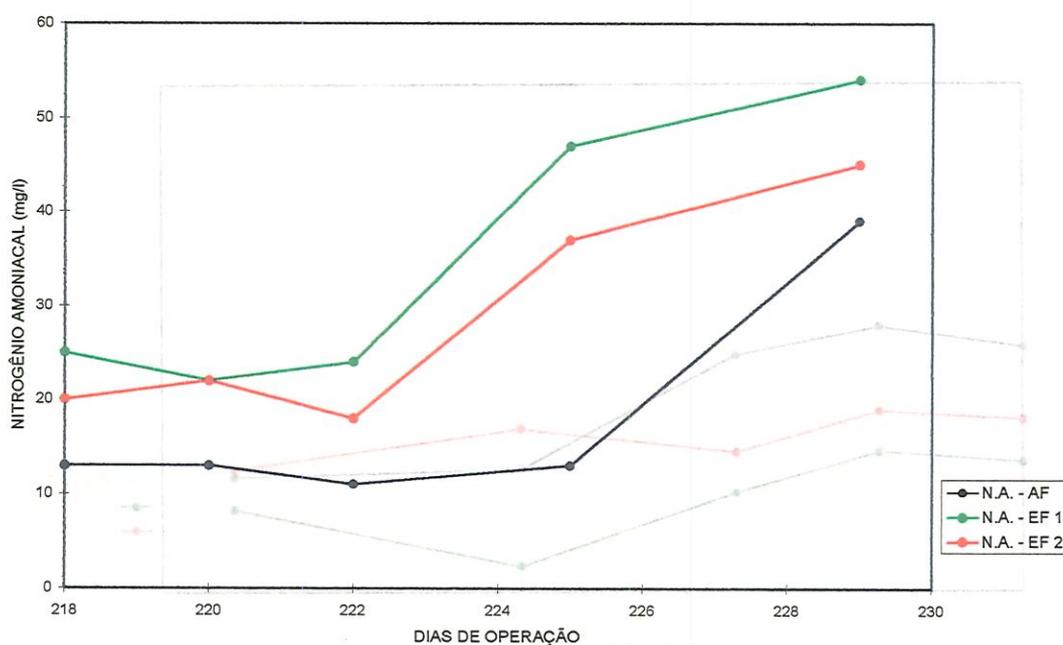


Figura 5.19 - Nitrogênio Amoniacal do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 na Fase 2.2 de operação.

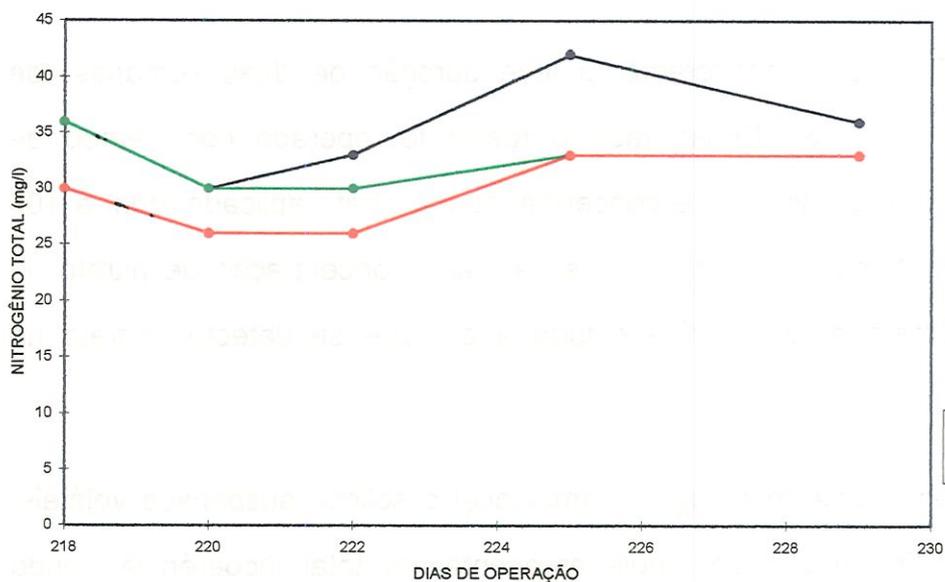


Figura 5.20 - Nitrogênio Total do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 na Fase 2.2 de operação.

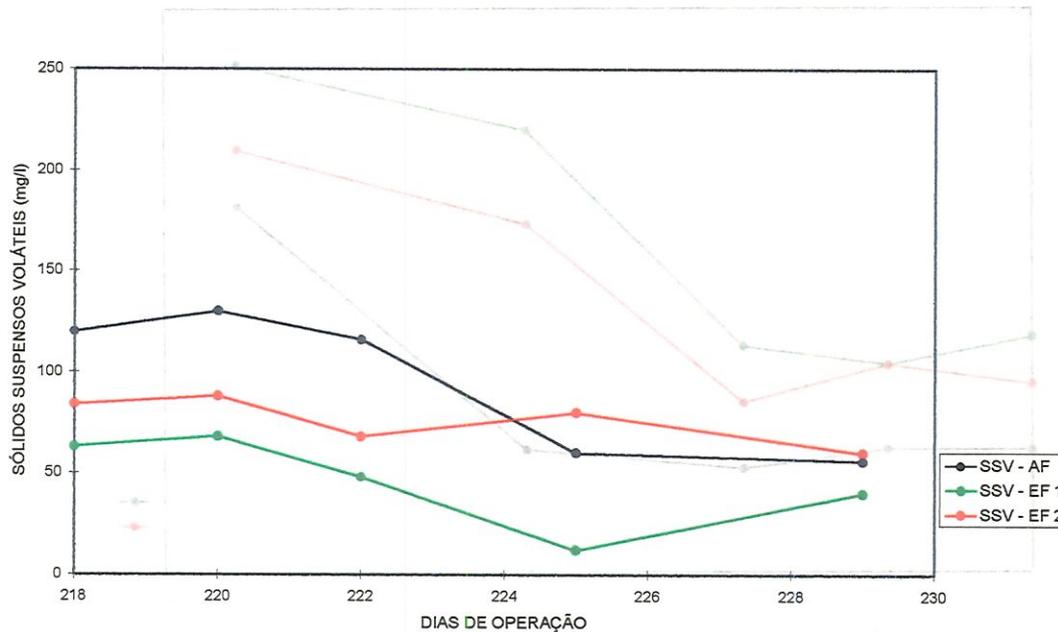


Figura 5.21 - Sólidos Suspensos Voláteis do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 na Fase 2.2 de operação.

### 5.5 - Resultados da Fase 3

Na Fase 3 o monitoramento teve duração de duas semanas (de 19/01/96 a 03/02/96). Nessa fase o reator foi operado com tempo de detenção hidráulica de 12 h e concentração de nitrato aplicada igual a 100 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l. Nessa fase adicionou-se a maior concentração de nitrato na segunda câmara e foi a única estudada em que se detectou nitrato no efluente.

Os resultados do nitrogênio amoniacal e sólidos suspensos voláteis, desta Fase, foram omitidos, pois apresentavam total incoerência, tendo inclusive resultados do nitrogênio amoniacal mais elevados que o nitrogênio total de Kjeldahl, esses erros podem ser atribuídos a erros no ensaio manual, ou mesmo, a algum problema no ácido usado na titulação, ou ainda a alguma das soluções usadas na metodologia do ensaio.

Na tabela 5.10 estão as características médias do esgoto sintético para a Fase 3 de operação do reator.

Tabela 5.10 - Características médias do esgoto sintético na Fase 3 de operação do reator.

Parâmetro	Valor
pH	7,0
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	200,6
DQO <sub>b</sub> (mg/l)	315
DQO <sub>f</sub> (mg/l)	187
Nitrogênio amoniacal (mg/l)	17
Nitrogênio total (mg/l)	36
Sólidos totais (mg/l)	3588
Sólidos suspensos voláteis (mg/l)	81

As cargas volumétricas aplicadas, convertidas e removidas na Fase 3 de operação estão expostas na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 - Cargas volumétricas da Fase 3 de operação do reator

Carga volumétrica aplicada	Afluente	
kg DQO / m <sup>3</sup> .dia	0,63	
kg NTK / m <sup>3</sup> .dia	0,07	
kg N. Amoniacal / m <sup>3</sup> .dia	0,04	
Carga volumétrica removida	Efluente 1	Efluente 2
kg DQO / m <sup>3</sup> .dia	0,41	0,31
Carga volumétrica convertida	-	-
kg NTK / m <sup>3</sup> .dia	-	-
kg N. Amoniacal / m <sup>3</sup> .dia	0,05	0,04

Nas Figuras de 5.22 à 5.27 estão expostos em gráficos os resultados do monitoramento do reator na Fase 3. Os gráficos foram obtidos a partir dos valores apresentados nas Tabelas A13 à A16, apêndice. Os resultados aqui expostos são referentes às variações do pH, alcalinidade, DQO da amostra bruta ( $DQO_b$ ), DQO da amostra filtrada ( $DQO_f$ ) e nitrogênio amoniacal (NA) no afluente, efluente da câmara de controle (EF1) e câmara de desnitrificação (EF2) e nitrato no EF2.

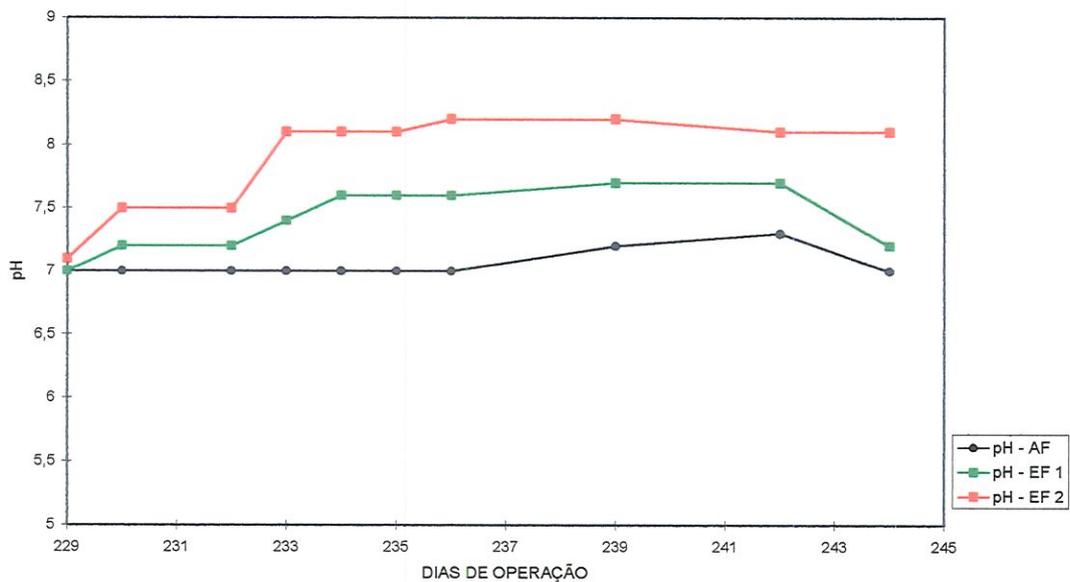


Figura 5.22 - pH do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 na Fase 3 de operação.

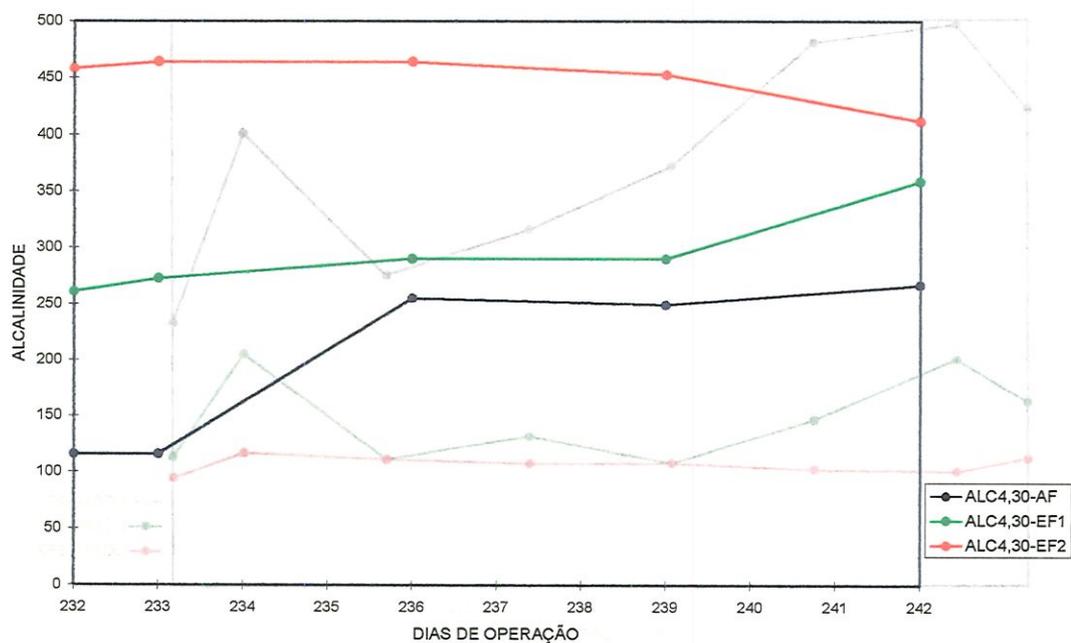


Figura 5.23 - Alcalinidade do Afluente, Efluente 1e Efluente 2 na Fase 3 de operação.

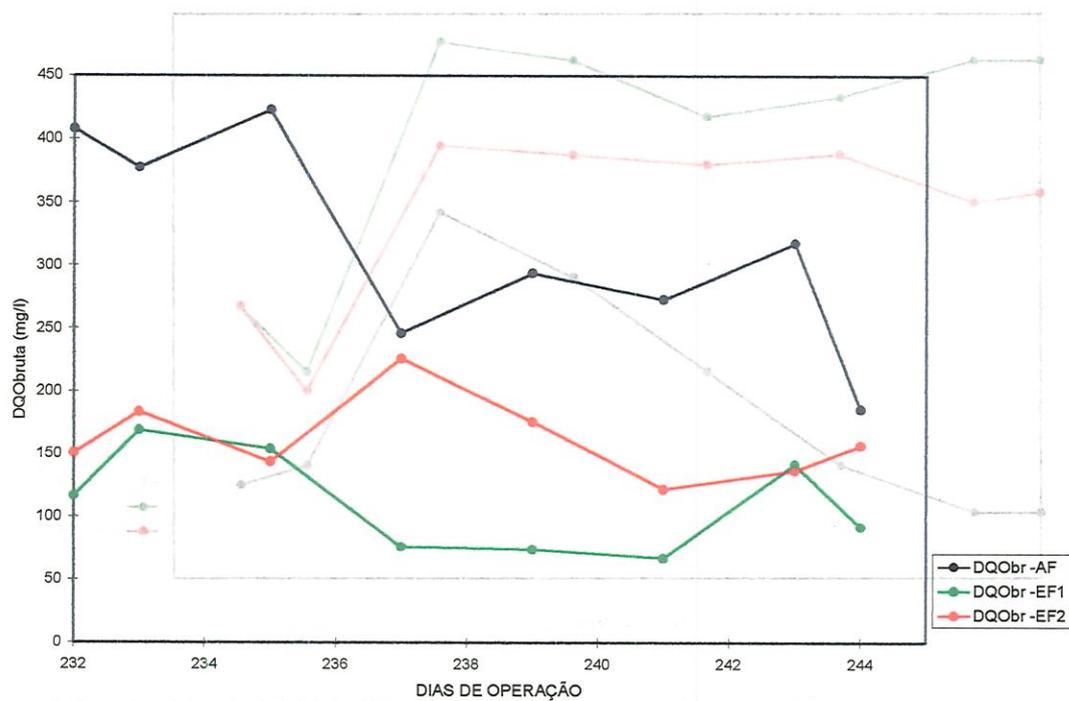


Figura 5.24 - DQO<sub>bruta</sub> do Afluente, Efluente 1e Efluente 2 na Fase 3 de operação.

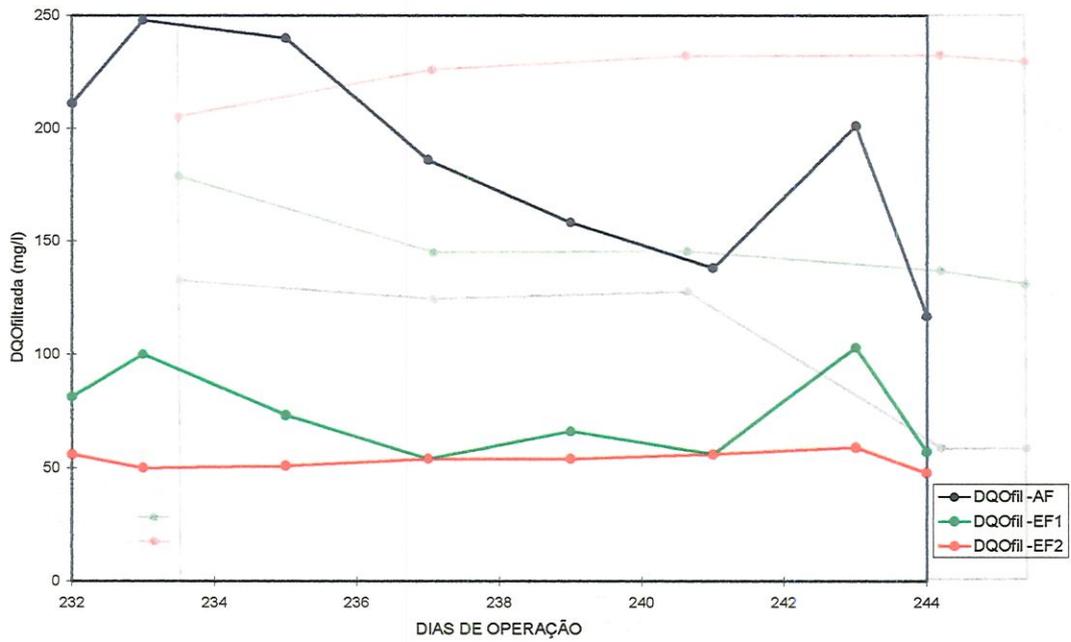


Figura 5.25 - DQO<sub>filtrada</sub> do Afluente, Efluente 1e Efluente 2 na Fase 3 de operação.

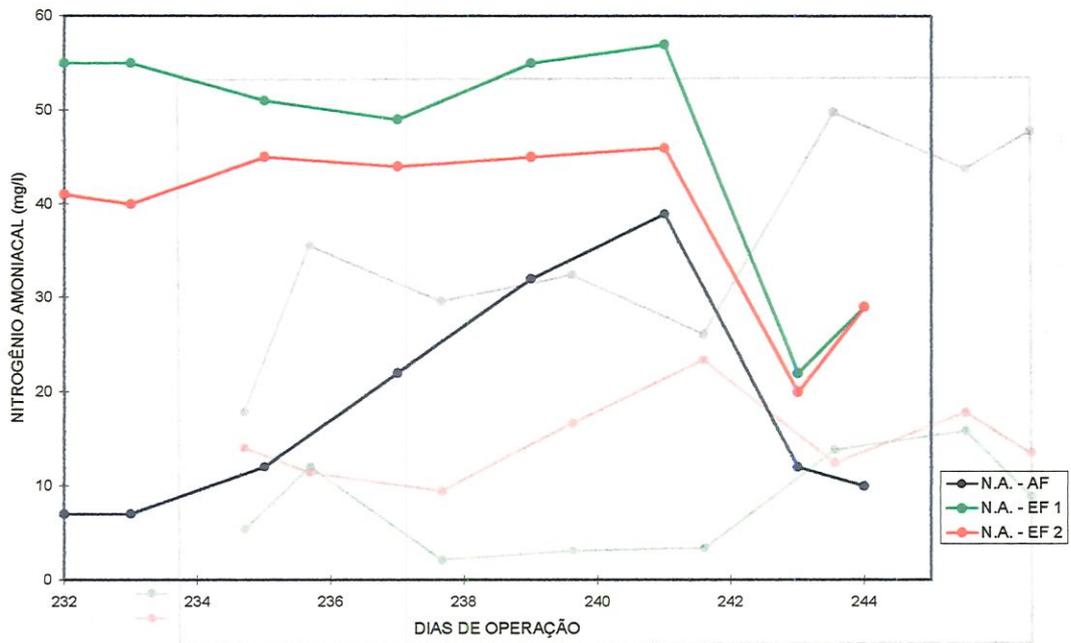


Figura 5.26 - Nitrogênio Total do Afluente, Efluente 1e Efluente 2 na Fase 3 de operação.

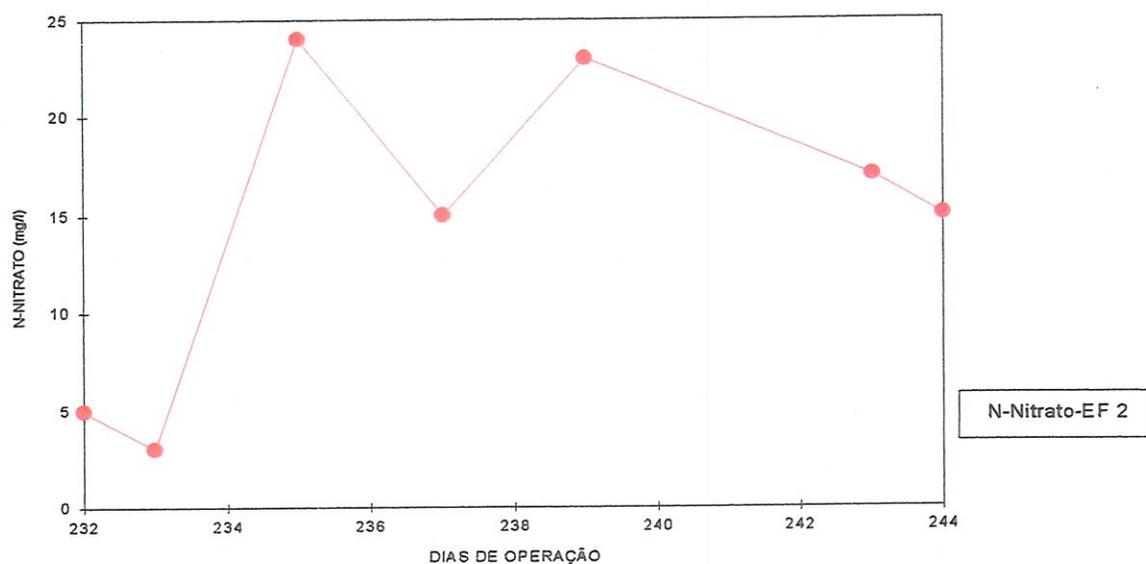


Figura 5.27 - Nitrato no Efluente 2 durante a Fase 3 de operação.

## 5.6 - Resultados da Fase 4

Na Fase 4 a duração do monitoramento foi de uma semana (de 04/02/96 a 09/02/96). Nesse tempo o reator operou com tempo de detenção hidráulica de 6h e concentração de nitrato igual a 10 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l.

Na Tabela 5.12 estão as características médias do esgoto sintético para a Fase 4 de operação do reator.

Tabela 5.12 - Características médias do esgoto sintético na Fase 4 de operação do reator.

Parâmetro	Valor
pH	7,0
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	176,9
DQO <sub>b</sub> (mg/l)	342
DQO <sub>f</sub> (mg/l)	197
Nitrogênio amoniacal (mg/l)	13
Nitrogênio total (mg/l)	30
Sólidos totais (mg/l)	3127
Sólidos suspensos voláteis (mg/l)	61

As cargas volumétricas aplicadas, convertidas e removidas na Fase 4 de operação estão expostas na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 - Cargas volumétricas da Fase 4 de operação do reator

Carga volumétrica aplicada	Afluente	
kg DQO / m <sup>3</sup> .dia	1,37	
kg NTK / m <sup>3</sup> .dia	0,12	
kg N. Amoniacal / m <sup>3</sup> .dia	0,05	
Carga volumétrica removida	Efluente 1	Efluente 2
kg DQO / m <sup>3</sup> .dia	0,87	0,70
Carga volumétrica convertida	-	-
kg NTK / m <sup>3</sup> .dia	0,02	0,02
kg N. Amoniacal / m <sup>3</sup> .dia	0,04	0,02

Nas Figuras de 5.28 à 5.34 estão expostos em gráficos os resultados do monitoramento do reator na Fase 4. Os gráficos foram obtidos a partir dos valores apresentados nas Tabelas A17 à A20, apêndice. Os resultados aqui expostos são referentes às variações do pH, alcalinidade, DQO da amostra bruta (DQO<sub>b</sub>), DQO da amostra filtrada (DQO<sub>f</sub>), nitrogênio amoniacal (NA), nitrogênio total (NTK) e sólidos suspensos voláteis (SSV) no afluente, efluente da câmara de controle (EF1) e câmara de desnitrificação (EF2).

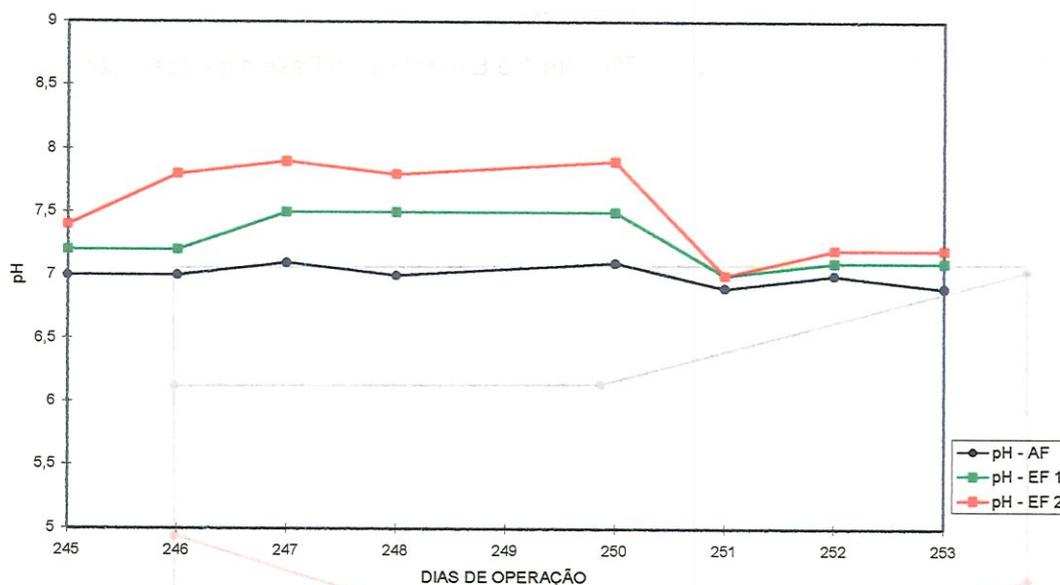


Figura 5.28 - pH do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 na Fase 4 de operação.

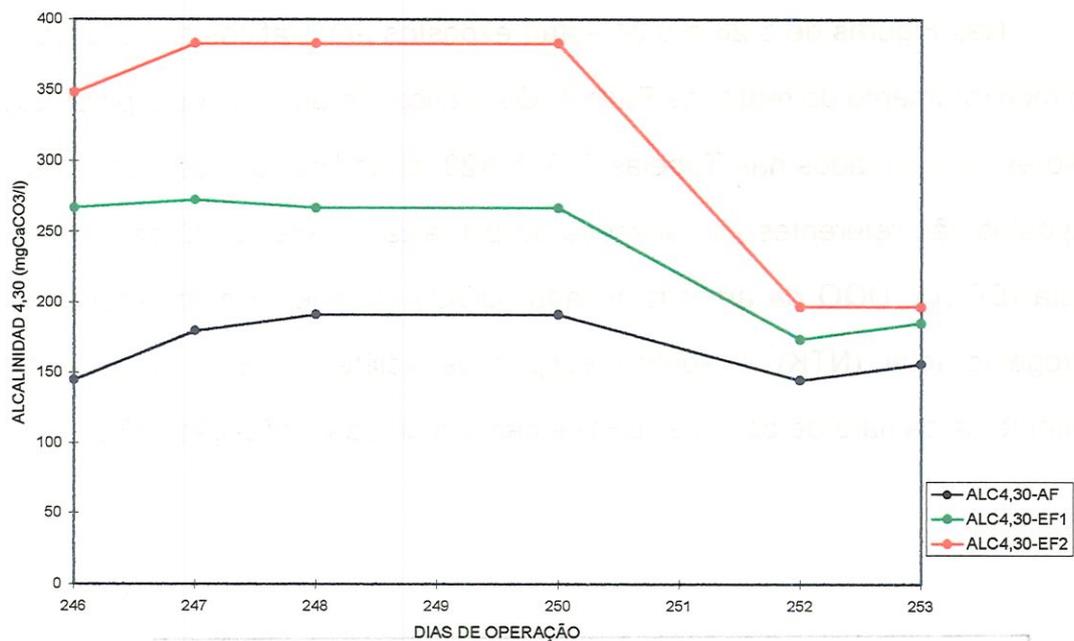


Figura 5.29 - Alcalinidade do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 na Fase 4 de operação.

