



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
**CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**  
CAMPUS II - CAMPINA GRANDE

APLICAÇÃO DA RESPIROMETRIA NA  
DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA  
ORGÂNICA EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS  
ERNESTO BATISTA DA SILVA FILHO

CAMPINA GRANDE  
FEVEREIRO - 2003

**APLICAÇÃO DA RESPIROMETRIA NA  
DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA  
ORGÂNICA EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

**ERNESTO BATISTA DA SILVA FILHO**

**CAMPINA GRANDE - PARAÍBA**

**2003**

“APLICAÇÃO DA RESPIROMETRIA NA DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO  
DA MATÉRIA ORGÂNICA EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS”

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em  
Engenharia Civil da Universidade Federal de  
Campina Grande, em cumprimento às exigências  
para obtenção do Grau de Mestre.

Área de Concentração: RECURSOS HÍDRICOS

Sub-Área: ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

Orientadores: Prof. Adrianus Van Haandel – M. Sc. Ph.D.

Profª. Paula Frassinetti F. Cavalcanti – M. Sc. Doutoranda

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA

2003



S586a Silva Filho, Ernesto Batista da  
Aplicacao da respirometria na determinacao da composicao da materia organica em aguas residuarias / Ernesto Batista da Silva Filho. - Campina Grande, 2003.  
77 f. : il.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Civil) -  
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciencias e Tecnologia.

1. Respirometria 2. Composicao da Materia Organica 3. Caracterizacao 4. Lodo Ativado 5. Dissertacao I. Haandel, Adrianus Van II. Cavalcanti, Paula Frassinetti Feitosa III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB) IV. Título

CDU 628.355(043)

ERNESTO BATISTA DA SILVA FILHO

“APLICAÇÃO DA RESPIROMETRIA NA DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO  
DA MATÉRIA ORGÂNICA EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS”

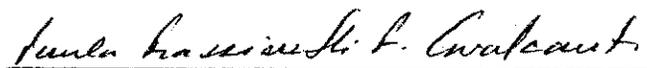
Dissertação aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Adrianus van Haandel – M. Sc. Ph. D.

Orientador



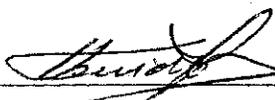
Profa. Paula Fransinetti F. Cavalcanti – M. Sc. Doutoranda

Orientadora



Profa. Mônica de Amorim Coura – M. Sc. Dra.

Examinadora Interna



Prof. Henio N. de Souza Melo – M. Sc. Dr.

Examinador Externo

Campina Grande – PB

Fevereiro/2003

*Dedico este trabalho aos meus pais Ernesto e Teresinha*

*e a meus irmãos José Alexandre e Vitor,*

*por serem os responsáveis pelo que sou hoje,*

*Amo vocês!*

## AGRADECIMENTOS

*Agradeço primeiramente, a Deus, razão da minha existência, por ter me dado ânimo e perseverança para não desistir do meu objetivo...*

*... Aos meus pais Ernesto e Terezinha e irmãos José Alexandre e Vitor Hugo pelo apoio nos momentos mais decisivos da minha vida...*

*...À minha namorada Suênia pelo companheirismo e apoio na realização desse trabalho...*

*...A todos os meus familiares em especial as minhas tias Cecília e Adelaide pelo incentivo...*

*...Aos professores Adriamus Van Haandel e Paula F. Cavalcanti, pelos ensinamentos, pela orientação e incentivo durante a execução deste trabalho...*

*...À todos os meus professores pelo embasamento teórico, em especial a Profa. Lúcia Beckmann e Prof. Luis Otávio Motta por me ensinarem o que é ser engenheiro.*

*...Aos meus colegas de mestrado e graduação pela amizade que fez com que superássemos os momentos difíceis e desfrutássemos dos momentos felizes da melhor maneira possível...*

*...À todos companheiros do PROSAB – Programa de Saneamento Básico...*

*...À Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)...*

*...À CAPES pelo apoio financeiro, sem o qual a realização deste trabalho não seria possível...*

*...A todas as pessoas que acreditando em mim me dão forças e continuam incentivando nesta longa e nova caminhada...*

*A todos saúdo com saneamento e saúde.*

***“Se, porém, algum de vós necessita de sabedoria, peça-a a Deus, que a todos dá liberalmente e nada lhes impropria, e ser-lhe-á concedida”.***

***Tiago 1:5***

## SUMARIO

|  |       |
|--|-------|
| LISTA DE FIGURAS.....  | X     |
| LISTA DE TABELAS.....  | XIII  |
| LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....  | XIV   |
| OBJETIVOS .....  | XVII  |
| RESUMO .....   | XVIII |
| ABSTRACT.....  | XIX   |
| 1 – INTRODUÇÃO.....  | 1     |
| 2. – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....  | 6     |
| 2.1 – <i>Introdução</i> .....  | 6     |
| 2.2 – <i>Águas residuárias</i> .....   | 6     |
| 2.3 – <i>Composição do material orgânico</i> .....                                 | 7     |
| 2.4 – <i>Metabolismo bacteriano</i> .....  | 9     |
| 2.4.1 – <i>Metabolismo Oxidativo (Respiração Aeróbia)</i> .....                    | 10    |
| 2.5 – <i>Sistema de lodo ativado</i> .....   | 11    |
| 2.5.1 – <i>O Balanço de Massa no Sistema de Lodo Ativado</i> .....                 | 12    |
| 2.5.2 – <i>O Sistema Bardenpho</i> .....   | 13    |
| 2.5.3 – <i>Taxa de Consumo de Oxigênio (TCO) em Sistemas de Lodo Ativado</i> ..... | 14    |
| 2.5.4 – <i>TCO para Oxidação do Material Orgânico (TCO<sub>c</sub>)</i> .....      | 14    |

|  |    |
|--|----|
| 2.6 – <i>Respirometria</i> .....   | 16 |
| 2.6.1 – Tipos de Respirômetros .....   | 17 |
| 2.6.2 – Princípio Respirométrico .....   | 19 |
| 3. – MATERIAIS E MÉTODOS .....   | 23 |
| 3.1 – <i>Materiais utilizados</i> .....  | 26 |
| 3.1.1 – Fontes de Lodo .....   | 26 |
| 3.1.2 – Sistema de Medição da TCO .....  | 29 |
| 3.2 – <i>Interpretação dos respirogramas</i> .....   | 32 |
| 3.3 – <i>Cálculo de <math>S_{bsa}</math> e <math>S_{bpa}</math> a partir do respirograma</i> ..... | 33 |
| 3.4 – <i>Descrição dos experimentos</i> .....  | 35 |
| 3.4.1 – 1ª Etapa .....   | 35 |
| 3.4.2 – 2ª Etapa .....   | 38 |
| 3.5 – <i>Parâmetros analisados</i> .....   | 41 |
| 4. – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....   | 43 |
| 4.1 – <i>Resultados da 1ª Etapa (concentração de ATU)</i> .....                                    | 43 |
| 4.1.1 – Respirogramas .....  | 44 |
| 4.1.2 – Resultados Analíticos .....  | 49 |
| 4.2 – <i>Resultados da 2ª Etapa (Frações da matéria orgânica)</i> .....                            | 51 |
| 4.2.1 – Descrição do Respirograma .....  | 52 |
| 4.2.2 – Acuracidade do Método Respirométrico .....   | 53 |
| 4.2.3 – Resultados Obtidos para o Esgoto Bruto .....   | 55 |
| 4.2.4 – Resultados Obtidos Para o Vinhoto .....  | 57 |

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 5. – CONCLUSÃO.....                | 59 |
| 6. – SUGESTÕES .....               | 61 |
| 7. – REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA..... | 62 |
| APÊNDICE.....                      | 65 |

## Lista de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 2.1 – Frações que compõe a matéria orgânica em águas residuárias. ....                 | 9  |
| Figura 2.2 – Representação esquemática dos processos metabólicos num ambiente<br>aeróbio..... | 10 |
| Figura 2.3 – Os comportamento da DQO afluente no sistema de lodo ativado.....                 | 13 |
| Figura 2.4 – Esquema do sistema Bardenpho.....  | 14 |
| Figura 2.5 – Tela principal do software RespS 3.3C.....                                       | 21 |
| Figura 3.1 – Representação artística dos Procedimentos 1 e 2.....                             | 25 |
| Figura 3.2 – Foto do sistema Bardenpho utilizado.....   | 27 |
| Figura 3.3 – Esquema de operação do sistema Bardenpho.....                                    | 27 |
| Figura 3.4 – Representação esquemática do reator de batelada.....                             | 28 |
| Figura 3.5 – Representação esquemática dos equipamentos utilizados.....                       | 29 |
| Figura 3.6 – Respirograma gerado pelo respirômetro.....                                       | 32 |
| Figura 3.7 – Interpolação da TCO para quantificação do substrato oxidado.....                 | 33 |
| Figura 3.8 – Respirograma típico obtido a partir do procedimento adotado.....                 | 34 |
| Figura 3.9 – Exemplo de um perfil realizado durante a 1ª etapa.....                           | 38 |
| Figura 4.1 – Variação da TCO sem adição de ATU no Experimento nº 1 (reator R <sub>1</sub> ).. | 45 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 4.2 – Variação da TCO com adição de ATU no Experimento nº 1 (10 mg/L – reator R <sub>2</sub> ). | 46 |
| Figura 4.3 – Variação da TCO sem adição de ATU no Experimento nº 2 (reator R <sub>1</sub> ).           | 47 |
| Figura 4.4 – Variação da TCO com adição de ATU no Experimento nº 2 (5 mg/L – reator R <sub>2</sub> ).  | 48 |
| Figura 4.5 – Respirograma de um experimento em batelada com esgoto bruto.                              | 52 |
| Figura A.1 – Respirograma do Experimento nº 1 (reator R <sub>2</sub> – com adição de ATU).             | 65 |
| Figura A.2 - Respirograma do Experimento nº 2 (reator R <sub>1</sub> – sem adição de ATU).             | 66 |
| Figura A.3 – Respirograma do Experimento nº 2 (reator R <sub>2</sub> – com adição de ATU).             | 66 |
| Figura A.4 – Respirograma do teste T1-PI (100% Acetato de sódio).                                      | 67 |
| Figura A.5 – Respirograma do teste T1-P2 (100% Acetato de sódio).                                      | 67 |
| Figura A.6 – Respirograma do teste T2-PI (30% Acetato de sódio e 60% Amido de milho).                  | 68 |
| Figura A.7 – Respirograma do teste T2-P2 (30% Acetato de sódio e 60% Amido de milho).                  | 68 |
| Figura A.8 – Respirograma do teste T3-P1 (50% Acetato de sódio e 50% Amido de milho).                  | 69 |
| Figura A.9 – Respirograma do teste T3-P2 (50% Acetato de sódio e 50% Amido de milho).                  | 69 |
| Figura A.10 – Respirograma do teste T4-P1 (25% Acetato de sódio e 75% Amido de milho).                 | 70 |

|  |    |
|--|----|
| Figura A.11 – Respirograma do teste T4-P2 (25% Acetato de sódio e 75% Amido de milho)..... | 70 |
| Figura A.12 – Respirograma do teste T5-P1 (100% Amido de milho).....                       | 71 |
| Figura A.13 – Respirograma do teste T5-P2 (100% Amido de milho).....                       | 71 |
| Figura A.14 – Respirograma do teste E1-PI (Procedimento 1).....                            | 72 |
| Figura A.15 – Respirograma do teste E2-P1 (Procedimento 1).....                            | 72 |
| Figura A.16 – Respirograma do teste E3-P1 (Procedimento 1).....                            | 73 |
| Figura A.17 – Respirograma do teste E4-P1 (Procedimento 1).....                            | 73 |
| Figura A.18 – Respirograma do teste E1-P2 (Procedimento 2).....                            | 74 |
| Figura A.19 – Respirograma do teste E2-P2 (Procedimento 2).....                            | 74 |
| Figura A.20 – Respirograma do teste E3-P2 (Procedimento 2).....                            | 75 |
| Figura A.21 – Respirograma do teste E4-P2 (Procedimento 2).....                            | 75 |
| Figura A.22 - Respirograma do testes V-1 (Vinhoto).....                                    | 76 |
| Figura A.23 - Respirograma do testes V-2 (Vinhoto).....                                    | 76 |
| Figura A.24 – Respirograma do testes V-3 (Vinhoto).....                                    | 77 |
| Figura A.25 – Respirograma do testes V-4 (Vinhoto).....                                    | 77 |

## Lista de Tabelas

|   |    |
|---|----|
| Tabela 3.1 – Parâmetros operacionais, físicos e de desempenho do sistema Bardenpho, durante o período de outubro de 2001 a abril de 2002.....   | 26 |
| Tabela 3.2 – Parâmetros analisados.....   | 42 |
| Tabela 4.1 – Concentrações de $\text{NH}_4$ e $\text{NO}_3$ obtidas em amostras coletadas dos reatores $R_1$ e $R_2$ , após a adição dos substratos durante o Experimento nº 1 (ATU – 10 mg/L).....   | 49 |
| Tabela 4.2 – Concentrações de $\text{NH}_4$ e $\text{NO}_3$ obtidas em amostras coletadas dos reatores $R_1$ e $R_2$ , após a adição dos substratos durante o Experimento nº 2 (ATU – 5 mg/L).<br>.....   | 51 |
| Tabela 4.3 – DQO ( $S_{ba}$ ) dos substratos utilizados e dos componentes solúvel ( $S_{bsa}$ ) e particulado ( $S_{bpa}$ ) e os valores respectivos calculados a partir do teste de respirometria. As frações de DQO recuperada, solúvel e particulada também estão indicadas..... | 54 |
| Tabela 4.4 – Caracterização da matéria orgânica do esgoto bruto utilizando o Procedimento P1 e o Procedimento P2 (mg de $\text{O}_2/\text{L/h}$ ).....  | 56 |
| Tabela 4.5 – Caracterização da matéria orgânica presente em amostras de Vinhoto (mg de $\text{O}_2/\text{L/h}$ ).....   | 57 |

## Lista de Siglas e Abreviaturas

$A$ : área do respirograma, descontando a respiração endógena (mg de  $O_2/L$ );

ATU: alio tio uréia;

$b_h$ : coeficiente de decaimento do lodo ativo ( $d^{-1}$ );

DBO: demanda bioquímica de oxigênio (mg de  $O_2/L$ );

$dOD_1/dt$ : taxa de variação da concentração de OD no licor misto (mg de  $O_2/L/h$ );

$(dOD_1/dt)_{ab}$ : taxa de variação devido à absorção de oxigênio (mg de  $O_2/L/h$ );

$(dOD_1/dt)_a$ : taxa de variação devido à aeração (mg de  $O_2/L/h$ );

$(dOD_1/dt)_c$ : taxa de variação devido ao consumo de OD (TCO);

$(dOD_1/dt)_h$ : taxa de variação devido ao efeito hidráulico (mg de  $O_2/L/h$ );

DQO: demanda química de oxigênio (mg de  $O_2/L$ );

$f$ : fração de lodo ativo decaído e transformado em residuo endógeno (0,2);

$f_b$ : fração biodegradável (-);

$f_{bp}$ : fração biodegradável e particulada (-);

$f_{bs}$ : fração biodegradável e solúvel (-);

$f_{cv}$ : razão SVS/DQO (1,48 mg de SVS/mg de DQO);

$f_{up}$ : fração não biodegradável e particulada (-);

$f_{us}$ : fração não biodegradável e solúvel (-);

$K_{la}$ : constante de transferência ( $h^{-1}$ );

MO: matéria orgânica;

$MS_{ta}$ : massa de DQO aplicada diariamente (mg de DQO/d);

$MX_a$ : massa de lodo ativo (mg SVS);

OD: oxigênio dissolvido;

$OD_c$ : concentração crítica de OD (mg de  $O_2/L$ );

$OD_1$ : concentração de OD no licor misto (mg de  $O_2/L$ );

$OD_s$ : concentração de saturação de OD (mg de  $O_2/L$ );

$R_h$ : tempo de retenção hidráulica (d);

$ro$ : taxa de oxidação de lodo ativo (mg de DQO/L/h);

$ru$ : taxa de utilização do material biodegradável do afluente (mg de DQO/L/h);

$S_b$ : DQO do substrato (biodegradável) (mg de DQO/L);

$S_{ba}$ : DQO biodegradável afluente (mg de DQO/L);

$S_{bpa}$ : DQO biodegradável e particulada afluente (mg de DQO/L);

$S_{bsa}$ : DQO biodegradável e solúvel afluente (mg de DQO/L);

SLA: sistema de lodo ativado;

$S_{ta}$ : DQO total afluente (mg de DQO/L);

$S_{te}$ : DQO total do efluente (mg de DQO/L);

$S_{upa}$ : DQO não biodegradável e particulada afluente (mg de DQO/L);

$S_{usa}$ : DQO não biodegradável e solúvel afluente (mg de DQO/L);

TCO: taxa de consumo de oxigênio dissolvido (mg de  $O_2/L/h$ );

$TCO_c$ : TCO para oxidação da matéria orgânica (mg de  $O_2/L/h$ );

$TCO_{en}$ : TCO para respiração endógena (mg de  $O_2/L/h$ );

$TCO_{ex}$ : TCO para respiração exógena (mg de  $O_2/L/h$ );

$TCO_n$ : TCO para nitrificação (mg de  $O_2/L/h$ );

$TCO_t$ : TCO total (mg de  $O_2/L/h$ );

$V_S$ : Volume de substrato adicionado (L).

$V_T$ : Volume total do reator de bancada (substrato + biomassa) (L);

$X_a$ : concentração de lodo ativo (mg de SVS/L);

$Y$ : coeficiente de rendimento de lodo (0,45 mg de SVS/mg de DQO);

## OBJETIVOS

- Principal:

Estudar um método expedito utilizando a respirometria para caracterização da matéria orgânica presente em águas residuárias.

- Secundário:

Avaliar a concentração de Alio Til Ureia (ATU) capaz de inibir com segurança a atividade autotrófica nitrificante sem prejudicar os microrganismos heterotróficos.

## RESUMO

Conhecer a composição da água residuária é uma informação extremamente relevante para o projeto, bem como para a operação de uma estação de tratamento. Entretanto, a composição e concentração das águas residuárias varia grandemente, sendo mais conveniente caracterizá-la em função de sua biodegradabilidade e a forma que está presente: dissolvido ou particulado. Dessa maneira, têm-se quatro frações: fração biodegradável e solúvel ( $f_{bs}$ ), fração biodegradável e particulada ( $f_{bp}$ ), fração não biodegradável e solúvel ( $f_{us}$ ) e fração não biodegradável e particulada ( $f_{up}$ ). Cada fração tem um comportamento diferente dentro dos sistemas de tratamento. Os métodos disponíveis para quantificar estas frações são complexos e demandam um período de tempo muito longo.

Neste trabalho é apresentado um método expedito para determinação da composição da matéria orgânica de águas residuárias utilizando a respirometria, isto é, a medição da taxa de consumo de oxigênio dissolvido (TCO) ao longo do tempo em um reator. Através da respirometria quantifica-se as frações biodegradáveis. A fração não biodegradável solúvel é obtida através de testes de DQO do efluente e do afluente. A fração não biodegradável e particulada é obtida através do balanço de massa, subtraindo-se da unidade a soma das demais frações.

Palavras-chave: respirometria, composição da matéria orgânica, caracterização, lodo ativado.

## ABSTRACT

To know the composition of the wastewater is extremely important information for the design, as well as for the operation of a treatment station. However, the composition and concentration of the wastewaters varies largely, being conveniently characterized by its biodegradability the form it is present in the wastewater: dissolved or particulate. Thus, four fractions can be distinguished: biodegradable soluble fraction ( $f_{bs}$ ), biodegradable particulate fraction ( $f_{bp}$ ), unbiodegradable soluble fraction ( $f_{us}$ ) and unbiodegradable particulate fraction ( $f_{up}$ ). Each fraction tends a different behavior in a treatment system. The available methods to quantify these fractions are complex and demand a very long time.

In this thesis an expedite method is presented for the determination of the composition of the organic matter of wastewaters using the respirometry, that is, the measure of oxygen uptake rate (OUR) along the time in a reactor. Through respirometry the biodegradable fractions are determined. The unbiodegradable soluble fraction is quantified by COD tests of the effluent and the influent. The unbiodegradable particulate fraction is obtained by a mass balance, subtracting from unity the sum of the other fractions.

**KEY WORDS:** respirometry, organic matter composition, characterization and activated sludge.

## **1 – INTRODUÇÃO**

Quase que invariavelmente a matéria orgânica está presente em águas residuárias, sendo a identificação de cada um dos compostos orgânicos uma tarefa inviável, senão impossível. Além disso, fatores como origem da água residuária, sazonalidade climática e até mesmo o sistema de coleta podem influenciar na concentração e composição da matéria orgânica, o que torna cada água residuária um caso particular em si.

Marais e Ekama (1976), propuseram uma divisão da matéria orgânica em quatro frações: as frações biodegradáveis, solúvel e particulada, e não biodegradáveis, solúvel e particulada. Cada uma dessas quatro frações apresenta um comportamento distinto dentro dos sistemas de tratamento. A fração não biodegradável e solúvel ( $f_{us}$ ) passa através do sistema incólume sem sofrer qualquer transformação, deixando o sistema de tratamento através do efluente. A fração não biodegradável e particulada ( $f_{up}$ ) também não sofre nenhuma transformação, mas é aglutinada aos flocos biológicos deixando posteriormente o sistema através das descargas de lodo de excesso. A fração biodegradável solúvel ( $f_{bs}$ ) é rapidamente utilizada, enquanto que a fração biodegradável e particulada ( $f_{bp}$ ) é lentamente utilizada, uma vez que antes de ser

estabilizada pelos microrganismos necessita ser adsorvida aos flocos biológicos e hidrolisada.

Marais e Ekama (1976), estabeleceram que, independente da natureza do material biodegradável, no metabolismo bacteriano uma fração igual a  $\frac{1}{3}$  é oxidada ou catabolizada e a fração restante,  $\frac{2}{3}$ , é utilizada para a síntese de material celular (anabolizada). Desta forma, o consumo de oxigênio dissolvido (OD) de um sistema aeróbio com lodo em suspensão (licor misto), por exemplo, um sistema de lodo ativado, pode ser creditado à atividade metabólica de utilização do material biodegradável do afluente (respiração exógena). Existe também uma demanda de oxigênio em função da oxidação do material celular, que ocorre independentemente da utilização de substratos por parte das bactérias, que é denominada respiração endógena. É válido lembrar que em sistemas aeróbios de tratamento em que a amônia esteja presente no afluente pode haver o desenvolvimento de microrganismos que têm o seu metabolismo baseado na oxidação da amônia, conhecidos como microrganismos autotróficos nitrificantes, ou simplesmente bactérias nitrificantes. Portanto, em adição, poderá haver respiração devido à atividade autotrófica nitrificante.

É muito importante, tanto para o projeto quanto para a operação, saber a proporção entre as quatro frações do material orgânico em águas residuárias, porque elas determinam as variáveis mais importantes de sistemas de tratamento: a qualidade do efluente (concentração de material orgânico no efluente), a produção de lodo e a demanda de oxigênio. Todavia, dependendo da origem da água residuária, a composição do material orgânico (o valor das quatro frações) pode ser muito diferente. Dessa maneira é necessário que se disponha de um método experimental que permita

determinar com precisão, confiabilidade e rapidez a composição do material orgânico em termos das frações.

Van Haandel e Marais (1999), demonstraram que o valor das frações solúvel e particulada do material orgânico biodegradável em águas residuárias pode ser determinado experimentalmente, mediante operação de um sistema de lodo ativado, aplicando-se cargas variáveis e observando-se as variações na taxa de consumo de oxigênio (TCO) em função da variação da carga orgânica aplicada. Este método é muito complicado e demorado (varias semanas ou meses) e requer cálculos complexos, tornando-se indispensável o uso do computador.

Neste trabalho, apresenta-se um método expedito para a determinação das frações da matéria orgânica afluyente aos sistemas de tratamento: a concentração total da matéria orgânica pode ser determinada através do teste de DQO do afluyente. A fração não biodegradável e solúvel ( $f_{us}$ ) se determina pelo testes da DQO do efluyente do sistema. As frações biodegradáveis ( $f_{bs}$ ) e ( $f_{bp}$ ) podem ser determinadas através do oxigênio necessário à sua metabolização, utilizando-se a TCO. A fração não biodegradável e particulada ( $f_{up}$ ) pode ser obtida através do balanço de massa, subtraindo-se as três frações anteriores da unidade.

Quando se dispõe de um respirômetro com software adequado para gerar planilhas da TCO em função do tempo, pode-se determinar as frações biodegradáveis de uma batelada de uma água residuária. A determinação pode ser realizada em poucas horas e os cálculos das concentrações biodegradáveis, solúvel e particulada, são simples e podem ser padronizados usando-se planilhas do tipo, por exemplo, Excel ou Matlab. Fazendo-se ainda a determinação da DQO antes e depois do teste calcula-se a fração de material não biodegradável e solúvel.