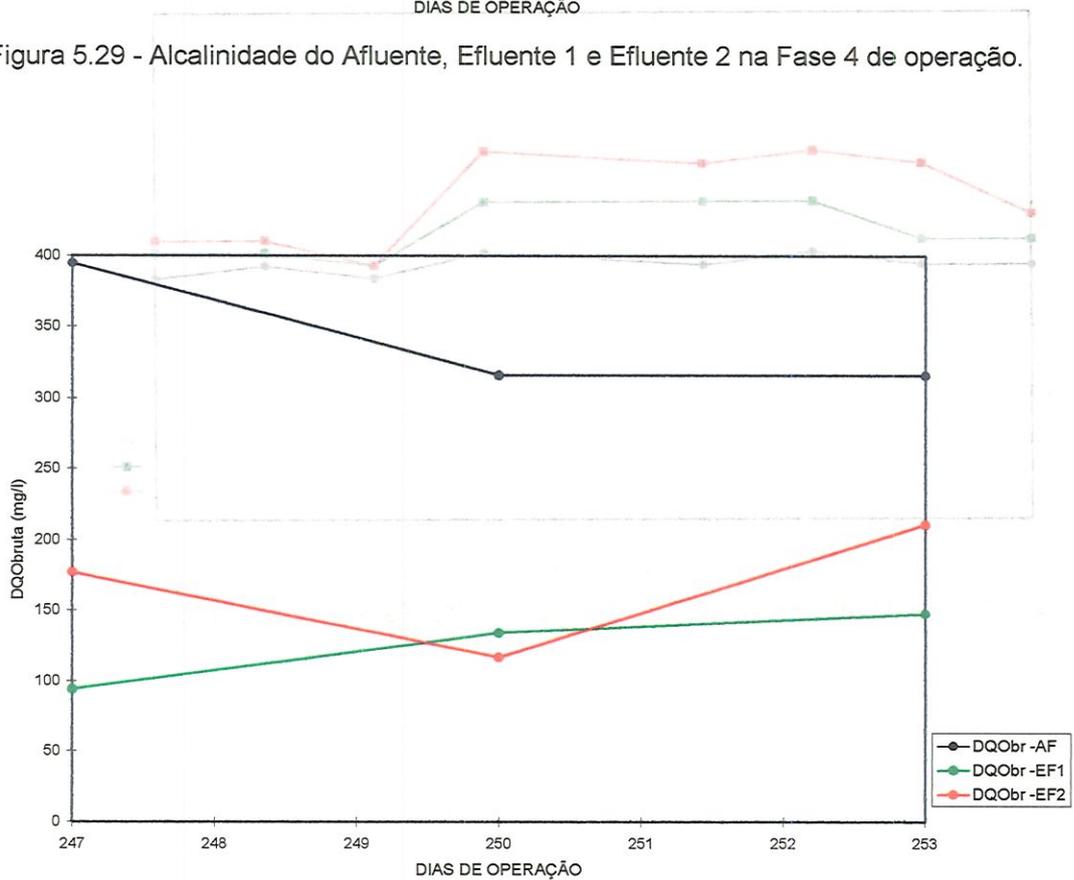


Figura 5.30 - DQO<sub>bruta</sub> do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 na Fase 4 de operação.

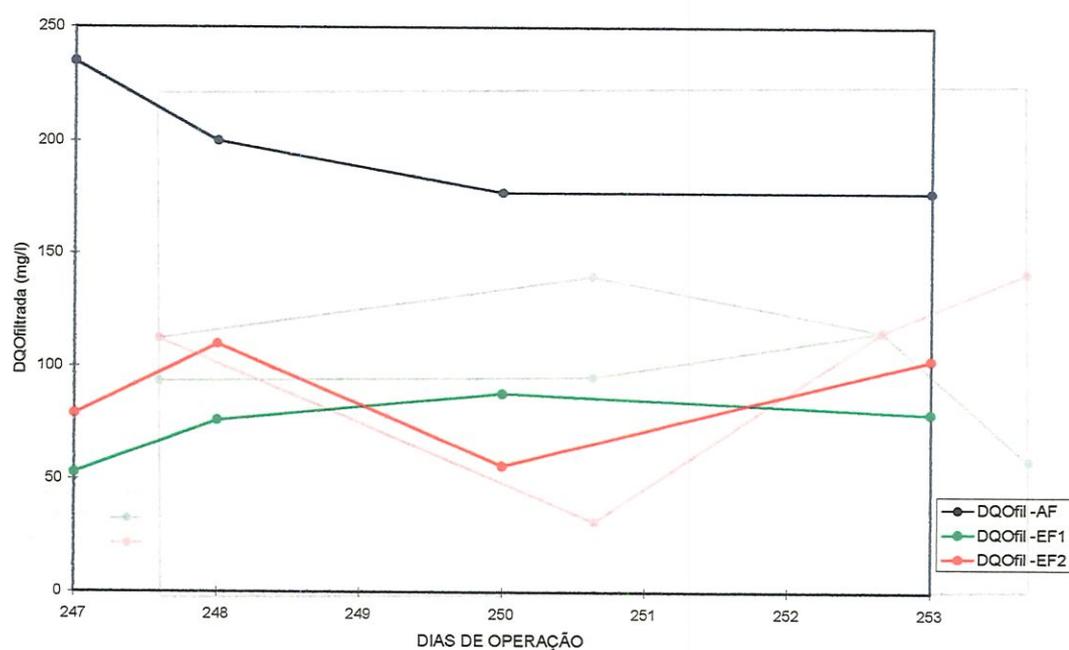


Figura 5.31 - DQO<sub>filtrada</sub> do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 na Fase 4 de operação.

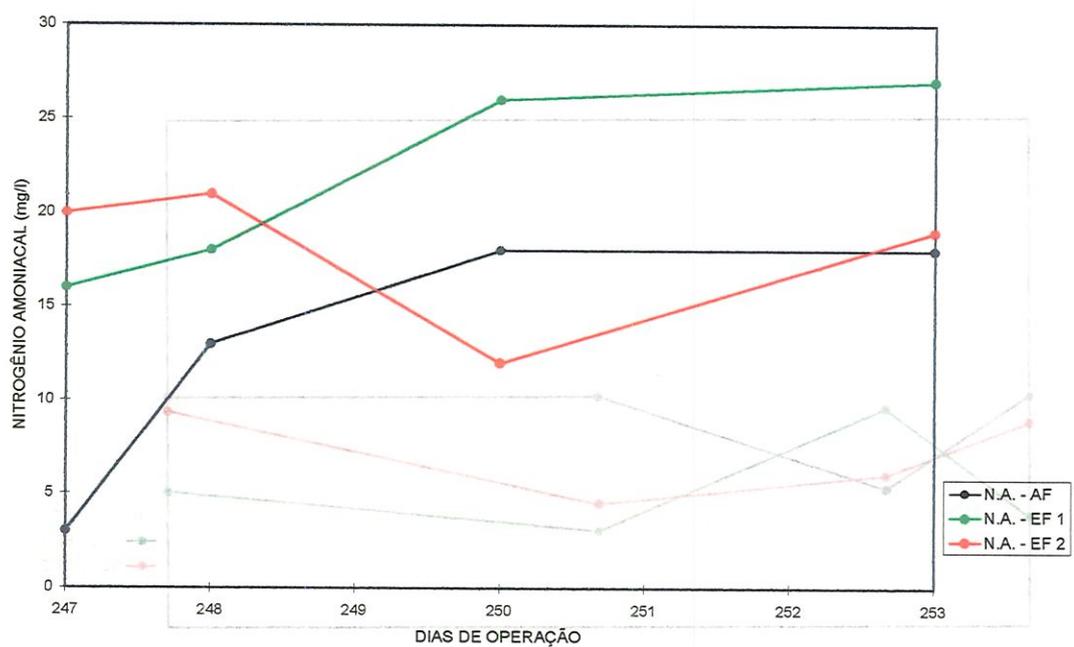


Figura 5.32 - Nitrogênio Amoniacal do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 na Fase 4 de operação.

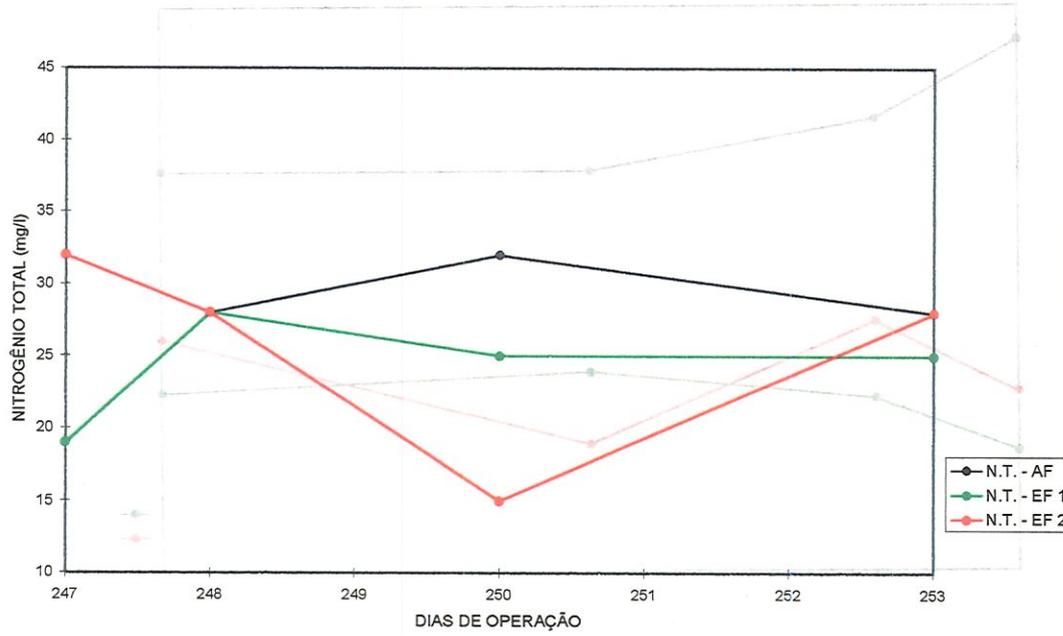


Figura 5.33 - Nitrogênio Total do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 na Fase 4 de operação.

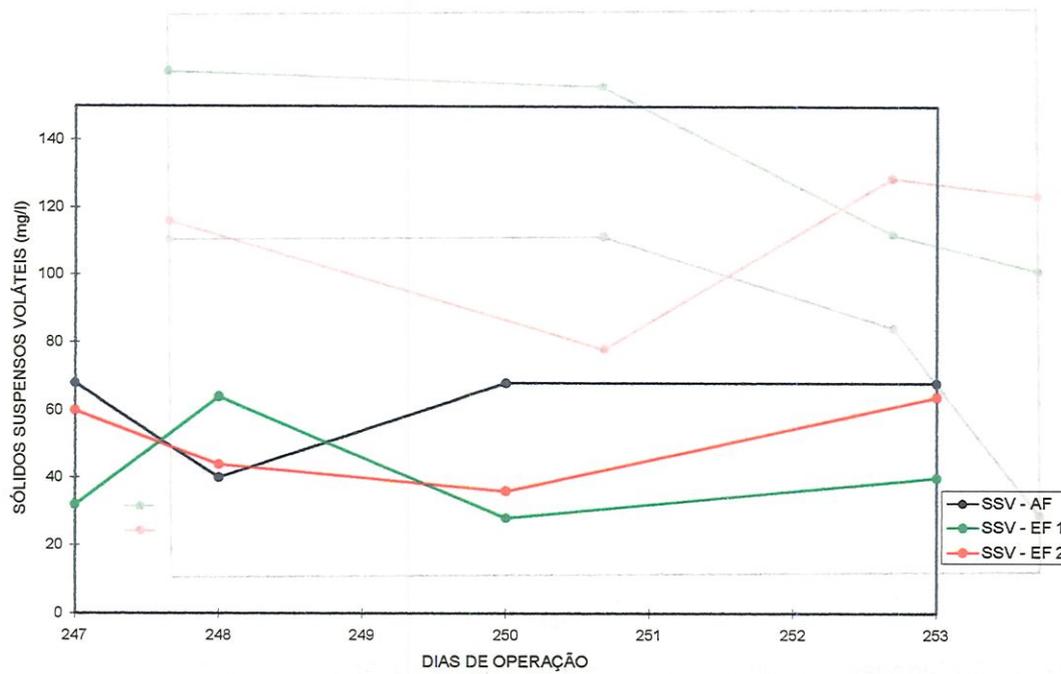


Figura 5.34 - Sólidos Suspensos Voláteis do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 na Fase 4 de operação.

## 5.7 - Resultados da Fase 5

A duração do monitoramento da Fase 5 foi de quatro dias (de 10/02/96 a 14/02/96). O reator foi operado com tempo de detenção hidráulica de 1h e concentração de nitrato mantida a 10 mg N-NO<sub>3</sub>/l.

Na Tabela 5.14 estão as características médias do esgoto sintético para a Fase 5 de operação do reator.

Tabela 5.14 - Características médias do esgoto sintético na Fase 5 de operação do reator.

Parâmetro	Valor
pH	7,0
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	200,1
DQO <sub>b</sub> (mg/l)	420
DQO <sub>f</sub> (mg/l)	193
Nitrogênio amoniacal (mg/l)	12
Nitrogênio total (mg/l)	57
Sólidos totais (mg/l)	3476
Sólidos suspensos voláteis (mg/l)	90

As cargas volumétricas aplicadas, convertidas e removidas na Fase 5 de operação estão expostas na Tabela 5.15.

Tabela 5.15 - Cargas volumétricas da Fase 5 do reator

Carga volumétrica aplicada	Afluente	
kg DQO / m <sup>3</sup> .dia	10,07	
kg NTK / m <sup>3</sup> .dia	1,36	
kg N. Amoniacal / m <sup>3</sup> .dia	0,28	
Carga volumétrica removida	Efluente 1	Efluente 2
kg DQO / m <sup>3</sup> .dia	4,82	4,67
Carga volumétrica convertida	-	-
kg NTK / m <sup>3</sup> .dia	0,38	0,30
kg N. Amoniacal / m <sup>3</sup> .dia	0,18	0,06

Nas Figuras de 5.35 à 5.39 estão expostos em gráficos os resultados do monitoramento do reator nesta primeira fase. Os gráficos foram obtidos a partir dos valores apresentados nas Tabelas A22 à A24, expostos no apêndice. Esses resultados são referentes às variações da DQO da amostra bruta (DQO<sub>b</sub>), da DQO da amostra filtrada (DQO<sub>f</sub>), do nitrogênio amoniacal (NA), do nitrogênio total (NTK) e dos sólidos suspensos voláteis (SSV) no afluente, efluente da câmara de controle (EF1) e câmara de desnitrificação (EF2). Foram suprimidos os gráficos do pH e alcalinidade devido ao número de dados ser mínimo e não justificar a necessidade de um gráfico para ser analisado.

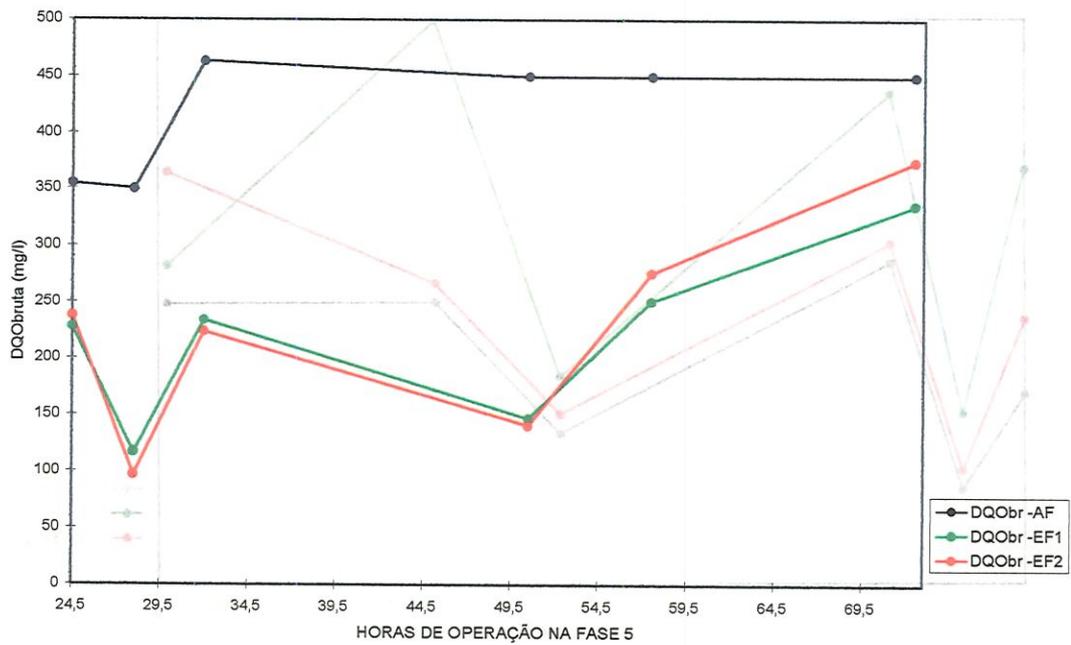


Figura 5.35 - DQO<sub>bruta</sub> do Afluente, fluente 1 e Efluente 2 na Fase 5 de operação.

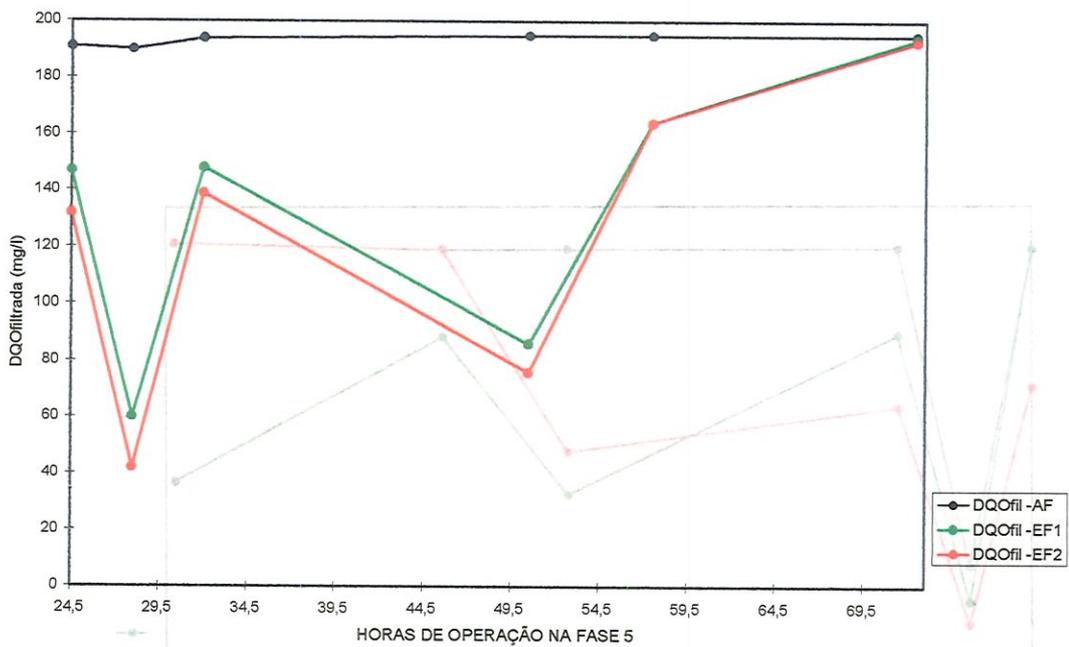


Figura 5.36 - DQOfiltrada do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 na Fase 5 de operação.

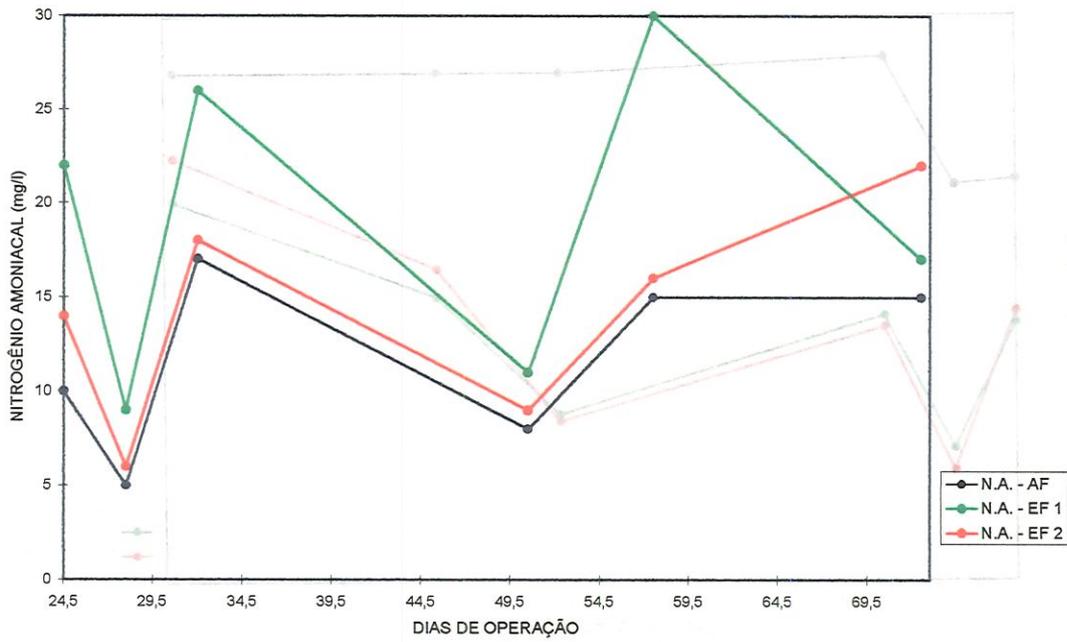


Figura 5.37 - Nitrogênio Amoniacal do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 na Fase 5 de operação.

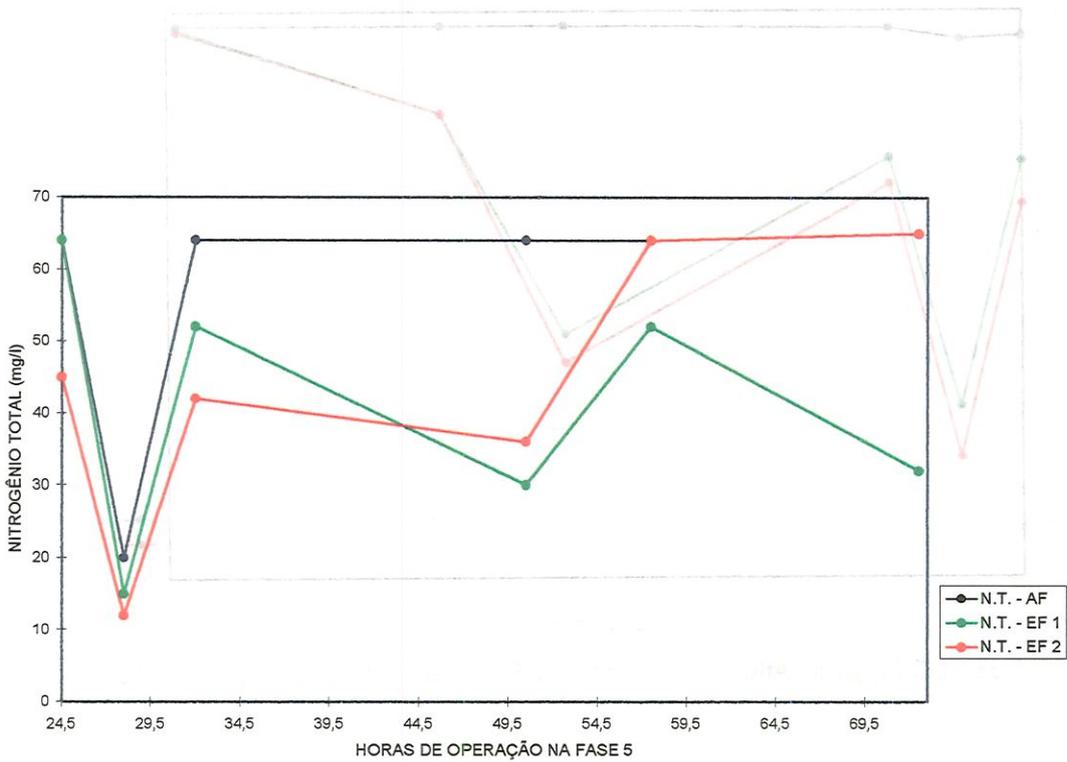


Figura 5.38 - Nitrogênio Total do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 na Fase 5 de operação.

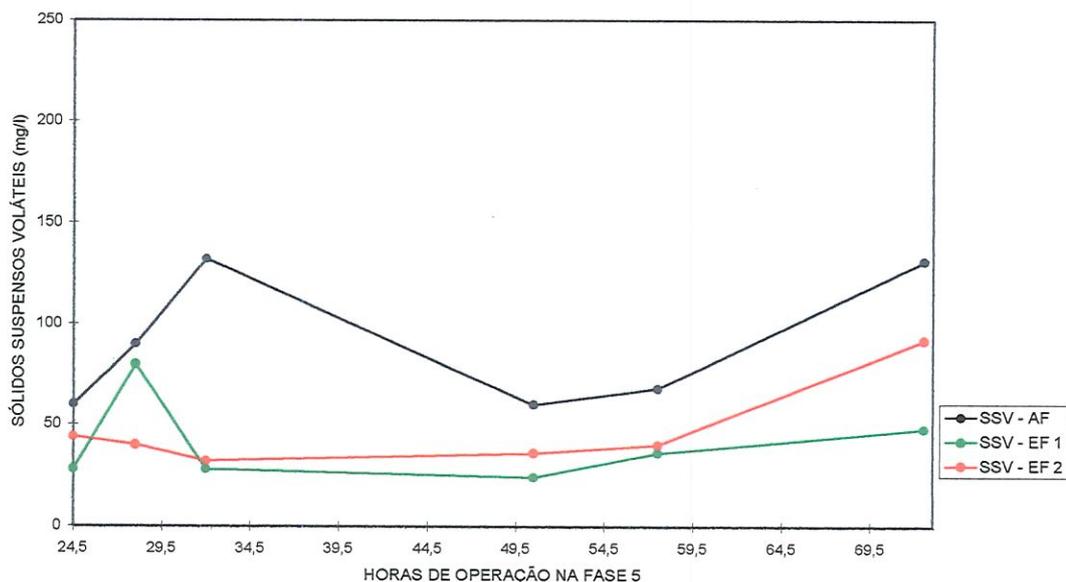


Figura 5.39 - Sólidos Suspensos Voláteis do Afluente, Efluente 1 e Efluente 2 na Fase 5 de operação.

## 5.8 - Resultados da estimativa do número de bactérias desnitrificantes.

A estimativa do número mais provável (NMP) de bactérias desnitrificantes foi determinada nas duas primeiras fases. Foram feitos vários ensaios acompanhando o desenvolvimento das desnitrificantes com concentrações de nitrato de 10 e 50 mgN-NO<sub>3</sub>/l. Esses ensaios também foram feitos na câmara de controle (C1) para efeito comparativo.

A Tabela 5.16 mostra os resultados obtidos para o NMP de desnitrificantes e a sua relação com os sólidos suspensos voláteis (SSV), a taxa específica.

Tabela 5.16 - NMP de desnitrificantes e SSV nas câmaras do reator.

Nitrato (mgN-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /l)	Tempo (dias)	Câmara	SSV (mg/l)	NMP (ind./10ml)	Taxa esp. (ind/g.SSV)
10	101	C1	1950	$3,3 \times 10^5$	$1,7 \times 10^7$
	Fase 1	C2	1950	$3,3 \times 10^5$	$1,7 \times 10^7$
10	110	C1	2050	$2,3 \times 10^5$	$1,1 \times 10^7$
	Fase 1	C2	3080	$4,6 \times 10^5$	$1,5 \times 10^7$
10	117	C1	925	$1,1 \times 10^6$	$1,2 \times 10^7$
	Fase 1	C2	220	$2,8 \times 10^6$	$1,3 \times 10^9$
10	124	C1	752	$2,6 \times 10^5$	$3,5 \times 10^7$
	Fase 1	C2	102	$1,1 \times 10^6$	$1,1 \times 10^9$
10	137	C1	1967	$3,5 \times 10^6$	$1,8 \times 10^7$
		C2	6712	$3,5 \times 10^6$	$5,2 \times 10^7$
10	144	C1	3688	$7,0 \times 10^5$	$1,9 \times 10^7$
	Fase 1	C2	675	$5,4 \times 10^6$	$8,0 \times 10^8$
50	165	C1	2902	$7,9 \times 10^5$	$2,7 \times 10^7$
	Fase 2.1	C2	1542	$4,9 \times 10^7$	$3,2 \times 10^9$
50	172	C1	2330	$4,5 \times 10^4$	$1,9 \times 10^6$
	Fase 2.1	C2	2308	$1,7 \times 10^6$	$7,4 \times 10^7$
50	180	C1	2900	$7,9 \times 10^6$	$2,7 \times 10^8$
	Fase 2.1	C2	927	$1,3 \times 10^8$	$1,4 \times 10^{10}$
50	187	C1	1865	$1,3 \times 10^5$	$6,9 \times 10^6$
	Fase 2.1	C2	485	$1,3 \times 10^8$	$2,7 \times 10^{10}$

## 5.9 - Resultados dos ensaios das estimativas da atividade desnitrificante

O estudo cinético do processo de desnitrificação não foi dividido por fases. Ao longo de todo o experimento foram feitos ensaios com concentrações de 10 e 50 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l e em alguns ensaios foram também testados valores intermediários de 30 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l. Mesmo depois de terminado o monitoramento do reator, ainda foram feitos alguns ensaios de atividade desnitrificante que serão aqui expostos.

Da Figura 5.40 à 5.50 serão expostos os resultados desses ensaios em forma de gráficos. As tabelas com os valores completos dos ensaios serão mostrados no apêndice A25 a A37.

Esses resultados que serão mostrados, referem-se a ensaios com microrganismos retirados da câmara 2 (cultura mista) e com a cultura isolada de desnitrificantes. Para efeito comparativo, foram também testados, nos ensaios, um reator sem adição de nitrato e com microrganismos da câmara 1, ou seja, um controle. Porém, os resultados não foram aqui expostos porque não houve produção de óxido nitroso.

Para um melhor entendimento os gráficos estão organizados por ordem crescente de concentrações de nitrato e dias de operação do reator.

Resultados referentes aos ensaios feitos com 10 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> /l:

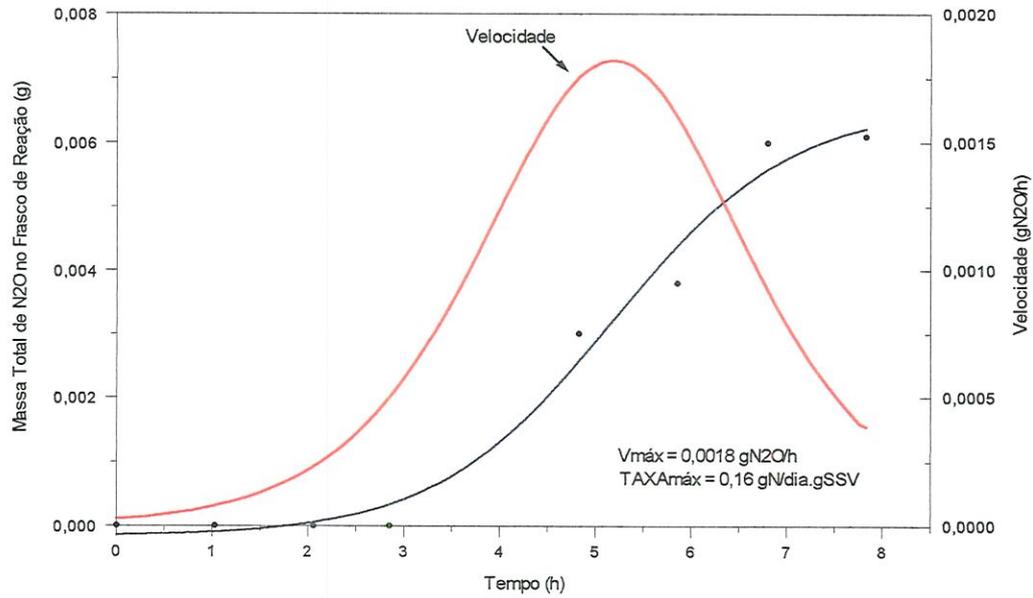


Figura 5.40 - Produção acumulada de N<sub>2</sub>O no frasco de reação com cultura mista e com concentração de 10 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> /l no 144º dia.

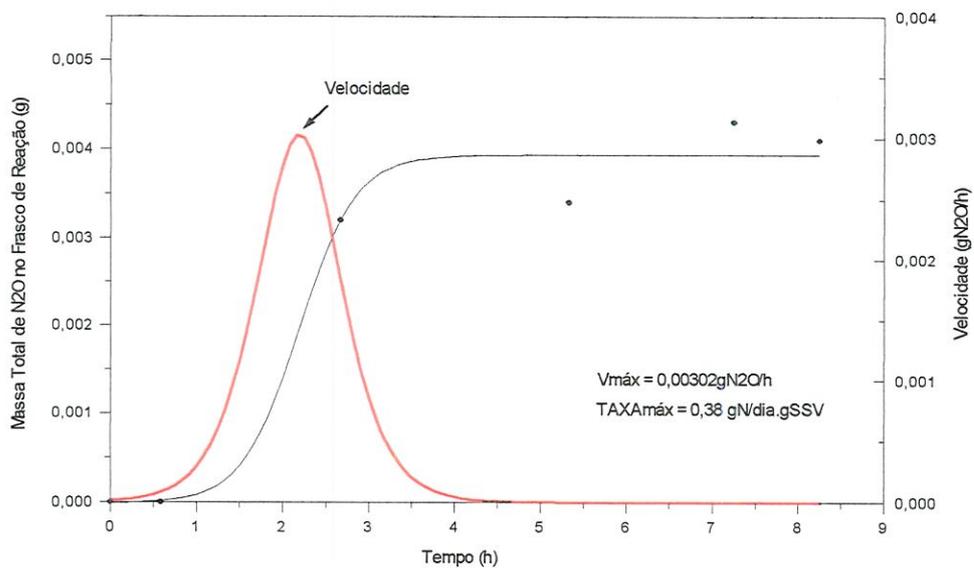


Figura 5.41 - Produção acumulada de N<sub>2</sub>O no frasco de reação com cultura mista e com concentração de 10 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> /l no 185º dia.

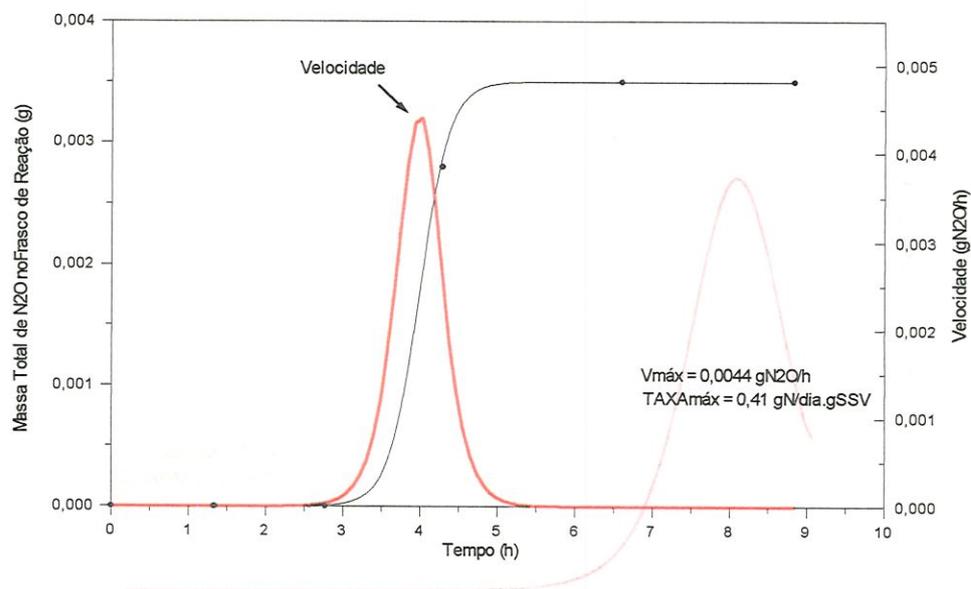


Figura 5.42 - Produção acumulada de  $N_2O$  no frasco de reação com cultura mista e com concentração de  $10 \text{ mgN-NO}_3^- / l$  no 193º dia.

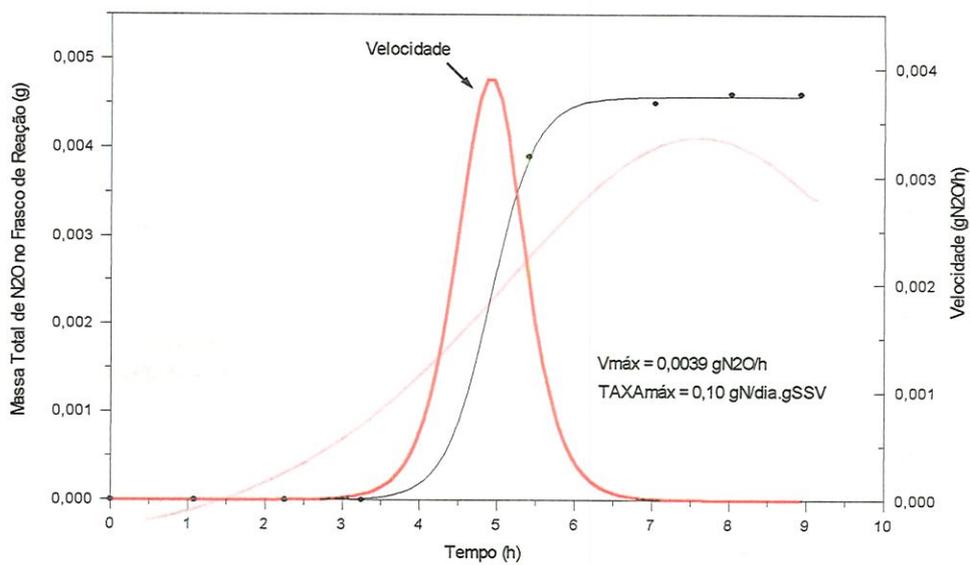


Figura 5.43 - Produção acumulada de  $N_2O$  no frasco de reação com cultura mista e com concentração de  $10 \text{ mgN-NO}_3^- / l$  no 341º dia.

Resultados referentes aos ensaios feitos com 30 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> /l:

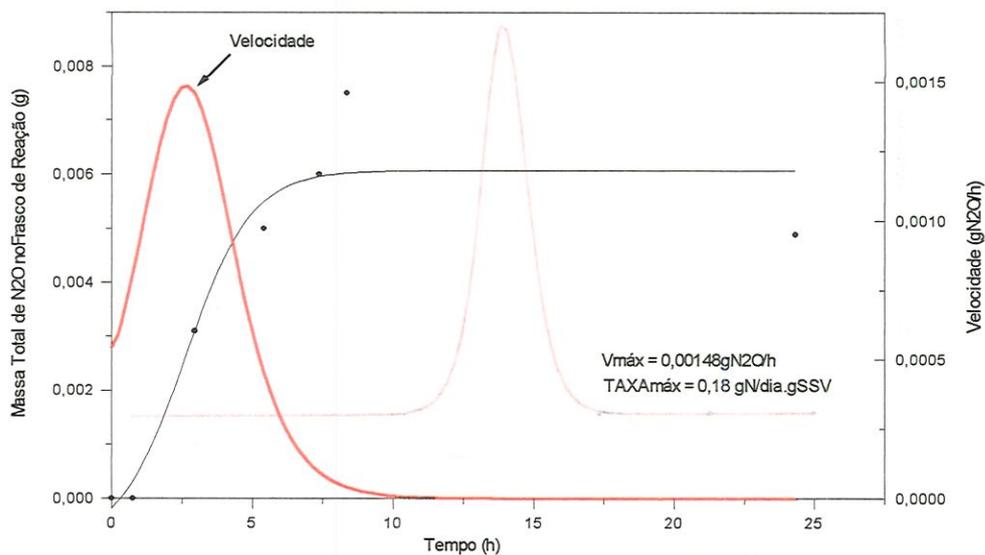


Figura 5.44 - Produção acumulada de N<sub>2</sub>O no frasco de reação com cultura mista e com concentração de 30 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> /l no 185º dia.

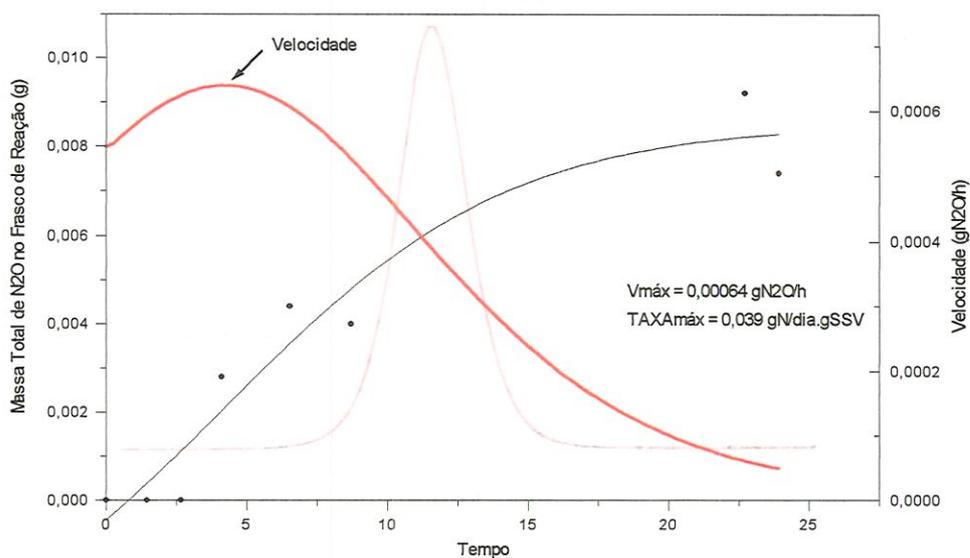


Figura 5.45 - Produção acumulada de N<sub>2</sub>O no frasco de reação com cultura mista e com concentração de 30 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> /l no 193º dia.



Resultados referentes aos ensaios feitos com  $50 \text{ mg N-NO}_3^- / \text{l}$ :

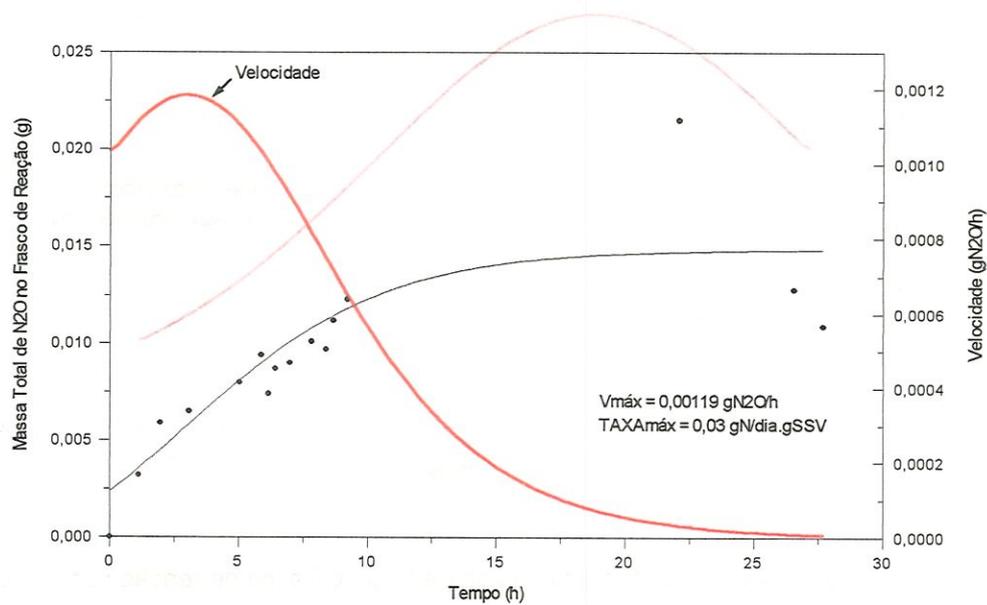


Figura 5.46 - Produção acumulada de  $\text{N}_2\text{O}$  no frasco de reação com cultura mista e com concentração de  $50 \text{ mgN-NO}_3^- / \text{l}$  no 171º dia.

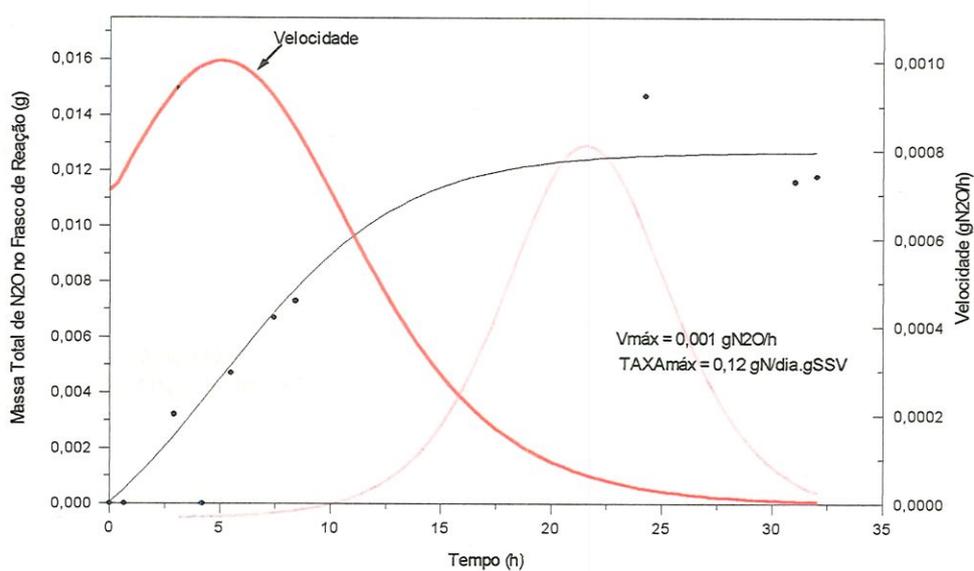


Figura 5.47 - Produção acumulada de  $\text{N}_2\text{O}$  no frasco de reação com cultura mista e com concentração de  $50 \text{ mgN-NO}_3^- / \text{l}$  no 185º dia.

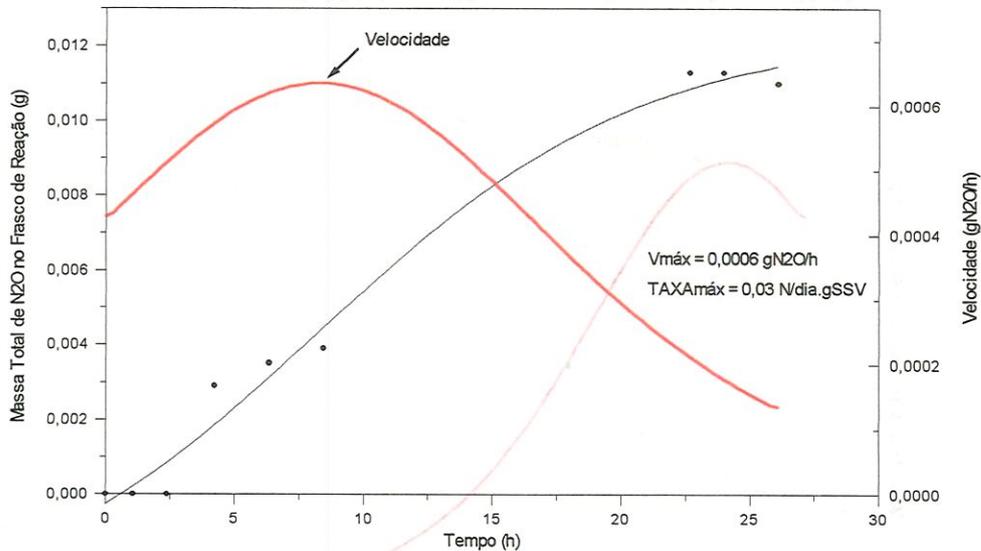


Figura 5.48 - Produção acumulada de N<sub>2</sub>O no frasco de reação com cultura mista e com concentração de 50 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> /l no 193º dia.

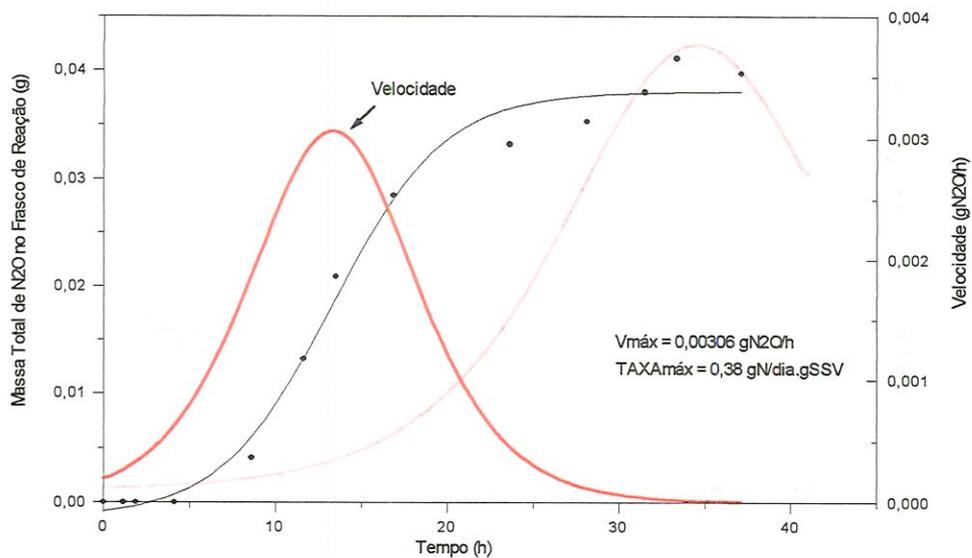


Figura 5.49 - Produção acumulada de N<sub>2</sub>O no frasco de reação com cultura isolada e com concentração de 50 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> /l no 312º dia .

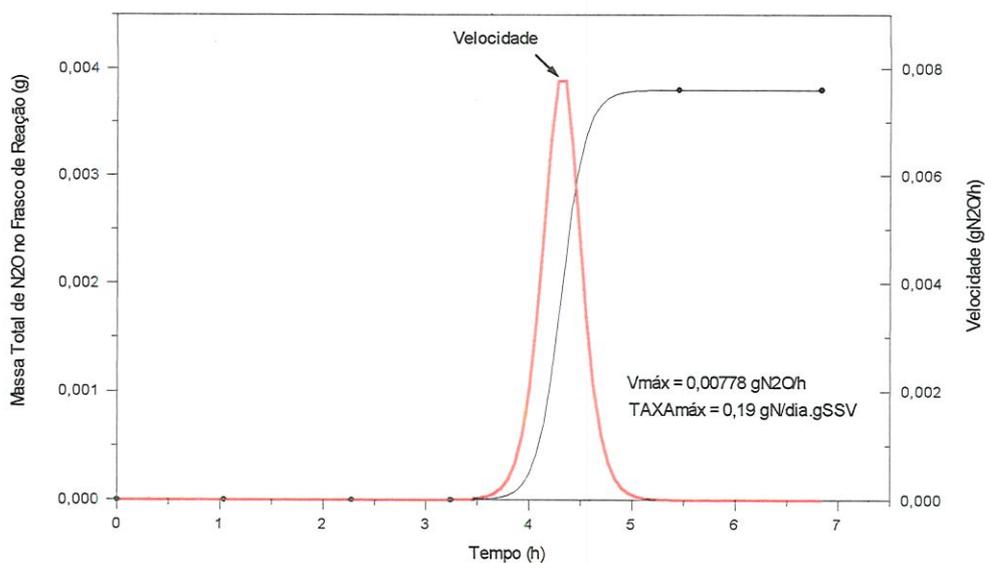


Figura 5.50 - Produção acumulada de  $\text{N}_2\text{O}$  no frasco de reação com cultura mista e com concentração de  $50 \text{ mgN-NO}_3^-/\text{l}$  no  $341^\circ\text{dia}$ .

### 5.10 - Fotografias em microscopia óptica e em microscopia eletrônica de varredura.

Neste item são expostas algumas fotografias feitas durante a operação do reator.

As fotografias em microscópio óptico foram feitas no início do trabalho, com o lodo originado de um reator anaeróbio e de um reator aeróbio pressurizado, ambos de pesquisas desenvolvidas no próprio laboratório. Esse lodo foi adaptado a ambiente anóxico e utilizado para inocular o reator deste trabalho. Os exames no microscópio óptico foram feitos para verificar a estabilidade do lodo. Este, no momento em que foi

fotografado já demonstrava características de um lodo em um bom estado de estabilização.

As fotografias em microscopia eletrônica não acompanharam todas as fases da operação do reator, devido à dificuldade na disponibilidade do equipamento, que é utilizado por pesquisadores de vários departamentos da EESC-USP, ficando assim sempre sobrecarregado.

As Figuras de 5.51 à 5.54 correspondem ao lodo com o qual o reator foi inoculado. A Figura 5.51, aumento de 50 vezes, mostra o aspecto geral de um floco com a presença de um anelídeo semelhante aos do gênero *Aesoloma*.

A Figura 5.52, aumento de 250 vezes, mostra aspecto geral de um floco, registrando a presença de bactérias filamentosas e verme nematóide.

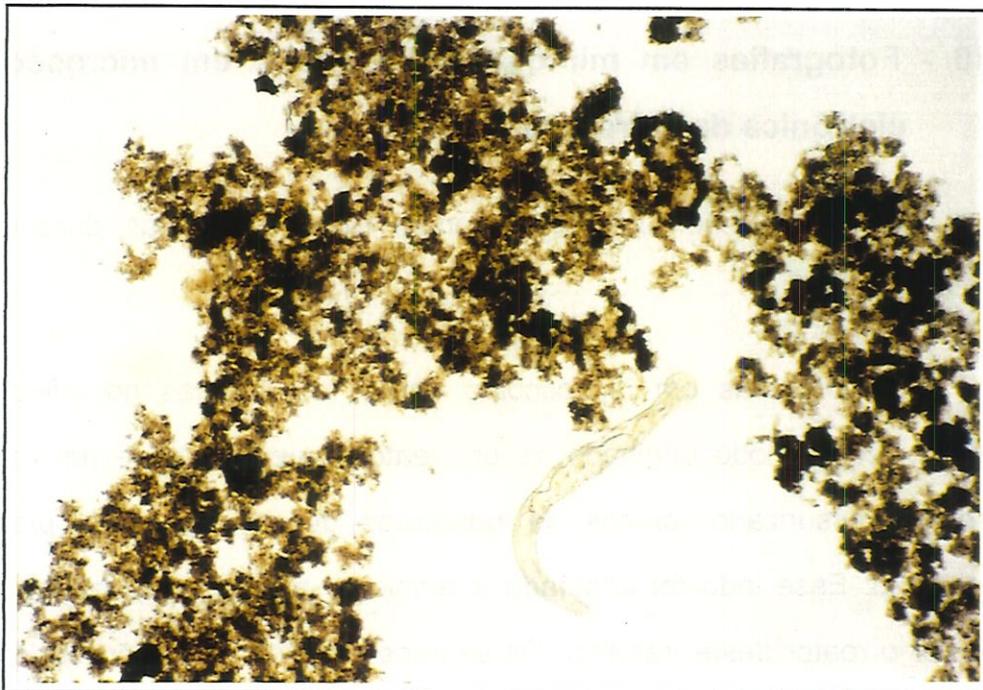


Figura 5.51 - Fotografia em microscopia óptica do inóculo do reator.