O método respirométrico foi usado em águas residuárias artificiais em que a composição do material orgânico era conhecida. Verificou-se que em todos os casos o respirômetro foi capaz de identificar a composição do material orgânico biodegradável. Tendo-se assim estabelecido a viabilidade do método respirométrico para determinar a composição de material orgânico, procedeu-se a determinação da composição de várias águas residuárias de composição desconhecida.

Nesta dissertação de mestrado, o Capítulo 2 trata de uma revisão de literatura sobre assuntos de interesse para o desenvolvimento deste trabalho: composição da matéria orgânica em águas residuárias, seus efeitos sobre os corpos d'água receptores, a cinética do metabolismo bacteriano, o sistema de lodo ativado e a respirometria.

A metodologia experimental está descrita no Capítulo 3 (Materiais e Métodos). Esta fase foi dividida em duas etapas com objetivos distintos. Na primeira Etapa cujo objetivo era determinar a concentração do agente inibidor Alio Til Uréia (ATU) capaz de inibir a atividade autotrófica nitrificante, permitindo, assim, a determinação da TCO devido unicamente à atividade dos microrganismos heterotróficos, sem que estes fossem afetados. Na segunda Etapa além de testes com uma água residuária artificial composta por uma mistura de amido de milho e acetato de sódio, foram testados dois procedimentos experimentais para determinar as frações da matéria orgânica em duas águas residuárias reais: esgoto bruto e vinhoto.

No Capítulo 4 (Apresentação e Discussão dos Resultados) estão os resultados obtidos nas duas Etapas da fase experimental. Esses resultados são discutidos, avaliando-se a eficiência e acuracidade dos testes realizados em cada Etapa.

No Capítulo 5 (Conclusão) são apresentadas as conclusões deste trabalho, obtidas ao fim da investigação experimental e no Capítulo 6 (Referências Bibliográficas) são listadas as referências bibliográficas utilizadas neste estudo.

## **2. – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 – INTRODUÇÃO**

Com este trabalho objetivou-se desenvolver um método capaz de quantificar as frações que compõem a matéria orgânica de águas residuárias através do oxigênio utilizado para a sua estabilização, por parte das bactérias presentes no licor misto. Para alcançar tal objetivo, utilizou-se a respirometria como ferramenta principal.

### **2.2 – ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

A degradação na qualidade dos cursos d'água está intimamente ligada à matéria orgânica (MO) presente em águas residuárias neles lançados. Este material orgânico pode ser utilizado por microrganismos, presentes no corpo d'água ou mesmo na própria água residuária, produzindo uma depleção na concentração de oxigênio dissolvido. Tal efeito, dependendo de sua intensidade, pode trazer conseqüências para toda a biota aquática. Dessa maneira, torna-se, indispensável o tratamento das águas residuárias, com vistas à remoção da matéria orgânica, antes do seu lançamento nos cursos d'água receptores.

Uma vez que se pretende tratar a matéria orgânica é preciso caracterizá-la. Todavia, identificar cada um de seus constituintes é uma tarefa impraticável na

maioria dos casos. Marais e Ekama (1976), subdividiram a MO em frações, que serão abordadas mais adiante. Os métodos existentes para caracterizar a MO de águas residuárias são complexos e demasiadamente demorados. Neste trabalho apresentar-se-á um método rápido e eficiente para a caracterização da matéria orgânica.

## **2.3 – COMPOSIÇÃO DO MATERIAL ORGÂNICO.**

As características (composição e concentração) da matéria orgânica em águas residuárias são bastante variáveis. Águas residuárias industriais têm suas características influenciadas pela matéria prima utilizada, pelo processo e operação da indústria. Por outro lado, em águas residuárias de origem doméstica, prevalecem os hábitos alimentares e culturais da população, bem como a disponibilidade de água na região (Van Haandel e Lettinga, 1994).

Segundo Marais e Ekama (1976), a matéria orgânica de águas residuárias é constituída de frações biodegradável e não biodegradável, sendo estas, por sua vez, subdivididas em particulada e solúvel. Enquanto a fração biodegradável e particulada é inicialmente adsorvida e depois hidrolizada para então ser utilizada pelas bactérias heterotróficas, a fração biodegradável e solúvel é diretamente metabolizada, sendo, portanto, considerada rapidamente biodegradável.

Tradicionalmente as frações da matéria orgânica em águas residuárias são determinadas através de testes de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO), sendo principalmente para fins de controle ambiental, a DBO o parâmetro mais comumente adotado por representar a matéria orgânica biodegradável. Porém, enquanto o teste da DQO não distingue as frações biodegradáveis das não biodegradáveis, quantificando todo a matéria orgânica, o teste

da DBO não representa todo o material carbonáceo biodegradável, além de requerer um período excessivamente longo para sua conclusão (5 dias). Por outro lado, o teste da DQO apresenta maior precisão.

Marais e Ekama (1976), utilizam a seguinte notação para representar as frações que compõem a matéria orgânica em águas residuárias, em termos de frações de DQO, "S" significa substrato e os índices "t" total, "a" afluyente, "b" biodegradável, "u" não biodegradável (unbiodegradable), "s" solúvel e "p" particulada. Portanto, a DQO total afluyente será  $S_{ta}$  e as frações que a compõem serão: fração biodegradável afluyente ( $S_{ba}$ ), fração não biodegradável ( $S_{ua}$ ), as quais se subdividem em fração biodegradável e solúvel ( $S_{bsa}$ ), fração biodegradável e particulada ( $S_{bpa}$ ), fração não biodegradável e solúvel ( $S_{usa}$ ) e fração não biodegradável e particulada ( $S_{upa}$ ). Na Figura 2.1 se apresenta um esquema da composição da matéria orgânica carbonácea em águas residuárias.

A matéria orgânica também pode ser apresentada em termos de frações da DQO total afluyente:

Fração da DQO afluyente não biodegradável e solúvel ( $f_{us}$ )

$$f_{us} = S_{usa} / S_{ta} \quad (2.1)$$

Fração da DQO afluyente não biodegradável e particulada ( $f_{up}$ )

$$f_{up} = S_{upa} / S_{ta} \quad (2.2)$$

Fração da DQO afluyente biodegradável ( $f_b$ )

$$f_b = S_{ba} / S_{ta} \quad (2.3)$$

Fração da DQO afluyente biodegradável e solúvel ( $f_{bs}$ )

$$f_{bs} = S_{bsa} / S_{ba} \quad (2.4)$$

Fração da DQO afluente biodegradável e particulada ( $f_{bp}$ )

$$f_{bp} = S_{bpa} / S_{ba} \quad (2.5)$$

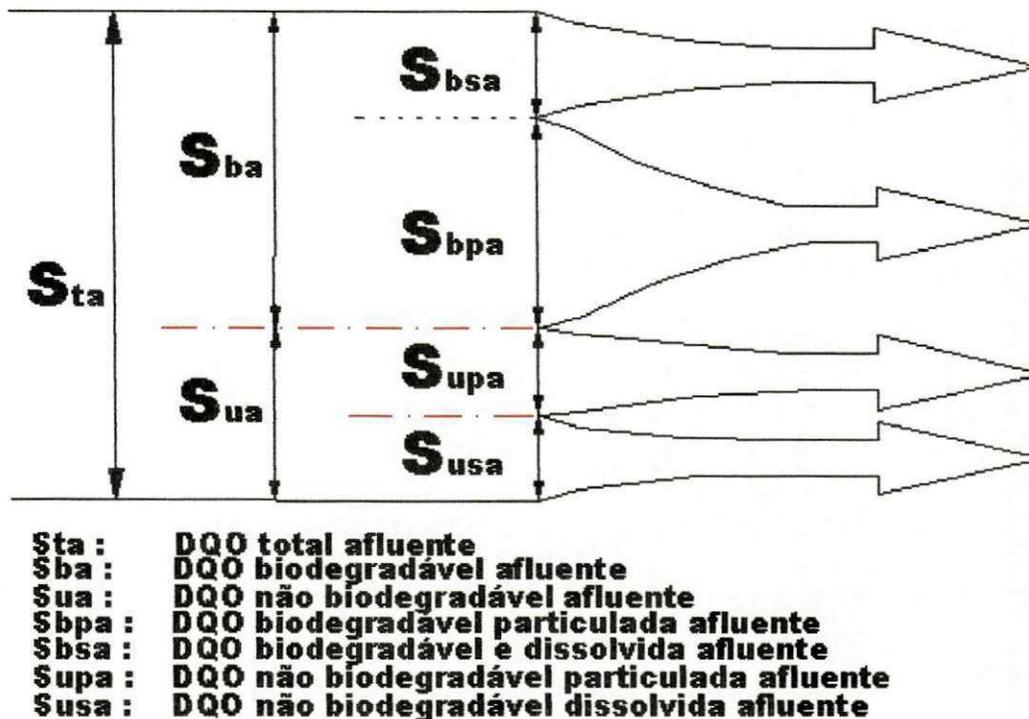


Figura 2.1 – Frações que compõe a matéria orgânica em águas residuárias.

Fonte: adaptado de Van Haandel e Marais, 1999.

## 2.4 – METABOLISMO BACTERIANO

Van Haandel e Marais (1999), definem o termo metabolismo, quando aplicado à engenharia sanitária, como a utilização de substrato por parte dos microrganismos. O metabolismo pode ser dividido, didaticamente, em duas etapas: o catabolismo e o anabolismo, que são interdependentes e ocorrem simultaneamente. O catabolismo se caracteriza por uma série de reações bioquímicas, com liberação de energia e produção de compostos mais estáveis. Já o anabolismo ou síntese compreende a utilização do substrato para a produção de tecido celular. O metabolismo pode ser oxidativo ou fermentativo.

Os microrganismos que utilizam matéria orgânica como fonte de carbono para o seu anabolismo são ditos heterotróficos e os que utilizam o gás carbônico são ditos autotróficos.

### 2.4.1 – Metabolismo Oxidativo (Respiração Aeróbia)

Em um ambiente aeróbio os microrganismos heterotróficos utilizam o oxigênio para oxidar a matéria orgânica (catabolismo) e sintetizar material celular (anabolismo).

Tanto o catabolismo quanto o anabolismo resultam em fenômenos mensuráveis. A oxidação da matéria orgânica gera uma demanda de oxigênio no meio, que pode ser determinada experimentalmente (van Haandel e Catunda, 1983). A síntese de material celular também pode ser determinada, experimentalmente, através da determinação de sólidos em suspensão (Van Haandel e Marais, 1999).

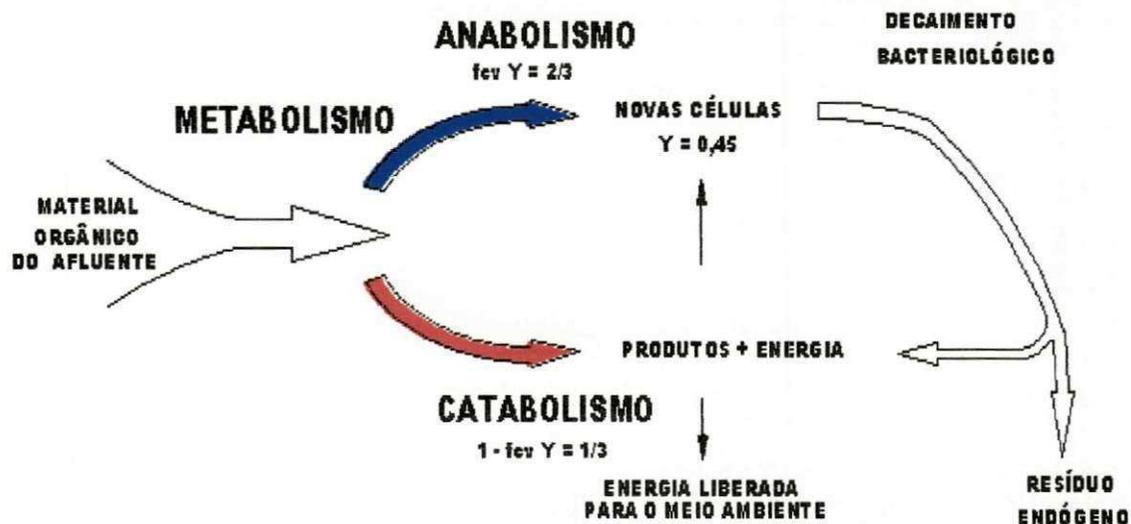


Figura 2.2 – Representação esquemática dos processos metabólicos num ambiente aeróbio.

Fonte: adaptado de Van Haandel e Marais, (1999).

Marais e Ekama (1976), estabeleceram que, independente da natureza do material orgânico, uma fração de  $\frac{1}{3}$  é oxidada e a restante,  $\frac{2}{3}$ , é utilizada para a síntese de material celular, como ilustrado na Figura 2.2.

Na Figura 2.2 observa-se também que a própria massa celular sofre oxidação, denominada de respiração endógena, originando material inerte, denominado de resíduo endógeno. A oxidação de material extracelular é chamada de respiração exógena para distingui-la da respiração endógena.

## **2.5 – SISTEMA DE LODO ATIVADO.**

Os sistemas de lodo ativado (SLA) são unidades de tratamento de águas residuárias em nível secundário, isto é, têm por objetivo principal a remoção de matéria orgânica. Fisicamente são constituídos por um tanque (reator), dotado de aeradores que, além de garantir o ambiente aeróbio, são também responsáveis, na maioria dos sistemas, por fornecer a agitação necessária ao meio para manter os flocos de lodo bacteriano em suspensão. Os SLA podem ser dotados de decantadores quando operam em regime contínuo e, em sistemas mais simples, o próprio reator funciona como decantador (bateladas). No reator há o desenvolvimento de uma comunidade mista de microrganismos aeróbios, que formando flocos biológicos responsáveis pela remoção da matéria orgânica, presente na água residuária a ser tratada.

O desenvolvimento tecnológico dos SLA permitiu que se chegasse a sistemas capazes de fazer o tratamento das águas residuárias em nível terciário (remoção de nutrientes), tais como Bardenpho e UCT (Van Haandel e Marais, 1999).

### 2.5.1 – O Balanço de Massa no Sistema de Lodo Ativado

Quando o SLA opera com cargas constantes, isto é, quando não sofre variações drásticas na vazão e na concentração do seu afluente, diz-se que o sistema opera sob equilíbrio dinâmico aparente, o que permite que se calcule o balanço de massa do sistema, em outras palavras, que se faça a “contabilidade” entre o material afluente e o material efluente. O fechamento do balanço de massa é condição fundamental para que a operação do SLA seja satisfatória. Um balanço de massa importante para qualquer sistema de tratamento sem dúvida é o balanço de massa do material orgânico. Caso o sistema seja voltado para o tratamento em nível terciário, então os balanços de massa do nitrogênio e do fósforo também adquirem importância.

A Figura 2.3 ilustra os caminhos da MO afluente, representada em termos de DQO, dentro do SLA. O material orgânico biologicamente degradável e dissolvido ( $S_{bsa}$ ), presente na água residuária, é imediatamente utilizado pelos microrganismos e o material orgânico biodegradável e particulado ( $S_{bpa}$ ) é removido através de um processo que envolve adsorção, hidrólise e finalmente a utilização deste material por parte dos microrganismos. O material orgânico não biodegradável e particulado ( $S_{upa}$ ) também sofre adsorção aos flocos biológicos, deixando o sistema através da descarga de lodo de excesso. O material orgânico não biodegradável e dissolvido ( $S_{usa}$ ) atravessa o sistema sem sofrer qualquer transformação, sendo responsável pela DQO que deixa o sistema com o efluente ( $S_{te}$ ). Após a decantação, o efluente tratado pode ser removido do sistema. Nota-se que as frações biologicamente degradáveis podem ser quantificadas a partir do oxigênio necessário a sua estabilização, portanto, o consumo de oxigênio está ligado ao balanço de massa.

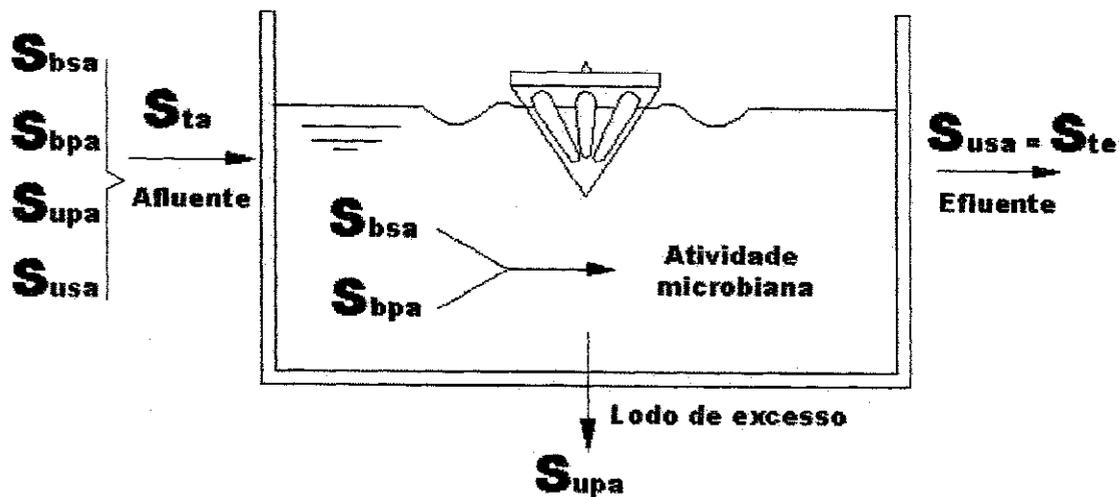
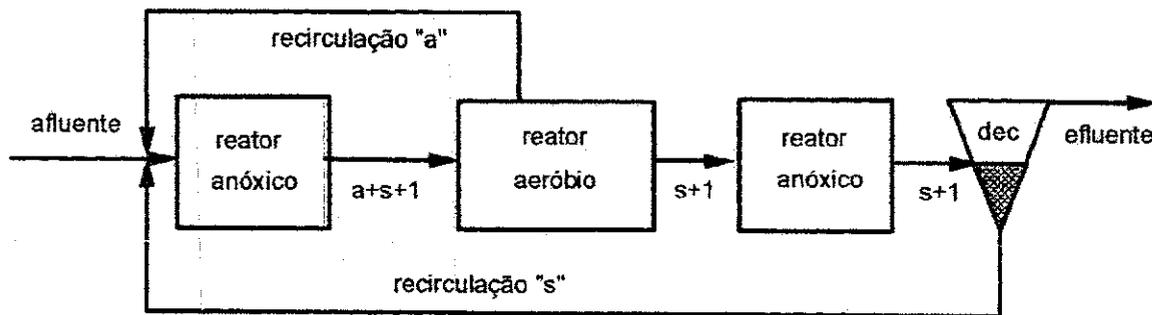


Figura 2.3 – Os comportamento da DQO afluente no sistema de lodo ativado.

## 2.5.2 – O Sistema Bardenpho

O objetivo principal de um sistema Bardenpho é a remoção de nutrientes (nitrogênio e/ou fósforo), além é claro, da remoção de matéria orgânica e dos sólidos suspensos. O princípio de operação do sistema é baseado nos processos de nitrificação (produção de nitrato) e desnitrificação (redução do nitrato), sendo grande parte da matéria orgânica presente no afluente utilizada para a desnitrificação do nitrato (introduzido no reator anóxico 1 via recirculação do licor misto do reator aerado), o restante da matéria orgânica é utilizada no reator intermediário aerado para a nitrificação, e finalmente, no reator anóxico 2 ocorre a remoção do residual de nitrato que ainda estiver presente na água residuária. Na Figura 2.4 está apresentado um esquema do sistema Bardenpho.



Pré e pós desnitrificação: Bardenpho

Figura 2.4 – Esquema do sistema Bardenpho.

Fonte: Van Haandel e Marais, 1999.

### 2.5.3 – Taxa de Consumo de Oxigênio (TCO) em Sistemas de Lodo Ativado

O consumo de oxigênio em um sistema de lodo ativado é exercido tanto para a oxidação da matéria orgânica pelos microrganismos heterotróficos quanto para oxidação de material nitrogenado pelos microrganismos autotróficos. Portanto há uma taxa de consumo de oxigênio devido à oxidação do material orgânico ( $TCO_c$ ) e outra relacionada ao processo de nitrificação ( $TCO_n$ ). Experimentalmente somente é possível determinar a TCO total ( $TCO_t$ ), logo:

$$TCO_t = TCO_c + TCO_n \quad (2.6)$$

### 2.5.4 – TCO para Oxidação do Material Orgânico ( $TCO_c$ )

A TCO para oxidação da matéria orgânica é dada pela soma da TCO endógena e da TCO exógena.

$$TCO_c = TCO_{en} + TCO_{ex} \quad (2.7)$$

Em que:

$TCO_{en}$  : TCO para respiração endógena;

$TCO_{ex}$ : TCO para respiração exógena.

Segundo Van Haandel e Marais (1999), no metabolismo de 1 g de DQO há formação de  $Y$  g de lodo ativo, possuindo uma DQO de  $f_{cv}Y$ . Logo, somente uma fração  $(1 - f_{cv}Y)$ g da DQO se encontra disponível para a oxidação, resultando em uma demanda de  $(1 - f_{cv}Y)$ g  $O_2$ . Portanto, a  $TCO_{ex}$  será uma fração  $(1 - f_{cv}Y)$  da DQO metabolizada, podendo ser expressa como:

$$\begin{aligned} TCO_{ex} &= (1 - f_{cv}Y)ru & (2.8) \\ TCO_{ex} &= (1 - f_{cv}Y)S_{ba}/R_h \end{aligned}$$

Em que:

$f_{cv}$ : razão SVS/DQO (1,48 mg de SVS/mg de DQO) (Marais e Ekama, 1976);

$Y$ : coeficiente de rendimento de lodo (0,45 mg de SVS/mg de DQO)

$ru$ : taxa de utilização do material biodegradável do afluente (mg DQO/L/h);

$R_h$ : tempo de retenção hidráulica;

$S_{ba}$ : DQO biodegradável afluente (mg de DQO/L).

A TCO resultante da respiração endógena pode ser calculada como a diferença entre a taxa de decaimento do lodo ativo e a taxa de surgimento de resíduo endógeno:

$$\begin{aligned}
 ro &= (dX_a/dt)_d - (dX_e/dt)_d & (2.9) \\
 ro &= b_h X_a - f b_h X_a \\
 ro &= (1-f) b_h X_a
 \end{aligned}$$

Em que:

ro: taxa de oxidação de lodo ativo;

f: fração de lodo ativo decaído e transformado em resíduo endógeno

(0,2) (Marais e Ekama, 1976);

Xa: concentração de lodo ativo (mg de SVS/L);

bh: coeficiente de decaimento do lodo ativo ( $b_h = 0,24 \cdot 1,04^{(t-20)}$ )

(Marais e Ekama, 1976).

Com o auxílio da constante de proporcionalidade " $f_{cv}$ " entre a DQO e massa de lodo orgânico tem-se:

$$\begin{aligned}
 TCO_{en} &= f_{cv} ro & (2.10) \\
 TCO_{en} &= f_{cv} (1-f) b_h X_a
 \end{aligned}$$

Substituindo as Equações (2.8) e (2.10) na Equação (2.6), tem-se a equação que expressa a TCO para a oxidação de toda a matéria orgânica carbonácea.

$$TCO_c = (1-f_{cv}Y)S_{ba}/R_h + f_{cv}(1-f)b_h X_a \quad (2.11)$$

## 2.6 – RESPIROMETRIA

A respirometria é a medição da respiração de microrganismos, isto é, a medição da quantidade de oxigênio utilizado pelos microrganismos para a oxidação de um determinado substrato. Os aparelhos desenvolvidos para o uso da respirometria são denominados de respirômetros. A respirometria encontrou nos sistemas aerados de

tratamento de águas residuárias um vasto campo de aplicação, quer no monitoramento on-line de reatores ou na determinação de constantes cinéticas, avaliação da eficiência da aeração, etc.

### **2.6.1 – Tipos de Respirômetros**

O primeiro respirômetro surgiu em 1890 e consistia de um tubo em “U” graduado e conectado a um frasco contendo água residuária e outro com água limpa, mantidos sob agitação e temperatura controladas. A variação da concentração de oxigênio era medida através do deslocamento da coluna de água no tubo graduado (Ferreira, 2002).

Nos respirômetros da primeira geração o consumo de oxigênio era mensurado indiretamente através de métodos volumétricos e manométricos, o que tornava a aquisição de dados lenta e pouco precisa, além da impossibilidade de se medir o oxigênio continuamente. Somente a partir da criação dos eletrodos de membrana seletiva e com a utilização de técnicas computacionais é que a aquisição de dados se tornou mais eficiente e prática, e a utilização deste tipo de aparelho se tornou mais freqüente. Ros (1993) classificou os respirômetros segundo as suas características em respirômetros abertos e fechados.

#### **2.6.1.1 – Respirômetros Fechados**

São denominados de fechados por que não permitem a troca de material com o meio externo. Podendo ser manométricos, volumétricos ou combinados.

Manfrin, (1995) em sua dissertação de mestrado descreve o funcionamento de vários respirômetros fechados como o Sapromat, o Hach e o

Warburg. Entretanto, podemos citar como exemplo de respirômetro fechado o frasco de DBO. O teste de DBO é o respirômetro mais simples e mede a diferença na concentração de OD em um período de tempo determinado, geralmente 5 dias e condições padronizadas (APHA, 1995).

### 2.6.1.2 – Respirômetros Abertos

Recebem esta denominação por permitirem a troca de material com o meio. Utilizam o princípio respirométrico, podendo ser classificados quanto a operação em contínuos e semicontínuos.

Segundo Spanjers et al (1996), a TCO pode ser determinada pela Equação (2.12), que considera a variação da concentração de oxigênio dissolvido no licor misto de um sistema aeróbio aberto.

$$dOD_1/dt = (dOD_1/dt)_a + (dOD_1/dt)_c + (dOD_1/dt)_h + (dOD_1/dt)_{ab} \quad (2.12)$$

Em que:

$dOD_1/dt$ : taxa de variação da concentração de OD no licor misto;

$(dOD_1/dt)_a$ : taxa de variação devido à aeração;

$(dOD_1/dt)_c$ : taxa de variação devido ao consumo de OD (TCO);

$(dOD_1/dt)_h$ : taxa de variação devido ao efeito hidráulico;

$(dOD_1/dt)_{ab}$ : taxa de variação devido à absorção de oxigênio.

A concentração de OD no licor misto ( $OD_1$ ) será sempre inferior a concentração de saturação ( $OD_s$ ), que é proporcional a concentração no ar atmosférico,

devido a sua utilização pelos microrganismos presentes no licor misto. A variação na concentração de OD devido ao efeito hidráulico é criada pela diferença entre a concentração OD do afluente e do efluente do reator. Ambas as taxas, tanto devido ao efeito da absorção quanto ao efeito hidráulico foram discutidas e equacionadas por Van Haandel e Catunda (1982).

## 2.6.2 – Princípio Respirométrico

### 2.6.2.1 – Respirômetros Semicontínuos

Os respirômetros semicontínuos operam segundo o método clássico descrito por Van Haandel e Catunda, 1982. Nestes, a TCO é determinada a partir da variação da concentração de OD em função do tempo. A Figura 2.5 apresenta a tela principal do software “RespS 3.3C” que acompanha respirômetro tipo aberto *Beluga*. Na tela principal se observa o menu principal (no alto da tela), as janelas para saída gráfica dos dados (TCO, OD e temperatura) e na parte superior esquerda, o painel de controle com os ícones para conectar o respirômetro, calibrar o eletrodo de OD e stand by, os indicadores de ligado/desligado (botões vermelhos) dos dispositivos controlados pelo respirômetro e o display para saída on-line dos dados. Na área inferior esquerda, se encontram o seletor para escolha do tipo de dado a ser exibido nas janelas gráficas e o indicador de comunicação do PC com o respirômetro (botões verdes).

O programa opera com valores máximos e mínimos de OD, denominados setpoints. O princípio de operação do respirômetro é bastante simples e considera que a concentração de OD no licor misto varia linearmente com o tempo. Inicialmente através da aeração, a concentração de OD no licor misto é elevada de um setpoint inferior ( $OD_{\min}$ ) até o setpoint superior ( $OD_{\max}$ ), quando a aeração é

interrompida e o tempo de decaimento da concentração de OD (devido à atividade bacteriana) até atingir novamente o setpoint inferior é registrado, (como pode ser visto no gráfico da parte superior da tela) (CATUNDA, 2002). Sendo a taxa de consumo de oxigênio calculada como a razão entre a variação na concentração de OD pelo intervalo de tempo transcorrido para a variação, conforme a Equação (2.13):

$$TCO = \frac{dOD}{dt} = \frac{OD_{\max} - OD_{\min}}{t_1 - t_0} \quad (2.13)$$

Deve-se levar em consideração a existência de uma concentração crítica de OD ( $OD_c$ ) a partir da qual a variação da concentração de OD não se comporta mais de forma linear. Isto significa que, o setpoint inferior deve sempre ser superior ao valor de  $OD_c$ . O  $OD_c$  é a concentração de OD em que há formação de zonas anóxicas, no interior dos flocos biológicos, onde não há consumo de oxigênio, provocando um desvio no valor da TCO. O valor de  $OD_c$ , por sua vez, sofre influência de vários fatores como a intensidade de agitação, tamanho e densidade dos flocos. Porém a literatura relata que de forma geral, o  $OD_c$  é menor que 1 mg/L (Van Haandel e Marais, 1999).

O método semicontínuo apresenta como desvantagem a impossibilidade de ser aplicado diretamente aos sistemas em escala real, uma vez que na maioria dos sistemas os aeradores são também responsáveis pela agitação dada ao sistema. Entretanto, uma alternativa viável é a utilização em paralelo ao reator em escala real de um reator em escala reduzida, conservando neste o mesmo tempo de permanência daquele.

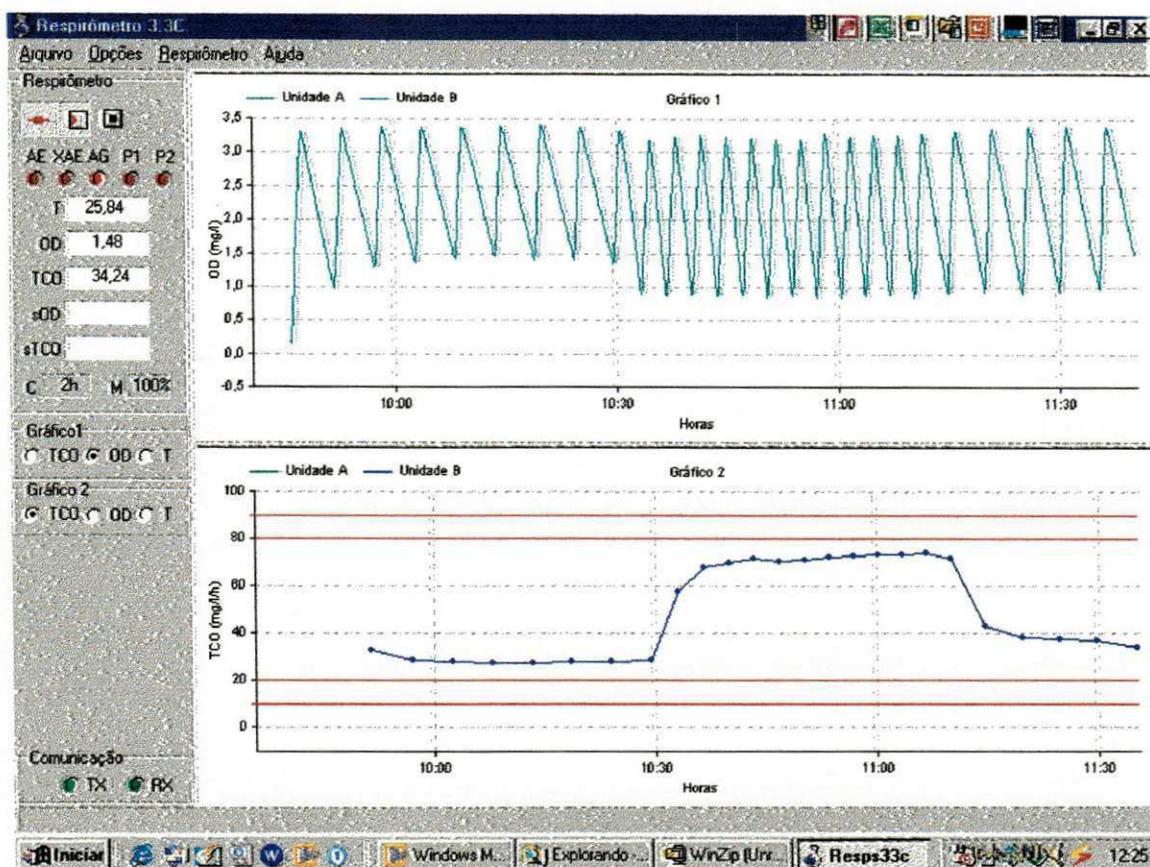


Figura 2.5 – Tela principal do software RespS 3.3C

## 2.6.2.2 – Respirômetros Contínuos

Desconsiderando-se o efeito hidráulico e da absorção de oxigênio da atmosfera, uma vez que suas influências sobre a TCO têm menor significância, quando comparada aos efeitos da aeração e consumo. Desta maneira, a concentração de OD no licor misto sob aeração contínua é dada pela simplificação da Equação (2.12).

$$dOD_1/dt = (dOD_1/dt)_a + (dOD_1/dt)_c = K_{la}(OD_s - OD_1) - TCO \quad (2.14)$$

Em que:

$dOD_1/dt$ : taxa de variação da concentração de OD no licor misto;

$(dOD_1/dt)_a$ : taxa de variação devido à aeração;

$(dOD_1/dt)_c$ : taxa de variação devido ao consumo de OD (TCO);

$K_{la}$ : constante de transferência.

Para uma TCO qualquer a concentração de  $OD_1$  é dada em função do tempo pela Equação (2.15).

$$OD_t = (OD_s - TCO/K_{la}) \cdot (1 - e^{-K_{la} \cdot t}) - OD_0 e^{-K_{la} \cdot t} \quad (2.15)$$

A taxa de consumo de oxigênio tende a entrar em equilíbrio com a taxa de aeração. Estabelecendo-se o equilíbrio a concentração de OD torna-se constante e a Equação (2.15) pode ser escrita como:

$$TCO = K_{la} (OD_s - OD_t) \quad (2.16)$$

Todavia para que a Equação (2.16) possa ser utilizada na determinação da TCO é necessário que se atenda as seguintes condições:

1. determinação da constante de transferência  $K_{la}$ ;
2. determinação da concentração de saturação de OD no efluente do sistema de tratamento.

O método contínuo apresenta como desvantagens o fato de que o valor da constante de transferência  $K_{la}$ , deve ser conhecido para as condições reais de operação e deva se manter constante, o que nem sempre é observado e, de que a Equação (2.16) somente é válida entre os valores mínimos e máximos de  $OD_1$ , assim o valor de  $OD_1$  não pode ser inferior a  $OD_c$ . Por outro lado, quando a concentração de OD no licor misto se aproxima de  $OD_s$ , os erros, mesmo que pequenos, na determinação de  $OD_1$  e  $OD_s$  tendem a influenciar o valor da TCO através da diferença  $(OD_1 - OD_s)$  (COSTA, 2002).

### **3. – MATERIAIS E MÉTODOS**

Tendo como objetivo quantificar as frações que compõem a matéria orgânica carbonácea em águas residuárias, utilizando a taxa de consumo de oxigênio (TCO) exercida por bactérias heterotróficas, foi desenvolvida uma investigação experimental cujos experimentos e procedimentos, operacionais e analíticos serão descritos neste capítulo.

Os experimentos foram realizados nas instalações do laboratório da Área de Engenharia Sanitária e Ambiental do Departamento de Engenharia Civil do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (AES/DEC/CCT/UFCG), que atende as pesquisas desenvolvidas dentro do programa PROSAB, localizado na antiga estação depuradora de esgotos da Cidade de Campina Grande, situada no bairro do Catolé. Nos experimentos foram utilizados, lodo proveniente de um SLA e, como substratos, esgoto doméstico da cidade de Campina Grande, coletados do interceptor assentado nas proximidades das instalações do laboratório, vinhoto e uma água residuária artificial, composta por acetato de sódio e amido de milho. A investigação foi dividida em duas etapas, a saber:

*1ª Etapa: inibição da atividade autotrófica para medir a atividade heterotrófica através da respirometria.*

O parâmetro de medição das frações biodegradáveis dos substratos utilizados era a TCO exercida por bactérias heterotróficas para a oxidação da matéria orgânica carbonácea. Todavia, no lodo ativo de sistemas aeróbios de tratamento também estão presentes bactérias autotróficas nitrificantes, que utilizam o oxigênio para oxidar amônia, exercendo também uma TCO. Portanto, fez-se necessária a inibição da atividade autotrófica nitrificante do meio. Desta forma, nesta etapa, procurou-se determinar a concentração necessária do agente inibidor *Alio Til uréia* (ATU) para inibir a atividade autotrófica nitrificante, sem prejuízos para a atividade heterotrófica.

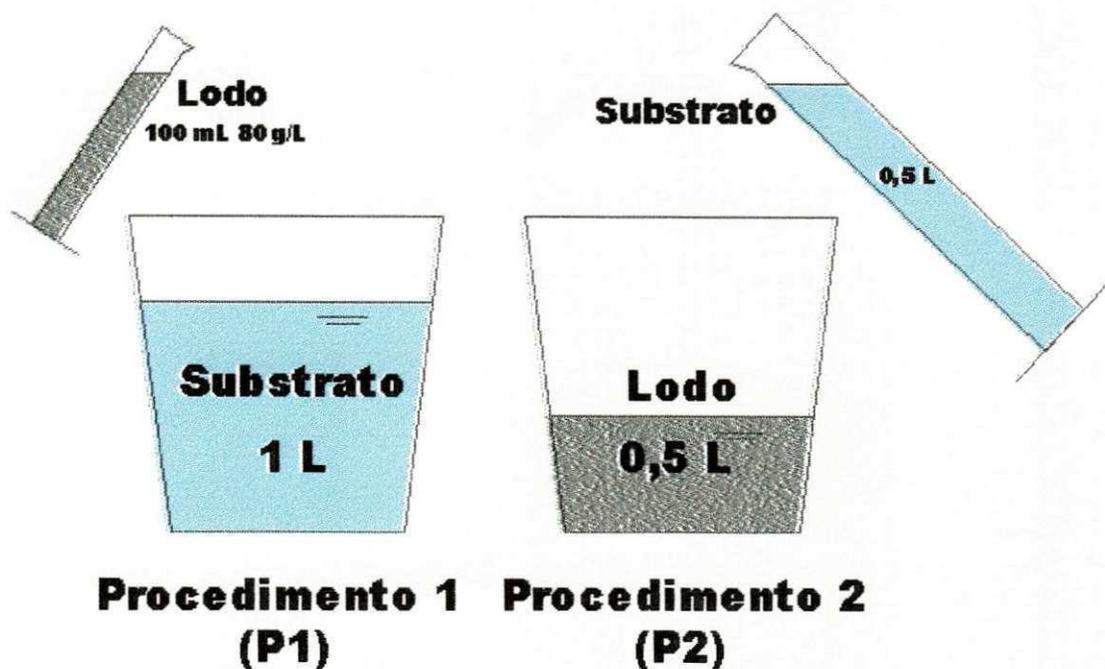
*2ª Etapa: determinação das frações da matéria orgânica.*

A determinação das frações da matéria orgânica biodegradável solúvel ( $S_{bsa}$ ) e particulada ( $S_{bpa}$ ) do afluente, foi realizada a partir da análise de respirogramas, utilizando-se um processo matemático que será abordado mais adiante, complementada por testes convencionais de DQO, para determinar a concentração total do substrato afluente ( $S_{ta}$ ) e a concentração residual ao final do experimento ( $S_{te}$ ).

O primeiro procedimento adotado para a realização do experimento consistiu na adição a um determinado volume de substrato, de uma alíquota mínima de lodo (100 mL), proveniente de um SLA, com elevada concentração (80 g/L), obtida através de centrifugação. Este procedimento foi denominado de Procedimento 1 (P1).

Posteriormente, visando facilitar a exequibilidade do teste respirométrico, aplicou-se o Procedimento 2 (P2), que consistia na decantação de um certo volume de licor misto, em seguida, uma alíquota do sobrenadante decantado era substituída pelo

mesmo volume de substrato. Na Figura 3.1. estão ilustrados os dois procedimentos utilizados.



**Figura 3.1 – Representação artística dos Procedimentos 1 e 2.**

Em ambos os procedimentos é importante que se tenha uma proporção adequada entre o substrato orgânico e o lodo heterotrófico ( $MS_{ta}/MX_a$ ). Caso esta proporção seja muito grande o metabolismo será muito lento e o teste demasiadamente demorado. Por outro lado, se esta proporção for muito baixa haverá dificuldades na realização do testes respirométrico porque a reaeração poderá levar muito tempo devido à alta taxa de consumo de oxigênio dissolvido.

## 3.1 – MATERIAIS UTILIZADOS

### 3.1.1 – Fontes de Lodo

Na investigação experimental foi utilizado lodo biológico de características aeróbias, oriundo de sistemas de lodo ativado, alimentados com esgoto municipal bruto, descritos a seguir.

#### 3.1.1.1 – Sistema Bardenpho

Para os experimentos realizados na 1ª etapa da investigação (inibição da atividade autotrófica nitrificante) foi utilizado licor misto proveniente do sistema de lodo ativado tipo Bardenpho, em escala piloto, constituído de 3 reatores em série (anóxico 1 – aerado – anóxico 2) e um decantador. Na Figura 3.2 está apresentada uma foto do sistema Bardenpho utilizado e na Figura 3.3 um esquema de seu modo de operação quanto à recirculação. Na Tabela 3.1 estão sumarizadas as características físicas, operacionais e de desempenho do sistema.

**Tabela 3.1 – Parâmetros operacionais, físicos e de desempenho do sistema Bardenpho, durante o período de outubro de 2001 a abril de 2002.**

| Características físicas e operacionais |       | Características de desempenho             |           |           |
|--|-------|---|-----------|-----------|
| Parâmetro                              | Valor | Parâmetro                                 | Afluente* | Efluente* |
| Volume de cada reator (L)              | 20    | DQO (mg de O <sub>2</sub> /L)             | 989       | 41        |
| Vazão de alimentação (L/d)             | 72    | NH <sub>3</sub> (mg de N/L)               | 52        | 2,0       |
| Vazão de recirculação (L/d)            | 216   | NO <sub>3</sub> (mg de N/L)               | 0,67      | 4,0       |
|  |       | Alcalinidade (mg de CaCO <sub>3</sub> /L) | 313       | 187       |
| Idade de lodo (dia)                    | 10    | SST (mg/L)                                | 360       | 4,90      |
| Temperatura (°C)                       | 25    | SSV (mg/L)                                | 243       | 4,10      |

\* - valores médios



Figura 3.2 – Foto do sistema Bardenpho utilizado.

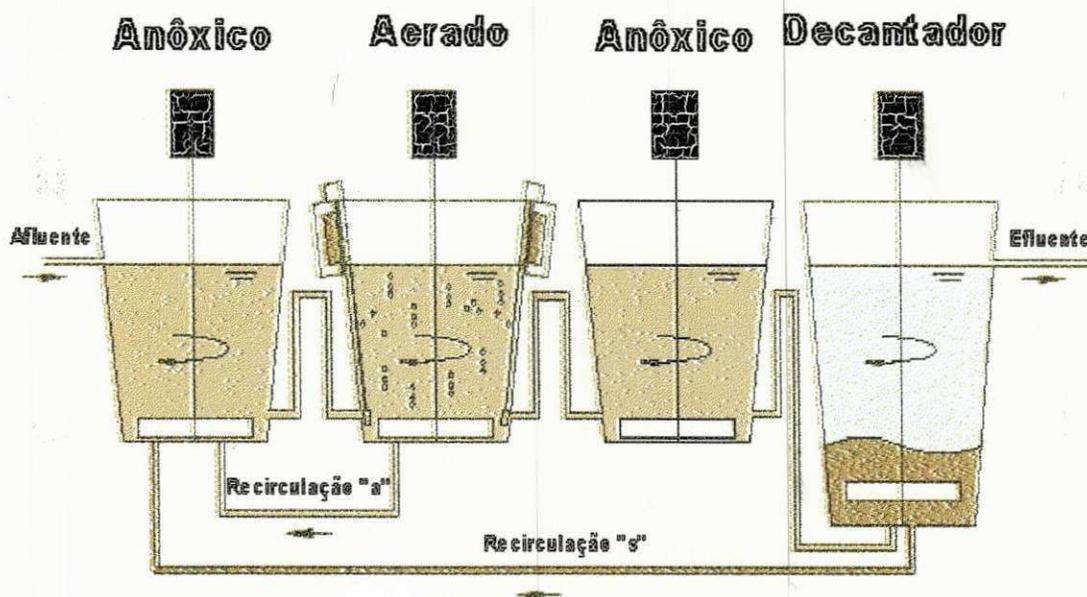


Figura 3.3 – Esquema de operação do sistema Bardenpho.

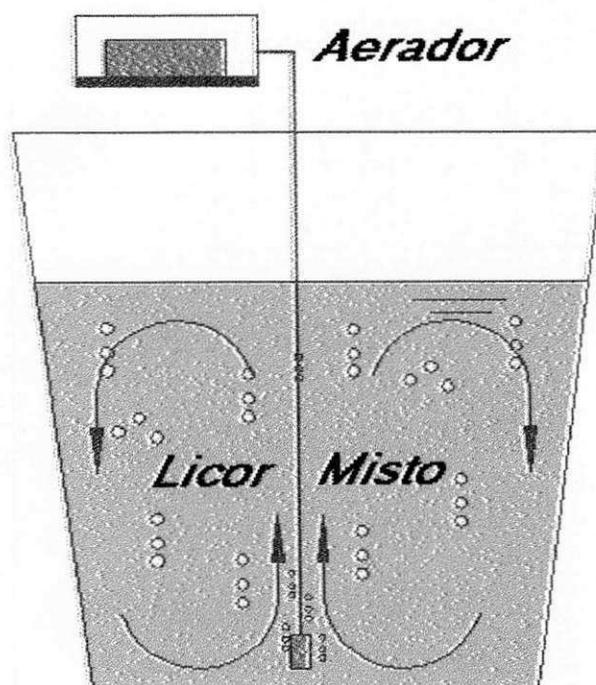
### 3.1.1.2 – Sistema de Lodo Ativado em Batelada

Mudanças ocorridas na operação do sistema Bardenpho, que passou a operar como um sistema de lodo ativado convencional, com idade de lodo curta (4 dias),

resultaram em modificações nas características do lodo. A alta fração de material orgânico aderido aos flocos de lodo implicava em uma grande atividade exógena, sendo gasto um longo período de tempo até que a TCO lida correspondesse a TCO endógena. Dessa forma, optou-se pela utilização do licor misto de um reator composto por apenas uma câmara aerada, operado em regime de batelada, com idade de lodo de 8 dias aproximadamente.

Na Figura 3.4 está ilustrado o reator de batelada utilizado, composto por um recipiente de 15 litros, com volume operacional de 12 litros e um compressor de aquário. A agitação necessária ao sistema era fornecida pelo próprio aerador.

A operação deste reator consistia em diariamente desligar a aeração e deixar o licor misto decantar, retirar 8 litros do sobrenadante e substituir pelo mesmo volume de esgoto e acionar novamente a aeração. Para manter a idade de lodo de 8 dias, a cada 2 dias eram descartados 3 litros do licor misto.



**Figura 3.4 – Representação esquemática do reator de batelada.**

### 3.1.2 – Sistema de Medição da TCO

Na Figura 3.5 está ilustrado o aparato utilizado nos experimentos, formado por um reator de bateladas, com 2 L de capacidade, um agitador magnético, um aerador (um aerador extra podia ser adicionado quando necessário), um microcomputador e o respirômetro.

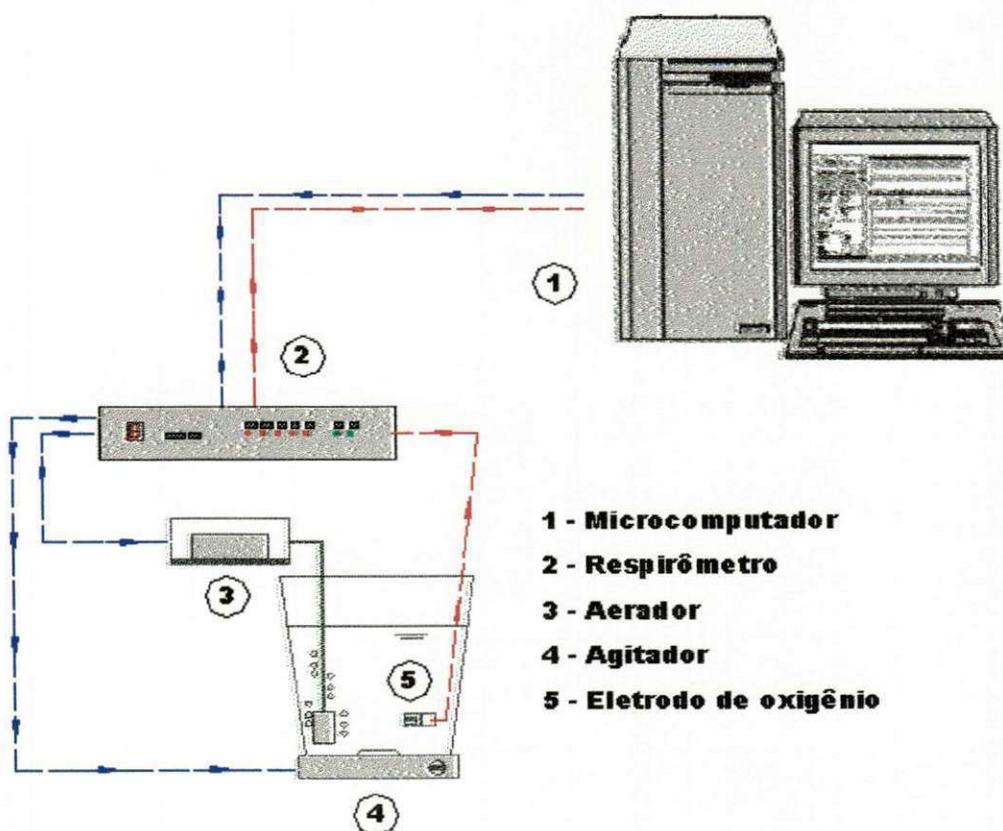


Figura 3.5 – Representação esquemática dos equipamentos utilizados.