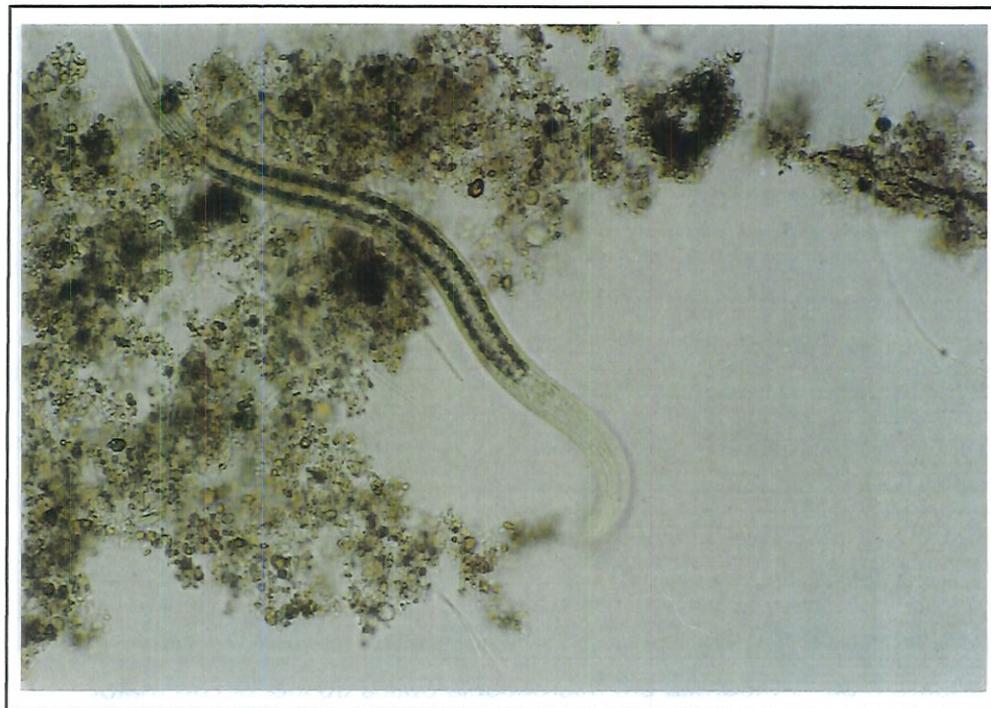


Figura 5.52 - Fotografia em microscopia óptica do inóculo do reator.

Nas Figuras 5.53 e 5.54, aumento de 250 vezes, podem ser vistos flocos de bactérias, bactérias filamentosas e ciliados livre natantes. Na Figura 5.53 pode ser observada a presença do ciliado livre natante semelhante aos do gênero *Euplotes*.

Das Figuras 5.55 à 5.69 estão expostas as fotografias do lodo das câmaras do reator, feitas em microscopia eletrônica de varredura.

As Figuras 5.55 e 5.56 são da câmara 1 (câmara de controle), no 143º dia de operação do reator.

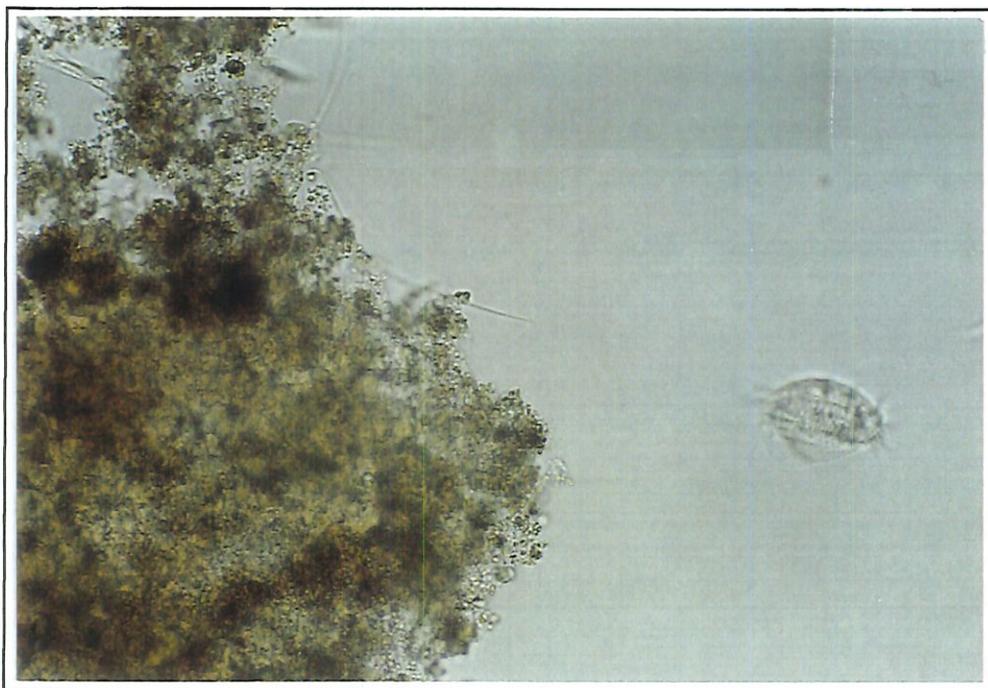


Figura 5.53 - Fotografia em microscopia óptica do inóculo do reator.

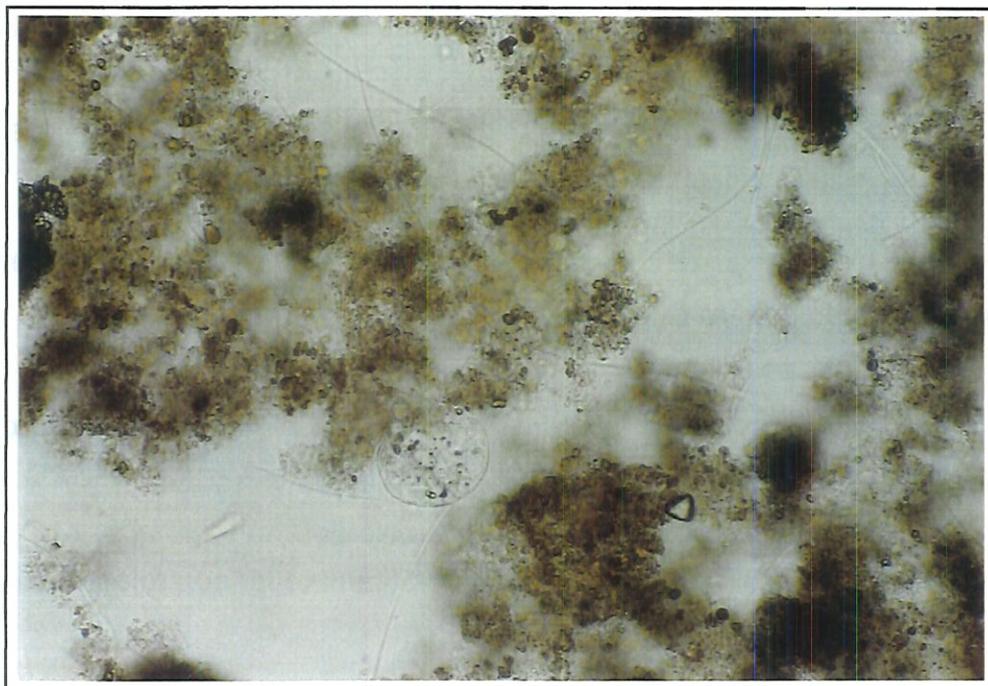


Figura 5.54 - Fotografia em microscopia óptica do inóculo do reator.

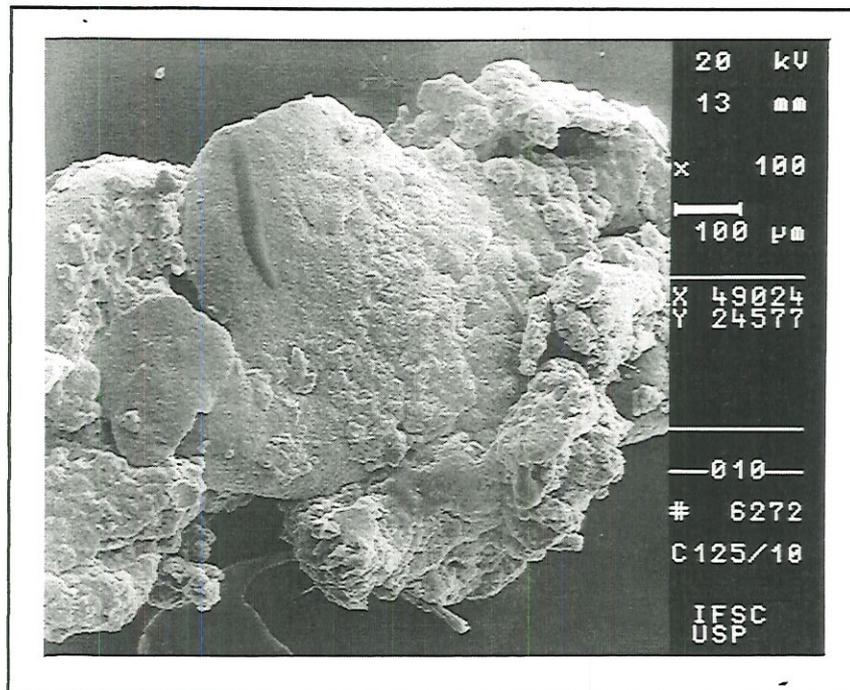


Figura 5.55 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da câmara 1 no 143º dia de operação.

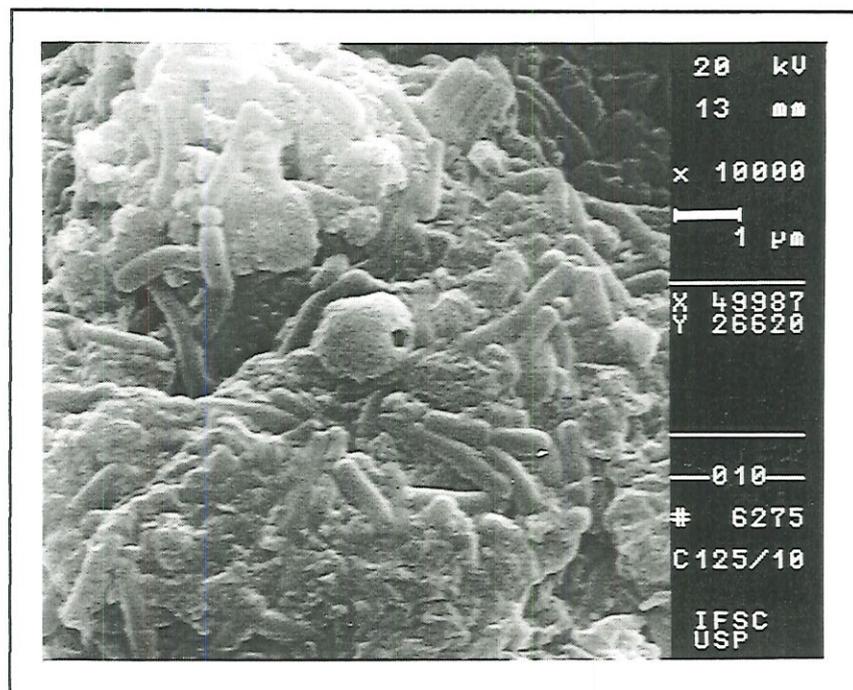


Figura 5.56 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da câmara 1 no 143º dia de operação.

Nas Figuras 5.57 à 5.60 estão expostas as fotografias do lodo da câmara 2 ( câmara de desnitrificação) no 143º dia de operação, ou seja, no mesmo dia de operação registrado nas fotografias da câmara 1. Neste período o reator estava na Fase 1 de operação.

Na Figura 5.57, com aumento de 200 vezes, pode ser vista uma parte de um floco com diversos tipos de microrganismos.

Nas Figuras 5.58 a 5.60, com um aumento agora de 5000 vezes, podem ser observadas bactérias dos tipos cocos, bacilos e filamentosos.

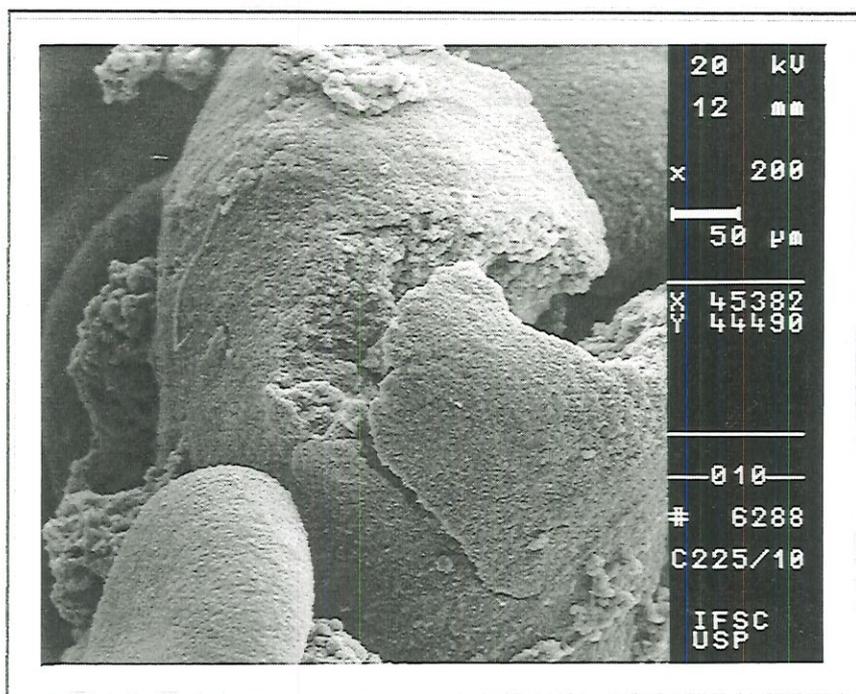


Figura 5.57 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da câmara 2 no 143º dia de operação.

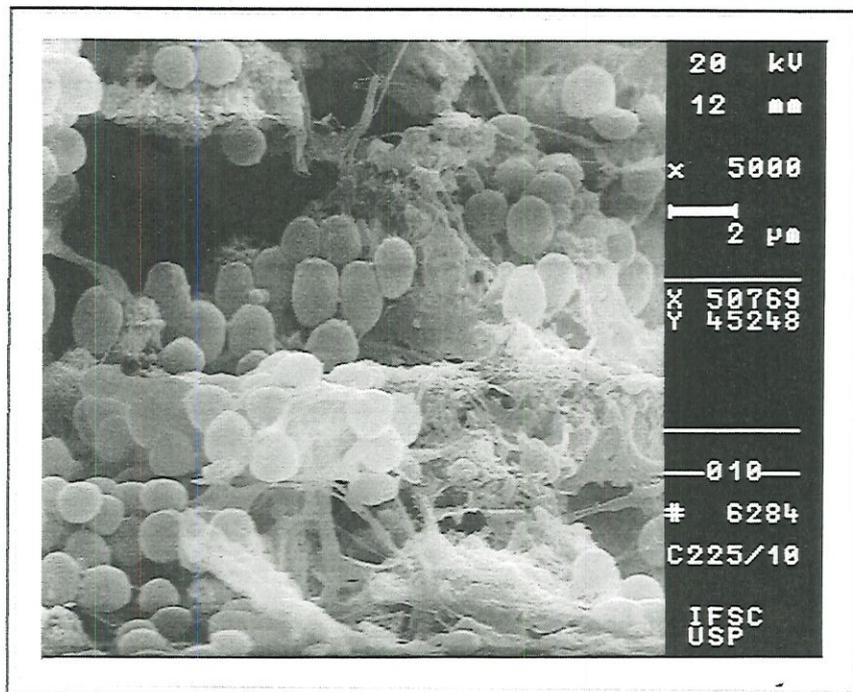


Figura 5.58 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da câmara 2 no 143º dia de operação.

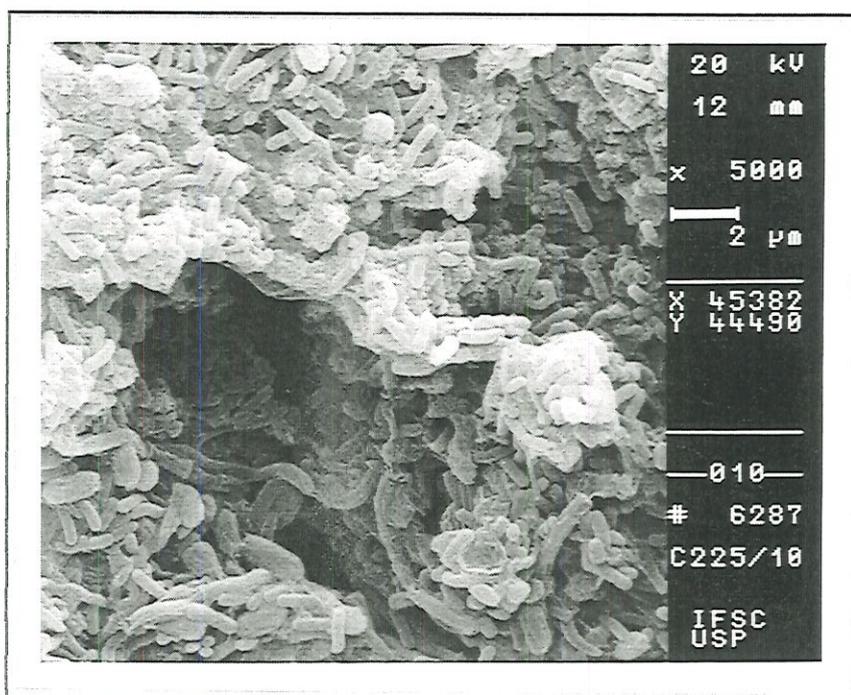


Figura 5.59 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da câmara 2 no 143º dia de operação.

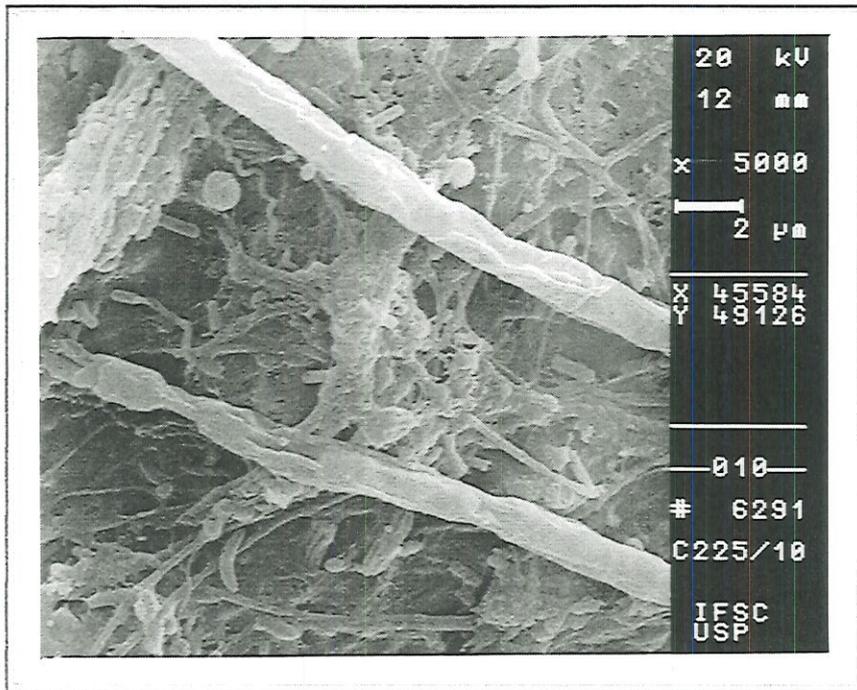


Figura 5.60 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da câmara 2 no 143º dia de operação.

As Figuras 5.61 e 5.62 da câmara 1 (câmara de controle), referem-se ao 215º dia de operação do reator. Neste período o reator estava na Fase 2.2. com tempo de detenção hidráulica de 12 horas e concentração de nitrato mantida a 50 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l.

Na Figura 5.61 que está com aumento de 500 vezes, apresenta-se a estrutura do floco, possivelmente com depósito de material mineralizado, além de bactérias filamentosas e a Figura 5.62, com aumento de 3000 vezes, registra a presença de filamentos na composição do floco.

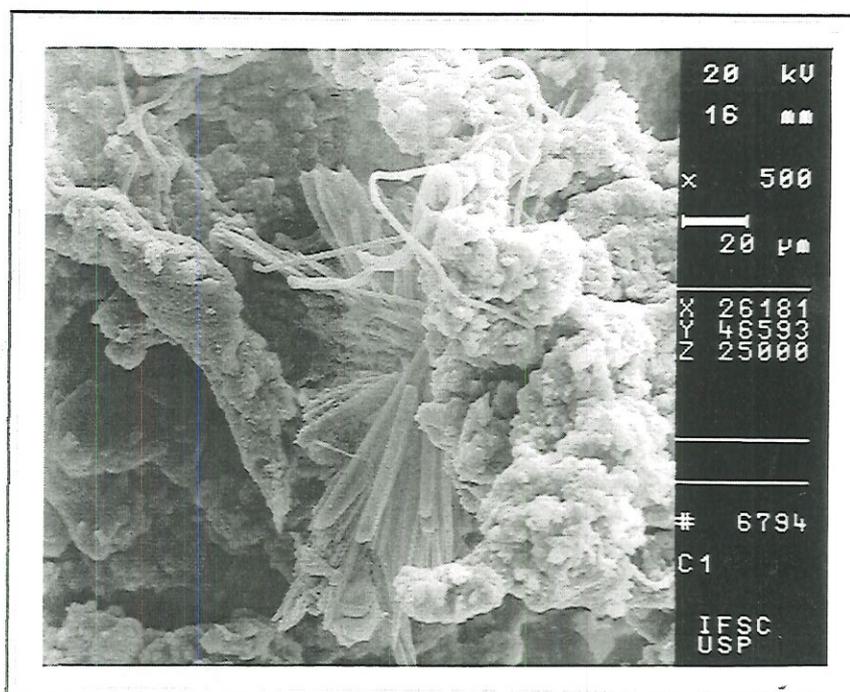


Figura 5.61 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da câmara 1 no 215º dia de operação.

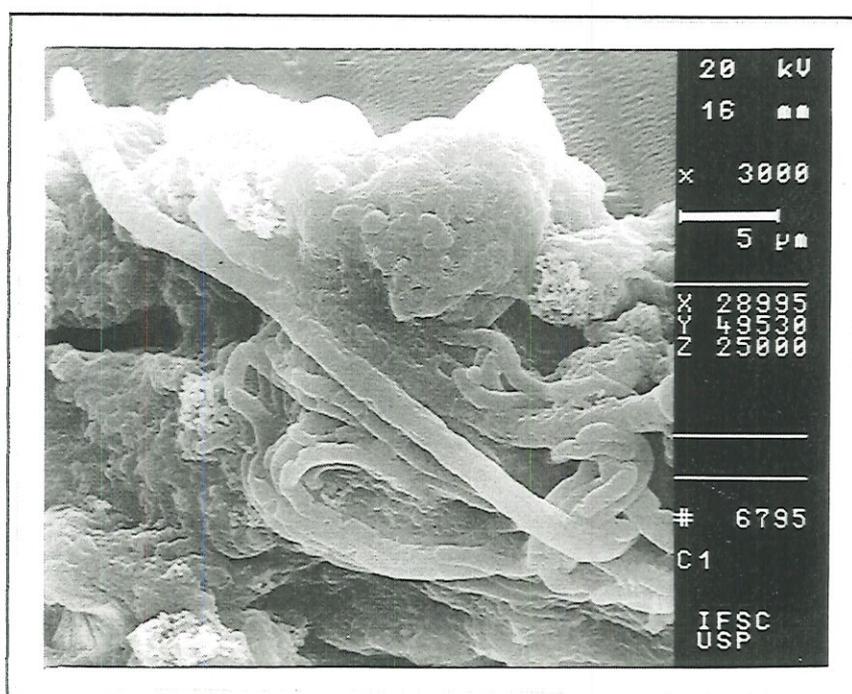


Figura 5.62 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da câmara 1 no 215º dia de operação.

As Figuras 5.63 à 5.65 referem-se ao lodo da câmara 2 ( câmara de desnitrificação) no 215º dia de operação, ou seja, também na Fase 2.2, como nas fotografias mostradas da câmara 1.

As Figuras 5.63 e 5.64, com um aumento de 5000 vezes, registram a superfície de um floco, onde pode ser vista também grande diversidade de morfologias bacterianas tais como cocos, bacilos e filamentos. Na Figura 5.65 predominaram os bacilos e alguns filamentos.

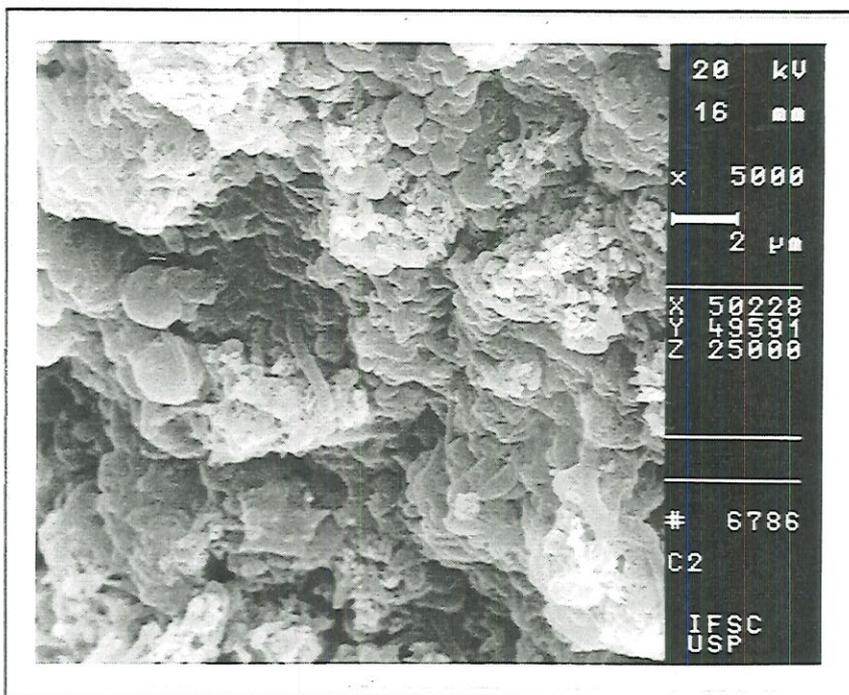


Figura 5.63 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da câmara 2 no 215º dia de operação.

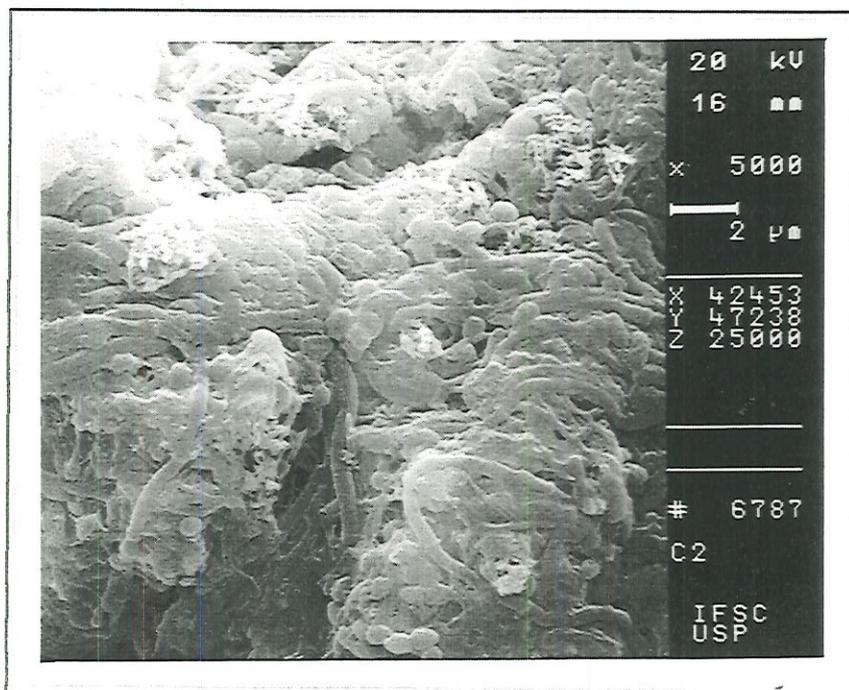


Figura 5.64 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da câmara 2 no 215º dia de operação.