#### 3.1.2.1 – Respirômetro

No estudo foram utilizados dois respirômetros do tipo aberto, operando de forma semicontínua. Estes aparelhos foram desenvolvidos em sua versão original na

Universidade Federal da Paraíba UFPB. As unidades utilizadas pertencem a 3ª geração do aparelho, constituído por um hardware e por um software.

### **3.1.2.1.1 – Hardware**

Denominado de “Beluga 252” dispõe de um microcontrolador responsável pelo gerenciamento da agitação, aeração e obtenção de leituras de OD e temperatura, sendo uma unidade intermediária entre o software e as unidades periféricas (CATUNDA, 1996).

### **3.1.2.1.2 – Software**

Denominado de “RespS 3.3C” é responsável pelo armazenamento, no microcomputador, dos dados de OD e temperatura obtidos, pelo cálculo da TCO e estimativa de desvio padrão da TCO, bem como por apresentar uma saída gráfica e uma numérica para os dados adquiridos. O microcomputador possuía como requisitos básicos para operar o respirômetro um sistema operacional DOS ou Windows e uma porta serial livre para comunicação com o microcontrolador, realizada via comunicação serial (RS-232). Os dados eram armazenados no disco rígido do microcomputador, em arquivos compatíveis com programas de planilhas eletrônicas como “MS-Excel” ou o “Matlab” (CATUNDA, 1996).

### **3.1.2.3 – Periféricos do sistema**

Os elementos periféricos que compunham o sistema, cuja operação era comandada pelo respirômetro eram os seguintes:

- Aerador:

Compressores de ar, tipo de aquário, eram responsáveis pela aeração do sistema, sendo o ar insuflado no meio através de difusores (pedras porosas) dispostos no fundo do recipiente, para aumentar a superfície de contato entre o ar insuflado e o licor misto.

- Agitador magnético:

Utilizou-se um agitador magnético com haste magnética, responsável pela agitação e homogeneização do meio.

- Eletrodo de OD:

Conectado ao respirômetro este dispositivo era responsável pela medição da concentração de OD no meio, sendo as leituras transmitidas ao software. O eletrodo utilizado foi modelo YSI 5718 da Yellow Springs.

- Recipiente:

Recipiente de 2,5 litros de capacidade aberto na superfície e de forma cilíndrica, para evitar a formação de zonas mortas;

- pH-metro:

Listado aqui por conveniência, não é um dos periféricos do sistema porque o seu funcionamento não era controlado pelo respirômetro. Era utilizado para acompanhar as oscilações do pH no meio, o aparelho utilizado era do modelo 230 A da Orion.

### 3.2 – INTERPRETAÇÃO DOS RESPIROGRAMAS

Os dados de TCO e seus tempos eram registrados pelo software RespS 3.3C, em uma planilha eletrônica, podendo ser utilizados para gerar respirogramas. Na Figura 3.6 está ilustrado um respirograma obtido para um dos experimentos realizados na 1ª Etapa, obtido através de repetidas bateladas de dois substratos: amônia e acetato de sódio. Estes experimentos serão descritos mais detalhadamente adiante. Na ordenada se encontram os valores de TCO calculados em mg de O<sub>2</sub>/L/h e na abscissa o tempo correspondente aos valores calculados. Nesta Figura pode ser observada a variação da TCO registrada (pontos azuis), que inicialmente encontrava-se em um valor mínimo (TCO<sub>en</sub>) para um máximo (TCO<sub>t</sub> = TCO<sub>ex</sub> + TCO<sub>en</sub>), após a adição de uma batelada de um substrato. Tal comportamento indica que a taxa de utilização do substrato é máxima quando a concentração de substrato não é limitante. Quando o substrato termina, a TCO cai bruscamente e novamente se estabelece TCO<sub>en</sub>. Descontando-se a TCO<sub>en</sub> da TCO<sub>t</sub> se pode calcular a TCO<sub>ex</sub>.

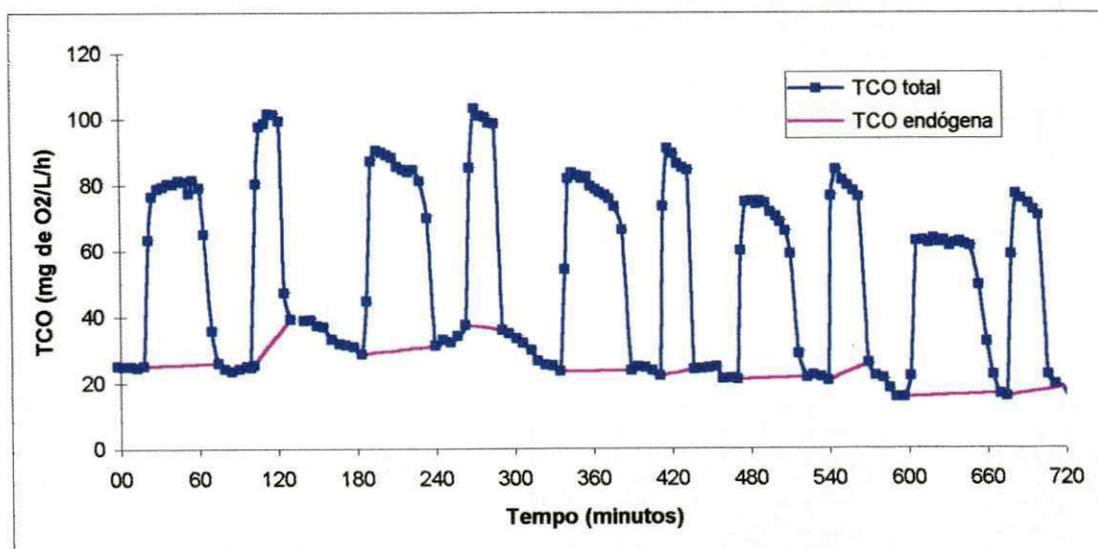


Figura 3.6 – Respirograma gerado pelo respirômetro.

Realizando a interpolação dos dados registrados de TCO se pode calcular a quantidade de substrato oxidado e, conseqüentemente, pode-se calcular a quantidade de substrato utilizada pelos microrganismos. Na Figura 3.7 se observa que o intervalo entre cada leitura de TCO pode ser interpretado como um trapézio, e a área total do conjunto de trapézios fornece a quantidade de oxigênio necessária à oxidação do substrato.

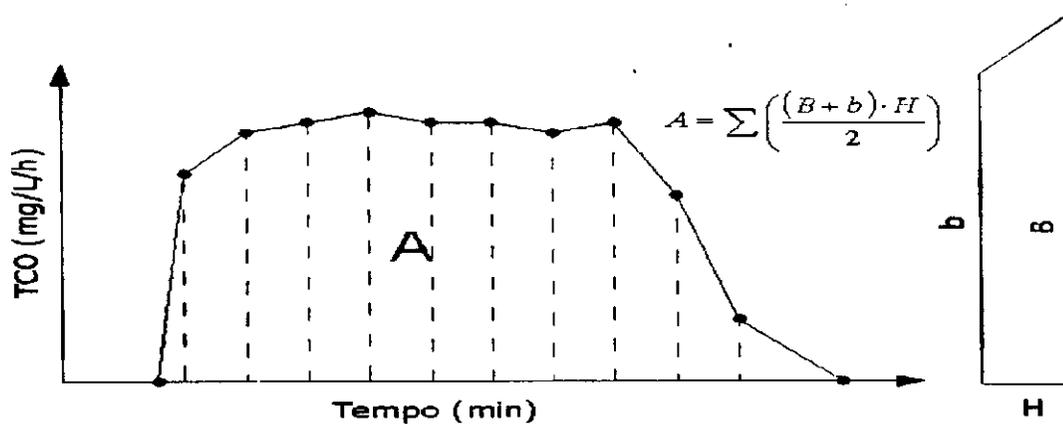


Figura 3.7 – Interpolação da TCO para quantificação do substrato oxidado.

### 3.3 – CÁLCULO DE $S_{bsa}$ E $S_{bpa}$ A PARTIR DO RESPIROGRAMA

Apresenta-se na Figura 3.8 um respirograma típico de experimentos realizados com reatores alimentados em regime de bateladas (cargas repentinas). Observa-se que, após a adição do substrato, os valores de TCO apresentam uma grande variação e o perfil formado pode ser dividido em 3 níveis. Em seguida à adição da carga repentina se estabelece um nível mais alto de TCO (Nível 1), em que a taxa de utilização é máxima, sendo o oxigênio utilizado para a oxidação do material orgânico solúvel e rapidamente biodegradável ( $S_{bsa}$ ), do material particulado ( $S_{bpa}$ ), além da respiração endógena.

Após a utilização do material rapidamente biodegradável, o valor da TCO cai para um nível intermediário (Nível 2), em que o consumo de oxigênio corresponde à oxidação do material lentamente biodegradável e a respiração endógena. A partir do Nível 2 a TCO decresce gradualmente até atingir o Nível 3, que corresponde ao consumo de oxigênio devido somente a respiração endógena.

Os níveis dividem o respirograma em 3 áreas distintas:

Área 1 - delimitada pelos níveis 1 e 2 e representada em azul, corresponde à oxidação da material orgânico rapidamente biodegradável ( $S_{bsa}$ );

Área 2 – compreendida entre o Nível 2 e o Nível 3, representada em verde, corresponde à quantidade de oxigênio necessária para a oxidação do material orgânico biodegradável e particulado ( $S_{bpa}$ );

Área 3 - situada abaixo do Nível 3, corresponde à quantidade de oxigênio necessária a respiração endógena do meio.

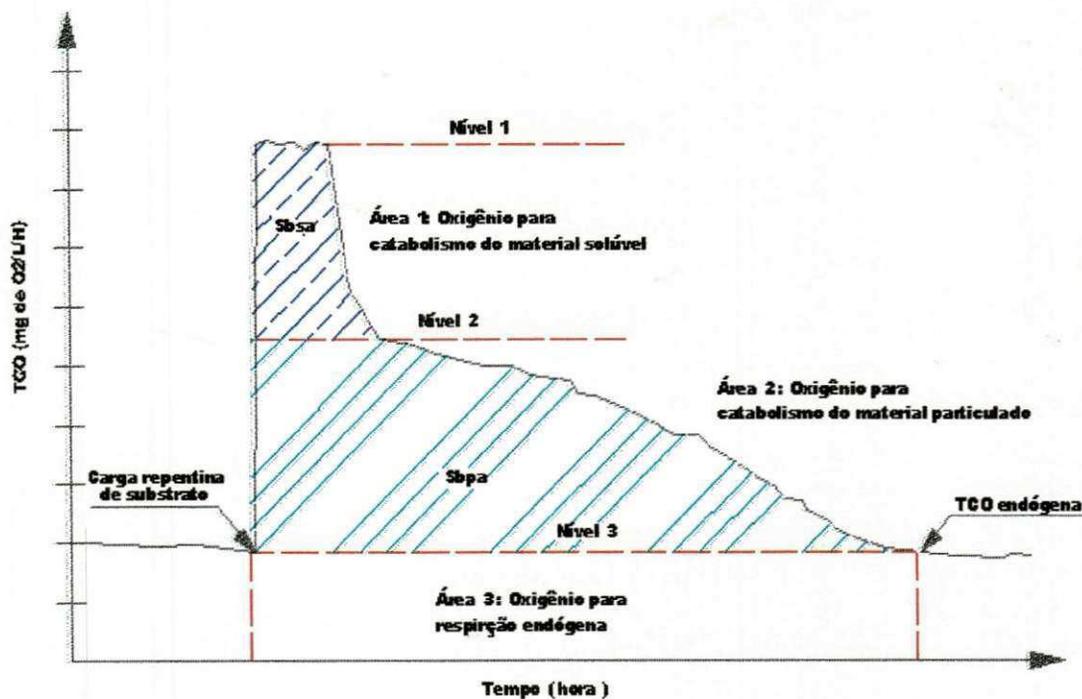


Figura 3.8 – Respirograma típico obtido a partir do procedimento adotado.

Fonte: Adaptado de Van Haandel e Marais, 1999.

A partir da integração das áreas se pode calcular as frações biodegradáveis da DQO, de acordo com a Equação 3.1:

$$S_b = (A / (1 - f_{cv} \cdot Y)) (V_T / V_S) \quad (3.1)$$

Em que:

S<sub>b</sub>: DQO do substrato (biodegradável), mg/L;

A: área do respirograma, descontando a respiração endógena, mg/L;

f<sub>cv</sub>: razão SSV/DQO (1,48 mg SSV / mg DQO);

Y: coeficiente de produção celular (0,45 mg SSV / mg DQO);

V<sub>T</sub>: Volume total do reator de bancada (substrato + biomassa);

V<sub>S</sub>: Volume de substrato adicionado.

## 3.4 – DESCRIÇÃO DOS EXPERIMENTOS

### 3.4.1 – 1ª Etapa

Como mencionado anteriormente, o objetivo desta etapa foi determinar a concentração de ATU capaz de inibir a atividade autotrófica nitrificante do lodo aeróbio, para que a TCO determinada correspondesse somente à utilização da matéria carbonácea, sem que houvesse inibição da atividade heterotrófica. Para tanto, foram realizados testes experimentais nos quais se monitorou a atividade tanto de bactérias heterotróficas quanto de bactérias autotróficas nitrificantes antes e após a adição do agente inibidor, acompanhado por um teste em paralelo, sem adição de ATU, “branco”,

para se ter certeza que somente o agente inibidor estivesse a influenciar o comportamento do meio.

O cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) foi utilizado como substrato específico para as bactérias autotróficas nitrificantes, e o acetato de sódio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) para as bactérias heterotróficas, nas concentrações de 10 mg N/L e 100 mg de  $\text{CH}_3\text{COO} / \text{L}$ , respectivamente.

O procedimento experimental adotado foi realizado como descrito abaixo:

1. inicialmente era coletada uma amostra de 4 litros de licor misto do sistema Bardenpho;
2. após ser homogeneizada, a amostra era dividida em duas partes iguais, sendo transferidas para os recipientes  $R_1$  e  $R_2$ , onde eram acoplados os sistemas de determinação de TCO, sendo iniciada a operação dos sistemas;
3. devido às características do lodo utilizado, decorrida aproximadamente 0,5 hora do início do experimento, era estabelecida a TCO endógena, condição necessária para dar início aos testes, fazendo-se as adições de substratos e do agente inibidor;
4. no reator  $R_2$  se adicionava 10 mg N/L de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  para estimular a atividade autotrófica nitrificante do meio, juntamente com 500 mg de  $\text{NaHCO}_3$  para garantir o tamponamento do meio. Tendo sido o  $\text{NH}_4\text{Cl}$  completamente utilizado, era estimulada, desta vez, a

atividade heterotrófica do meio com a adição de 100 mg/L de  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Este procedimento era repetido para o reator  $R_1$ ;

5. cada adição de substratos (10 mg N/L de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e 100 mg/L de  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) correspondia a um ciclo de adição;
6. após o 1º ciclo de adição, adicionava-se apenas ao reator  $R_2$  o agente inibidor ATU;
7. decorridos de 15 a 20 minutos da adição do ATU ao reator  $R_2$ , repetia-se o ciclo de adição de substratos e assim sucessivamente, por um período superior a 10 horas de experimento após a adição do ATU ou que se completassem 5 ciclos de adição de substratos. Semelhantemente, para o reator  $R_1$  foram feitos os mesmos ciclos de adições.

Os testes foram repetidos com novas amostras de licor misto aplicando-se a concentração de ATU de 100, 50, 30, 25, 20, 10 e 5 mg/L.

As amostras eram coletadas antes e depois de cada ciclo de adição, para as análises de amônia e nitrato, a fim de verificar se havia mudança no estado de oxidação do nitrogênio.

No reator  $R_2$ , após a inibição das bactérias autotróficas nitrificantes, a TCO registrada era referente apenas à respiração endógena das bactérias heterotróficas. No reator  $R_1$ , onde não era aplicado o agente inibidor, a TCO registrada devia-se tanto à respiração das bactérias heterotróficas quanto autotróficas nitrificantes. A Figura 3.9 apresenta os respirogramas dos reatores  $R_1$  e  $R_2$ , já descontada a respiração endógena. Observa-se que no reator  $R_2$ , após a adição do ATU, a atividade das bactérias

autotróficas era inibida, não se registrando consumo de  $O_2$  após a adição de  $NH_4Cl$  (curvas verdes). Por outro lado, a atividade heterotrófica não era afetada pelo ATU como indicam os valores alcançados pela TCO após a adição do  $CH_3COONa$  (curvas azuis). No reator  $R_1$  observa-se o comportamento das duas comunidades, autotróficas nitrificantes e heterotróficas, sem adição do ATU, havendo um aumento na TCO registrada sempre que havia adição de um dos substratos. Além destas informações, na Figura 3.9 também estão assinaladas as coletas de amostras (A1 até A5) e os ciclos de adição de substratos.

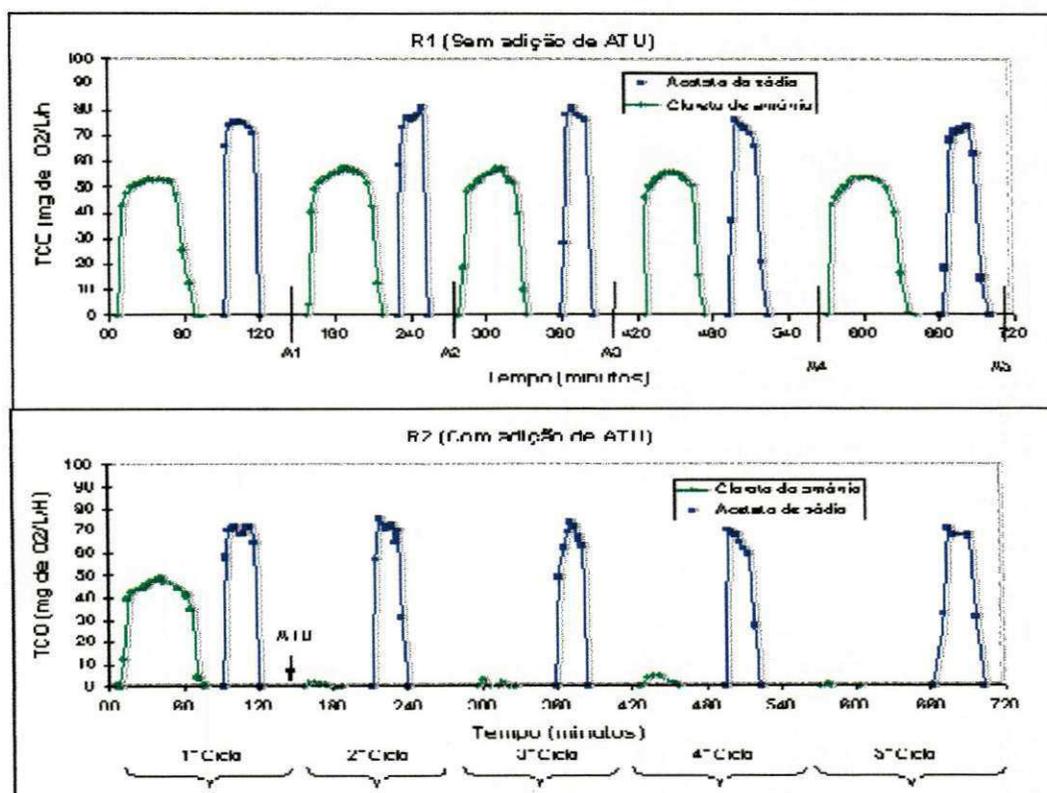


Figura 3.9 – Exemplo de um perfil realizado durante a 1ª etapa.

### 3.4.2 – 2ª Etapa

Nesta etapa, foram realizados os experimentos com fins específicos de quantificar as frações que compõem a matéria orgânica em águas residuárias.

Nesse sentido, o procedimento inicialmente adotado (P1), constava na adição de uma pequena alíquota de licor misto, equivalente a 10% do volume de substrato, para que não houvesse grandes alterações nas características do substrato utilizado. Porém, devido a baixa densidade da população bacteriana, as variações na TCO registradas no respirograma não eram significativas e o tempo do experimento se alongava para além do período previsto de 4 a 8 horas para duração do teste. Desta forma, para aumentar a população bacteriana da amostra, o licor misto era centrifugado.

Ekama et al, 1986 apud Segundo Soares, 2001, a relação ideal entre o volume de substrato aplicado e a quantidade de biomassa, somente pode ser determinada experimentalmente através de tentativa e erro. Dessa forma, testadas varias concentrações de lodo, os melhores respirogramas foram obtidos, quando a relação entre a massa total de DQO aplicada ( $MS_{ta}$ ) e a biomassa ativa utilizada ( $MX_a$ ) era ( $MS_{ta}/MX_a = 10$ ).

O procedimento P1 pode ser descrito como segue:

1. O experimento iniciava com a coleta de 2 litros de licor misto do reator em batelada, adição de 10 mg de ATU por litro de licor misto e homogeneização por 5 minutos;
  2. em seguida o licor misto era levado à centrífuga por 10 minutos a uma velocidade de 1700 rpm, onde era concentrado;
  3. uma alíquota do licor misto, já centrifugado, era pesada;
  4. a alíquota de licor misto era adicionada ao reator de batelada contendo o substrato e acionava-se imediatamente o respirômetro
- Figura 3.1(a);

5. o experimento era considerado encerrado quando se estabelecia a TCO endógena.

Amostras do licor misto eram coletadas para se determinar a concentração de sólidos. Também eram coletadas amostras do substrato aplicado e do sobrenadante ao final do experimento.

Para o Procedimento P2 os melhores respirogramas foram gerados quando a relação entre a DQO aplicada e a biomassa ativa utilizada ( $MS_{ta}/MX_a$ ) se encontrava na faixa de 9 a 20, sendo utilizada para a realização dos testes  $MS_{ta}/MX_a$  igual a 13, que correspondia, na prática, a adição de 500 mL de substrato a 500 mL de licor misto decantado. Semelhantemente ao Procedimento P1, o experimento era encerrado quando se estabelecia a TCO endógena novamente.

O Procedimento P2 era o seguinte:

1. coletava-se 1 litro de licor misto que era transferido para o recipiente (reator) acoplado ao respirômetro;
2. adicionava-se 20 mg de ATU, procedendo-se à homogeneização por 5 minutos;
3. iniciava-se o respirômetro e se aguardava o estabelecimento da TCO endógena, em torno de 30 minutos;
4. o respirômetro era colocado em stand by e o conteúdo do recipiente era transferido para uma proveta de 1L e posto, em seguida, a decantar;
5. após a decantação, uma alíquota do sobrenadante (500 mL) era retirada e o restante retornado ao reator;

6. adicionava-se uma quantidade do substrato (500 mL) de volume igual ao volume de sobrenadante retirado, iniciando-se (saída do stand by) imediatamente o respirômetro.

Utilizou-se uma quantidade de ATU 20 mg para assegurar após a adição do substrato, ao se ligar o respirômetro, houvesse uma concentração de segurança mínima de 10 mg de ATU/L no reator.

Amostras do sobrenadante eram retiradas antes e ao final do experimento, bem como do substrato bruto antes do início do teste. Como das amostras do material sobrenadante se pretendia determinar somente a fração solúvel da DQO, estas foram submetidas a um tratamento por floculação com Sulfato de Alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) a 20 g/L e pH 10, sendo depois filtradas em papel de filtro de 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade.

Além dos testes com águas residuárias reais (esgoto bruto e vinhoto), foram realizados, para avaliar a acuracidade dos dois procedimentos, testes utilizando um substrato, composto por uma mistura conhecida de acetato de sódio (DQO solúvel) e amido de milho (DQO particulada), simulando, dessa forma, as frações rápida e lentamente biodegradáveis, em proporções variáveis. E testes utilizando vinhoto como substrato foram realizados utilizando-se somente o Procedimento P2. Em todos os testes o pH foi mantido em 7,7 com variação de  $\pm 0,3$ .