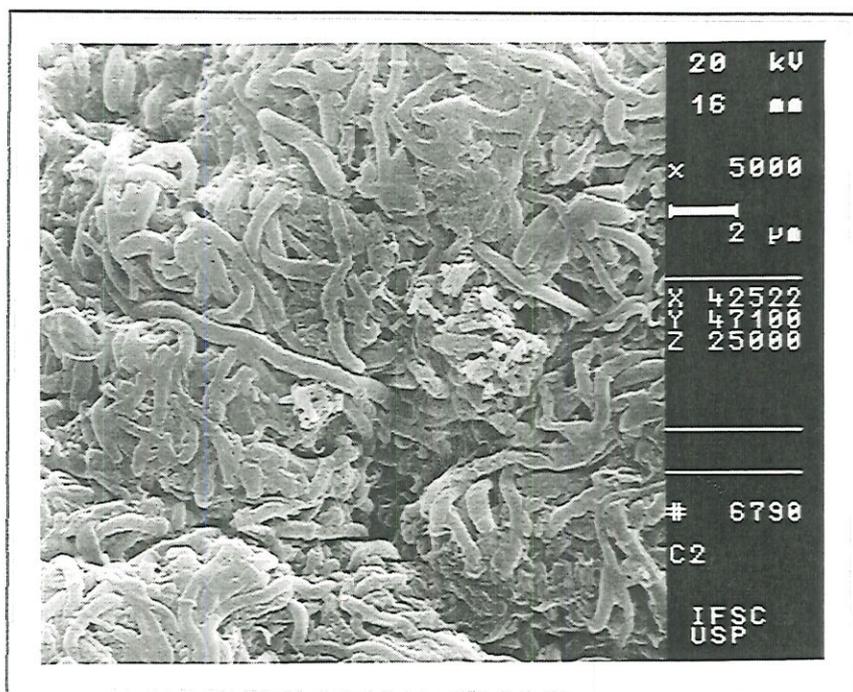


Figura 5.65 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da câmara 2 no 215º dia de operação.

A partir do lodo da câmara de desnitrificação foi isolado um tipo de bactéria desnitrificante. Nas Figuras 5.66 a 5.69 são expostas essas bactérias da cultura purificada.

Na Figura 5.66, com aumento de 2000 vezes, mostra-se uma visão geral da cultura purificada, formada apenas por bactérias tipo bacilos.

Nas Figuras 5.67 a 5.69 são mostradas fotografias com aumento de 5000 e 10000 vezes, onde aparece mais detalhadamente a morfologia das bactérias da cultura purificada de desnitrificantes.

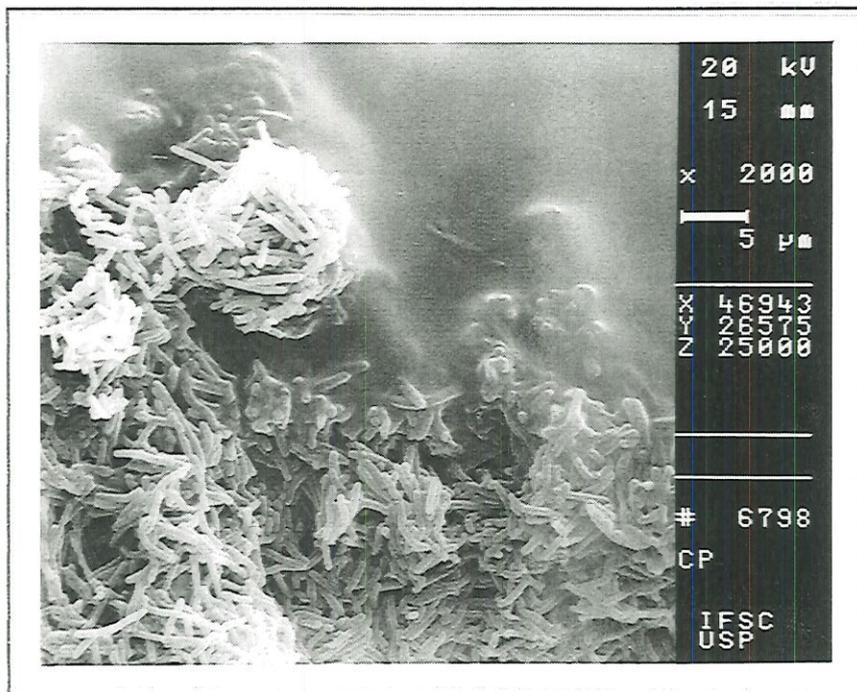


Figura 5.66 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da cultura purificada de bactérias desnitrificantes.

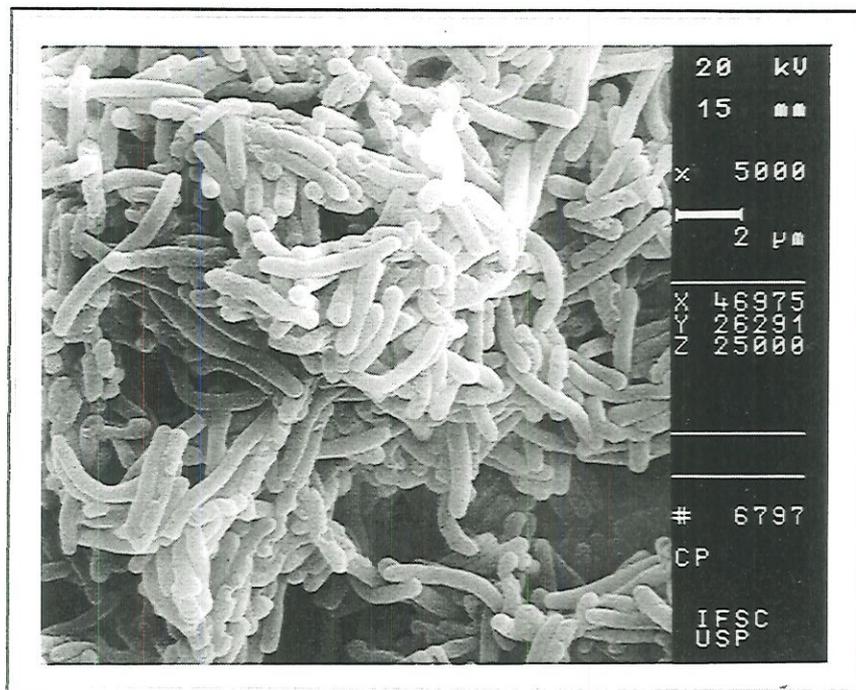


Figura 5.67 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da cultura purificada de bactérias desnitrificantes.

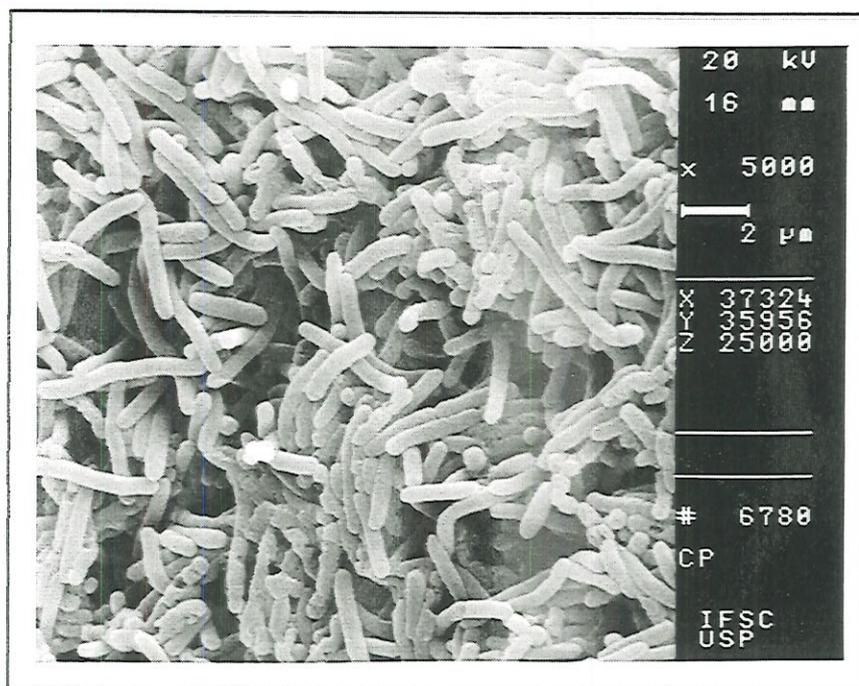


Figura 5.68 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da cultura purificada de bactérias desnitrificantes.

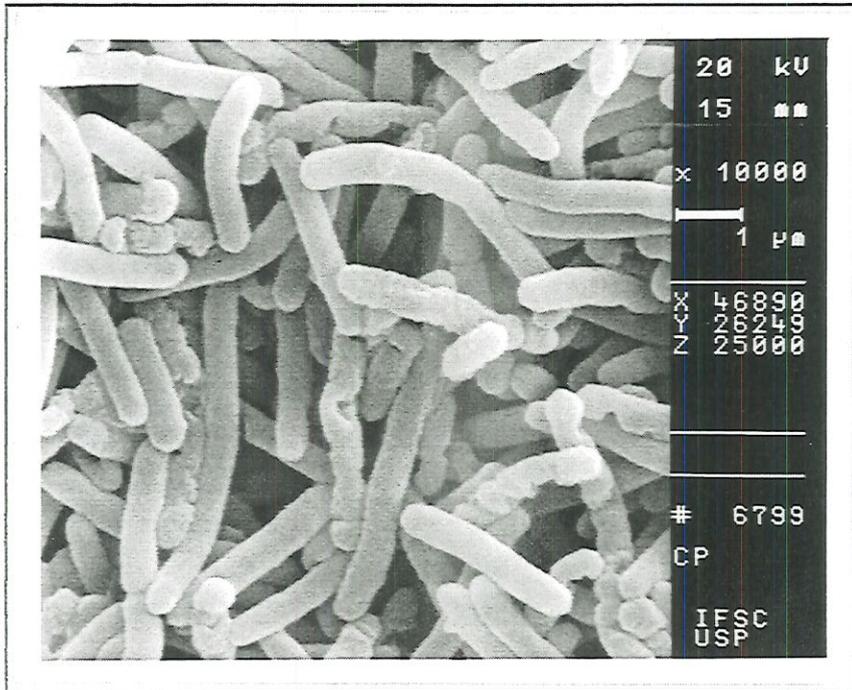


Figura 5.69 - Fotografia em microscopia eletrônica de varredura da cultura purificada de bactérias desnitrificantes.

## **6 - DISCUSSÃO**

### **6.1 - Considerações iniciais**

Muitos foram os ensaios feitos e os resultados mostrados no capítulo anterior. Partindo desses resultados, pode-se conceber várias análises com enfoques distintos. Neste capítulo será discutido um pouco sobre os dados obtidos, sem a pretensão de esgotar todas as explorações possíveis até porque não é esse o objetivo do trabalho.

Inicialmente serão discutidos os resultados dos ensaios divididos por fases de operação do reator. Depois haverá discussão dos resultados das análises que não foram divididas por Fases, são elas: as análises do número mais provável de desnitrificantes; o estudo da taxa máxima de desnitrificação; as fotografias em microscópio óptico e em microscópio eletrônico de varredura.

A instalação do reator de bancada foi mantido durante toda a fase experimental em uma cabina, a qual foi mantida à temperatura controlada de  $28 \pm 1$  °C. A intenção do controle da temperatura foi evitar uma variável a mais durante o experimento que se prolongou por estações distintas, que tiveram variações de temperatura do ar da ordem de 20 °C.

O tratamento biológico é desenvolvido por uma grande gama de espécies diferentes de microrganismos, porém são sempre sensíveis a mudanças de temperatura e cada espécie tem uma faixa ideal para o seu desenvolvimento. A temperatura adotada para o trabalho foi baseada na metodologia proposta por TIEDJE (1982) para quantificar bactérias desnitrificantes, na qual as amostras são inoculadas a  $(28 \pm 1)$  °C que é considerada apropriada para o seu desenvolvimento.

No decorrer da operação do reator, o tempo de detenção hidráulica e a concentração de nitrato foram mudados, como será mostrado no decorrer da discussão de cada uma das fases.

A fonte de carbono utilizada na pesquisa foi esgoto sintético, simulando esgoto doméstico. O esgoto sintético teria pelo menos duas grandes vantagens em relação ao esgoto doméstico, a primeira seria a ausência de microrganismos patógenos. Descartando portanto, o risco de contágio. A segunda vantagem seria a uniformidade das características do esgoto, o que facilitaria análise mais precisa dos resultados obtidos. Porém, essa perspectiva não foi atingida, como pode ser visto nos resultados mostrados no capítulo anterior e no apêndice.

A variação nas características do esgoto sintético é atribuída ao seu preparo, que por ser um trabalho manual está sujeito à variações e também à idade do esgoto que foi coletado para análise, isso influencia principalmente na forma de nitrogênio presente, quanto mais velho o esgoto, mais amonificado está.

Os resultados aqui comentados estão todos expostos em gráficos no capítulo anterior, exceto os resultados de análises que apresentaram erros visíveis.

## 6.2 - Análise da Fase 1 de operação

Durante a Fase 1 o reator foi operado por 22 semanas, com tempo de detenção hidráulica de 12 horas, concentração média de nitrato na câmara de desnitrificação mantida a  $\pm 10 \text{ mgN-NO}_3^-/\text{l}$ , cargas aplicadas médias de  $0,95 \text{ kgDQO}/\text{m}^3\cdot\text{dia}$ ;  $0,10 \text{ kgNTK}/\text{m}^3\cdot\text{dia}$  e  $0,04 \text{ kgN-amoniaco}/\text{m}^3\cdot\text{dia}$ . Essa foi a mais longa de todas as fases, pois nela ainda estavam sendo promovidos acertos na metodologia de quantificação de nitrato.

Os resultados do pH no afluente, efluente 1 e efluente 2 mantiveram-se quase sempre acima de 6,5 e abaixo de 8,0, como pode ser visto na Figura 5.1, ou seja, faixa considerada ideal para o desenvolvimento dos microrganismos e conseqüentemente ideal para o tratamento biológico.

Não houve diferença significativa no pH da câmara anaeróbia (câmara 1) e da câmara de desnitrificação (câmara 2). O pH dos efluentes das duas câmaras mantiveram-se quase sempre acima do pH do esgoto sintético. Mesmo no dia em que o esgoto apresentou pH menor que 6,0, as duas câmaras do reator conseguiram elevá-lo para próximo ao pH neutro.

Este aumento no pH nos efluentes já era esperado, pois tanto no tratamento anaeróbio, quanto na desnitrificação há consumo de hidrogênio e conseqüentemente diminuição na acidez. Segundo VAN HAANDEL & MARAIS (no prelo) na amonificação há consumo de 1 mol de  $\text{H}^+$  por mol de

amônia produzido e na desnitrificação há consumo de 1 mol de  $H^+$  por mol de nitrogênio reduzido.

No presente trabalho, fez-se a opção pelo uso da unidade em  $mgCaCO_3/l$ , apesar de atualmente ser mais utilizado  $eq/l$  ou  $meq/l$ . Para se fazer a conversão das unidades a regra é  $1eq = 50g CaCO_3$ .

No processo de amonificação há produção de alcalinidade de 50g de  $CaCO_3$  por mol de amônia (14gN) produzido e no processo de desnitrificação é produzido 50g de  $CaCO_3$  por mol de  $NO_3^-$  desnitrificado (VAN HAANDEL & MARAIS, no prelo).

Quando a concentração dos ácidos graxos voláteis é reduzida, que é o que ocorre no processo anaeróbio, resulta em um aumento de alcalinidade também.

Como pode ser visto na Figura 5.2 e, como já era esperado, a alcalinidade aumentou nos dois efluentes. Assim como no pH, na alcalinidade também não houve diferença significativa, a produção de alcalinidade foi de 68 e 74  $mg CaCO_3/l$  para as câmaras 1 e 2, respectivamente.

Como são muitos os fatores que influenciam na variação da alcalinidade é muito arriscado afirmar-se, no presente caso, quais os fatores que levaram, e em qual proporção, ao aumento da alcalinidade. Nesta primeira fase de operação alcançava-se, na segunda câmara amonificação e desnitrificação, dois fatores que por si só já levariam ao aumento da alcalinidade.

Na câmara de controle também houve amonificação e redução dos ácidos voláteis.

A carga volumétrica aplicada nesta fase foi de 0,95 kgDQO/m<sup>3</sup>.dia, valor este compatível com a carga aplicada ao UASB (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994) e superior ao adotado para lodos ativados convencionais, que segundo METCALF & EDDY (1991) é no máximo 0,64 kgDQO/m<sup>3</sup>.dia.

Como pode ser visto nas Figuras 5.3 e 5.4 as remoções de DQO bruta e filtrada foram maiores para o efluente 2. A remoção de DQO bruta calculada a partir das Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3, mostra que para a câmara de controle (C1) e para a câmara de desnitrificação (C2), os valores foram aproximadamente 69 e 72%, respectivamente, e para DQO filtrada os valores foram de 52 e 56% para C1 e C2 respectivamente.

Essa remoção de 72% da DQO da amostra bruta é considerada boa e é equivalente a do reator UASB que também tem eficiência de remoção em torno de 70% (JORDÃO & PESSÔA, 1995).

Nas determinações de sólidos apareceram os maiores problemas, tendo acontecido, inclusive, efluentes com concentração de sólidos maior que o afluente, esses resultados foram descartados, pois estava evidente um erro na análise ou no modo de efetuar a coleta, talvez problemas resultantes da não ocorrência da mistura completa.

Esses problemas podem ser explicados e compreendidos se são observados alguns fatores: O primeiro deles já foi comentado no início desse capítulo, seria a não uniformidade nas características do esgoto sintético, como se esperava. Isto implica que no instante da coleta, o efluente poderia

ter características bem diferentes do afluente que poderia ter sido preparado em outro momento não sendo obrigatoriamente iguais. Um segundo fator observado foi a precipitação que normalmente ocorria no recipiente onde ficava o esgoto afluente, onde não havia agitadores. Então, ao se misturar para a coleta do afluente muitas vezes, resultava em afluente mais concentrado do que o afluente do sistema. Por fim, o último problema foi a fuga de sólidos que ocorreu no reator que denunciou uma hidrodinâmica ruim.

Diante dos problemas citados, optou-se por não se explorar os resultados dos sólidos totais.

Quanto aos sólidos suspensos voláteis (SSV) que apresentaram menos problemas, apresentou-se gráfico com os resultados das análises. Levando-se em conta aqueles problemas citados, teceu-se alguns comentários sobre os resultados dos SSV, porém não se aprofundou a discussão.

A partir da Figura 5.7, pode-se observar que houve remoção de sólidos das duas câmaras do reator, não se podendo afirmar que houve diferença significativa entre ambas.

Tentar fazer o balanço de massa das formas de nitrogênio é muito difícil. Segundo CAMPOS (1989) é uma análise muito complexa, pois as conversões entre as várias formas de nitrogênio podem ocorrer das mais diferentes maneiras (assimilação, amonificação, fixação, nitrificação e desnitrificação) e ainda há remoção de nitrogênio pela volatilização de  $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO$  e  $NH_3$ .

Para facilitar a análise do que ocorreu com o nitrogênio nesta primeira fase, Fase 1, de operação podem ser observados alguns valores mostrados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Valores referentes ao nitrogênio nas câmaras do reator na Fase 1 de operação.

Relações referentes ao nitrogênio	Afluente	
DQO <sub>b</sub> /NTK	9,6	
DQO <sub>b</sub> /N. amoniacal	21,2	
DQO <sub>b</sub> /N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> na Câmara 2	47,8	
Valores referentes ao efluente	C1	C2
N. orgânico convertido (mg/l)	16,3	21,9
NTK removido (mg/l)	7,9	13,0
Nitrato reduzido (mg/l)	-	10
Produção de alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	68,1	74,3

Na Tabela 6.1 estão alguns valores importantes para ajudar na compreensão do que ocorreu com o nitrogênio afluente ao sistema. Os valores expostos foram calculados a partir dos valores médios do afluente e efluentes das câmaras.

Para complicar ainda mais o balanço de massa do nitrogênio, sabe-se que o nitrogênio orgânico além de ser convertido para nitrogênio amoniacal, pode também ser produzido a partir da degradação celular.

Para a câmara 1 do reator é um pouco mais simples tentar fazer o balanço de massa de nitrogênio, pois não se tem nitrato, nem oxigênio presentes, sendo descartada a possibilidade de nitrificação, desnitrificação e todos os processos intermediários ou deles originados.

De uma maneira simples, pode-se dizer que 59,5% do nitrogênio orgânico foi convertido em amônia e, depois de amonificado, parte foi removido do sistema, dando total de 15,8% de remoção ou conversão de NTK.

É complicado também afirmar um percentual exato de nitrogênio orgânico convertido à amônia, pois a conversão pode ter sido até maior e esse resultado final já ter sido acrescido de um nitrogênio orgânico derivado da decomposição celular.

Para a câmara 2, assim como na câmara 1, também houve produção de amônia, porém já não se pode afirmar com certeza que a amônia produzida se originou do nitrogênio orgânico, pois existe a presença de nitrato, o que já diversifica as possibilidades de conversão das formas de nitrogênio.

Existe a possibilidade, como afirmou TIEDJE (1982,1988), de haver alta conversão de nitrato para amônia quando a razão DQO/NTK for alta. No presente caso essa relação é igual a 9,6 o que é considerado um valor alto.

Podem ser citados ainda outros pesquisadores, HANAKI & POLPRASERT (1989) que desenvolveram trabalho em que, quando a  $DQO/N-NO_3^-$  foi igual a 106, todo o nitrato foi convertido para amônia. Nessa primeira fase, deste trabalho, a razão foi 47,8 o que leva a crer que parte do nitrato da câmara 2 poderia ter sido amonificado.

Porém, diante dos resultados expostos e comparados com a primeira câmara, onde existe a anaerobiose e a concentração de nitrogênio amoniacal

efluente foi bem semelhante ao da segunda câmara, é pouco provável que o nitrato tenha sido amonificado.

O nitrato presente na segunda câmara pode também ter sofrido redução assimilatória ou dissimilatória.

Segundo a EPA (1975) quando já existe amônia no meio, a assimilação do nitrato é desnecessária e segundo METCALF & EDDY(1991) a redução assimilatória do nitrato só acontece quando o nitrato é a única forma de nitrogênio disponível.

Partindo dessas afirmativas, pode-se concluir que o nitrato sofreu redução dissimilatória. Essa remoção total do nitrato vem a reafirmar também o resultado encontrado em trabalho desenvolvido por ABUFAYED & SCHROEDER (1986) que para razão de  $DQO/N-NO_3^- > 7$ , conseguiram total remoção de nitrato.

O nitrogênio orgânico que em média correspondeu a 27 mg/l de esgoto sintético, foi convertido para amônia em 80%, na câmara 2. É necessário que o nitrogênio orgânico seja amonificado, para depois ser assimilado pelas bactérias ou removido do sistema.

Quanto ao nitrogênio total, ou seja, o nitrogênio orgânico mais o amoniacal, houve remoção de aproximadamente 26% na câmara 2. Essa remoção é considerada boa levando-se em consideração os dados de METCALF & EDDY (1991) no qual em processo anaeróbio ou em desnitrificação, a remoção de nitrogênio orgânico e amônia são desprezíveis.

### 6.3 - Análise da Fase 2.1 de operação

Na Fase 2.1 o reator foi operado durante 7 semanas, com tempo de detenção hidráulica de 12 horas, com concentração média de nitrato na câmara de desnitrificação igual a  $50 \text{ mgN-NO}_3^-/\text{l}$  e cargas aplicadas iguais a  $0,96 \text{ kgDQO}/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$ ;  $0,09 \text{ kg NTK}/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$  e  $0,01 \text{ kgN-amoniaco}/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$ .

Os resultados do pH no afluente, efluentes 1 e 2, nesta fase, são bem semelhantes aos resultados da primeira, como pode ser visto na Figura 5.8. O pH variou entre 6,5 e 8,0, com uma diferença um pouco maior entre a elevação do pH no efluente 1 em relação ao efluente 2, mas não chega a ser uma diferença significativa.

Este aumento do pH nos efluentes, como já foi explicado anteriormente, deve-se ao consumo de hidrogênio e conseqüente diminuição da acidez.

É importante considerar que o pH se manteve sempre na faixa ideal para o desenvolvimento das bactérias, que são as principais responsáveis pelo processo de tratamento biológico.

Como pode ser visto na Figura 5.9 houve aumento de alcalinidade para os dois efluentes, por motivos já abordados na análise da fase anterior. Porém, nesta fase a câmara 2 teve maior produção de alcalinidade.

Na câmara 1 foi mantido o mesmo nível de produção de alcalinidade da fase anterior, a produção de amônia foi  $82 \text{ mgCaCO}_3/\text{l}$ . Na segunda câmara aumentou a concentração de nitrato e com isso também aumentou a produção de alcalinidade para  $166 \text{ mgCaCO}_3/\text{l}$ .

Ao contrário do que aconteceu na Fase 1, nesta fase já se pode considerar uma diferença razoável na produção de alcalinidade.

A carga volumétrica aplicada nesta fase foi de 0,96 kgDQO/m<sup>3</sup>.dia, valor bem semelhante ao da fase anterior e compatível à carga aplicada no reator UASB.

Como pode ser observado nas Figuras 5.10 e 5.11 a remoção de DQO bruta para o efluente 1 foi maior que para o efluente 2; 79% e 65% respectivamente, enquanto que para DQO filtrada a remoção nas duas câmaras foi praticamente igual, 73% e 75% respectivamente.

Pode-se considerar que as duas câmaras tiveram boa remoção de matéria orgânica.

Em relação aos sólidos, os problemas e observações citados na fase anterior servem também para esta. Com respeito aos sólidos suspensos voláteis a remoção foi um pouco maior na segunda câmara do reator, porém não foi uma diferença significativa, principalmente diante dos problemas já levantados e da pouca confiabilidade que esse ensaio nos mostrou.

Quanto ao nitrogênio, será mostrado na Tabela 6.2 algumas relações para facilitar a análise desta fase.

Tabela 6.2- Valores referentes ao nitrogênio nas câmaras do reator na Fase 2.1 de operação.

Relações referentes ao nitrogênio	Afluente	
DQO <sub>b</sub> /NTK	10,5	
DQO <sub>b</sub> /N. amoniacal	85,6	
DQO <sub>b</sub> /N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> na Câmara 2	9,6	
Valores referentes ao efluente	C1	C2
N. orgânico convertido (mg/l)	31,0	27,4
NTK removido (mg/l)	7,3	6,3
Nitrato reduzido (mg/l)	-	50
Produção de alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	82,4	166,1

Para a câmara 1 do reator é um pouco menos complicado tentar fazer o balanço de massa de nitrogênio, como já foi observado antes.

Então a análise para a primeira câmara resume-se à conversão de 77% do nitrogênio orgânico para amônia e remoção de 16% do NTK, como na fase anterior. Com as mesmas observações feitas na fase anterior.

Observando-se a Figura 5.5, percebe-se que o nitrogênio afluente ao sistema estava quase que totalmente na forma de nitrogênio orgânico, o que significa que o esgoto sintético foi utilizado logo depois do preparo, sem tempo para amonificação. Quando se observa os resultados, vê-se que houve, nas duas câmaras, um aumento considerável na produção de amônia. Isto provavelmente aconteceu devido à maior concentração de nitrogênio orgânico disponível para conversão.

Pode-se perceber que a concentração final de nitrogênio amoniacal foi apenas um pouco menor que a concentração final da fase anterior 29,3 e 26,7 mg/l para câmara 1 e 2 respectivamente.

A relação C/N nesta fase foi 10,5 o que é muito próxima ao valor da fase anterior e também considerada alta e permite admitir a possibilidade do nitrato da segunda câmara ter sido convertido para amônia, porém lembrando-se das questões levantadas na análise da fase anterior, essa ocorrência é pouco provável.

Para fortalecer a desconfiança sobre a não conversão do nitrato para amônia, observa-se que a relação  $DQO/N-NO_3^-$  reduziu-se significativamente, devido ao aumento na concentração de nitrato, passando a ser 9,6, não sendo uma relação ideal para a conversão do nitrato para amônia.

O nitrato presente na segunda câmara foi totalmente removido. Lembrando trabalho citado anteriormente, para relação de  $DQO/N-NO_3^- > 7$ , o nitrato foi totalmente removido, reafirma o que aconteceu nesta fase também.

Segundo o STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (1985) quando existe concentração de nitrato acima de 10 mgN- $NO_3^-$ /l, ele pode oxidar parte da amônia e produzir  $N_2O$ , interferindo negativamente na determinação do NTK.

Para a segunda câmara a conversão de nitrogênio orgânico foi 68%, e quanto a remoção de NTK foi 14%, o que já foi citado na fase anterior. É um valor considerável para reatores anaeróbios e de desnitrificação.

## 6.4 - Análise da Fase 2.2 de operação

Como já foi dito no capítulo anterior a Fase 2.2 é uma continuação da Fase 2.1 e teve essa subdivisão devido a uma interrupção na operação do reator.

A concentração média de nitrato também foi de  $50 \text{ mgN-NO}_3^-/\text{l}$ , o tempo de detenção hidráulica de 12 horas, as cargas aplicadas de  $0,84 \text{ kgDQO}/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$ ;  $0,07 \text{ kg NTK}/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$  e  $0,04 \text{ kgN-amoniaco}/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$ . A duração dessa fase foi de duas semanas.

Assim como nas fases anteriores não houve nenhum problema com o pH, ele se manteve sempre na faixa ideal para o tratamento biológico, como pode ser visto na Figura 5.15. Nesta fase, apesar das características serem iguais à fase anterior, o pH do efluente 2 foi bem mais elevado do que do efluente 1, porém sem sair da faixa considerada ideal.

A alcalinidade produzida pela primeira câmara foi  $62 \text{ mgCaCO}_3/\text{l}$ , entretanto, apesar de ser um pouco maior que a produção da fase anterior, pode-se dizer que se manteve próximo. Já na segunda câmara a produção de alcalinidade continuou aumentando, chegando a  $230 \text{ mgCaCO}_3/\text{l}$ .

Fica complicado explicar essa variação na alcalinidade da segunda câmara, pois a concentração de nitrato não variou e a quantidade de nitrogênio amonificado foi ainda menor que a da fase anterior.

A carga volumétrica, em torno de  $0,84 \text{ kgDQO}/\text{m}^3 \cdot \text{dia}$ , caiu um pouco devido a uma queda na DQO do esgoto sintético, que como já foi dito antes não manteve as características constantes. Mesmo sendo menor que as

cargas das fases anteriores ainda se mantiveram com carga considerada alta.

Quanto à remoção de matéria orgânica, nesta fase foi maior na primeira câmara. Sendo 75% e 66% de remoção de DQO bruta para as câmaras 1 e 2, respectivamente. Para DQO filtrada, as remoções foram exatamente iguais, 68%.

Com os sólidos suspensos voláteis aconteceu também um resultado diferente dos anteriores, a remoção de sólidos foi maior para a primeira câmara, mas vale salientar se ter menor confiabilidade nesses resultados.

Quanto ao nitrogênio, será mostrado na Tabela 6.3 algumas relações que certamente tornarão mais fácil a visualização do que ocorreu .

Tabela 6.3 - Valores referentes ao nitrogênio nas câmaras do reator na Fase 2.2 de operação.

Relações referentes ao nitrogênio	Afluente	
DQO <sub>b</sub> /NTK	11,9	
DQO <sub>b</sub> /N. amoniacal	23,8	
DQO <sub>b</sub> /N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> na Câmara 2	8,5	
Valores referentes ao efluente	C1	C2
N. orgânico convertido (mg/l)	17,6	16,4
NTK removido (mg/l)	3,0	5,8
Nitrato reduzido (mg/l)	-	50,0
Produção de alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	61,9	230,0

Na primeira câmara todo o nitrogênio que entrou no sistema na forma de nitrogênio orgânico foi convertido para nitrogênio amoniacal, ou seja, os

17,6 mg/l de nitrogênio orgânico foi 100% convertido e o NTK teve remoção de 8,5%.

Observando-se os resultados da conversão de nitrogênio orgânico para amônia fica evidente que as duas câmaras tiveram resultados muito semelhantes, 100% e 93% para as câmaras 1 e 2, respectivamente. Fortalecendo a idéia de que o nitrato não está interferindo na concentração de amônia no efluente da câmara 2.

O nitrato da câmara de desnitrificação foi totalmente removido, assim como nas fases anteriores.

Quanto à remoção de NTK, foi 14% para a câmara 2. Sendo citado anteriormente, é um valor considerável para reatores anaeróbios e de desnitrificação.

### **6.5 - Análise da Fase 3 de operação**

A Fase 3 teve duração de 2 semanas. O tempo de detenção hidráulica foi de 12 horas e a concentração média de nitrato foi mantida a 100 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l, as cargas aplicadas foram 0,65 kgDQO/m<sup>3</sup>.dia; 0,07 kgNTK/m<sup>3</sup>.dia e 0,04 kg N-amoniaco/m<sup>3</sup>.dia. Foi a maior concentração de nitrato adotada durante a operação do reator.

O resultado do pH não teve nenhuma diferença das outras fases. Manteve-se sempre a uma faixa ideal para processos biológicos e os efluentes sempre com pH acima do pH afluente, sendo o valor do pH da segunda câmara um pouco acima do valor da primeira.

Quanto à alcalinidade, a câmara 1 manteve o seu nível de aumento de alcalinidade, chegando nesta fase a 94 mgCaCO<sub>3</sub>/l. Já a segunda câmara chegou, nesta fase, a sua maior produção de alcalinidade, que aumentou cerca de 244 mgCaCO<sub>3</sub>/l acima da alcalinidade inicial.

Esse resultado, bem mais alto para a segunda câmara, já era esperado, baseando-se no fato que a desnitrificação produz alcalinidade e tinha-se alta concentração de nitrato e uma taxa de desnitrificação elevada.

A carga volumétrica aplicada nesta fase foi 0,65 kg DQO/m<sup>3</sup>.dia. A carga, mais baixa, deveu-se a uma queda na concentração da DQO. Essa queda na DQO pode ser atribuída a degradação de alguma solução estoque com a qual o esgoto foi preparado.

Mesmo assim a carga aplicada ainda é equivalente a uma carga aplicada a um reator UASB. Tomou-se como exemplo o reator UASB para comparação de cargas e remoções de matéria orgânica por ser um tratamento anaeróbio bem difundido e com eficiência reconhecida.

Nesta fase, a remoção de DQO bruta na câmara 1 continua maior que na segunda câmara. Valores iguais a 65% e 49% para as câmaras 1 e 2, respectivamente. Em compensação, a DQO filtrada teve uma remoção melhor na segunda câmara, o que não é nada fácil de entender, 61% e 71% para as câmaras 1 e 2 respectivamente.

Nesta fase a remoção de matéria orgânica não atingiu às expectativas, ficando abaixo da média de remoção do reator UASB.

Nesta fase ocorreu com os sólidos suspensos voláteis o mesmo problema já detectado nos ensaios de sólidos totais, o que não é nada

espantoso, afinal os SSV são apenas uma parte dos sólidos totais que apresentaram problemas em seus ensaios, Pelos mesmos motivos anteriores os SSV não foram discutidos. Os resultados estão expostos nos anexos para averiguação.

Os resultados dos sólidos não foram os únicos a apresentar problemas nesta fase, também no ensaio do nitrogênio amoniacal, foi necessário o descarte dos resultados. Os resultados estão expostos nos anexos, mas não foram considerados, pois não havia lógica em considerar um nitrogênio amoniacal maior que o nitrogênio total. Esse resultado pode ter várias atribuições, porém como atingiu os ensaios de uma única fase, desconfia-se da existência de algum ácido estragado ou similar, durante o ensaio.

Para motivo de análise, mesmo que prejudicada das formas de nitrogênio, são mostrados na Tabela 6.4 alguns valores referentes ao nitrogênio nesta fase.

Tabela 6.4 - Valores referentes ao nitrogênio nas câmaras do reator na Fase 3 de operação.

Relações referentes ao nitrogênio	Afluente	
DQO <sub>b</sub> /NTK	8,8	
DQO <sub>b</sub> /N. amoniacal	17,9	
DQO <sub>b</sub> /N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> na Câmara 2	3,2	
Valores referentes ao efluente	C1	C2
N. orgânico convertido (mg/l)	-	-
NTK removido (mg/l)	5,9	3,6
Nitrato reduzido (mg/l)	-	85,4
Produção de alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	93,4	243,9

Como pode ser visto, a análise ficou realmente prejudicada. A concentração de nitrogênio amoniacal do afluente, nesta fase, foi bem semelhante a anterior, em torno de 18 mg/l, e a expectativa é que a concentração de nitrogênio amoniacal na saída também seja semelhante a da fase anterior, já que até agora a diferença na concentração de nitrato não causou nenhuma interferência na conversão do nitrogênio orgânico para amônia. Porém fica difícil afirmar porque não foram coletados dados.

O nitrato, que teve concentração excessivamente alta, não foi totalmente desnitrificado, é possível que a capacidade de desnitrificação das bactérias presentes do reator tenha sido superada.

Quanto ao NTK foi removido 16% e 10% das câmaras 1 e 2, respectivamente, e como afirmado anteriormente não havia expectativa para grandes remoções de nitrogênio.

## **6.6 - Análise da Fase 4 de operação**

A Fase 4 de operação teve duração de 1 semana. A concentração foi reduzida para 10 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l, o tempo de detenção hidráulica foi reduzido para 6 horas, as cargas aplicadas foram iguais a 1,37 kgDQO/m<sup>3</sup>.dia; 0,12 kgNTK/m<sup>3</sup>.dia e 0,05 kgN-amoniacal/m<sup>3</sup>.dia.

A Fase 4 teve duração menor porque o reator tinha um alto consumo de esgoto - difícil de manter - e as bactérias já estavam bem adaptadas a reduzir altas concentrações de nitrato; assim não precisavam mais passar por nenhum período de adaptação.

Sobre o pH, salienta-se apenas que ele manteve a mesma tendência que vem mantendo até agora, esteve sempre dentro da faixa ideal para tratamentos biológicos.

O aumento da alcalinidade do esgoto afluente, manteve-se praticamente constante na primeira câmara, enquanto na segunda, essa produção diminuiu bastante. Essa diminuição na produção de alcalinidade na segunda câmara é certamente responsabilidade da redução na concentração de nitrato. Lembrando mais uma vez, a desnitrificação é diretamente proporcional ao aumento da alcalinidade, a produção na câmara 1 foi 91 mgCaCO<sub>3</sub>/l e na segunda 197 mgCaCO<sub>3</sub>/l.

A carga volumétrica aumentou devido à redução no tempo de detenção hidráulica, apesar da DQO ainda está abaixo de 400 mg/l. A carga nesta fase passou a ser igual a 1,37 kg DQO/m<sup>3</sup>.dia. O que é uma carga muito alta, comparada com a carga admitida para um lodo ativado de mistura completa, que segundo METCALF & EDDY(1981) suporta carga entre 0,8 - 1,9 kg DQO/m<sup>3</sup>.dia.

A remoção da DQO bruta continuou sendo maior para a primeira câmara, 63% e 51% para as câmaras 1 e 2, respectivamente. Também na DQO filtrada, a remoção foi maior para a primeira câmara, 62% e 56% para a segunda.

Os SSV embora não apresentando tantos problemas como a fase anterior, ainda apresenta dúvidas nos resultados dos ensaios. Mesmo assim, observa-se que a remoção de sólidos foi maior, também, na primeira câmara.

Quanto ao nitrogênio, serão mostradas na Tabela 6.5 algumas relações que facilitarão o entendimento das conversões e remoções de nitrogênio .

Tabela 6.5 - Valores referentes ao nitrogênio nas câmaras do reator na Fase 4 de operação.

Relações referentes ao nitrogênio	Afluente	
DQO <sub>b</sub> /NTK	11,4	
DQO <sub>b</sub> /N. amoniacal	26,3	
DQO <sub>b</sub> /N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> na Câmara 2	34,2	
Valores referentes ao efluente	C1	C2
N. orgânico convertido (mg/l)	14,5	9,3
NTK removido (mg/l)	5,8	4,3
Nitrato reduzido (mg/l)	-	10,0
Produção de alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	91,3	197,2

O nitrogênio orgânico voltou a manter as médias das fases anteriores e foi convertido para amônia em aproximadamente 15 mg/l. Quanto ao NTK foi removido em torno de 19%.

O nitrato na segunda câmara foi totalmente removido, o que já era esperado pois as bactérias da segunda câmara já estavam adaptadas a altas concentrações de nitrato. Essa adaptação faz com que as bactérias consigam desnitrificar em maior velocidade. Então, mesmo com a redução no tempo de detenção hidráulica e compensatória redução na concentração de nitrato, houve total remoção de nitrato.

O NTK da segunda câmara foi reduzido em 14%, considerada muito boa para um reator de desnitrificação.

## 6.7 - Análise da Fase 5 de operação

A Fase 5 foi a mais curta de todas, teve duração apenas de quatro dias, o que é muito pouco para se estabelecer conclusões precisas acerca do desempenho do reator, porém foi a fase mais difícil de ser mantida, devido ao volume de esgoto necessário para mantê-la, 456 l/dia.

A concentração média de nitrato foi mantida em 10 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l, porém o tempo de detenção hidráulica foi reduzido para 1 hora, para que fosse observado o desempenho do reator com tempo de detenção hidráulica bem baixo.

As cargas aplicadas foram altas em relação às fases anteriores, 10,07 kg DQO/m<sup>3</sup>.dia; 1,36 kgNTK/m<sup>3</sup>.dia e 0,28 kgN-amoniacoal/m<sup>3</sup>.dia.

Embora a duração da fase tenha sido curta, devido ao tempo de detenção hidráulica também ser pequeno, houve a possibilidade de se fazer mais de uma coleta por dia, mantendo sempre um mínimo de tempo equivalente a quatro tempos de detenção hidráulica entre as coletas.

O pH continuou com o mesmo comportamento das fases anteriores, os valores do pH dos efluentes sempre acima dos valores do afluente e o efluente 2 sempre com pH acima do valor do efluente 1, porém todos um pouco acima do pH neutro e dentro da faixa ideal para o desenvolvimento do processo biológico.

A alcalinidade produzida foi bastante reduzida, certamente devido ao curto tempo de detenção hidráulica e na segunda câmara ainda ocorreu também a redução na concentração de nitrato que já vinha causando redução da produção de alcalinidade desde a fase anterior.

A produção de alcalinidade aproximada na câmara 1 foi 22 mgCaCO<sub>3</sub>/l e na câmara 2 foi 38 mgCaCO<sub>3</sub>/l.

A carga volumétrica aplicada nesta fase foi 10 kg DQO/m<sup>3</sup>.dia, a qual é considerada bastante alta, bem superior à carga suportada por um reator UASB.

A remoção de DQO foi bem semelhante para as duas câmaras, tanto na DQO bruta, como na filtrada. A remoção da DQO bruta foi 48% e 46% para as câmaras 1 e 2, respectivamente, e da mesma forma para a DQO filtrada foi 31% e 36%.

Não foi uma remoção satisfatória, menor que 50% e bem abaixo do desempenho que vinha tendo até aqui, essa queda de eficiência certamente é devida à redução no tempo de detenção hidráulica.

Os sólidos seguiram o mesmo comportamento da fase anterior; remoção em torno de 50% para as duas câmaras com uma pequena vantagem para a câmara 1.

Quanto ao nitrogênio, são mostradas na Tabela 6.6 algumas relações que ajudarão na visualização das conversões e remoções de nitrogênio .

Tabela 6.6 - Valores referentes ao nitrogênio nas câmaras do reator na Fase 5 de operação.

Relações referentes ao nitrogênio	Afluente	
DQO <sub>b</sub> /NTK	7,4	
DQO <sub>b</sub> /N. amoniacal	35,9	
DQO <sub>b</sub> /N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> na Câmara 2	42,0	
Valores referentes ao efluente	C1	C2
N. orgânico convertido (mg/l)	23,5	15,3
NTK removido (mg/l)	16,0	12,8
Nitrato reduzido (mg/l)	-	10,0
Produção de alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	21,7	37,7

O nitrogênio orgânico afluente nesta fase foi equivalente ao da segunda fase, quando foi dito que o esgoto sintético certamente teria sido utilizado logo depois do preparo, sem tempo suficiente para amonificação, o que agora se confirma, pois nesta fase o tempo só era suficiente para o preparo de novo esgoto que logo em seguida era utilizado, também sem tempo para amonificação.

Com a concentração de nitrogênio orgânico alta no afluente, maior a possibilidade de conversão para amônia, por isso a conversão de nitrogênio orgânico para amônia foi 23,5 mg/l e 15,3 mg/l para as câmaras 1 e 2, respectivamente.

O nitrato também foi totalmente removido apesar do curto tempo de detenção hidráulica, explica-se com os mesmos argumentos da fase anterior, a adaptação das bactérias.

O NTK teve alta remoção para câmaras 1 e 2, respectivamente, 28% e 23%.

## **6.8 - Considerações finais sobre as fases de operação**

Durante as várias fases de operação do reator e diante dos resultados das análises, pode-se perceber que o tratamento biológico é bastante complicado para ser analisado. Muitas vezes para iguais condições de funcionamento, de carga e de relações de carbono e nitrogênio, os resultados foram bem diferentes. Alguns ficaram bem próximos a um referencial teórico, outros se distanciaram de maneira que ficou complicado encontrar explicação lógica.

Durante a operação alguns problemas foram encontrados, sendo o maior deles a metodologia para quantificação do nitrato. Depois de várias tentativas de adaptar metodologias utilizadas para análise de água ou para esgotos com pequenas concentrações de nitrato, enfim o acerto veio com o método de análise em fluxo contínuo utilizando a redução do nitrato para nitrito com limalhas de cádmio. Esse problema fez com que muito tempo de operação fosse perdido.

As últimas duas fases tiveram pouco tempo de análise, devido, entre outros motivos, à fadiga que neste período já era bem grande.

Porém, diante dos dados mostrados fase à fase, vamos fazer mais algumas observações.

Analisando-se o pH durante todo o tempo de operação do reator, pode-se observar que os efluentes mantiveram-se entre 7,1 e 8,2 e embora a diferença entre os valores do pH dos efluentes das duas câmaras seja

pequena, a câmara de desnitrificação teve sempre um pH mais elevado que a câmara anaeróbia.

Como esse resultado foi constante durante todo o trabalho, arrisca-se afirmar que a desnitrificação eleva o pH mais que o processo anaeróbio.

A alcalinidade que no afluente variou de 177 a 230 mg CaCO<sub>3</sub>/l nos efluentes variou de 222 a 308 mg CaCO<sub>3</sub>/l para câmara 1 e de 238 a 445 mg CaCO<sub>3</sub>/l para a câmara 2. A alcalinidade, assim como o pH, foi sempre mais elevada no processo de desnitrificação.

Neste caso essa diferença entre as câmaras, deve-se diretamente à desnitrificação que gera alcalinidade. Não é possível afirmar se na mesma proporção que a literatura mostra, pois houve variação no aumento. Porém, pode-se perceber nos resultados, em anexo, que a alcalinidade foi maior na fase em que a concentração de nitrato também foi maior.

Na Tabela 6.7 são expostos os valores das cargas orgânicas aplicadas e removidas em todas as fases de operação do reator.

Tabela 6.7 - Cargas orgânicas aplicadas e removidas em todas as fases de operação do reator.

Fases	$\theta_h$ (h)	Carga orgânica aplicada (kgDQO/m <sup>3</sup> di a)	Carga orgânica removida (kgDQO/m <sup>3</sup> di a)		Eficiência de remoção (%)	
1	12	0,95	0,65	0,69	68	72
2.1	12	0,96	0,76	0,63	79	65
2.2	12	0,84	0,63	0,55	75	66
3	12	0,63	0,41	0,31	65	49
4	6	1,37	0,87	0,70	63	51
5	1	10,07	4,82	4,67	48	46

As cargas volumétricas em relação a DQO bruta variaram de 0,63 a 10,07 kgDQO/m<sup>3</sup>.dia, ou seja, variaram de cargas equivalentes às aplicadas em reator UASB - até 3 kgDQO/m<sup>3</sup>dia - a altos valores de taxa orgânica.

As remoções de DQO bruta variaram de 46 a 79%. A câmara de desnitrificação só removeu mais DQO na Fase 1, quando a concentração de nitrato afluente foi de 10 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l e o tempo de detenção hidráulica igual a 12 horas. Exceto na Fase 1, a câmara anaeróbia sempre removiu mais matéria orgânica que a de desnitrificação.

Os sólidos totais por terem alguns resultados bem distantes do que seria aceitável tiveram seus resultados ignorados, porém estão todos listados no apêndice, mesmo com erros claros.

O nitrogênio orgânico da câmara anaeróbia foi convertido com variações de 52 a 100% e o aumento na conversão foi maior quando a concentração de nitrogênio orgânico foi menor.

A remoção de NTK variou de 8,5% a 28% na primeira câmara, o que é considerado uma boa remoção, pois nos tratamentos anaeróbios a remoção de nitrogênio é desprezível.

Na câmara de desnitrificação a conversão de nitrogênio orgânico variou de 34% a 93%. Com estes resultados, arrisca-se afirmar que o nitrato presente foi desnitrificado e não amonificado, ainda mais porque não houve nenhuma relação entre o aumento de nitrogênio amoniacal e o aumento da concentração de nitrato.

A remoção de NTK variou de 10% a 26% na segunda câmara e a maior remoção ocorreu nas menores concentrações de nitrato e vice-versa.

Apesar de terem sido calculadas as relações das várias formas de nitrogênio com o carbono não deu para fazer associações com o resultado das análises, pois não foi observada nenhuma lógica a ser seguida, porém esses dados estão expostos no trabalho para análises posteriores.

### **6.9 - Estimativa do número mais provável de bactérias desnitrificantes.**

A estimativa do número de bactérias desnitrificantes, como pode ser observada na Figura 5.9, teve grande variação. Na câmara de controle, ou seja, na câmara 1 a taxa específica variou de  $1,9 \times 10^6$  indivíduos/gSSV a  $2,7 \times 10^8$  indivíduos/gSSV. Na câmara de desnitrificação, câmara 2, trabalhou-se com duas concentrações de nitrato diferentes. Na primeira, igual a  $10 \text{ mgN-NO}_3^-/\text{l}$  a taxa específica variou de  $1,1 \times 10^7$  a  $1,3 \times 10^9$  indivíduos/gSSV. Na segunda concentração, de  $50 \text{ mgN-NO}_3^-/\text{l}$  a variação foi de  $7,4 \times 10^7$  indivíduos/gSSV a  $2,7 \times 10^{10}$  indivíduos/gSSV.

Os valores da estimativa do número de bactérias desnitrificantes por grama de SSV apresentaram uma grande variação, inclusive para as mesmas condições de ensaio.

Ocorreu aumento no número de desnitrificantes na câmara que continha nitrato, entretanto, a variação observada nas mesmas condições de ensaio, torna os resultados não conclusivos, principalmente quando se compara as duas condições de nitrato estudadas. Todavia, esses resultados indicam considerável potencial biológico para a ocorrência do processo.

Na câmara 1 o número de bactérias desnitrificantes é elevado, possivelmente devido à diversidade bioquímica desses indivíduos, constituindo um grupo fisiologicamente bem sucedido na natureza (TIEDJE, 1982).

São poucos os trabalhos que quantificam numericamente as populações de microrganismos desnitrificantes. Entre os relatos na literatura a maioria se refere a determinações no solo. Alguns autores determinaram que nos sedimentos aquáticos de água doce, ocorre uma variação no número de desnitrificantes da ordem de  $10^5$  bactérias/g a  $10^{10}$  bactérias/g (peso seco) (JONES, 1979).

#### **6.10 - Estimativa da atividade desnitrificante**

O estudo cinético do processo, quantificando-se  $N_2O$  como produto final da atividade desnitrificante foi desenvolvido para três diferentes concentrações de nitrato: 10; 30 e 50 mgN- $NO_3^-$ /l.

Para concentração de 10 mgN- $NO_3^-$ /l a taxa máxima de produção de  $N_2O$  foi 0,41 gN/gSSV.dia, com possível estabilização do processo em torno de 15 horas. Para concentração de 30 mgN- $NO_3^-$ /l foram feitos apenas dois ensaios em que a taxa máxima foi 0,18 gN/gSSV.dia, com estabilização do processo também em torno de 15 horas e, finalmente, o ensaio com concentração de 50 mgN- $NO_3^-$ /l nos mostra taxa máxima igual a 0,19 gN/gSSV.dia, com estabilização do processo em torno de 30 horas.

A estabilização do processo, que ocorreu em torno 15 horas para os ensaios com 10 e 30 mgN- $NO_3^-$ /l e em torno 30 horas para os ensaios com

50 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l, ocorreu devido ao consumo total do nitrato pelos microrganismos, uma vez que o regime de alimentação dos frascos não foi contínuo.

As taxas máximas de produção de N<sub>2</sub>O indicaram, possivelmente, melhor desempenho do processo de desnitrificação. Além disso, a razão carbono-nitrogênio mantida em 10 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l parece ter melhor favorecido as populações de desnitrificantes presentes no reator, sabendo-se que a disponibilidade dos elétrons do carbono orgânico é o principal fator controlador da atividade dos heterótrofos.

Foi feito também um ensaio com uma cultura pura de bactérias desnitrificantes isolada a partir da câmara 2 do reator. O processo com a cultura pura foi estudado com concentração de 50 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l, a taxa máxima de desnitrificação foi igual a 0,38 gN/gSSV.dia e a estabilização do processo se deu por volta das 30 horas.

Reatores tratando esgoto doméstico mostraram valores de taxas de desnitrificação variando entre 0,03 a 0,11 gN/gSSV.dia (METCALF & EDDY, 1991).

Observando-se as tabelas de resultados da cromatografia no apêndice, fica claro que houve produção de metano em vários experimentos com concentração de nitrato a 10; 30 e 50 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l, contrariando autores que afirmam não existir metanogênese em reatores com presença de nitrato.

Esses resultados comprovam os estudos de RITTMANN et al.(1985) que dizem existir em um mesmo biofilme nitrificação e desnitrificação. A explicação é que nos flocos formados pelos microrganismos, o nitrato não

consegue penetrar até o centro, certamente dando lugar para um microambiente anaeróbio, que proporciona o desenvolvimento de bactérias metanogênicas.

### **6.11 - Fotografias em microscópio óptico e em microscópio eletrônico de varredura.**

As Fotografias em microscopia óptica, Figuras 5.51 a 5.54, correspondem ao lodo utilizado na inoculação do reator. Nelas podem ser vistos flocos bem constituídos, formados por bactérias, inclusive filamentosas, ciliados livre-natantes, anelídeo e vermes nematóide.

Essa diversidade de microrganismos indica uma boa estabilidade do lodo e baseando-se nessas observações microscópicas é que foi decidido o momento de dar partida no reator.

Através da microscopia eletrônica de varredura pode ser melhor observada a diversidade e morfologia das bactérias presentes no lodo do reator.

As Figuras 5.55 e 5.56 correspondem à primeira câmara do reator no 143º dia de operação.

Na Figura 5.55 pode ser visto um floco de bactérias. A formação desse floco é também devida à diversificada biota presente no lodo.

Já na Figura 5.56 pode ser visto com aumento de 10000 vezes parte das populações de bactérias que formam o floco, nesta há predominância das bactérias tipo bacilos.

As Figuras 5.57 a 5.60 são da câmara de desnitrificação e correspondem à primeira fase de operação em que a concentração de nitrato foi de  $10 \text{ mg N-NO}_3^-/\text{l}$  e o tempo de detenção hidráulica de 12 horas.

Na Figura 5.57 pode ser observada a estrutura de um floco com microrganismos. Na ausência de períodos de aeração e mediante a estrutura do floco, possivelmente no seu interior, forma-se uma micro-região de anaerobiose, adequada ao processo de metanogênese.