### 3.5 – PARÂMETROS ANALISADOS

Os parâmetros analisados em cada etapa do estudo estão sumarizados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Parâmetros analisados.

| <b>Etapa</b> | <b>Parâmetro</b> | <b>Método</b>  | <b>Referência</b>   |
|--------------|------------------|--|---|
| Etapa 1      | TCO              | Semicontínuo   | VAN HAANDEL e CATUNDA, 1982                                 |
|              | Amônia           | Titrimétrico com ácido sulfúrico após destilação em ácido bórico | APHA, 1998  |
|              | Nitrato          | Ácido cromotrópico   | APHA, 1998  |
|              | Alcalinidade     | Segundo Kapp   | BUCHAUER, K 1999 e CAVALCANTI, P. F. F. e VAN HAANDEL, 2000 |
| Etapa 2      | TCO              | Semicontínuo   | VAN HAANDEL e CATUNDA, 1982                                 |
|              | SST              | Gravimétrico   | APHA, 1998  |
|              | SSV              | Gravimétrico   | APHA, 1998  |
|              | DQO              | Refluxação fechada   | APHA, 1998  |

## **4. – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

Neste capítulo serão apresentados e interpretados os resultados obtidos durante a investigação experimental para determinar as frações do material orgânico presente em águas residuárias utilizando-se o método respirométrico. Os resultados da determinação da TCO estão apresentados em respirogramas obtidos com auxílio de um respirômetro descrito na Seção 3.2.1 do capítulo anterior. Os parâmetros auxiliares e de controle também se encontram adequadamente apresentados no referido capítulo, bem como os procedimentos adotados em cada etapa da investigação.

Os resultados serão apresentados segundo as duas etapas do experimento: (1) determinação da concentração de ATU inibidora da atividade nitrificante e (2) determinação da composição da matéria orgânica.

### **4.1 – RESULTADOS DA 1ª ETAPA (CONCENTRAÇÃO DE ATU)**

É válido mais uma vez lembrar que nesta etapa da investigação se procurou determinar a concentração mínima de ATU capaz de inibir a atividade autotrófica nitrificante do lodo aeróbio sem que a atividade heterotrófica fosse afetada.

Para analisar o efeito da adição de ATU sobre a atividade das bactérias autotróficas nitrificantes e heterotróficas usou-se uma batelada de lodo nitrificante ao qual se adicionavam dosagens repetidas de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), substrato para as bactérias autotróficas nitrificantes, intercaladas com adições de acetato de sódio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), substrato para as bactérias heterotróficas. Determinava-se a TCO na batelada recebendo as dosagens dos substratos.

Foram realizados vários experimentos com concentrações diferentes de ATU, porém serão analisados somente os relativos as concentrações de 10 e 5 de ATU mg/L, consideradas de maior relevância. Os experimentos relativos a essas concentrações foram denominados de Experimento nº 1 e Experimento nº 2, respectivamente.

#### 4.1.1 – Respirogramas

##### 4.1.1.1 – Experimento nº 1

Na Figura 4.1 e Figura 4.2 são apresentados os respirogramas relativos ao Experimento nº 1. A Figura 4.1 apresenta o respirograma de uma batelada de lodo onde não houve adição de ATU. No respirograma da Figura 4.1 a respiração endógena foi subtraída, sendo apresentada somente a TCO devido à atividade exógena, porém o respirograma completo encontra-se na Figura 3.6 (os respirogramas completos dos demais testes desta seção encontram-se em anexo, Figura A.1 à Figura A.3). Observa-se que as dosagens repetidas dos substratos repercutiam em um consumo de oxigênio correspondente. Foi possível demonstrar, com boa aproximação, que as curvas provocadas pela adição de 10 mg N/L de amônia (curvas verdes) representam um consumo em torno de 40 a 50 mg de  $\text{O}_2$ /L, o que é equivalente à uma demanda

estequiométrica. Semelhantemente para as dosagens de 100 mg/L de acetato de sódio, equivalente a 70 mg/l de DQO, houve um consumo de 20 a 25 mg/L de oxigênio (curvas azuis). Conclui-se que o comportamento do lodo ativado Figura 4.1 está de acordo com a estequiometria das reações metabólicas de uma comunidade mista de microrganismos aeróbios.

Na Figura 4.1 se observa a atividade das bactérias no reator  $R_1$ , em que não houve adição do agente inibidor (ATU). As curvas de TCO em verde representam a utilização do substrato  $NH_4Cl$  pelas bactérias autotróficas (nitrificantes). No total foram feitas 5 adições de  $NH_4Cl$ , numa dosagem de 10 mg de N/L em intervalos aproximados de 2 horas. A TCO máxima observada foi de 61 mg de  $O_2/L/h$ . Intercaladas às adições de  $NH_4Cl$ , foram feitas 5 adições de 100 mg de  $CH_3COONa/L$ , gerando 5 curvas de TCO (em azul), sendo observada uma TCO máxima de 70 mg de  $O_2/L/h$ . Este ensaio tinha como função servir de “branco” para os ensaios em que houve a adição de ATU (Figura 4.2), permitindo se observar o comportamento de bactérias autotróficas e heterotróficas ao longo do tempo sem a interferência do ATU.

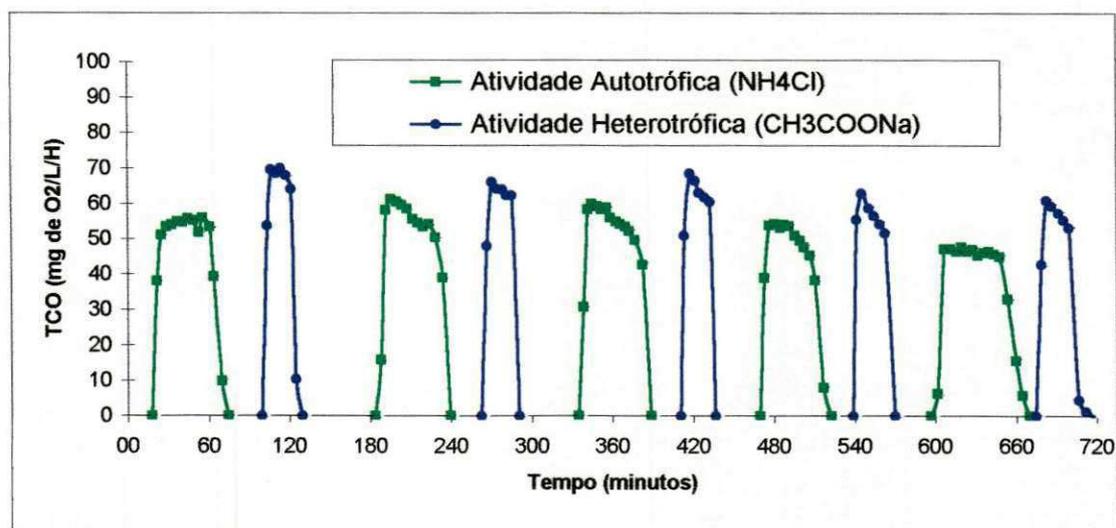


Figura 4.1 – Variação da TCO sem adição de ATU no Experimento nº 1 (reator  $R_1$ ).

O procedimento acima descrito foi repetido com uma batelada do mesmo lodo em um ensaio realizado em paralelo, no reator R<sub>2</sub> e que gerou o respirograma da Figura 4.2, exceto pela adição de 10 mg/L de ATU após 120 minutos de experimento. O comportamento das bactérias autotróficas nitrificantes e heterotróficas no início do teste era semelhante ao comportamento ao do teste da Figura 4.1, porém após a adição do ATU não se detectava variação significativa na TCO quando o NH<sub>4</sub>Cl era adicionado, sendo a variação detectada atribuída ao ruído eletrônico do sistema de medição da TCO. Nota-se também através da Figura 4.2 que a comunidade heterotrófica não foi afetada pelo agente inibidor, pois, mesmo após a adição do ATU, as bactérias heterotróficas se mantinham sensíveis à adição de CH<sub>3</sub>COONa, como demonstrado pelos aumentos da TCO.

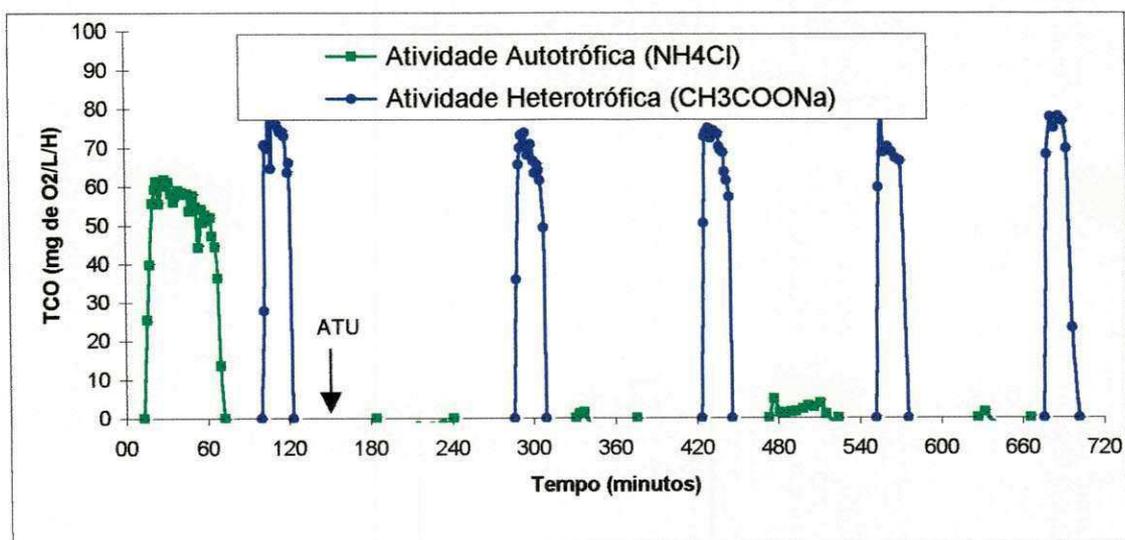


Figura 4.2 – Variação da TCO com adição de ATU no Experimento n° 1 (10 mg/L – reator R<sub>2</sub>).

Os resultados indicam que uma concentração de 10 mg de ATU por litro de licor misto é capaz de inibir a atividade autotrófica nitrificante na amostra durante um período de no mínimo 600 minutos (10 horas) sem que a atividade heterotrófica seja mensuravelmente afetada.

### 4.1.1.2 – Experimento n° 2.

O Experimento n°2 foi conduzido de forma semelhante ao Experimento n°1, exceto quanto à dosagem de ATU aplicada, que foi de 5 mg/L. Os respirogramas deste experimento estão representados na Figura 4.3 e na Figura 4.4. Na Figura 4.3 (reator R<sub>1</sub>) semelhantemente a Figura 4.1 apresenta as comunidades autotrófica nitrificante e heterotrófica, quando não havia adição da ATU. Já na Figura 4.4 (reator R<sub>2</sub>), semelhantemente à Figura 4.2, a atividade nitrificante foi inibida pela adição de 5 mg de ATU por litro de licor misto. No início do teste o comportamento observado para as bactérias autotróficas era semelhante ao do ensaio da Figura 4.3, em que após a adição de NH<sub>4</sub>Cl havia um aumento na taxa de nitrificação, porém após a adição do ATU, não mais era registrado aumento na TCO em função da adição de NH<sub>4</sub>Cl, enquanto, as bactérias heterotróficas quando estimuladas pela adição de substrato (CH<sub>3</sub>COONa) continuavam a registrar aumento na TCO.

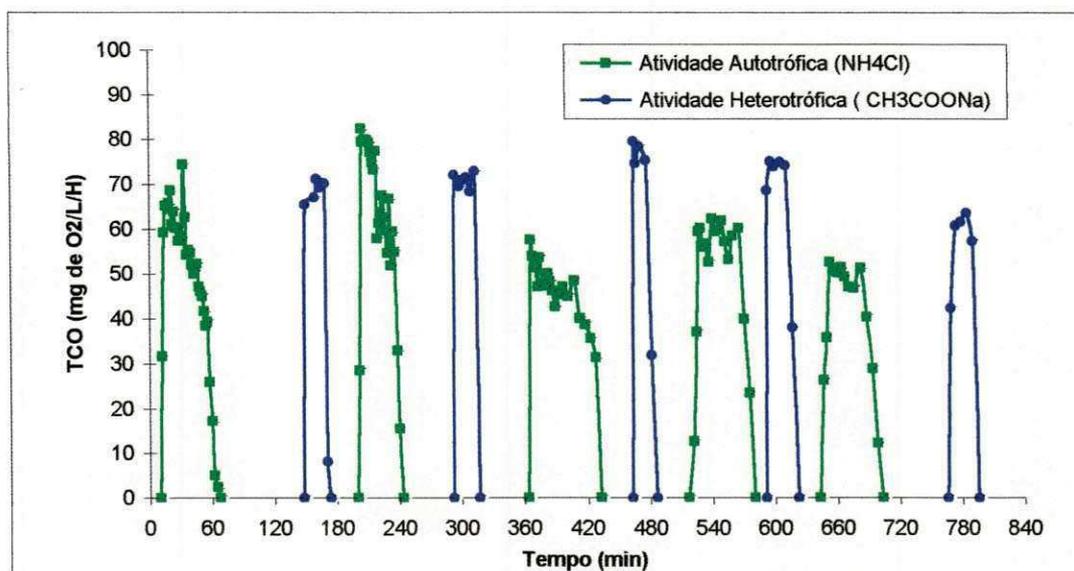
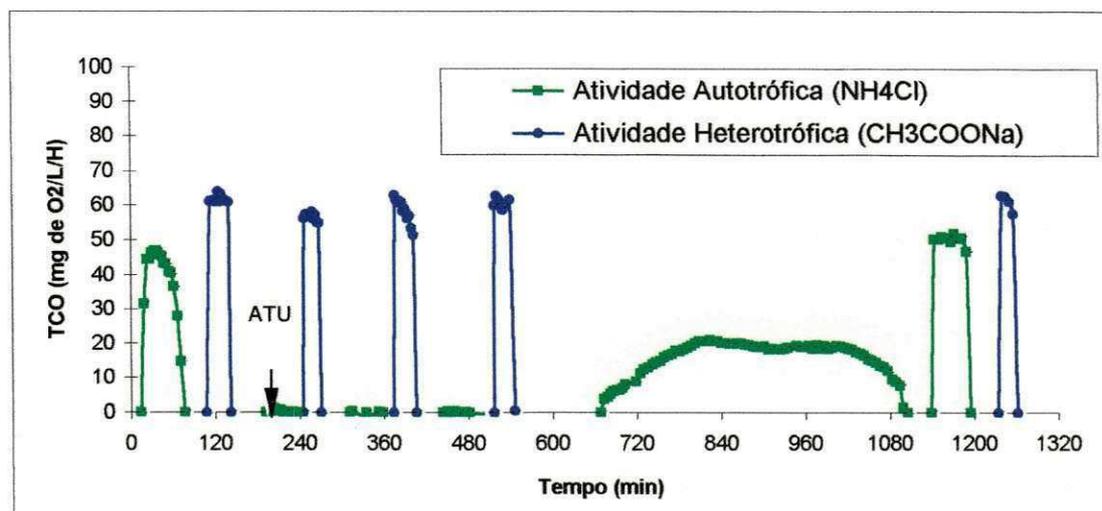


Figura 4.3 – Variação da TCO sem adição de ATU no Experimento n° 2 (reator R<sub>1</sub>).



**Figura 4.4 – Variação da TCO com adição de ATU no Experimento nº 2 (5 mg/L – reator R<sub>2</sub>).**

Todavia aproximadamente 8,6 horas (679 minutos) decorridos do experimento, em um momento em que era registrada somente respiração endógena, sem que houvesse adição de qualquer substrato, os valores registrados de TCO começam a subir, permanecendo constante por algum tempo, retornando para um valor próximo ao inicial. Após o observado foi feita uma nova adição de NH<sub>4</sub>Cl, sendo observada novamente atividade exógena autotrófica nitrificante, como antes da adição da ATU, a atividade exógena heterotrófica também foi registrada. Logo, a mudança no comportamento da TCO sugere que após o fim da ação da ATU houve utilização do NH<sub>4</sub>Cl acumulado e o restabelecimento da atividade das bactérias autotróficas.

Nos testes para determinação da composição da matéria orgânica se optou por segurança pela utilização de uma dosagem de 10 mg de ATU por litro de licor misto, já que está inibindo a atividade autotrófica nitrificante por um período superior ao estipulado para a duração dos testes (8 horas).

## 4.1.2 – Resultados Analíticos

Paralelamente aos testes respirométricos realizou-se ensaios laboratoriais para se estabelecer as diferentes formas de material nitrogenado após as sucessivas adições de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

### 4.1.2.1 – Experimento n° 1

Na Tabela 4.1 estão sumarizados os resultados das análises de amônia e nitrato de amostras tomadas, após os 5 ciclos de adição dos substratos, bem como os resultados obtidos pela análise dos perfis de TCO, dos reatores  $R_1$  (em que não houve adição de ATU) e  $R_2$  (em que houve a adição de ATU).

**Tabela 4.1 – Concentrações de  $\text{NH}_4$  e  $\text{NO}_3$  obtidas em amostras coletadas dos reatores  $R_1$  e  $R_2$ , após a adição dos substratos durante o Experimento n° 1 (ATU – 10 mg/L).**

| Amostra        |   | Sem adição de ATU<br>( $R_1$ ) |                         |                          | Com adição de ATU.<br>( $R_2$ ) |                         |                          |
|----------------|---|--------------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------------|-------------------------|--------------------------|
|                |   | $\text{NH}_4$<br>mg N/L        | $\text{NO}_3$<br>Mg N/L | $\text{N}_R^*$<br>mg N/L | $\text{NH}_4$<br>mg N/L         | $\text{NO}_3$<br>Mg N/L | $\text{N}_R^*$<br>mg N/L |
| A <sub>1</sub> | Após o 1° ciclo de adição de substratos | 0,56                           | 9,32                    | 9,03                     | 0,00                            | 9,32                    | 10,64                    |
| A <sub>2</sub> | Após o 2° ciclo                         | 0,56                           | 18,64                   | 18,58                    | 8,96                            | 10,10                   | -                        |
| A <sub>3</sub> | Após o 3° ciclo                         | 0,56                           | 27,96                   | 27,92                    | 18,48                           | 9,32                    | -                        |
| A <sub>4</sub> | Após o 4° ciclo                         | 0,56                           | 37,28                   | 37,66                    | 28,00                           | 9,32                    | -                        |
| A <sub>5</sub> | Após o 5° ciclo                         | 0,56                           | 46,60                   | 46,77                    | 37,52                           | 8,54                    | -                        |

\*  $\text{N}_R$  – Determinado através de respirometria.

No reator  $R_1$  se observa que a concentração de  $\text{NH}_3$  se manteve baixa (0,56 mg/L), enquanto que a concentração de  $\text{NO}_3$  aumentava proporcionalmente a

adição de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mostrando a atividade nitrificadora das bactérias autotróficas, nota-se também a boa correlação entre o substrato consumido determinado através da respirometria e a variação na concentração de  $\text{NO}_3$ . Todavia, no reator  $\text{R}_2$ , onde houve a adição de ATU, observa-se que a concentração de nitrato permanece constante e há um acúmulo da amônia, comprovando a inatividade autotrófica observada na Figura 4.2.

#### 4.1.2.2 – Experimento n° 2

A Tabela 4.2 apresenta concentrações de amônia e nitrato determinadas analiticamente ao longo do Experimento n° 2. Semelhantemente ao Experimento n°1 no reator  $\text{R}_1$  se observa que no decorrer do experimento as bactérias autotróficas mantêm a sua atividade, evidenciada pela transformação da amônia em nitrato. Mas, no reator  $\text{R}_2$ , onde, neste experimento, foram adicionados 5 mg de ATU/L, nota-se que a atividade autotrófica, apesar de reduzida, não cessa, como se observa através da variação tanto na concentração de amônia, quanto na concentração de nitrato. Confirma-se também que o aumento inesperado da TCO registrado pelo respirograma do reator  $\text{R}_2$  se deveu a oxidação da amônia acumulada, pela ausência do residual de amônia e pelo aumento na concentração de nitrato na amostra  $\text{A}_5$ . A amostra  $\text{A}_6$  confirma a recuperação da atividade autotrófica do meio.

**Tabela 4.2 – Concentrações de NH<sub>4</sub> e NO<sub>3</sub> obtidas em amostras coletadas dos reatores R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub>, após a adição dos substratos durante o Experimento n° 2 (ATU – 5 mg/L).**

| Amostra        |   | Sem adição de ATU<br>(R <sub>1</sub> ) |                           |                            | Com adição de ATU<br>(R <sub>2</sub> ) |                           |                            |
|----------------|---|--|---------------------------|----------------------------|--|---------------------------|----------------------------|
|                |   | NH <sub>4</sub><br>mg N/L              | NO <sub>3</sub><br>mg N/L | N <sub>R</sub> *<br>mg N/L | NH <sub>4</sub><br>mg N/L              | NO <sub>3</sub><br>mg N/L | N <sub>R</sub> *<br>mg N/L |
| A <sub>1</sub> | Após o 1° ciclo de adição de substratos | 0,00                                   | 12,31                     | 9,56                       | 0,56                                   | 9,03                      | 8,04                       |
| A <sub>2</sub> | Após o 2° ciclo                         | 0,00                                   | 22,57                     | 18,64                      | 6,16                                   | 11,90                     | -                          |
| A <sub>3</sub> | Após o 3° ciclo                         | 0,00                                   | 32,84                     | 29,32                      | 12,88                                  | 14,37                     | -                          |
| A <sub>4</sub> | Após o 4° ciclo                         | 0,00                                   | 41,04                     | 40,05                      | 16,80                                  | 16,42                     | -                          |
| A <sub>5</sub> | Após o 5° ciclo                         | 0,00                                   | 49,25                     | 49,58                      | 0,00                                   | 44,74                     | 33,33                      |
| A <sub>6</sub> | Após o 6° ciclo                         | -                                      | -                         | -                          | 0,84                                   | 57,46                     | 42,58                      |

\* N<sub>R</sub> – Determinado através de respirometria.

## 4.2 – RESULTADOS DA 2ª ETAPA (FRAÇÕES DA MATÉRIA ORGÂNICA)

A segunda etapa teve duas fases: na primeira fase utilizava-se águas residuárias artificiais, cuja composição do material orgânico era conhecida. Nesta fase avaliava-se a acuracidade do método respirométrico, isto é, verificava-se a correspondência entre a composição real e a calculada através do respirograma.

Estabelecida a acuracidade do método respirométrico, passou-se para a segunda fase, a determinação da composição da matéria orgânica em águas residuárias reais, sem composição previamente conhecida.

Objetivando facilitar o alcance dos objetivos desta seção e a compreensão dos resultados, será apresentado e comentado somente um dos respirogramas obtidos na investigação, seguindo os demais respirogramas em anexo.

#### 4.2.1 – Descrição do Respirograma

Na Figura 4.5 está apresentado um respirograma obtido a partir de um experimento em que se adicionou uma batelada de água residuária à uma amostra de lodo ativado, ao qual foi acionado 10 mg/L de ATU (para inibição da atividade autotrófica). Nota-se que este respirograma está em conformidade com o perfil sugerido por Van Haandel e Marais, 1999 (Figura 3.8) e discutido na seção 3.3. Pode-se observar nos primeiros 40 minutos a TCO alcançou valores elevados, caindo bruscamente para um valor intermediário, a partir do qual decai gradualmente até alcançar a TCO endógena.

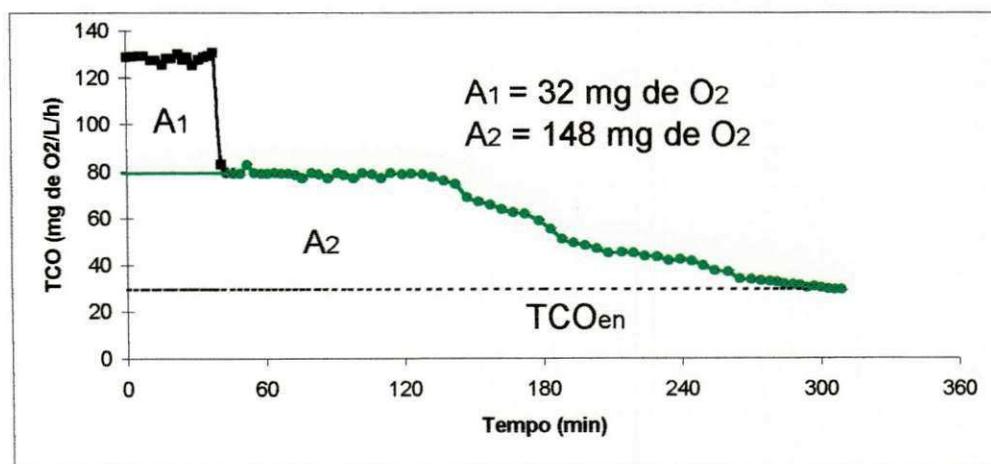


Figura 4.5 – Respirograma de um experimento em batelada com esgoto bruto.

As áreas  $A_1$  e  $A_2$ , calculadas como apresentado na Seção 3.2, representam a quantidade de oxigênio consumida para oxidar as frações biodegradável e solúvel  $S_{bsa}$  e biodegradável e particulada  $S_{psa}$ . A partir destas áreas, calcula-se  $S_{bsa}$  e

$S_{psa}$  com o auxílio da Equação 3.1, sabendo-se que o volume de esgoto bruto utilizado foi de 1 L e o volume da amostra de lodo foi 0,10 L, como apresentado abaixo:

$$S_{bsa} = A_1 \cdot (V_T / V_s) / (1 - (f_{cv} \cdot Y)) \quad (3.1)$$

$$(V_T / V_s) = (1 + 0,10) / 1 = 1,10$$

$$S_{bsa} = \frac{32,30 \cdot 1,10}{1 - (1,48 \cdot 0,45)} = 107 \text{mgO}_2 / \text{L} \quad (4.1)$$

$$S_{bpa} = \frac{147,87 \cdot 1,10}{1 - (1,48 \cdot 0,45)} = 448 \text{mgO}_2 / \text{L} \quad (4.2)$$

#### 4.2.2 – Acuracidade do Método Respirométrico

Na Tabela 4.3 observa-se os valores de composição da matéria orgânica de diferentes águas residuárias artificiais, compostas de diferentes proporções de acetato de sódio (fração biodegradável e solúvel) e amido de milho (fração biodegradável e particulada). Variaram-se as proporções de amido de milho e acetato de sódio para que cobrissem uma faixa de 0 a 100%.

Nas colunas 2 e 3 da Tabela 4.3 são apresentadas as concentrações de DQO solúvel e DQO particulada a partir da qual se preparou a água residuária sintética utilizada nos testes e na coluna 4 a DQO total aplicada. Também se apresenta na mesma Tabela os dados de DQO solúvel (coluna 5) e DQO particulada (coluna 6) calculadas a partir do consumo de  $O_2$  nos testes de respirometria. A partir dos dados da DQO aplicada, colunas de 2 a 4, e da DQO calculada pela respirometria, colunas de 5 a 7, calcula-se a razão de recuperação, colunas de 8 a 10.

As frações recuperadas indicam que em ambos os procedimentos o desvio entre os valores teóricos e os valores calculados através da respirometria na maioria dos casos foi de menos de 5% e não excedeu a 10% em nenhum dos casos, portanto, tanto o Procedimento P1 como o Procedimento P2 possuem boa acuracidade.

**Tabela 4.3 – DQO ( $S_{ba}$ ) dos substratos utilizados e dos componentes solúvel ( $S_{bsa}$ ) e particulado ( $S_{bpa}$ ) e os valores respectivos calculados a partir do teste de respirometria. As frações de DQO recuperada, solúvel e particulada também estão indicadas.**

|            | 1               | 2               | 3                  | 4                             | 5         | 6        | 7                 | 8         | 9        | 10 |
|------------|-----------------|-----------------|--------------------|-------------------------------|-----------|----------|-------------------|-----------|----------|----|
| Teste      | DQO aplicada    |                 |                    | DQO calculada (respirometria) |           |          | Fração recuperada |           |          |    |
|            | $S_{bsa}^{(1)}$ | $S_{bpa}^{(1)}$ | DQO <sup>(2)</sup> | $S_{bsa}$                     | $S_{bpa}$ | $S_{ba}$ | $S_{bsa}$         | $S_{bpa}$ | $S_{ba}$ |    |
| T1 (P1)    | 350             | 0               | 356                | 331                           | 0         | 331      | 0,95              | -         | 0,93     |    |
| T1 (P2)    | 350             | 0               | 356                | 329                           | 0         | 329      | 0,94              | -         | 0,93     |    |
| T2 (P1)    | 140             | 255             | 391                | 134                           | 262       | 396      | 0,96              | 1,03      | 1,01     |    |
| T2 (P2)    | 140             | 255             | 391                | 132                           | 257       | 389      | 0,94              | 1,01      | 0,99     |    |
| T3 (P1)    | 210             | 255             | 495                | 222                           | 244       | 466      | 1,06              | 0,96      | 0,94     |    |
| T3 (P2)    | 350             | 425             | 663                | 336                           | 420       | 639      | 0,96              | 0,99      | 0,96     |    |
| T4 (P1)    | 88              | 319             | 411                | 86                            | 321       | 406      | 0,98              | 1,01      | 0,99     |    |
| T4 (P2)    | 88              | 319             | 411                | 94                            | 310       | 404      | 1,07              | 0,97      | 0,98     |    |
| T5 (P1)    | 0               | 425             | 435                | 0                             | 421       | 421      | -                 | 0,99      | 0,97     |    |
| T5 (P2)    | 0               | 425             | 435                | 0                             | 419       | 419      | -                 | 0,99      | 0,96     |    |
| Média (P1) |                 |                 |                    |                               |           |          | 0,99              | -         | 0,97     |    |
| Média (P2) |                 |                 |                    |                               |           |          | -                 | 0,99      | 0,97     |    |

<sup>(1)</sup> valores teóricos e <sup>(2)</sup> valores determinados analiticamente (método do refluxo fechado).

Como para o preparo da solução de amido de milho utilizou-se um produto comercial, fez-se necessário determinar a DQO da solução de amido milho após tratamento com sulfato de alumínio ( $Al_2(SO_4)_3$ ) e filtragem, conforme descrito na Seção 3.5 para verificar se havia DQO solúvel presente no amido de milho, constatando-se que uma DQO solúvel de aproximadamente de 10 mg/L para uma DQO

de amido de milho total de 500 mg/L, o que representa 2% da DQO total. Portanto, considera-se que a DQO do amido de milho se deve ao material particulado.

Os dados presentes nas colunas 5 à 7 foram obtidos a partir dos respirogramas da Figura A.4 à Figura A.13, apresentadas no Apêndice em anexo.

#### **4.2.3 – Resultados Obtidos para o Esgoto Bruto.**

Na Tabela 4.4 estão apresentados os resultados de 8 testes de determinação da composição da matéria orgânica em esgoto bruto, sendo 4 pelo Procedimento P1 e 4 pelo Procedimento P2. O esgoto bruto era coletado diariamente no período entre as 11 e às 13 horas.

Nas colunas 6, 7 e 8 da Tabela 4.4 apresentam-se os resultados de DQO solúvel e particulada, presentes no substrato utilizado, no caso esgoto doméstico, gerados através da análise dos respirogramas (Figura A.14 à Figura A.21 do Apêndice) obtidos através das metodologias descritas no capítulo anterior. Nas colunas 4 e 5 da mesma tabela apresentam-se às concentrações de DQO no afluente e no efluente, respectivamente.

A partir dos resultados das colunas de 4 a 8, pode-se calcular a composição da matéria orgânica em termo de frações, conforme a Equações (2.1) até a Equação (2.5) na Seção 2.3, sendo que a fração não biodegradável particulada ( $f_{up}$ ) é obtida de forma indireta, subtraindo as outras três frações da unidade, as colunas de 9 a 13 mostram as diferentes frações.

Nota-se que os resultados da Tabela 4.4 apresentam uma certa variação, que reflete a variação tanto de concentração quanto de composição que o esgoto bruto

sofre diariamente, porém os valores das frações da matéria orgânica biodegradável (colunas 9 e 10), determinadas respirometricamente, não oscilaram mais que 10%.

**Tabela 4.4 – Caracterização da matéria orgânica do esgoto bruto utilizando o Procedimento P1 e o Procedimento P2 (mg de O<sub>2</sub>/L/h).**

| 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 |       |          |                 |                 |   |                  |                 |                             |                 |                |                 |                 |
|-------------------------------|-------|----------|-----------------|-----------------|---|------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| Procedimento P1               | Teste | Data     | DQO Analítica   |                 | DQO da matéria orgânica (respirometria) |                  |                 | Frações da matéria orgânica |                 |                |                 |                 |
|                               |       |          | S <sub>ta</sub> | S <sub>te</sub> | S <sub>bsa</sub>                        | S <sub>bpa</sub> | S <sub>ba</sub> | f <sub>bs</sub>             | f <sub>bp</sub> | f <sub>b</sub> | f <sub>us</sub> | f <sub>up</sub> |
| Procedimento P1               | E1-P1 | 14/06/02 | 728,5           | 233,7           | 128,03                                  | 339,38           | 467,41          | 0,27                        | 0,73            | 0,64           | 0,32            | 0,04            |
|                               | E2-P1 | 15/06/02 | 804,1           | 233,7           | 114,63                                  | 398,16           | 512,79          | 0,22                        | 0,78            | 0,64           | 0,29            | 0,07            |
|                               | E3-P1 | 16/06/02 | 746,9           | 124,4           | 172,02                                  | 391,97           | 563,99          | 0,31                        | 0,69            | 0,76           | 0,17            | 0,08            |
|                               | E4-P1 | 17/06/02 | 604,2           | 69,44           | 143,88                                  | 375,00           | 518,88          | 0,28                        | 0,72            | 0,86           | 0,11            | 0,03            |
| <b>MÉDIA</b>                  |       |          |                 |                 |   |                  | <b>0,27</b>     | <b>0,73</b>                 | <b>0,72</b>     | <b>0,22</b>    | <b>0,05</b>     |                 |
| Procedimento P2               | E1-P2 | 01/10/02 | 901,79          | 73,21           | 84,14                                   | 404,20           | 488,34          | 0,17                        | 0,83            | 0,54           | 0,08            | 0,38            |
|                               | E2-P2 | 02/10/02 | 861,06          | 76,97           | 82,14                                   | 521,98           | 604,12          | 0,14                        | 0,86            | 0,70           | 0,09            | 0,21            |
|                               | E3-P2 | 03/10/02 | 1084,71         | 130,17          | 82,36                                   | 543,10           | 625,46          | 0,13                        | 0,87            | 0,58           | 0,12            | 0,30            |
|                               | E4-P2 | 04/10/02 | 777,37          | 132,49          | 76,81                                   | 299,35           | 376,16          | 0,20                        | 0,80            | 0,48           | 0,17            | 0,35            |
| <b>MÉDIA</b>                  |       |          |                 |                 |   |                  | <b>0,16</b>     | <b>0,84</b>                 | <b>0,6</b>      | <b>0,1</b>     | <b>0,31</b>     |                 |

Como os testes dos procedimentos P1 e P2 foram realizados com amostras de esgoto bruto coletadas em épocas diferentes houve uma variação dos valores das frações da matéria orgânica, principalmente f<sub>up</sub>, bem como aumento da DQO total (coluna 4), indicando a influência da sazonalidade sobre a composição da matéria orgânica presente no esgoto bruto.

#### 4.2.4 – Resultados Obtidos Para o Vinhoto

A Tabela 4.5 apresenta os resultados obtidos para a caracterização da matéria orgânica presente em amostras de vinhoto. Nestes testes se utilizou apenas o Procedimento P2, por ser de mais fácil execução.

As amostras de vinhoto não foram utilizadas de imediato, sendo estocadas em garrafa tipo PET à temperatura ambiente por alguns meses até serem utilizadas, porém como o pH do vinhoto é baixo, em torno de 3 a 4, não havia condições para o desenvolvimento de microrganismos que consumissem a carga orgânica (Van Haandel e Marais, 1999). Portanto, o vinhoto utilizado mesmo “velho”, ainda apresentava concentrações elevadas de matéria orgânica, havendo necessidade de diluir as amostras para que a capacidade de aeração dos aeradores não fosse excedida, as amostras foram diluídas 10 vezes, com exceção do teste V-1 onde a amostra foi diluída em 5 vezes.

**Tabela 4.5 – Caracterização da matéria orgânica presente em amostras de Vinhoto (mg de O<sub>2</sub>/L/h).**

|       | 1               | 2               | 3                             | 4                | 5               | 6                           | 7               | 8              | 9               | 10              | 11 |
|-------|-----------------|-----------------|-------------------------------|------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----|
| Teste | DQO Aplicada    |                 | DQO calculada (respirometria) |                  |                 | Frações da matéria orgânica |                 |                |                 |                 |    |
|       | S <sub>ta</sub> | S <sub>te</sub> | S <sub>bsa</sub>              | S <sub>bpa</sub> | S <sub>ba</sub> | f <sub>bs</sub>             | f <sub>bp</sub> | f <sub>b</sub> | f <sub>us</sub> | f <sub>up</sub> |    |
| V-1   | 5755            | 115             | 2270                          | 3443             | 5713            | 0,40                        | 0,60            | 0,99           | 0,02            | -0,01           |    |
| V-2   | 5690            | 0               | 2422                          | 3549             | 5971            | 0,41                        | 0,59            | 1,05           | 0,00            | -0,05           |    |
| V-3   | 4230            | 150             | 1098                          | 3102             | 4200            | 0,26                        | 0,74            | 0,99           | 0,04            | -0,03           |    |
| V-4   | 6910            | 0               | 2447                          | 4471             | 6918            | 0,35                        | 0,65            | 1,00           | 0,00            | 0,00            |    |

Semelhantemente ao exposto na Tabela 4.4 os resultados de DQO solúvel e particulada, presentes no substrato utilizado (vinhoto), calculados através do

consumo de  $O_2$  a partir dos respirogramas (Figura A.22 à Figura A.25 do Apêndice), colunas 4, 5 e 6, bem como os resultados da DQO total aplicada e da DQO residual ao final do teste, determinados através do técnica convencional de refluxo fechado, colunas 2 e 3. A Tabela 4.5 também apresenta a matéria orgânica em termo das frações que a compõe, colunas de 7 a 11.

Nota-se pela coluna 9 que o vinhoto é composto essencialmente por matéria orgânica biodegradável. Os valores das frações  $f_{us}$  e  $f_{up}$  (colunas 10 e 11), que expressam a proporção de matéria orgânica não biodegradável presente na amostra, foram muito baixos.

## 5. – CONCLUSÃO

A respeito do objetivo principal deste trabalho conclui-se que a respirometria, através da determinação da taxa de consumo de oxigênio (TCO) pode ser utilizada para a determinação das frações biodegradáveis, tanto particulada quanto solúvel da DQO de águas residuárias. Os dois procedimentos experimentais aqui apresentados, Procedimento P1 e Procedimento P2, demonstraram boa acuracidade e confiabilidade na recuperação das frações da matéria orgânica, porém o Procedimento P2 apresentou algumas vantagens como: maior facilidade de execução; possibilidade de se utilizar o lodo na mesma concentração em que se encontra o sistema de tratamento, dispensando o uso de centrífuga para aumentar a sua concentração; menor quantidade de substrato utilizada e menor tempo necessário para execução do testes, em função destas vantagens o Procedimento P2 é apresentado como procedimento recomendado.

Conclui-se também a respeito do método respirométrico que este quando comparado ao método convencional para determinação das frações que compõe a matéria orgânica em águas residuárias, que leva semanas ou até mesmo meses, o método aqui apresentado é rápido, sendo que os testes foram realizados de 6 à 8 horas em média, necessitando de algumas repetições para aumentar a confiabilidade da

caracterização. Outra vantagem do método é quanto ao aparato necessário, enquanto o método convencional que necessita da operação de um sistema de lodo ativado, o método utiliza apenas um reator de lodo ativado de bancada em bateladas.

O método não envolve muitas informações sobre a cinética da degradação aeróbia da matéria orgânica, sendo que somente duas constantes estão envolvidas nos cálculos, a constante de produção  $Y$  e a razão entre DQO/SSV,  $f_{cv}$ .

Uma desvantagem do método é a impossibilidade de determinar diretamente a fração não biodegradável e particulada ( $f_{up}$ ), que é determinada indiretamente através do balanço de massa do material orgânico. Os erros intrínsecos e/ou analíticos ocorridos, são repassados através do balanço de massa a  $f_{up}$  e podem levar a um desvio do seu valor correto.

Analisando-se os perfis de TCO registrados pode-se concluir que as dosagens de ATU aplicadas parecem não ser tóxicas às bactérias autotróficas, atuando apenas como inibidoras durante um certo período de tempo, sendo que para a dosagem de 10 mg/L o período de inibição da atividade autotrófica é superior a 10 horas.

## 6. – SUGESTÕES

A seguir apresentam-se sugestões para a continuidade dos estudos utilizando a respirometria.

Utilizando um equipamento de aeração mais potente determinar as frações que compõe a matéria orgânica presente no vinhoto.

Verificar a capacidade de inibição da ATU sobre os microrganismos autotróficos nitrificantes por um período superior a 24 horas.

Comparar a acuracidade e exatidão do método respirométrico com a DBO, utilizando substrato de concentração de matéria orgânica conhecida, em termos de DQO.

## **7. – REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

APHA – AWWA – WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 18<sup>th</sup> edition. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, Washington, D.C. 1995.

CATUNDA, S. Y. C. **Manual de utilização do respirômetro V 3.3 – Software para determinação de taxa de consumo de oxigênio.** Campina Grande – PB. 2002.

CATUNDA, S. Y. C. **TOXÍMETRO – Instrumentos para detecção de elementos tóxicos em efluentes de sistemas de tratamento de águas residuárias.** 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 1996.

COSTA, A. G. **Respirometria aplicada ao sistema de lodo ativado: influência de interrupções da oxigenação sobre a viabilidade e atividade do lodo ativo.** 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2002.

DUARTE, E. N.; NEVES, D. A. B e SANTOS, B. L. **Manual técnico para realização de trabalhos monográficos: dissertações e teses.** 4 ed. João Pessoa – PB: Universitária, 2001.

FERNANDES, J. G. S. **Utilização da respirometria no controle operacional de sistemas aeróbios de tratamento de águas residuárias.** 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 1999.

FERREIRA, A. F. **Uso da respirometria na avaliação da influência do pH na capacidade ativa das bactérias nitrificantes.** 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2002.

IAWQ – Internacional Association on Water Quality, **Activated sludge model n° 2**, 1995.

MANFRIN, A. A. **A taxa de consumo de oxigênio como parâmetro de avaliação da toxicidade de efluentes industriais**. 1995. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 1995.

MARAIS, G. v. R. e G. A. EKAMA. "The activated sludge process part I: steady state behaviour." Water S.A 2. 1976. p.163-200.

ROS, M. **Respirometry of activated sludge**. Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, 1993.

RYER, C. N., MCCARTY, P. L., PARKIN, G. F. **Chemistry for environmental engineering**. 4th edition. New York: McGraw-Hill Book Company. 1994.

SOARES, S.R.A; MACHADO, A F.; SOUZA JR, L.C. e BERNADES, R. S. **Respirometria na caracterização do afluente para o controle operacional de ETE**. 21º congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. João Pessoa, PB, 2001.

SPANJERS, H.; NING, Z. E GILLES G. **Identification and quantification of nitrogen nutrient deficiency in the activated sludge process using respirometry**. Water Research. 2000, v. 34, n. 13, p. 3345-3354.

VAN HAANDEL, A. C. E CATUNDA, P.F.C. **Determinação da taxa de consumo de oxigênio em sistemas de tratamento de esgotos**. Engenharia sanitária, 1982. 21 (4), p 481-488.

VAN HAANDEL, A. C. e LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos: Um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande – PB: Epgraf, 1994.

VAN HAANDEL, A. C. e MARAIS, G. **O comportamento do sistema de lodo ativado: Teoria e aplicações para projetos e operações**. Campina Grande – PB: Epgraf. 1999. 488p.

WENTZEL, M. C.; MBEWE, A. and EKAMA, G. A. **Batch test for measurement of readily biodegradable COD and active organism concentrations in municipal waste waters**. Water S. A. University of Cape town. South Africa, 1995. v. 21, n. 2, p. 177-124.

WENTZEL, M. C.; MBEWE, A.; LAKAY, M. T. and EKAMA, G. A. **Batch test for characterization of the carbonaceous materials in municipal wastewaters.** Water S. A. University of Cape town. South Africa, 1999. v. 25, n. 3, p. 327-335.

## APÊNDICE

Neste Apêndice estão apresentados os respirogramas correspondentes aos dados obtidos nos testes realizados durante a investigação experimental.

*Respirogramas da 1ª Etapa: eliminação da demanda de oxigênio das bactérias nitrificantes.*

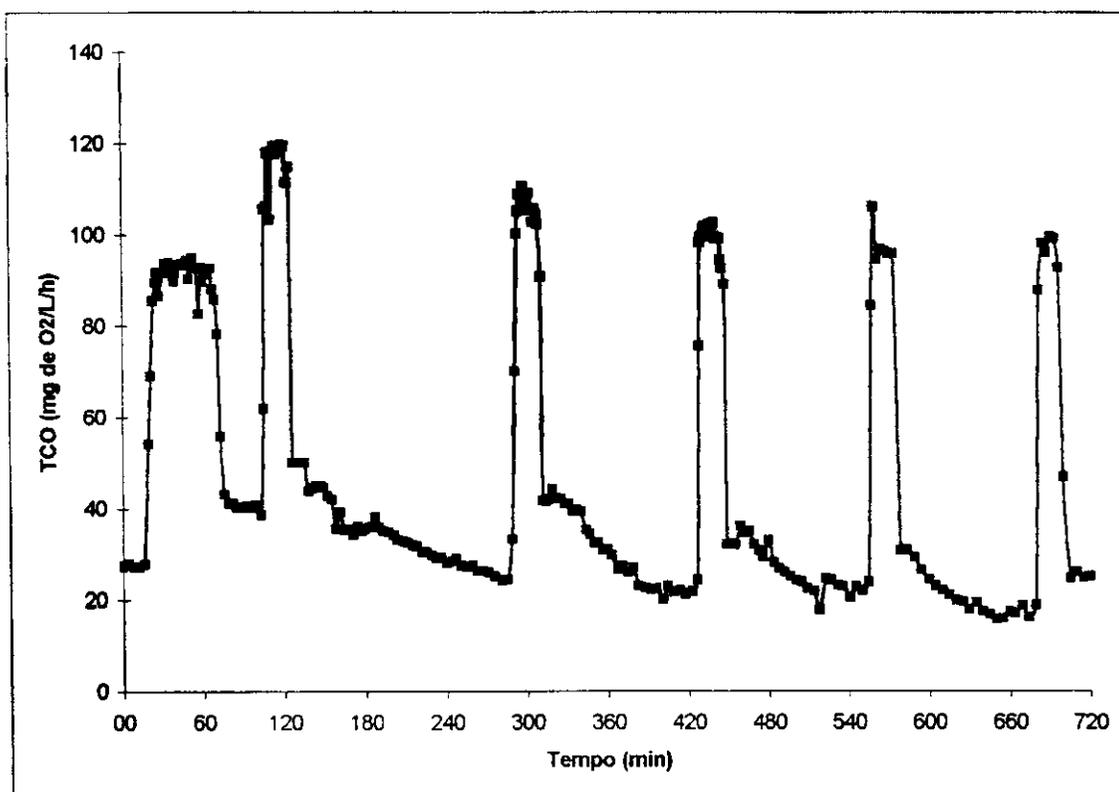


Figura A.1 – Respirograma do Experimento nº 1 (reator R<sub>2</sub> – com adição de ATU).

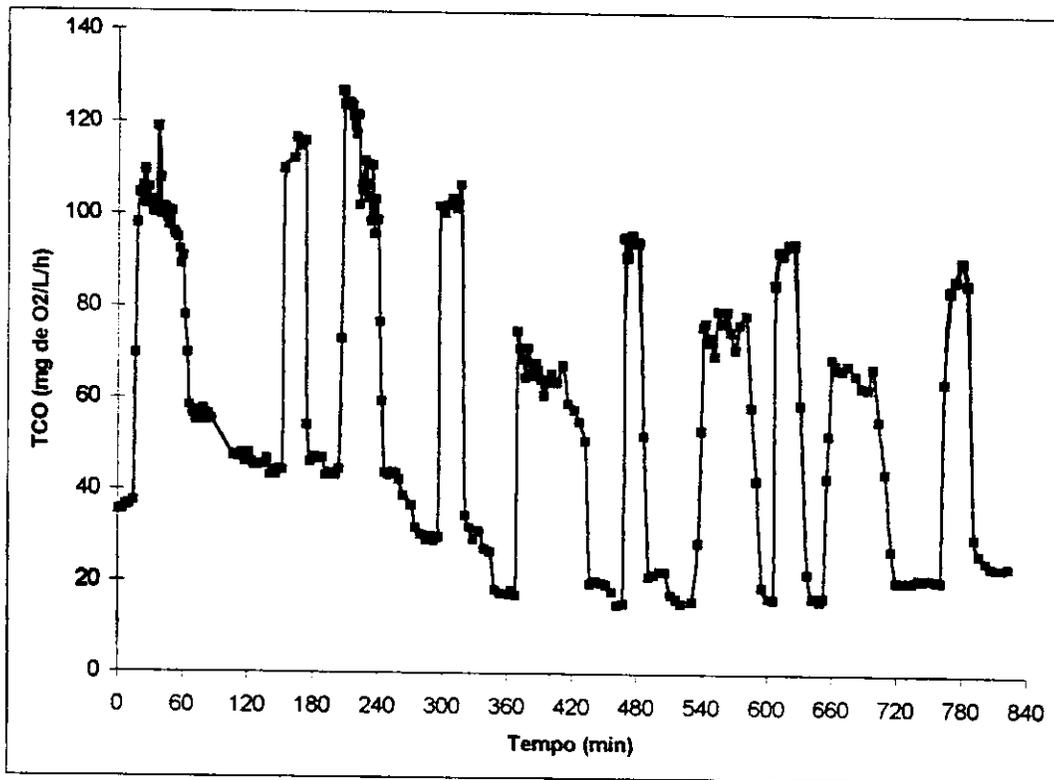


Figura A.2 - Respirograma do Experimento nº 2 (reator R<sub>1</sub> - sem adição de ATU).