Na Figura 5.58 pode ser observado o interior do floco registrando a presença de morfologias bacterianas do tipo cocos e filamentos. Na Figura 5.59 pode ser observado outro local do floco onde há predominância de bactérias tipo bacilos e na 5.60 além das bactérias tipo bacilos, existe as dos tipo cocos e filamentosos. Mediante tais observações microscópicas pode ser observada a diversidade de morfologias bacterianas no reator.

As Figuras 5.61 e 5.62 correspondem à câmara 1 no 215º dia de operação, registram também diversidade de morfologias bacterianas, além da formação de cristais.

Pode ser visto nas Figuras 5.63 a 5.65 a microbiota presente na fase 2.2 do reator, onde havia concentração de  $50 \text{ mg N-NO}_3^-/\text{l}$  e tempo de detenção hidráulica de 12 horas.

Nas Figuras 5.63 e 5.64 há presença de bactérias tipo cocos, bacilos e filamentos na superfície de um floco. Na Figura 5.65 é clara a predominância de bactérias tipo bacilos.

As Figuras 5.66 a 5.69 correspondem à cultura purificada de bactéria isolada a partir da câmara de desnitrificação. Trata-se de um bacilo delgado

de 0,5 a 1  $\mu\text{m}$  de comprimento que não foi totalmente identificado. Ensaio preliminar mostrou que a bactéria não cresce em meio específico para *Pseudomonas aeruginosa* (Agar Cetrimide da “Merck”).

A microscopia de varredura mostrou ocorrer ampla diversidade de morfologias bacterianas que coexistem se interrelacionando nos reatores, tanto na câmara 1 (anaeróbia), como na câmara 2 ( anóxica). Possivelmente, em ambas as câmaras ocorra a presença de bactérias desnitrificantes.

As bactérias desnitrificantes são as mais diversas em termos de taxonomia e bioquímica, constituindo um grupo de indivíduos fisiologicamente bem sucedido na natureza (TIEDJE, 1982)

Entretanto, na câmara 2, parece haver maior número de bactérias com morfologias semelhantes aos bacilos purificados, isolados nesta câmara.

## 7 - CONCLUSÕES

Na Fase 1 de operação do reator, com tempo de detenção hidráulica de 12 h, concentração de nitrato de 10 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l e carga orgânica aplicada igual a 0,95 KgDQO/m<sup>3</sup>.dia, ocorreu a maior remoção de matéria orgânica da câmara de desnitrificação (câmara 2), 72%. Foi também nesta fase em que a câmara de desnitrificação conseguiu remover mais matéria orgânica que a câmara anaeróbia (câmara 1).

As menores remoções de DQO aconteceram para a Fase 5, em que a carga orgânica aplicada chegou a 10 KgDQO/m<sup>3</sup>.dia, com tempo de detenção hidráulica de 1h e concentração de nitrato na segunda câmara de 10 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l. As remoções foram iguais a 48% e 46% para a primeira e segunda câmaras, respectivamente.

O nitrato adicionado à segunda câmara do reator nas concentrações de 10 e 50 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l foi totalmente removido do sistema, somente quando se empregou concentração de 100 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l houve nitrato residual. Isso mostra o grande potencial da desnitrificação nos sistemas de tratamento de esgotos usando fonte interna de carbono.

O estudo cinético demonstrou melhor desempenho para os reatores com concentração de nitrato igual a 10 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l, 0,41 gN/gSSV.dia, enquanto que para concentrações de 30 e 50 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l a taxa máxima de



desnitrificação encontrada foi de 0,18 e 0,19 gN/gSSV.dia, respectivamente. Esse fato pode ser explicado observando-se que a relação carbono/nitrato é maior para concentração de 10 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l. A maior concentração de carbono pode ter favorecido as bactérias desnitrificantes, devido à disponibilidade de carbono ser o principal fator controlador da atividade dos heterótrofos, assim como a maior concentração de nitrato pode ter provocado efeito inibitório à sequência de reações enzimáticas envolvidas no processo de desnitrificação.

No estudo da estimativa da taxa de desnitrificação a cultura isolada de desnitrificantes, teve um desempenho bem semelhante à cultura mista para concentração de 50 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l, a taxa de desnitrificação foi igual a 0,38 gN/gSSV.dia.

O número mais provável de desnitrificantes variou na primeira câmara de  $1,9 \times 10^6$  ind/gSSV a  $2,7 \times 10^8$  ind/gSSV e na segunda câmara de  $1,1 \times 10^7$  a  $1,3 \times 10^9$  ind/gSSV para concentração de 10 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l e  $7,4 \times 10^7$  a  $2,7 \times 10^{10}$  ind/gSSV para 50 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l. Ocorreu o aumento de bactérias desnitrificantes com o aumento do nitrato, porém houveram variações mesmo para iguais condições de ensaio, tornando-se difícil fazer conclusões, porém é evidente o potencial biológico para ocorrer o processo de desnitrificação em ambiente anóxico.

Nas metodologias de quantificação do nitrato propostas por MACKERETH (1978) ou mesmo pelos kits da HACK inicialmente testadas, não houve resultados satisfatórios, provavelmente devido a interferências, de alguma substância contida no esgoto ou mesmo da sua cor.

A produção de alcalinidade na câmara de desnitrificação aumentou de acordo com o aumento da concentração de nitrato.

Houve produção de metano nos reatores mesmo quando havia altas concentrações de nitrato, comprovando o que afirmam vários pesquisadores, que existem micro-zonas dentro dos flocos de bactérias, onde pode haver bactérias metanogênicas e, conseqüentemente, produção de metano.

Das condições de operação testadas neste trabalho, conclui-se que tratamento anóxico de esgoto sanitário com concentração de nitrato de 10 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l, com carga orgânica de 0,95 KgDQO/m<sup>3</sup>.dia, tempo de detenção hidráulica de 12 h a uma temperatura de 28 ± 1° C e usando a matéria orgânica do próprio esgoto como fonte de carbono, demonstrou boa eficiência de remoção de DQO, 70%, que é equivalente à remoção conseguida pelo reator UASB. O nitrato foi totalmente removido do sistema e o NTK removido em 13%.

Concluí-se também que a desnitrificação é um processo fácil de se desenvolver, pois as bactérias facultativas são facilmente encontradas em qualquer tratamento de esgotos, desde que haja condições favoráveis, ou seja, ausência de oxigênio e presença do nitrato, elas se adaptam ao novo oxidante e passam a desnitrificar o nitrato presente, usando, para tanto, a matéria orgânica do esgoto sintético como redutora.

Esta pesquisa demonstrou que um reator anaeróbio é capaz de receber afluente com concentração de nitrato em torno de 50 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l sem diminuir a eficiência de remoção da matéria orgânica.

## 8 - RECOMENDAÇÕES

No presente trabalho não foi feita estimativa da taxa de consumo de nitrato para 100 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l, sugere-se desenvolver este estudo, para que seja observado o comportamento das bactérias desnitrificantes, nesta situação.

Sugere-se que, quando possível, opte-se por métodos de análises automatizados, são mais precisos, mais rápidos e requerem menos volume de amostra.

Observou-se durante o período de operação do reator, grandes variações nas características do esgoto sintético, sugere-se cuidados mais rigorosos no preparo, para diminuir as variações nas suas características.

Deve-se procurar realizar trabalhos em reatores com hidrodinâmica adequada, para evitar problemas de arraste de sólidos, como ocorreu neste trabalho.

## 9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUFAYED, A. A. & SCHROEDER, C. D. Performance of SBR / denitrification with a primary sludge carbon source. Journal Water Pollution Control Federation - 58 (5): 387, Maio, 1986.

ABUFAYED, A. A. & SCHROEDER, C. D. Kinetics and stoichiometry of SBR / denitrification with a primary sludge carbon source. Journal Water Pollution Control Federation. 58 (5): 398-405, Maio, 1986.

AKUNNA, J. C. Depollution azotée des effluents méthanisés. Phd Thesis Université Paris XII Val de Marne, Créteil, France, 1993.

AKUNNA, J. C. Denitrification in anaerobic digesters a review of recent studies. In: 50th Purdue University Industrial Waste Conference Proceedings, Michigan - USA, 1995.

ALEXANDER, M. Most probable number method for microbial populations. In: Page, A. L.; Miller, R. H. & Keeney, D. R. ed. Methods of soil analysis. Part. 2. Chemical and microbiological properties. 2ª. edição Madison, Wisconsin, USA, p 815-821, 1982.

ANDERSEN, J. M. Denitrification in the nitrogen cycle. Editado por: GOLTERMAN, H. L. pp. 171-190, 1977.

- ARAÚJO, J. C. Caracterização e evolução do biofilme em reator anaeróbio de leito fluidificado alimentado com esgoto sanitário sintético. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, 158p, 1995.
- BADERSTON, W. L. & PAYNE W. J. Inhibition of methanogenesis in salt marsh sediments and whole-cell suspensions of methanogenic bacteria by nitrogen oxides. *Appl. Environmental Microbiology*. 32, 264-269, 1976.
- BARNARD, J. L. Nitrient removal from wastewater. International workshop on wastewater treatment technology. 11-13, Janeiro, 1988.
- BEAUBIEN, A.; Y. HU; BELLAHCEN D.; URBAIN V. & CHANG J. Monitoring metabolic activity of denitrification processes using gas production measurements. *Water Research*, v.29, n°10, pp 2269-2274, 1995.
- BECCARI, M.; PASSINO R.; RAMADORI R. & TANDOI V. Kinetics of dissimilatory nitrate and nitrite reduction in suspended growth culture. *Journal Water Pollution Control Federation*, 55, 58-64, 1983.
- BODE, H.; SEYFRIED, C. F.; KRAFT, A. High rate denitrification of concentrated nitrate wastewater. *Water Science Technology*. 19: 163-174, 1987.
- BRANCO, S. M. Hidrobiologia Aplicada à Engenharia Sanitária - 3° ed. São Paulo, CETESB/ASCETESB, 1986. 640 pág.
- CAMPOS, J. R. Remoção de DQO e de nitrogênio em um sistema de três reatores biológicos de filme fixo em série. São Carlos, 1989, 295 pág. (2

vol.). Tese de livre docência - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo.

CARUCCI, A.; RAMODORI, R.; ROSSETI S. & TOMEI, M. C. Kinetics of denitrification reactions in single sludge systems. *Water Research*. 30, nº1, 51-56, 1996.

CHEN K.C. & LIN Y. F. The relationship between denitrifying bacteria and methanogenic bacteria in a mixed culture system of acclimated sludges. *Water Research*. 27, 1749-1759, 1993.

COOPER, A. B. Developing management guidelines for river nitrogenous oxygen demand. *Journal Water Pollution Control Federation*. 58 (8): 845-852, Agosto, 1986.

CHRISTENSEN; HENZE, M. & HARREMOES, P. Nitrification and denitrification in wastewater treatment. *Water Pollution Microbiology*, vol.2, New York, 1978.

CRUMPTON, W. G. & ISENHART, T. M. Nitrogen mass balance in streams receiving secondary effluent: The role of algal assimilation. *Journal Water Pollution Control Federation*. 59 (9): 821-824, Setembro, 1987.

DAWSON, R. N. & MURPHY, K. L. Factors affecting biological denitrification of wastewater. In: *Advances in water pollution research-proceedings of the sixth international conference held in Jerusalem*, p. 671-683, 1973

- EKAMA G. A. & MARAIS G. V. R. Biological nitrogen removal. In Theory, Design and operation of Nutrient Removal Activated Sludge Processes, pp. 6.1-6.26 South African Water Research Commission, Pretoria, 1984.
- FOCHT. D. D. The effect of temperature, pH and aeration on the production of nitrous oxide and gaseous nitrogen - a zero-order kinetic model. *Soil Science*, 118: 173-179, 1974.
- GIANOTTI, E. P. Desnitrificação em uma lagoa marginal do rio Mogi-guaçu, lagoa do Infernã (estação ecológica de Jataí - Luiz Antônio - SP). São Carlos, 1994. 245p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos.
- GINÉ, M. F.; BERGAMIN, H. F.; ZAGATTO, E. A.; REIS, B. F. Simultaneous determination of nitrate and nitrite by flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, v. 114, p, 191-197, 1979.
- GLOYNA, E. F. Waste Stabilization Ponds. World Health Organization, n° 60. Geneva, 1971. 175p.
- HAMMER, M. J. Sistema de abastecimento de água e esgoto. Ed. Livros Técnicos e Científicos S/A. São Paulo, 1979. 561p.
- HANAKI, K. & POLPRASERT, C. Contribution of methanogenesis to denitrification with na upflow filter. *Journal Water pollution control federation*, 61, 1604-1611, 1989.
- HENDRIKSEN, H. V. & AHRING, B. K. Integrated removal of nitrate and carbon in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor: Operating performance. *Water Research*, 30, n° 6, 1451-1458, 1996.

HENZE, M.; GRADY C. P. L. Jr.; GUJER W.; MARAIS G. V. R. & MATSUO T. Activated Sludge Model n°1. First report by IAWPRC Task Group on Mathematical Modelling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment. IAWPRC Scientific and Technical Report Series 1, Elsevier Science, Londres, 1987.

HENZE, M. Capabilities of biological nitrogen removal Processes from wastewater. Water Science Technology. Vol. 23 pp. 669-679, Kyoto, 1991.

HIGGINS, I. J. & BURNS, R. G. The chemistry and microbiology of pollution. Londres, 1975.

HOVEL, N.; DEGUIN, A.; MOULINOT, J. P.; RICHARD, Y.; RIZET, M. & SIBONY, J. Elimination des formes azotées dans les eaux alimentaires. Techniques & Sciences Municipales. 77 (6): 292-300, Junho, 1982.

JONES, J. G. Microbial nitrate reduction in freshwater sediments. J. Gen. Microbiol., 115: 27-35, 1979.

JORDÃO, E. P. & PESSÔA, C. A, Tratamento de Esgotos Domésticos. 3ª edição. Rio de Janeiro. ABES - Associação brasileira de engenharia sanitária e ambiental, 1995. 720p.

KERLAN, F. & SENELIER, Y. S. La pollution des eaux par les composeés de l'azote et du phosphore. Les moyens de lutte. Techniques & Sciences Municipales. 80 (6): 289-294, junho, 1985.

- KINNER, N. E. & EIGHMY, T. T. Literature review issue: biological fixed - film systems. *Journal Water Pollution Control Federation*. 57 (6): 526-531, junho, 1985.
- KLEMEDTSSON, L. et al The use of acetylene inhibition of nitrous oxide reductase in quantifying denitrification in soils. *Swed. J. Agric. Research*, 7: 179-185, 1977.
- LIN Y. & CHEN, K. Denitrification and methanogenesis in a co-immobilized mixed culture system. *Water Research*, vol 29, n° 1, pp 35-43, 1995.
- MAC FARLANE, G. T. & HERBERT, R. A. Nitrate and dissimilation by vibrio sp, isolated from estuarine sediments. *Journal of General Microbiology*, 128: 2463-2468, 1982.
- MARA, D. D. & PEARSON, H. W. Artificial freshwater environmental: waste stabilization ponds. In: *Biotechnology - a comprehensive treatise*, vol. 8, chapter 4. Ed. H. J. Renm and G. Reed, pp. 177-205.
- METCALF & EDDY, *Wastewater Engineering Treatment, Disposal, Reuse*. Terceira edição. Estados Unidos, McGraw-Hill International Editions, 1991 . 920 pág.
- MOREAUD, L. T. & GILLES, P. L'élimination de l'azote dans les eaux usées. *Techniques & Science Municipales*. 74 (4): 241-250, Abril, 1979.
- MUNCH, E. V.; LANT, P. & KELLER, J. Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors. *Water Research*, vol. 30 pp. 277-284, 1996.

- MURRAY, R. E.; PARSONS, L. L. & SMITH, M. S. Kinetics of nitrate utilization by mixed populations of denitrifying bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 55, n° 3, pp. 717-721, Março, 1989.
- NEGULESCU, M. Municipal wastewater treatment. Elsevier Science Publishers. New York, 1985.
- OREMLAND, R. S.; UMBERGER, C.; CUBERTSON, C. W. & SMITH, R. L. Denitrification in San Francisco bay intertidal sediments. *Appl. Environ. Microbiology*, 47(5): 1106-1112. 1984.
- PARK, H. S. & POLPRASET, C. Effluent denitrification with anaerobic filters. Environmental Engineering Division, Asian Institute of Technology. Abril, 1985.
- PAYNE, W. J. Denitrification. New York: John Wiley & Sons. P. 241, 1981.
- PENNA, J. A. Estudo da metodologia do teste de atividade metanogênica específica. São Carlos, 1994. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo.
- PHILIPOT, J. M. & PATTE, A. La denitrification des eaux par voie biologique. *Techniques & Sciences Municipales*. 77 (4): 165-172, abril, 1982.
- PRAKASSAN, T. B. S. & LOEHR, R. C. Microbial nitrification and denitrification in concentrated wastes. *Water Research*, 6: 859-869, 1972.
- REIS, R. N. N. Estudo da remoção de nitrogênio amoniacal em uma série longa de lagoas de estabilização tratando esgotos domésticos em região

- de clima tropical, Campina Grande, 1995. 101p. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Paraíba - Campus II.
- ROCHA, F. R. P. Determinação de nitrato e cloreto em eletrólito de bateria chumbo-ácido utilizando sistemas de injeção em fluxo. São Carlos, 1996. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de São Carlos.
- RITTMANN, B. E. & LANGELAND, W. E. Simultaneous denirification with nitrification in single-channel oxidation ditches. Journal WPCF, volume 57, Número 4. Abril, 1985.
- RUZICKA, J. & HANSEN, E. H. Flow injection analysis. 2<sup>a</sup>. edição. John Wiley & Sons, New York, 1988.
- SAWYER, C. N. ; McARTY, P. L. & PARKIN, G. F. Chemistry for environmental Engineering 4<sup>a</sup>. edição. Estados Unidos, McGraw-Hill International Editions, 1978. 658p.
- SCHULTHESS, R. VON.; WILD, D. & GUJER, W. Nitric and nitrous oxides from denitrifying activated sludge at low oxygen concentration. Water Science Technology, vol.30, nº 6. p 123-132, 1994.
- SOAP AND DETERGENT ASSOCIATION. Principles and practice of nutrient removal from municipal wastewater. Outubro, 1988.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 16<sup>a</sup>. edição Washington: APHA - AWWA - WPCF, 1985.

- THORN, M. & SORENSSON, F. Variation of nitrous oxide formation in the denitrification basin in a wastewater treatment plant with nitrogen removal. *Water Research*. 30, 2, 277-284, 1996.
- TIEDJE J. M.; SEXSTONE, A. J.; MYROLD, D. D. & ROBINSON, J. A. Denitrification: ecological niches, competition and survival. *Antonie van Leeuwenhoek J. Microbiology* pp. 569-583, 1982.
- TIEDJE J. M. Ecology of denitrification and dissimilatory reduction to ammonium. *Biology of Anaerobic Microorganisms* (Edited by Zehnder A. J. B.), pp. 179-244, Wiley-Interscience, New York, 1988.
- TORRES, P. Desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de substrato sintético simulando esgotos sanitários. São Carlos, 1992. Dissertação de mestrado - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo.
- U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - TECHNOLOGY TRANSFER. PROCESS DESIGN MANUAL FOR NITROGEN CONTROL. 29-42 (cap. 4); 39-63 (cap. 5), 1975.
- VAN HAANDEL, A. C. & LETTINGA, G. Tratamento Anaeróbio de Esgotos- Um manual para regiões de clima quente. Campina Grande, 1994.
- VAN HAANDEL, A. C. & MARAIS, G. VAN R. O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado em Regiões de Clima Quente, ( no prelo).
- VAN KESSEL, J. F. Gas production in aquatic sediments in the presence and absence of nitrate. *Water Research*, 12: 291-297, 1978.

WINKLER, M. Biological treatment of wastewater. Ellis Horwood Ltd. Public. England. Cap. 7, p 227-275, 1981.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines for drinking water quality. Health Criteria and Other Supporting Information. Vol. 2 . Bélgica, 1984. 336 pág.

WPCF - Nutrient Control. Manual of practice. Water Pollution Control Federation, 7 . 1983.

YOSHINARI, T. & KNOWLES, R. Acetylene inhibition of nitrous oxide reduction by denitrifying bacteria. Biochem. Biophys. Res. Commun, 69: 705-710, 1976.

ZUMFT, W. G.; VIEBROCK, A. & KORNER, H. The nitrogen and sulphur cycles. Ed. J. A. Cole and S. J. Ferguson. p. 245-279. New York, 1988.



## APÊNDICE

Tabela A1 - Resultados das análises referentes à fase 1 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	pH - AF	pH - EF1	pH - EF2	ALC4,30-AF (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	ALC4,30-EF1 (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	ALC4,30-EF2 (mgCaCO <sub>3</sub> /l)
101	7,0	7,3	7,5	290,0	197,2	203,0
102	6,9	7,2	7,4	-	-	-
103	6,8	7,0	7,3	232,0	301,6	348,0
104	7,0	7,0	7,5	-	-	-
105	7,0	7,5	7,5	-	-	-
106	7,0	7,0	7,6	255,2	272,6	324,8
107	6,8	7,4	7,4	243,6	290,0	295,8
108	6,9	7,2	7,4	-	-	-
109	7,0	7,3	7,6	203,0	272,6	301,6
110	7,0	7,1	7,5	-	-	-
111	7,0	7,1	7,4	-	-	-
112	7,0	7,0	7,5	-	-	-
113	6,6	7,2	7,1	185,6	290,0	330,6
115	6,9	7,1	7,3	-	-	-
116	7,0	7,1	7,4	214,6	290,0	295,8
119	7,0	7,2	7,3	-	-	-
121	6,8	7,0	7,3	295,8	330,6	342,2
123	7,0	7,1	7,3	-	-	-
124	6,9	7,5	7,3	278,4	336,4	348,0
127	6,8	7,6	7,6	-	-	-
129	6,4	7,6	7,6	87,0	249,4	237,8
131	5,9	6,9	7,1	98,6	255,2	237,8
132	7,0	7,5	7,5	-	-	-
134	7,2	7,7	7,7	261,0	359,6	307,4
136	7,2	7,6	7,7	-	-	-
138	7,4	7,7	7,6	208,8	266,8	272,6
141	7,1	7,8	8,0	278,4	371,2	348,0
142	7,4	7,7	7,8	324,8	342,2	330,6
144	7,4	7,2	7,3	255,2	377,0	377,0
145	7,1	7,2	7,6	-	-	-
148	7,2	7,2	7,8	-	-	-
MÉDIA	7,0	7,3	7,5	232,0	300,1	306,3
C.V.(%)	4,1	3,5	2,6	28,4	16,5	15,6

AF - Esgoto sintético afluente ao reator

EF1 - Efluente da câmara 1

EF2 - Efluente da câmara 2

C.V. - Coeficiente de variação (desvio padrão / média)

Tabela A2 - Resultados das análises referentes à fase 1 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	DQO <sub>b</sub> -AF (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>b</sub> -EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>b</sub> -EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>f</sub> -AF (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>f</sub> -EF1 (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>f</sub> -EF2 (mg.l <sup>-1</sup> )
117	-	-	-	250	247	176
120	441	181	171	339	139	145
124	490	93	91	251	138	138
127	-	-	-	421	315	368
134	388	126	79	220	62	43
138	265	103	72	145	43	46
141	495	188	166	240	107	32
145	559	158	203	263	88	116
148	642	114	87	349	72	62
152	545	238	186	302	134	106
MÉDIA	478	150	132	278	134	123
C.V. (%)	24	33	41	28	63	80

DQO<sub>b</sub> - Demanda química de oxigênio bruta  
DQO<sub>f</sub> - Demanda química de oxigênio filtrada

Tabela A3 - Resultados das análises referentes à fase 1 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	N.A. - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	N.A. - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	N.A. - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )	NTK. - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	NTK. - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	NTK. - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )
120	26	30	33	49	36	49
124	22	31	31	52	42	45
134	17	27	30	36	36	26
138	16	25	20	33	33	26
141	21	26	21	55	33	26
145	23	41	32	52	52	39
148	23	27	33	61	52	45
152	32	40	51	61	52	39
MÉDIA	22	31	31	50	42	37
C.V. (%)	22	20	30	21	22	26

N.A. - Nitrogênio amoniacal  
NTK - Nitrogênio total de Kjeldahl

Tabela A4 - Resultados das análises referentes à fase 1 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	S.T. - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	S.T. - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	S.T. - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )	SSV - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	SSV - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	SSV - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )
120	5322	3834	4038	49	5	14
124	2450	2024	2448	32	28	26
134	2194	2088	2152	104	12	40
138	2016	2284	2162	74	44	40
141	3448	4272	3166	120	40	36
145	3872	3544	2964	120	64	16
148	3728	3154	3612	93	56	32
152	3724	4701	4974	104	6	72
MÉDIA	3344	3238	3189	87	28	34
C.V. (%)	33	32	31	37	78	53

S.T. - Sólidos totais

SSV. - Sólidos suspensos voláteis.