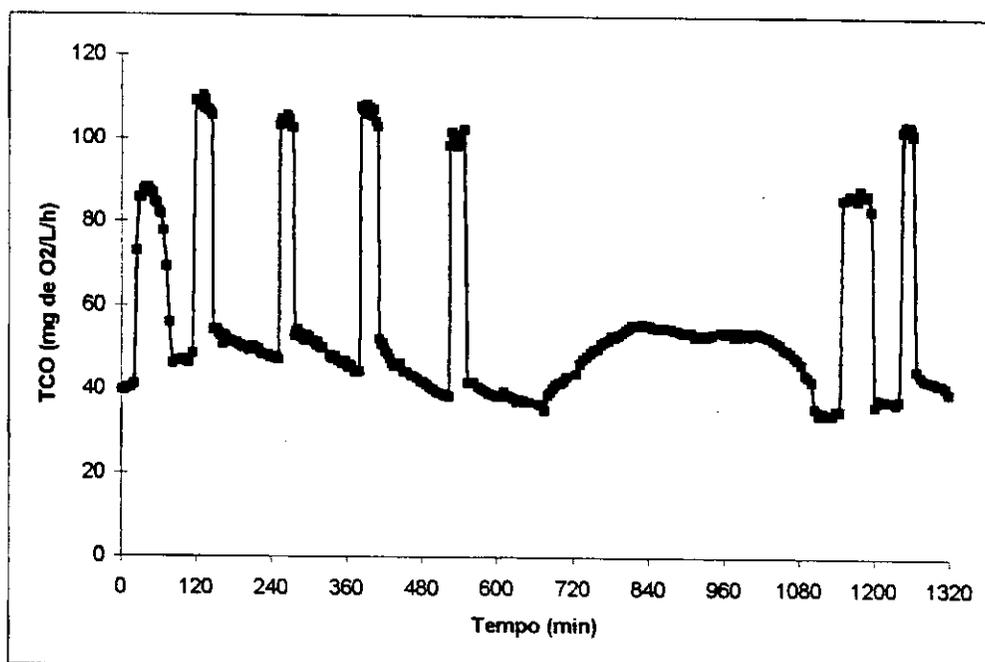


Figura A.3 - Respirograma do Experimento nº 2 (reator R<sub>2</sub> - com adição de ATU).

Respirogramas da 2ª Etapa: determinação da composição da matéria orgânica.

- Respirogramas dos testes de acuracidade, em que o substrato utilizado foi uma água residuária sintética.

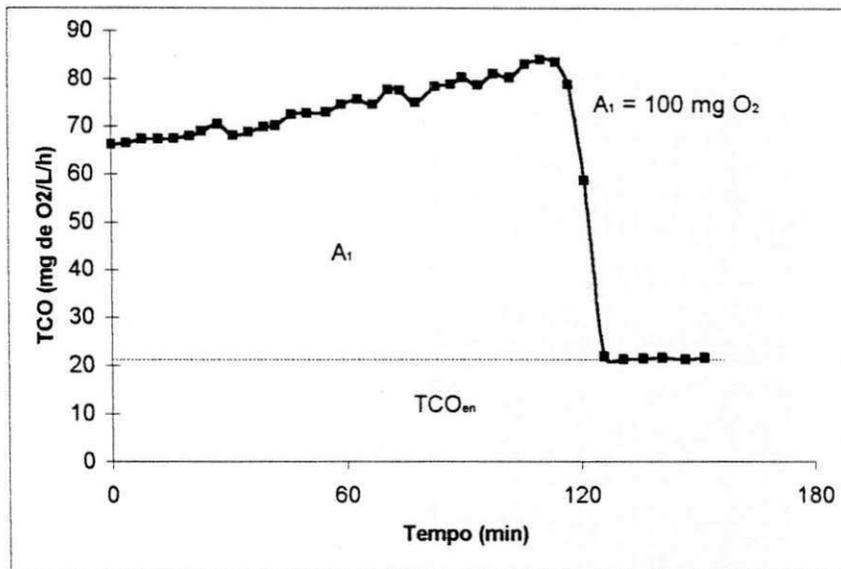


Figura A.4 – Respirograma do teste T1-PI (100% Acetato de sódio)

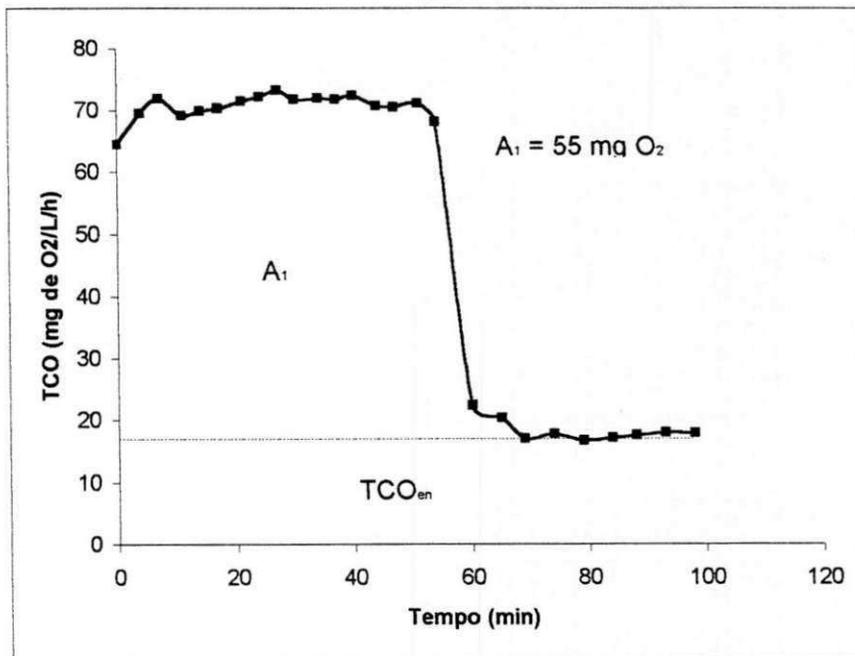


Figura A.5 – Respirograma do teste T1-P2 (100% Acetato de sódio).

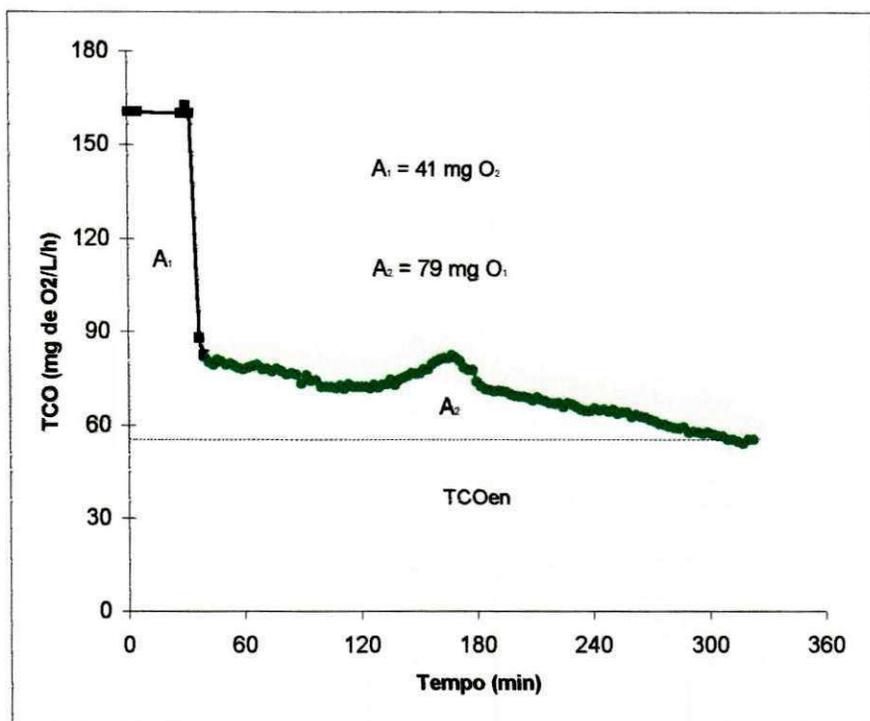


Figura A.6 – Respirograma do teste T2-PI (30% Acetato de sódio e 60% Amido de milho)

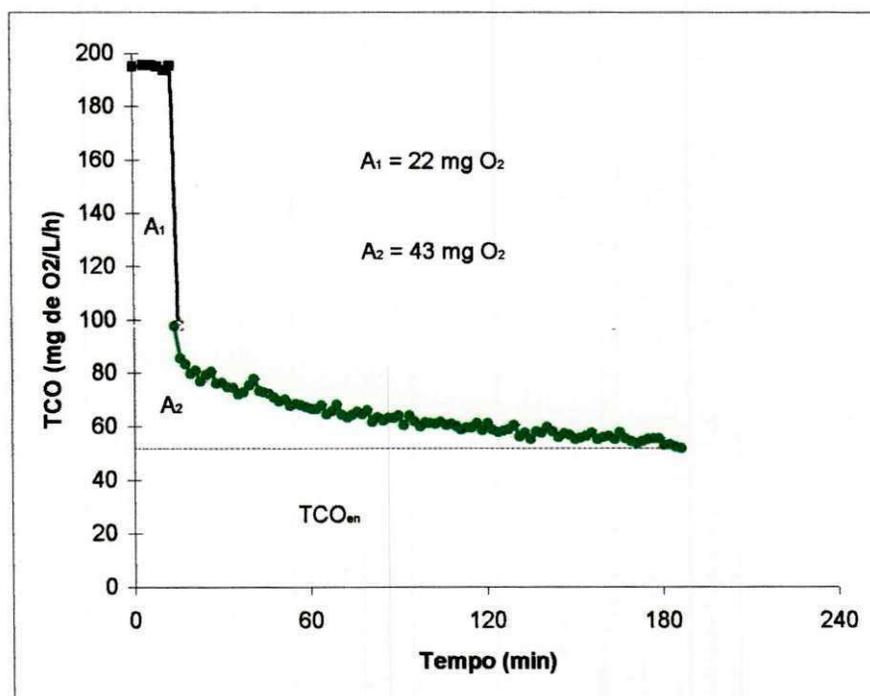


Figura A.7 – Respirograma do teste T2-P2 (30% Acetato de sódio e 60% Amido de milho)

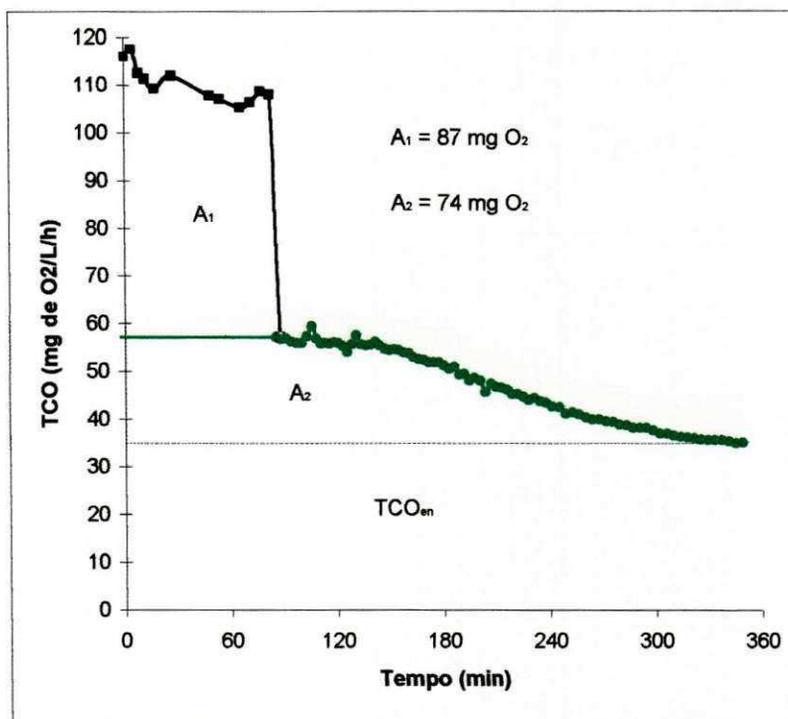


Figura A.8 – Respirograma do teste T3-P1 (50% Acetato de sódio e 50% Amido de milho).

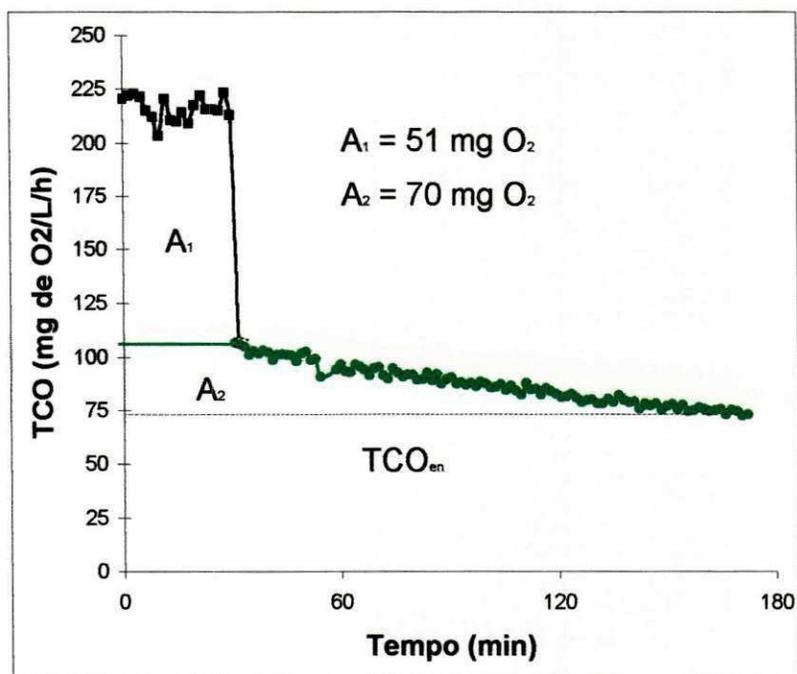


Figura A.9 – Respirograma do teste T3-P2 (50% Acetato de sódio e 50% Amido de milho).

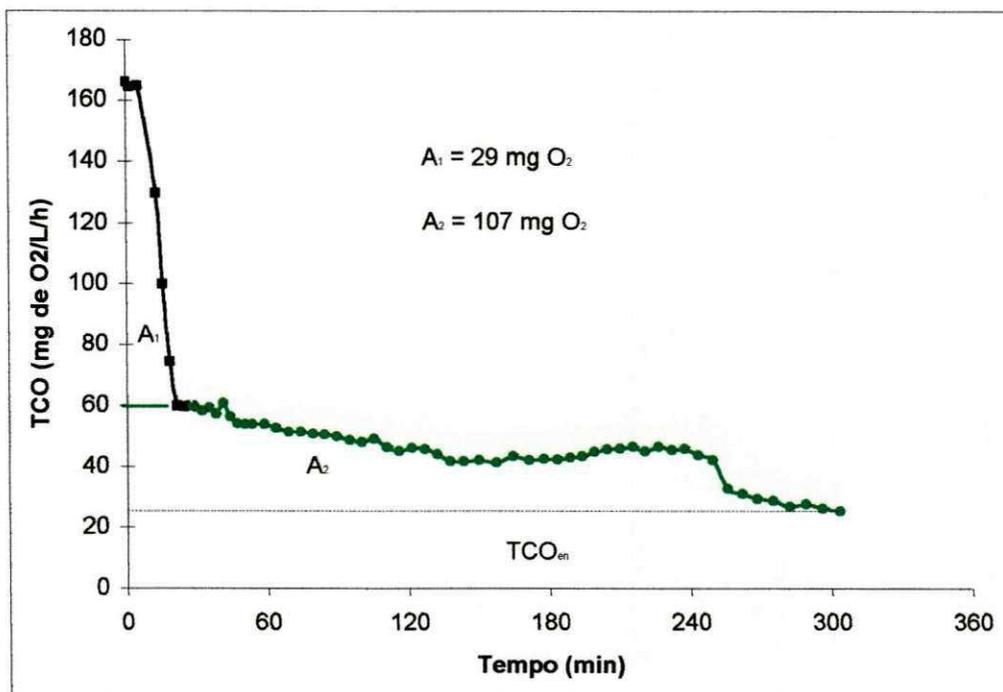


Figura A.10 – Respirograma do teste T4-P1 (25% Acetato de sódio e 75% Amido de milho).

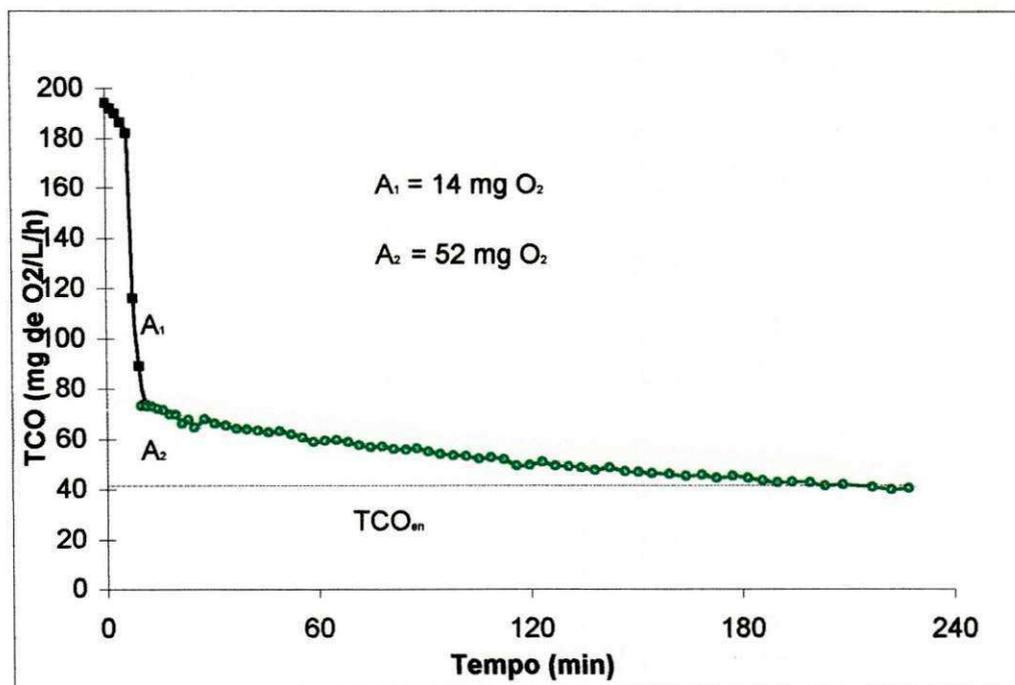


Figura A.11 – Respirograma do teste T4-P2 (25% Acetato de sódio e 75% Amido de milho).

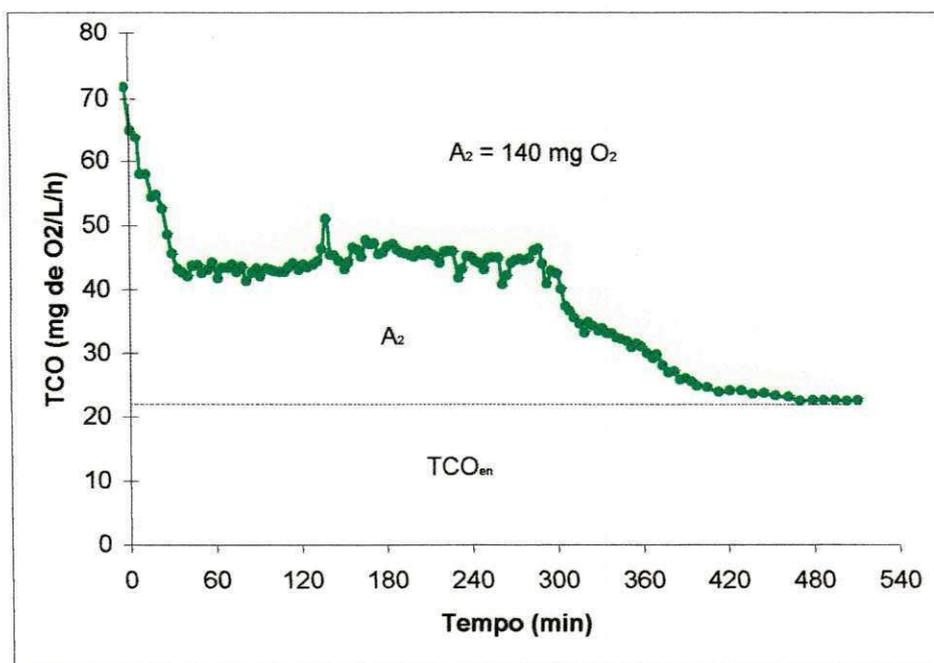


Figura A.12 – Respirograma do teste T5-P1 (100% Amido de milho).

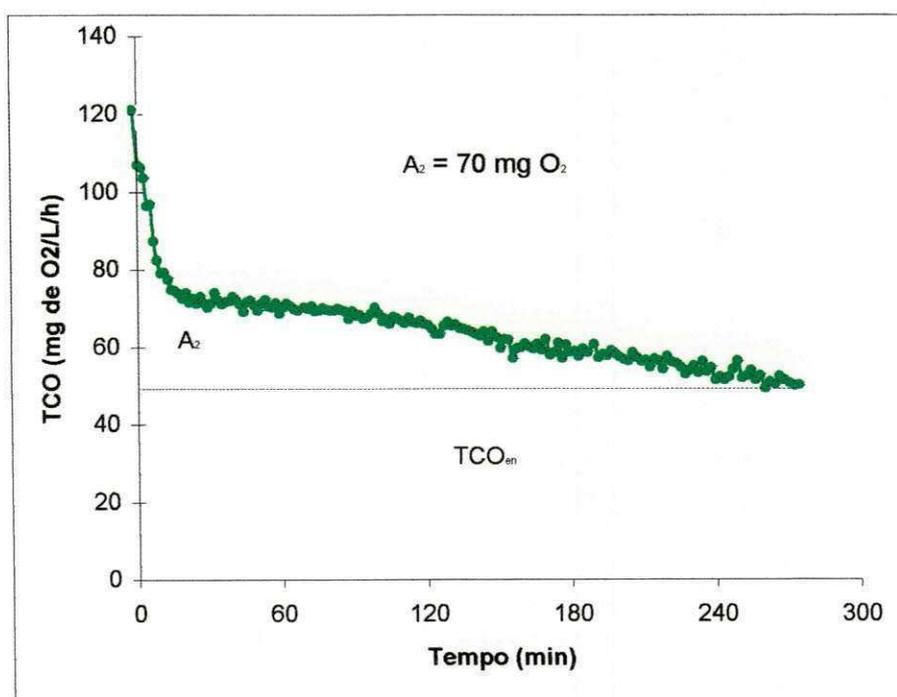


Figura A.13 – Respirograma do teste T5-P2 (100% Amido de milho).

- Respirogramas em que o substrato utilizado foi esgoto bruto.

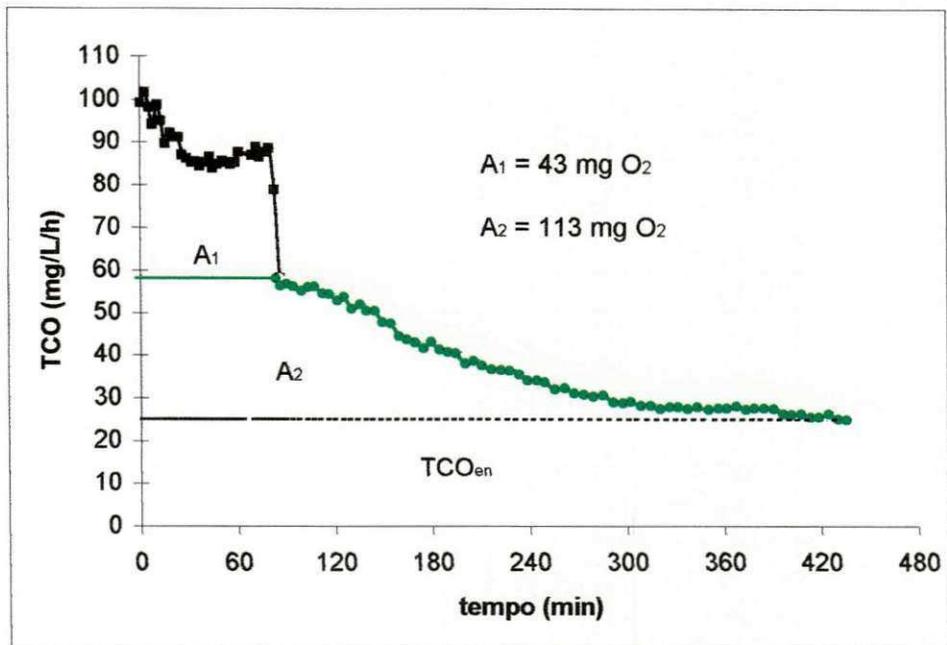


Figura A.14 – Respirograma do teste E1-PI (Procedimento 1).

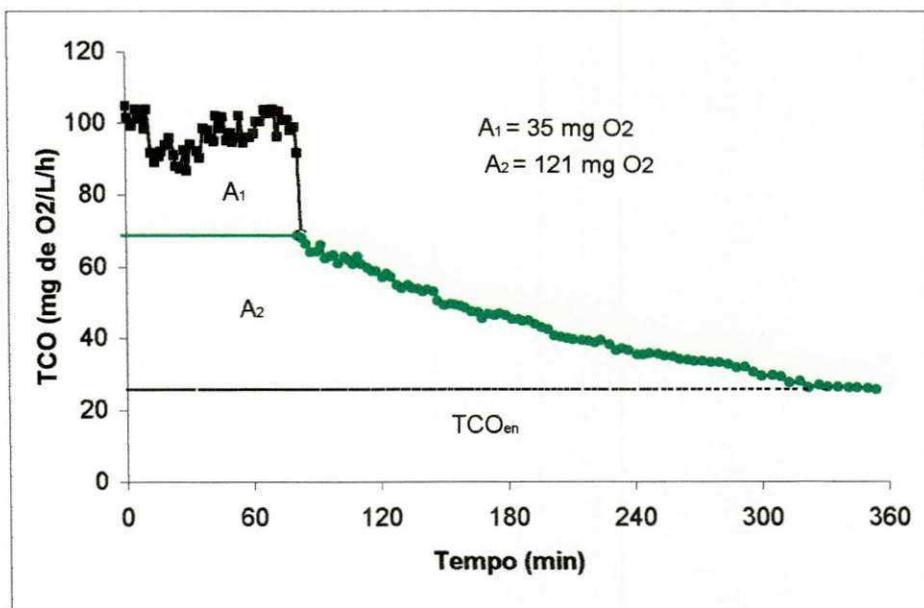


Figura A.15 – Respirograma do teste E2-P1 (Procedimento 1).

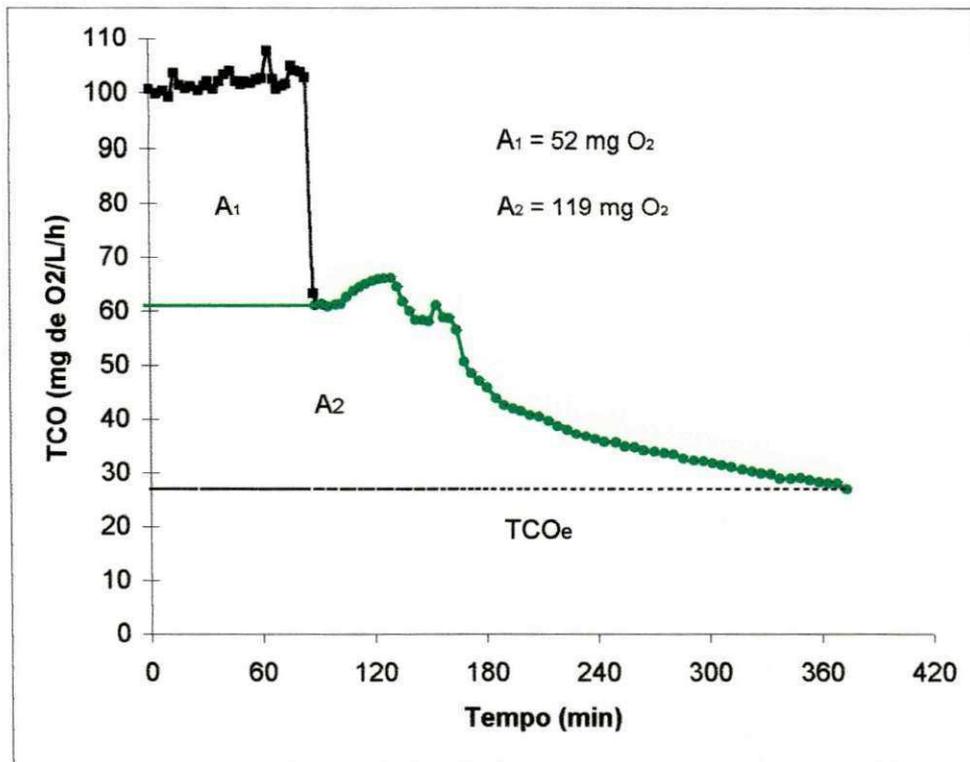


Figura A.16 – Respirograma do teste E3-P1 (Procedimento 1).

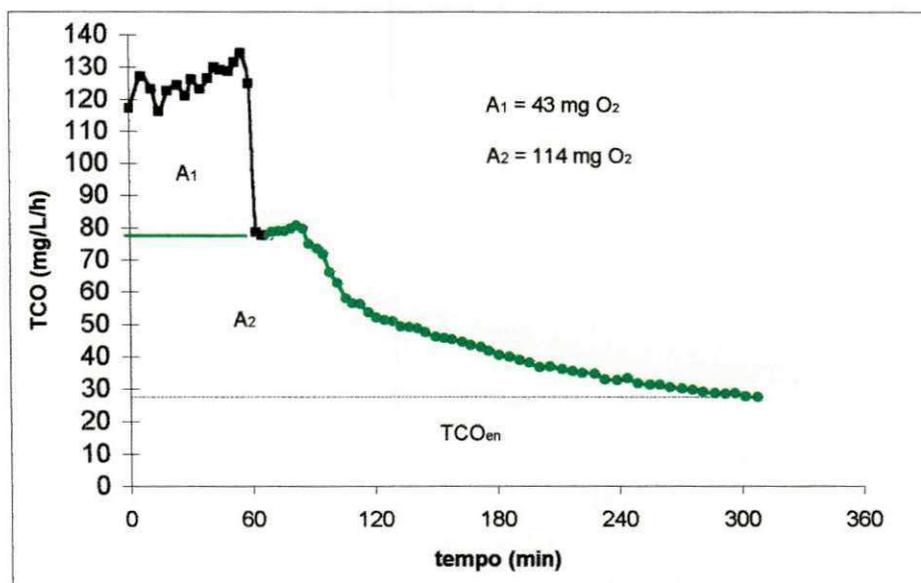


Figura A.17 – Respirograma do teste E4-P1 (Procedimento 1).

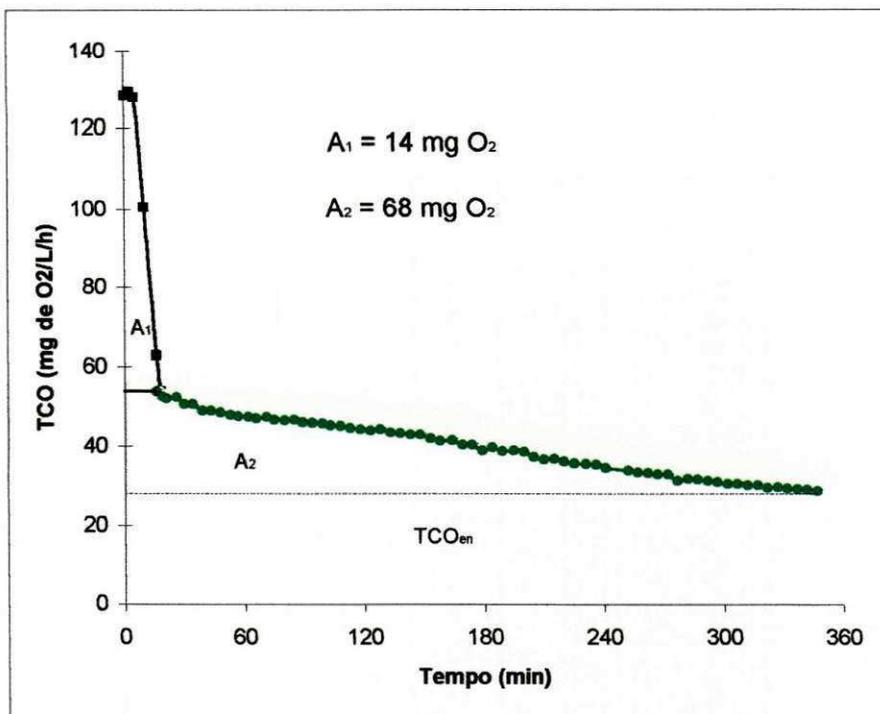


Figura A.18 – Respirograma do teste E1-P2 (Procedimento 2).

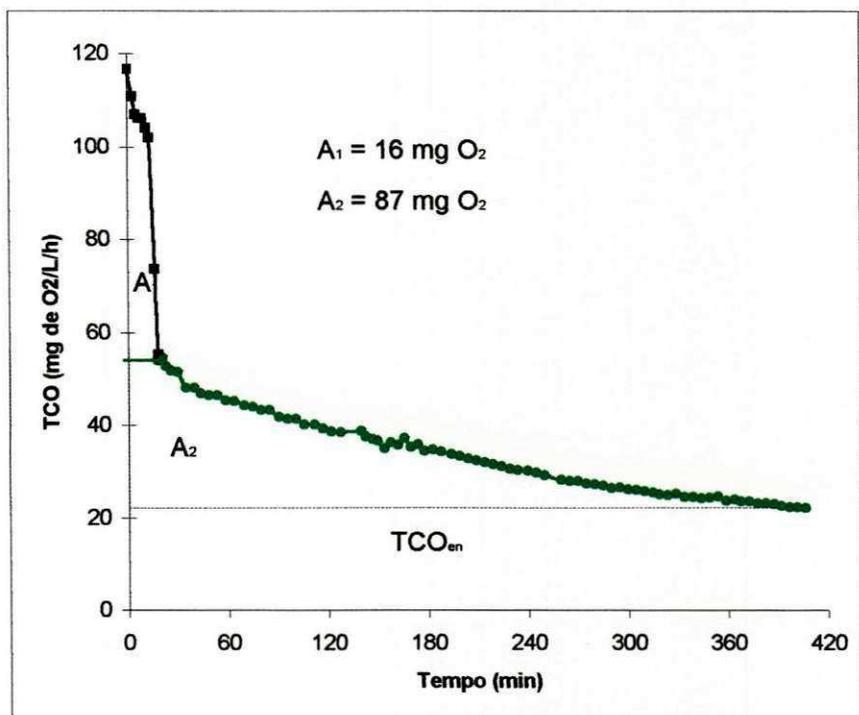


Figura A.19 – Respirograma do teste E2-P2 (Procedimento 2).

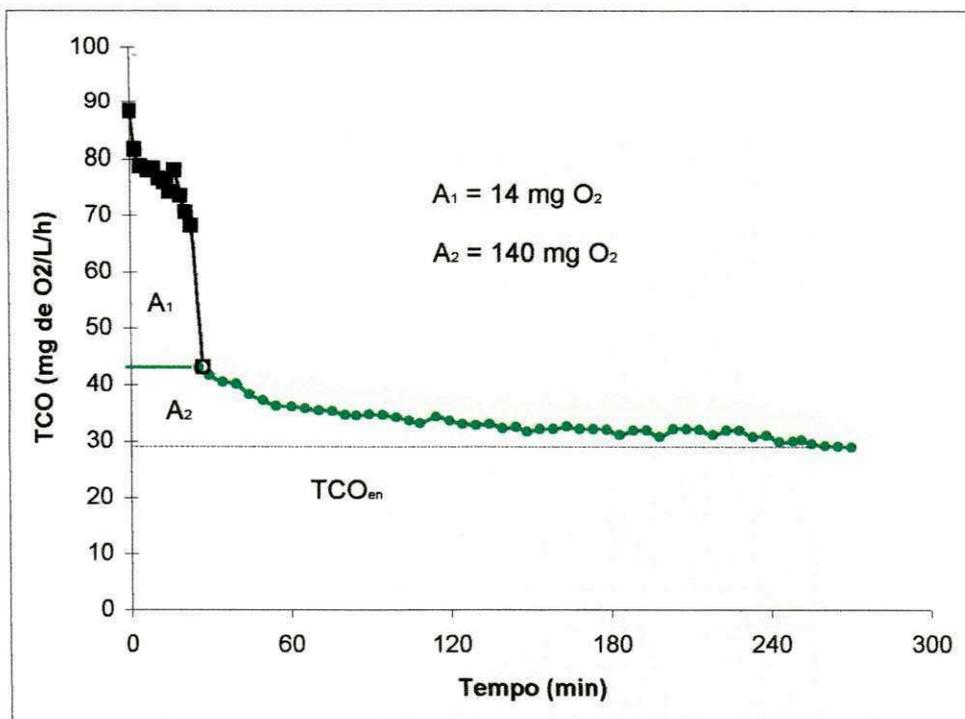


Figura A.20 – Respirograma do teste E3-P2 (Procedimento 2).

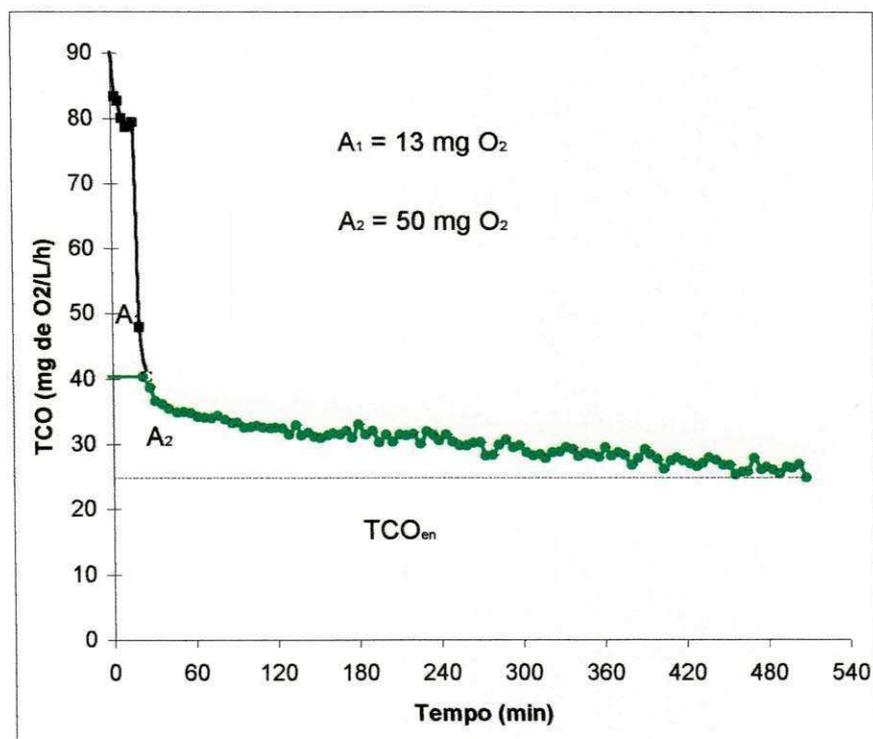


Figura A.21 – Respirograma do teste E4-P2 (Procedimento 2).

- Respirogramas obtidos para os testes com vinhoto.

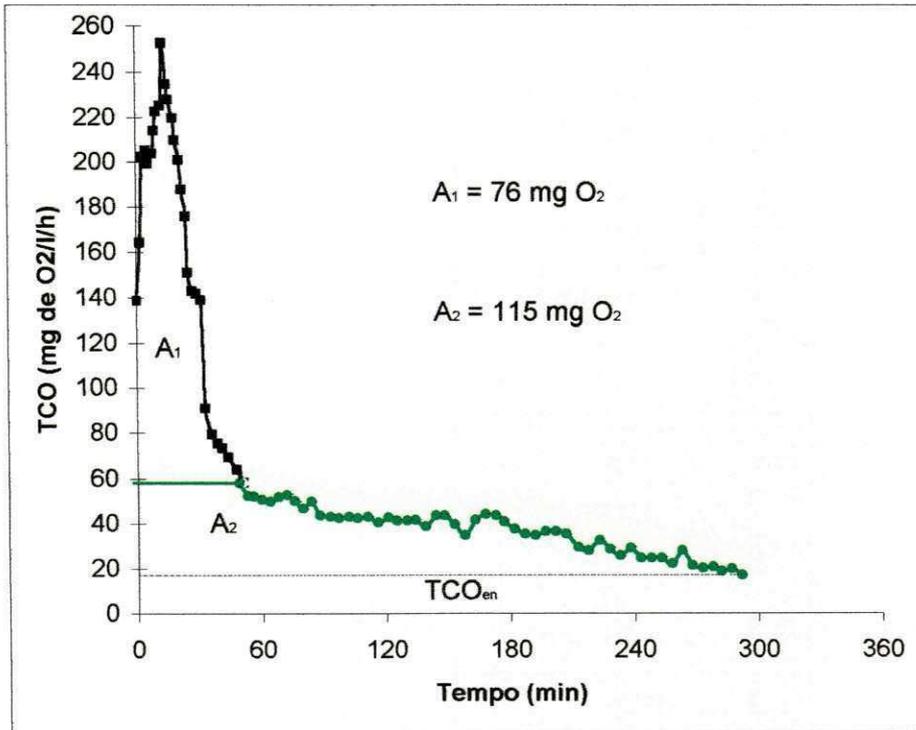


Figura A.22 - Respirograma do testes V-1 (Vinhoto).

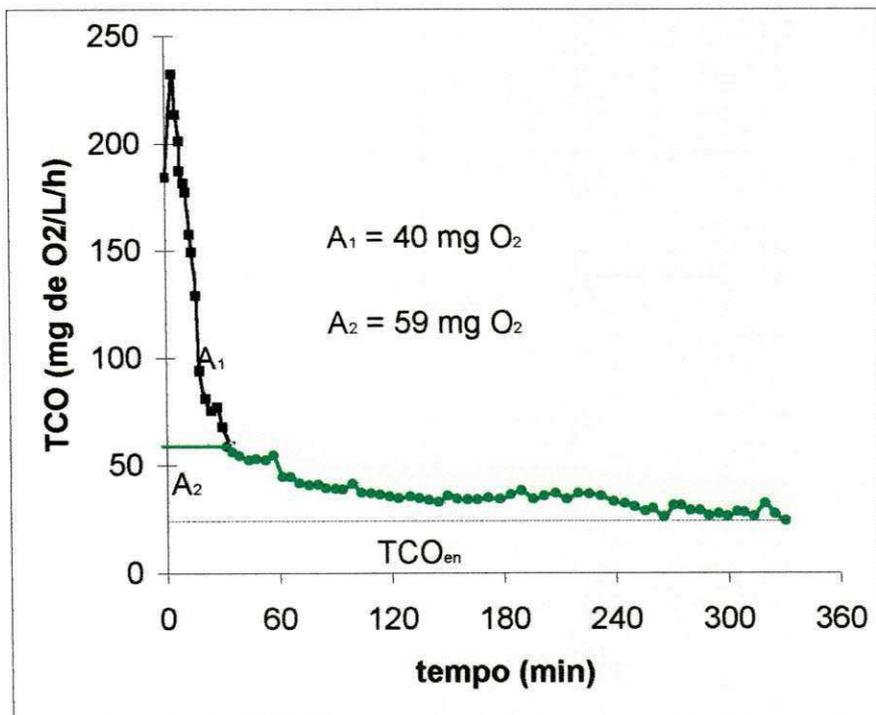


Figura A.23 - Respirograma do testes V-2 (Vinhoto).

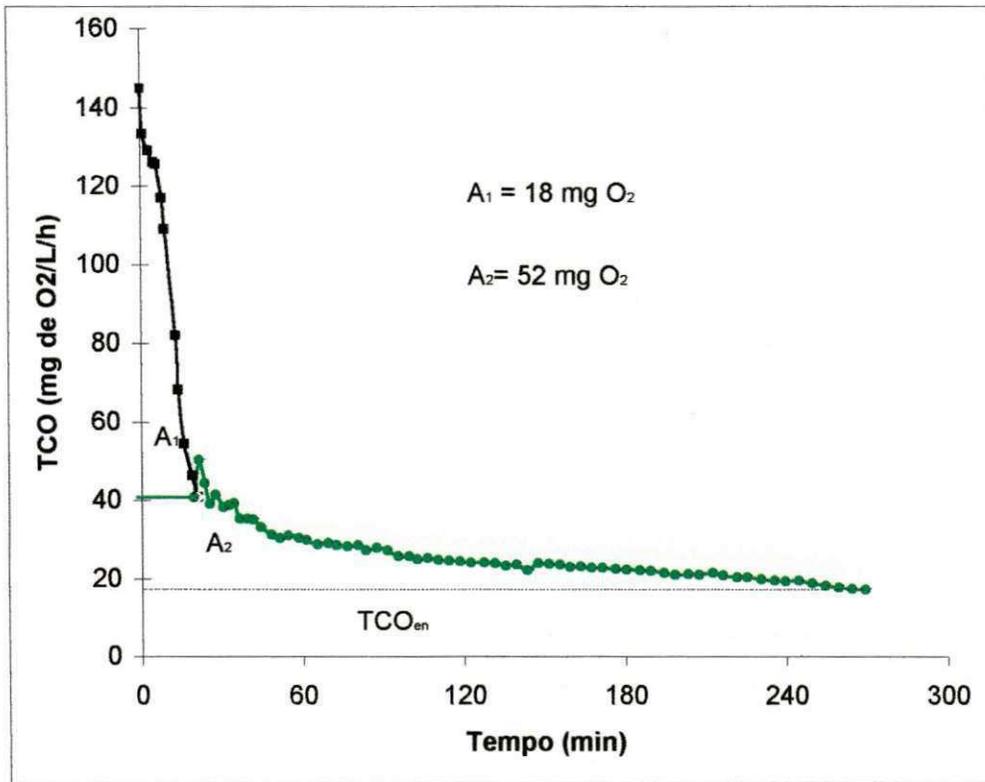


Figura A.24 – Respirograma do testes V-3 (Vinhoto).

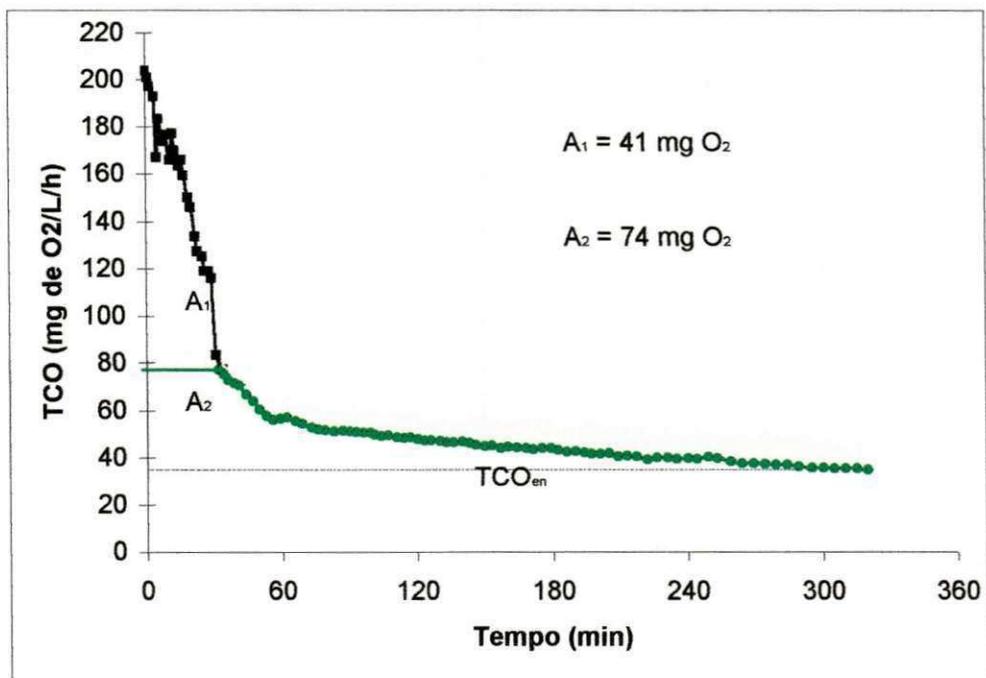


Figura A.25 – Respirograma do testes V-4 (Vinhoto).