Tabela A5 - Resultados das análises referentes à fase 2 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	pH - AF	pH - EF1	pH - EF2	ALC4,30-AF (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	ALC4,30-EF1 (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	ALC4,30-EF2 (mgCaCO <sub>3</sub> /l)
150	7,0	7,0	7,1	226,6	278,4	377,0
151	7,0	7,1	7,2	-	-	-
153	7,0	7,0	7,0	-	-	-
155	7,2	7,2	7,4	232,0	284,2	377,0
156	7,2	7,2	7,3	-	-	-
158	7,2	7,2	7,3	232,0	301,6	388,6
160	7,0	7,0	7,5	-	-	-
162	7,1	7,2	7,4	266,8	295,8	307,4
164	7,0	7,2	7,4	-	-	-
165	7,1	7,0	7,2	-	-	-
166	7,1	7,2	7,2	232,0	319,0	307,4
168	7,0	7,0	7,0	-	-	-
170	6,5	7,0	6,9	243,6	324,8	348,0
171	7,0	7,1	7,8	-	-	-
172	7,4	7,2	7,8	-	-	-
173	7,2	7,1	7,8	226,2	301,6	394,4
176	6,8	7,2	7,5	-	-	-
178	7,0	7,2	7,6	226,2	307,4	388,6
179	7,0	7,2	7,8	-	-	-
180	7,3	7,3	7,9	237,8	301,6	435,0
182	7,0	7,0	8,0	-	-	-
183	7,4	7,8	7,9	208,8	330,6	440,8
185	7,1	7,4	7,9	-	-	-
187	7,1	7,4	7,8	232,0	307,4	440,8
188	7,0	7,5	7,5	-	-	-
190	6,9	7,8	7,6	226,2	336,4	388,6
192	7,0	7,4	7,8	-	-	-
194	7,4	7,1	7,8	110,2	295,8	353,8
196	7,0	7,0	7,5	-	-	-
197	7,4	7,4	8,1	261,0	330,6	539,4
MÉDIA	7,1	7,2	7,5	225,8	308,2	391,9
C.V. (%)	2,7	3,0	4,3	16,1	5,8	15,3

Tabela A6 - Resultados das análises referentes à fase 2 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	DQO <sub>b</sub> -AF (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>b</sub> -EF1 (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>b</sub> -EF2 (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>f</sub> -AF (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>f</sub> -EF1 (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>f</sub> -EF2 (mg.l <sup>-1</sup> )
169	567	127	186	314	97	98
171	366	112	169	173	81	75
173	387	87	131	371	61	59
176	588	86	127	276	72	63
180	435	96	169	340	88	69
183	413	82	184	283	86	72
187	600	124	201	308	83	73
MÉDIA	479	102	167	295	81	73
C.V. (%)	21	18	17	21	14	17

Tabela A7 - Resultados das análises referentes à fase 2 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	N.A. - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	N.A. - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	N.A. - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )	N.T. - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	N.T. - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	N.T. - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )
169	2	30	33	45	42	39
171	12	37	33	45	42	42
173	3	34	32	42	39	39
176	5	24	21	45	39	42
180	2	29	26	46	32	39
183	2	26	22	42	36	39
187	13	25	20	55	39	36
MÉDIA	6	29	27	46	38	39
C.V. (%)	87	16	22	10	9	5

Tabela A8 - Resultados das análises referentes à fase 2 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	S.T. - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	S.T. - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	S.T. - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )	SSV - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	SSV - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	SSV - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )
169	6408	5944	3998	152	52	52
171	1096	774	1022	116	28	68
173	2376	4028	3154	44	28	56
176	2536	2422	2820	240	52	80
180	3024	2726	1952	32	88	40
183	1952	1274	2280	52	24	80
187	3616	2798	3354	250	52	92
MÉDIA	3001	2852	2654	127	45	67
C.V. (%)	57	61	37	72	54	28

Tabela A9 - Resultados das análises referentes à fase 2.1 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	pH - AF	pH - EF1	pH - EF2	ALC4,30-AF (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	ALC4,30-EF1 (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	ALC4,30-EF2 (mgCaCO <sub>3</sub> /l)
218	7,0	7,2	8,1	-	-	-
220	6,9	7,7	8,3	203,0	261,0	435,0
222	7,0	7,5	8,0	-	-	-
224	7,0	7,5	8,0	-	-	-
225	7,0	7,5	8,2	191,4	255,2	417,6
227	7,1	7,5	8,3	197,2	261,0	429,2
228	6,9	7,3	8,3	-	-	-
MÉDIA	6,9	7,5	8,2	197,2	259,1	427,3
C.V. (%)	1,0	2,1	1,7	2,9	1,3	2,1

Tabela A10 - Resultados das análises referentes à fase 2.1 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	DQO <sub>b</sub> -AF (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>b</sub> -EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>b</sub> -EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>f</sub> -AF (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>f</sub> -EF1 (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>f</sub> -EF2 (mg.l <sup>-1</sup> )
218	411	146	147	173	60	34
220	537	122	152	183	61	50
222	425	99	121	114	45	37
225	361	89	164	103	41	63
229	380	74	134	196	40	59
MÉDIA	423	106	144	154	49	49
C.V. (%)	16	27	11	27	21	26

Tabela A11 - Resultados das análises referentes à fase 2.1 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	N.A. - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	N.A. - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	N.A. - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )	N.T. - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	N.T. - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	N.T. - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )
218	13	23	20	36	36	30
220	13	20	22	30	30	26
222	11	22	18	33	30	26
225	13	45	37	42	33	33
229	39	52	45	36	33	33
MÉDIA	18	32	28	35	32	30
C.V. (%)	67	46	42	12	8	12

Tabela A12 - Resultados das análises referentes à fase 2.1 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	S.T. - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	S.T. - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	S.T. - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )	SSV - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	SSV - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	SSV - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )
218	3506	4176	3152	120	63	84
220	4836	5286	2034	130	68	88
222	2034	4100	5528	116	48	68
225	740	584	795	60	12	80
229	3378	3530	2922	56	40	60
MÉDIA	2899	3535	2886	96	46	76
C.V. (%)	54	50	60	37	48	15

Tabela A13 - Resultados das análises referentes à fase 3 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	pH - AF	pH - EF1	pH - EF2	ALC4,30-AF (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	ALC4,30-EF1 (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	ALC4,30-EF2 (mgCaCO <sub>3</sub> /l)
229	7,0	7,0	7,1	-	-	-
230	7,0	7,2	7,5	-	-	-
232	7,0	7,2	7,5	116,0	261,0	458,2
233	7,0	7,4	8,1	116,0	272,6	464,0
234	7,0	7,6	8,1	-	-	-
235	7,0	7,6	8,1	-	-	-
236	7,0	7,6	8,2	255,2	290,0	464,0
239	7,2	7,7	8,2	249,4	290,0	452,4
242	7,3	7,7	8,1	266,8	359,0	411,8
244	7,0	7,2	8,1	200,7	294,5	450,1
MÉDIA	7,0	7,4	7,9	200,6	294,5	444,5
C.V. (%)	1,5	3,4	4,9	38,6	12,9	4,9

Tabela A14 - Resultados das análises referentes à fase 3 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	DQO <sub>b</sub> -AF (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>b</sub> -EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>b</sub> -EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>f</sub> -AF (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>f</sub> -EF1 (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>f</sub> -EF2 (mg.l <sup>-1</sup> )
232	408	117	151	211	81	56
233	378	169	184	248	100	50
235	423	154	144	240	73	51
237	246	76	226	186	54	54
239	294	74	176	158	66	54
241	273	67	122	138	56	56
243	318	142	137	201	103	59
244	186	92	157	117	57	48
MÉDIA	316	111	162	187	74	53
C.V. (%)	26	36	20	25	26	7

Tabela A15 - Resultados das análises referentes à fase 3 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	N.A. - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	N.A. - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	N.A. - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )	N.T. - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	N.T. - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	N.T. - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> -EF2 (mg.l <sup>-1</sup> )
232	7	55	41	36	28	36	5
233	7	55	40	36	33	33	3
235	12	51	45	44	25	31	24
237	22	49	44	35	28	35	15
239	32	55	45	35	35	35	23
242	39	57	46	35	31	35	-
243	12	22	20	35	28	28	17
244	10	29	29	31	31	25	15
MÉDIA	18	47	39	36	30	32	15
C.V. (%)	69	29	24	10	11	12	1

Tabela A16 - Resultados das análises referentes à fase 3 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	S.T. - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	S.T. - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	S.T. - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )	SSV - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	SSV - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	SSV - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )
232	2886	2612	3086	104	40	68
233	2020	2954	2240	88	40	92
235	3672	3236	3772	92	32	88
237	3452	3906	5986	88	36	112
239	6452	6226	4694	96	48	92
242	3296	3738	3086	92	28	56
243	4460	3652	4372	64	32	88
244	2470	5786	3292	28	36	68
MÉDIA	3588	4014	3816	81	36	83
C.V. (%)	38	32	31	30	19	21

Tabela A17 - Resultados das análises referentes à fase 4 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	pH - AF	pH - EF1	pH - EF2	ALC4,30-AF (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	ALC4,30-EF1 (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	ALC4,30-EF2 (mgCaCO <sub>3</sub> /l)
245	7,0	7,2	7,4	-	-	-
246	7,0	7,2	7,8	145,0	266,8	348,0
247	7,1	7,5	7,9	179,8	272,6	382,8
248	7,0	7,5	7,8	191,4	266,8	382,8
250	7,1	7,5	7,9	191,4	266,8	382,8
MÉDIA	7,0	7,4	7,8	176,9	268,2	374,1
C.V. (%)	0,8	2,2	2,6	12,4	1,1	4,6

Tabela A18 - Resultados das análises referentes à fase 4 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	DQO <sub>b</sub> -AF (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>b</sub> -EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>b</sub> -EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>f</sub> -AF (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>f</sub> -EF1 (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>f</sub> -EF2 (mg.l <sup>-1</sup> )
247	395	94	177	235	53	79
248	-	-	-	200	76	110
249	316	134	117	177	88	56
250	316	148	211	177	79	103
MÉDIA	342	125	168	197	74	87
C.V. (%)	13	22	28	14	20	28

Tabela A19 - Resultados das análises referentes à fase 4 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	N.A. - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	N.A. - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	N.A. - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )	N.T. - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	N.T. - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	N.T. - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )
247	3	16	20	32	19	32
248	13	18	21	28	28	28
249	18	26	12	32	25	15
250	18	27	19	28	25	28
MÉDIA	13	22	18	30	24	26
C.V. (%)	54	26	23	8	16	29

Tabela A20 - Resultados das análises referentes à fase 4 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	S.T. - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	S.T. - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	S.T. - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )	SSV - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	SSV - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	SSV - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )
247	4252	1878	4308	68	32	60
248	1240	1068	1232	40	64	44
249	2786	5136	1856	68	28	36
250	4230	2886	3586	68	40	64
MÉDIA	3127	2742	2745	61	41	51
C.V. (%)	46	64	52	23	39	26

Tabela A21- Resultados das análises referentes à fase 5 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	pH - AF	pH - EF1	pH - EF2	ALC4,30-AF (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	ALC4,30-EF1 (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	ALC4,30-EF2 (mgCaCO <sub>3</sub> /l)
251	6,9	7,0	7,0	-	-	-
252	7,0	7,1	7,2	145,0	174,0	197,2
253	6,9	7,1	7,2	156,6	185,6	197,2
254	6,4	6,6	6,8	156,6	191,4	203,0
255	7,6	7,5	7,8	342,2	336,4	353,8
MÉDIA	7,0	7,1	7,2	200,1	221,8	237,8
C.V. (%)	6,1	4,5	5,2	47,4	34,6	32,5

Tabela A22 - Resultados das análises referentes à fase 5 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	DQO <sub>b</sub> -AF (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>b</sub> -EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>b</sub> -EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>f</sub> -AF (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>f</sub> -EF1 (mg.l <sup>-1</sup> )	DQO <sub>f</sub> -EF2 (mg.l <sup>-1</sup> )
255 13:30h	355	228	238	191	147	132
255 17:00h	350	117	97	190	60	42
255 21:00h	463	234	224	194	148	139
256 11:30h	450	147	141	195	86	76
256 18:30h	450	251	276	195	164	164
257 9:30h	450	336	375	195	194	193
MÉDIA	420	219	225	193	133	124
C.V. (%)	12	36	44	1	38	45

Tabela A23 - Resultados das análises referentes à fase 5 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	N.A. - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	N.A. - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	N.A. - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )	N.T. - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	N.T. - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	N.T. - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )
255 13:30h	10	22	14	64	64	45
255 17:00h	5	9	6	20	15	12
255 21:00h	17	26	18	64	52	42
256 11:30h	8	11	9	64	30	36
256 18:30h	15	30	16	64	52	64
257 9:30h	15	17	22	65	32	65
MÉDIA	12	19	14	57	41	44
C.V. (%)	40	43	41	32	44	45

Tabela A24 - Resultados das análises referentes à fase 5 de operação.

DIAS DE OPERAÇÃO	S.T. - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	S.T. - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	S.T. - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )	SSV - AF (mg.l <sup>-1</sup> )	SSV - EF 1 (mg.l <sup>-1</sup> )	SSV - EF 2 (mg.l <sup>-1</sup> )
255 13:30h	2988	3634	4182	60	28	44
255 17:00h	3792	3268	4080	90	80	40
255 21:00h	4242	1886	2894	132	28	32
256 11:30h	2880	1804	1670	60	24	36
256 18:30h	-	-	-	68	36	40
257 9:30h	-	-	-	131	48	92
MÉDIA	3475	2648	3206	90	41	47
C.V. (%)	19	35	37	37	52	47

Tabela A25 - Cromatografia do 144° dia de operação em reator sem nitrato e lodo da câmara um.

TEMPO (h)	AR		METANO		N <sub>2</sub> O			CO <sub>2</sub>		ACETILENO	
	Área	% Gás	Área	% Gás	Área	Moles (n)	M. Total	Área	% Gás	Área	% Gás
0	1.212.694	94,38	2.350	0,18	0	0	0	14.636	1,13	55.123	4,29
1,00	1.193.362	93,79	3.025	0,23	0	0	0	27.267	2,14	48.663	3,82
2,00	1.162.520	92,45	2.903	0,23	0	0	0	42.219	3,35	49.710	3,95

Tabela A26 - Cromatografia do 144° dia de operação em reator com 10 mg N-NO<sub>3</sub>/l e lodo da câmara dois.

TEMPO (h)	AR		METANO		N <sub>2</sub> O			CO <sub>2</sub>		ACETILENO	
	Área	% Gás	Área	% Gás	Área	Moles (n)	M. Total	Área	% Gás	Área	% Gás
0	1.304.683	87,34	2.984	0,19	0	0	0	114.113	7,63	71.983	4,81
1,00	1.266.140	94,45	4.940	0,36	0	0	0	25.310	1,88	40.339	3,00
2,00	1.176.662	93,40	4.566	0,36	0	0	0	37.177	2,95	37.849	3,00
2,83	1.188.311	92,31	4.793	0,37	0	0	0	52.206	4,05	40.611	3,15
4,83	1.047.668	89,62	4.686	0,40	2.228	2,38E-7	3,00E-3	74.660	6,38	38.296	3,27
5,83	994.513	88,02	4.704	0,41	5.004	3,05E-7	3,80E-3	86.323	7,64	37.644	3,33
6,83	1.014.780	86,85	4.949	0,42	12.215	4,80E-7	6,00E-3	93.119	7,96	40773	3,48
7,83	989.526	86,79	4.673	0,41	12.450	4,86E-7	6,10E-3	91.444	8,02	40.620	3,56
8,33	961.641	86,80	4.498	0,40	10.597	4,41E-7	5,50E-3	91.820	8,28	37.644	3,39
16,33	1.032.680	83,16	5.201	0,41	0	0	0	121.612	9,79	81.127	6,53

Tabela A27 - Cromatografia do 171º dia de operação em reator sem nitrato e lodo da câmara um.

TEMPO (h)	AR		METANO		N <sub>2</sub> O			CO <sub>2</sub>		ACETILENO	
	Área	% Gás	Área	% Gás	Área	Moles (n)	M. Total	Área	% Gás	Área	% Gás
0	1.410.468	98,97	2.218	0,15	0	0	0	12.347	0,86	-	-
1,00	1.344.806	94,93	15.728	1,11	0	0	0	54.255	3,82	-	-
2,00	1.303.450	93,76	15.823	1,13	0	0	0	69.647	5,01	-	-
3,00	1.238.668	92,28	15.673	1,16	0	0	0	86.965	6,47	-	-
4,00	1.178.459	90,99	15.759	1,21	0	0	0	100.367	7,74	-	-
9,00	1.018.865	88,49	14.174	1,23	0	0	0	118.233	10,26	-	-
26,58	1.040.523	86,08	16.832	1,39	0	0	0	151.354	12,52	-	-
31,25	1.101.243	85,13	18.645	1,44	0	0	0	173.681	13,42	-	-

Tabela A28 - Cromatografia do 171º dia de operação em reator com 50 mg N-NO<sub>3</sub>/l e lodo da câmara dois.

TEMPO (h)	AR		METANO		N <sub>2</sub> O			CO <sub>2</sub>		ACETILENO	
	Área	% Gás	Área	% Gás	Área	Moles (n)	M. Total	Área	% Gás	Área	% Gás
0	1.399.232	98,68	2.220	0,15	0	0	0	16.355	1,15	-	-
1,00	1.376.403	96,07	9.751	0,68	2.992	2,57E-7	3,20E-3	43.513	3,03	-	-
2,00	1.292.230	94,57	9.594	0,70	11.611	4,65E-7	5,90E-3	52.960	3,87	-	-
3,00	1.205.148	92,88	9.386	0,72	13.828	5,19E-7	6,50E-3	69.040	5,32	-	-
4,92	1.135.083	86,62	9.122	0,69	18.626	6,35E-7	8,00E-3	91.917	7,01	54.904	4,19
5,83	1.047.372	85,23	8.435	0,68	23.234	7,47E-7	9,40E-3	91.330	7,43	58.506	4,76
6,00	1.168.968	91,33	9.323	0,72	16.580	5,86E-7	7,40E-3	85.054	6,64	-	-
6,41	941.305	89,31	7.653	0,72	21.015	6,93E-7	8,70E-3	83.970	7,96	-	-
6,92	1.006.634	89,20	8.182	0,72	21.988	7,17E-7	9,00E-3	90.818	8,04	-	-
7,92	1.051.694	88,87	8.477	0,71	25.627	8,04E-7	1,01E-2	96.704	8,17	-	-
8,42	987.966	88,92	7.926	0,71	24.275	7,72E-7	9,70E-3	90.384	8,13	-	-
8,67	999.280	84,47	7.876	0,66	29.034	8,87E-7	1,12E-2	97.924	8,27	-	-
9,17	1.041.398	88,33	8.396	0,71	32.832	9,79E-7	1,23E-2	96.235	8,16	-	-
21,92	1.126.123	88,05	8.800	0,69	63.100	1,71E-6	2,15E-2	80.808	6,31	-	-
26,67	1.129.227	89,15	8.317	0,66	34.409	1,02E-6	1,28E-2	90.081	7,11	-	-
27,67	1.219.460	89,93	8.926	0,65	28.082	8,64E-7	1,09E-2	98.394	7,26	-	-
28,92	1.247.213	90,36	8.721	0,63	19.872	6,65E-7	8,4E-3	103.407	7,49	-	-
30,17	1.235.824	90,69	8.727	0,64	12.303	4,82E-7	6,10E-3	104.751	7,68	-	-
30,67	1.278.316	90,75	9.071	0,64	9.396	4,12E-7	5,20E-3	110.305	7,83	-	-
31,25	1.234.688	90,93	8.714	0,64	5.861	3,26E-7	4,10E-3	108.567	7,99	-	-

Tabela A29 - Cromatografia do 185º dia de operação em reator com 10 mg N-NO<sub>3</sub>/l e lodo da câmara dois.

TEMPO (h)	AR		METANO		N <sub>2</sub> O			CO <sub>2</sub>		ACETILENO	
	Área	% Gás	Área	% Gás	Área	Moles (n)	M. Total	Área	% Gás	Área	% Gás
0	1.550.045	94,01	0	0	0	0	0	8.296	0,50	90.374	5,48
0,58	1.448.851	94,52	637	0,04	0	0	0	15.643	1,02	67.629	4,41
2,67	1.346.977	94,86	1.112	0,08	2.926	2,55E-7	3,20E-3	24.703	1,74	44.237	3,11
5,33	1.310.130	95,00	1.410	0,10	3.567	2,71E-7	3,40E-3	26.390	1,91	37546	2,72
7,25	1.257.61.1	94,52	1.619	0,12	6.491	3,42E-7	4,30E-3	26.867	2,01	37.811	2,84
8,25	1.177.090	94,47	1.702	0,13	5.763	3,24E-7	4,10E-3	26.867	2,15	34.477	2,76
24,25	1.158.879	91,13	2.373	0,18	0	0	0	74.357	5,84	36.066	2,83

Tabela A30 - Cromatografia do 185º dia de operação em reator com 30 mg N-NO<sub>3</sub>/l e lodo da câmara dois.

TEMPO (h)	AR		METANO		N <sub>2</sub> O			CO <sub>2</sub>		ACETILENO	
	Área	% Gás	Área	% Gás	Área	Moles (n)	M. Total	Área	% Gás	Área	% Gás
0	1.469.358	92,56	0	0	0	0	0	6.816	0,43	110.871	7,00
0,67	1.411.809	93,93	6.270	0,04	0	0	0	14.224	0,94	75.361	5,01
2,83	1.378.893	94,77	1.349	0,09	2.560	2,47E-7	3,10E-3	21.982	1,51	50.093	3,44
5,33	1.303.382	94,52	1.587	0,11	8.963	4,01E-7	5,00E-3	24.840	1,80	40.103	2,90
7,33	1.223.000	94,32	3.025	0,23	11.989	4,74E-7	6,00E-3	22.476	1,73	36.028	2,78
8,33	1.174.495	94,13	2.069	0,16	16.873	5,93E-7	7,50E-3	18.559	1,45	35.734	2,86
24,33	1.237.996	92,61	2.772	0,21	8.351	3,87E-7	4,90E-3	48.136	3,60	38.097	2,85

Tabela A31 - Cromatografia do 185º dia de operação em reator com 50 mg N-NO<sub>3</sub>/l e lodo da câmara dois.

TEMPO (h)	AR		METANO		N <sub>2</sub> O			CO <sub>2</sub>		ACETILENO	
	Área	% Gás	Área	% Gás	Área	Moles (n)	M. Total	Área	% Gás	Área	% Gás
0	1.491.126	93,79	0	0	0	0	0	7.777	0,48	90.827	5,71
0,58	1.429.511	94,63	601	0,04	0	0	0	13.731	0,90	66.673	4,41
2,83	1.432.336	94,46	1.509	0,10	2.784	2,52E-7	3,20E-3	22.426	1,47	57.241	3,77
5,33	1.324.238	94,55	1.795	0,13	7.961	3,77E-7	4,70E-3	24.878	1,77	41.566	2,96
7,33	1.259.884	94,31	1960	0,15	14.328	5,31E-7	6,70E-3	26.649	1,99	33.055	2,47
8,33	1.220.946	94,10	2.084	0,16	16.537	5,84E-7	7,30E-3	25.522	1,96	32.377	2,49
24,33	1.356.357	93,65	2.478	0,17	40.646	1,17E-6	1,47E-2	14.205	0,98	34.549	2,38
31,00	1.376.641	92,78	2.379	0,16	30.535	9,23E-7	1,16E-2	23.171	1,56	49.404	3,32
32,00	1.374.422	95,95	2.588	0,18	31.162	9,39E-7	1,18E-2	24.164	1,68	-	-

Tabela A32 - Cromatografia do 193º dia de operação em reator com 10 mg N-NO<sub>3</sub>/l e lodo da câmara dois.

TEMPO (h)	AR		METANO		N <sub>2</sub> O			CO <sub>2</sub>		ACETILENO	
	Área	% Gás	Área	% Gás	Área	Moles (n)	M. Total	Área	% Gás	Área	% Gás
0	1.447.405	91,17	0	0	0	0	0	1648	0,10	138.468	8,72
1,33	1.351.018	95,44	0	0	0	0	0	6.668	0,47	57.798	4,08
2,75	1.358.631	95,04	0	0	0	0	0	11.870	0,83	58.951	4,12
4,25	1.304.247	94,19	0	0	1.558	2,22E-7	2,80E-3	19.165	1,38	59.112	4,27
6,58	1.209.221	87,83	56.477	4,10	3.901	2,79E-7	3,50E-3	43.942	3,19	59.613	4,33
8,83	1.147.403	91,24	0	0	3.999	2,81E-7	3,50E-3	47.048	3,74	59.023	4,69
23,00	1.179.932	84,37	0	0	0	0	0	121.622	8,69	60.064	4,29
24,00	1.083.094	86,08	0	0	0	0	0	114.558	9,10	60.447	4,80
26,25	964.999	86,17	0	0	0	0	0	103.609	9,25	51.221	4,57

Tabela A33 - Cromatografia do 193º dia de operação em reator com 30 mg N-NO<sub>3</sub>/l e lodo da câmara dois.

TEMPO (h)	AR		METANO		N <sub>2</sub> O			CO <sub>2</sub>		ACETILENO	
	Área	% Gás	Área	% Gás	Área	Moles (n)	M. Total	Área	% Gás	Área	% Gás
0	1.363.369	91,45	0	0	0	0	0	1.983	0,13	125.435	8,41
1,17	1.336.416	95,61	0	0	0	0	0	8.278	0,59	52.375	3,74
2,58	1.351.991	94,81	0	0	0	0	0	13.617	0,95	60.278	4,22
4,17	1.323.238	93,34	0	0	1.445	2,19E-7	2,80E-3	22953	1,61	68.987	4,86
6,58	1.144.962	89,24	0	0	6.811	3,49E-7	4,40E-3	48.078	3,75	83.067	6,47
8,67	1.162.309	95,27	0	0	5.518	3,18E-7	4,00E-3	52.114	4,27	-	-
22,83	1.188.029	86,39	0	0	22.466	7,28E-7	9,20E-3	108.687	7,90	55.882	4,06
23,92	1.147.151	86,70	0	0	16.551	5,85E-7	7,40E-3	104.535	7,90	54.801	4,14
26,08	978.087	85,71	0	0	9.292	4,09E-7	5,10E-3	90.557	0,81	63.156	5,53

Tabela A34 - Cromatografia do 193º dia de operação em reator com 50 mg N-NO<sub>3</sub>/l e lodo da câmara dois.

TEMPO (h)	AR		METANO		N <sub>2</sub> O			CO <sub>2</sub>		ACETILENO	
	Área	% Gás	Área	% Gás	Área	Moles (n)	M. Total	Área	% Gás	Área	% Gás
0	1.367.554	91,76	0	0	0	0	0	2.789	0,19	119.935	8,04
1,08	-	-	0	0	0	0	0	7.355	0,52	46.329	3,29
2,50	1.341.013	95,66	0	0	0	0	0	12.278	0,87	48.420	3,45
4,17	1.336.986	94,61	0	0	1.954	2,31E-7	2,90E-3	21.130	1,49	53.020	3,75
6,33	1.290.406	92,51	0	0	3.849	2,78E-7	3,50E-3	48.323	3,46	52.280	3,74
8,58	1.288.768	95,63	0	0	5.327	3,13E-7	3,90E-3	52.654	3,90	-	-
22,75	1.338.149	85,84	0	0	29.498	8,98E-7	1,13E-2	127.074	8,15	63.525	4,07
23,83	1.302.299	86,59	0	0	29.400	8,96E-7	1,13E-2	122.437	8,14	49.813	3,31
26,08	1.172.017	86,32	0	0	28.592	8,76E-7	1,10E-2	112.461	8,28	44.674	3,29

Tabela A35 - Cromatografia do 312º dia de operação com a cultura isolada em reator com 50 mg N-NO<sub>3</sub>/l

TEMPO (h)	AR		METANO		N <sub>2</sub> O			CO <sub>2</sub>		ACETILENO	
	Área	% Gás	Área	% Gás	Área	Moles (n)	M. Total	Área	% Gás	Área	% Gás
0	282.883	63,34	0	0	0	0	0	19.614	4,39	144.046	32,25
1,08	360.184	76,72	0	0	0	0	0	10.767	2,29	98.481	20,97
2,00	391.072	79,74	0	0	0	0	0	11.688	2,38	82.081	16,73
4,25	416.075	88,49	0	0	0	0	0	14.717	3,13	39.400	8,37
8,67	483.913	87,26	0	0	1.997	2,32E-7	4,10E-3	27.203	4,90	41.389	7,46
11,58	525.257	85,34	0	0	23.480	7,52E-7	1,32E-2	25.985	4,22	40.727	6,61
13,58	563.122	86,40	0	0	41.762	1,19E-6	2,09E-2	6.281	0,96	40.577	6,22
17,00	1.007.878	89,61	0	0	59.650	1,62E-6	2,85E-2	1.775	0,15	55.383	4,92
23,50	1.282.939	91,55	0	0	70.542	1,89E-6	3,32E-2	5.912	0,42	41.824	2,98
28,17	1.299.203	91,46	0	0	75.730	2,01E-6	3,53E-2	5.990	0,42	39.510	2,78
31,33	1.334.555	91,26	0	0	81.882	2,16E-6	3,80E-2	5.299	0,36	40.581	2,77
33,33	1.396.536	91,08	0	0	89.173	2,34E-6	4,11E-2	5.059	0,32	42.489	2,77
37,08	1.351.354	90,97	0	0	85.972	2,26E-6	3,97E-2	5.805	0,39	42.344	2,85

Tabela A36 - Cromatografia do 341º dia de operação em reator com 10 mg N-NO<sub>3</sub>/l e lodo da câmara dois.

TEMPO (h)	AR		METANO		N <sub>2</sub> O			CO <sub>2</sub>		ACETILENO	
	Área	% Gás	Área	% Gás	Área	Moles (n)	M. Total	Área	% Gás	Área	% Gás
0	1.457.170.	93,12	0	0	0	0	0	0	0	106.585	6,81
0,92	1.506.589	97,32	852	0,06	0	0	0	2.739	0,17	36.936	2,38
2,00	1.441.376	97,17	777	0,05	0	0	0	4.051	0,27	37.010	2,49
6,25	1.432.960	93,77	704	0,05	3.836	-	-	52.750	3,45	37.845	2,47
9,00	1.447.986	92,04	858	0,05	0	0	0	86.824	5,51	37.457	2,38
13,25	1.413.183	91,44	806	0,05	0	0	0	94.143	6,09	36.297	2,34

Tabela A37 - Cromatografia do 341º dia de operação em reator com 50 mg N-NO<sub>3</sub>/l e lodo da câmara dois.

TEMPO (h)	AR		METANO		N <sub>2</sub> O			CO <sub>2</sub>		ACETILENO	
	Área	% Gás	Área	% Gás	Área	Moles (n)	M. Total	Área	% Gás	Área	% Gás
0	1.414.149	89,46	0	0	0	0	0	0	0	99.290	6,28
0,92	1.522.788	97,15	1.038	0,06	0	0	0	2.518	0,16	39.831	2,54
2,00	1.450.151	96,51	972	0,06	0	0	0	8.007	0,53	39.686	2,64
6,25	1.440.858	93,15	1.015	0,06	3.454	-	-	62.067	4,01	39.256	2,53
9,00	1.438.767	91,58	1.071	0,06	13.198	-	-	78.444	4,99	39.498	2,51
13,25	1.425.740	91,45	1.134	0,07	33.863	-	-	57.768	3,70	40.500	2,59
18,17	1.514.440	91,57	1.186	0,07	67.516	-	-	29.056	1,75	41.633	2,51