

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E DE
ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

Camila Michels

**UTILIZAÇÃO DE TIOSSULFATO COMO DOADOR DE
ELÉTRONS PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO VIA
NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO AUTOTRÓFICA EM
REATOR SBR**

Prof. Dr. Hugo Moreira Soares
ORIENTADOR
Prof. Dr. Willibaldo Schmidell Netto
CO-ORIENTADOR

Florianópolis
2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E DE
ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

Camila Michels

**UTILIZAÇÃO DE TIOSSULFATO COMO DOADOR DE
ELÉTRONS PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO VIA
NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO AUTOTRÓFICA EM
REATOR SBR**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Santa Catarina,
para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Prof. Dr. Hugo Moreira Soares
ORIENTADOR
Prof. Dr. Willibaldo Schmidell Netto
CO-ORIENTADOR

Florianópolis
2011

Dedico este trabalho aos meus pais, Ademar e Elga,
aos meus irmãos, Caren e Cristian, pela confiança,
apoio, amizade e, acima de tudo, compreensão.

AGRADECIMENTOS

À família, meus pais e irmãos, que sempre me apoiaram nos momentos de dificuldade, pelo incentivo constante.

Ao Mateus, pelo amor, paciência e dedicação, me incentivando, mesmo que por muito tempo à distância, transmitindo a força necessária para superar cada obstáculo.

A Deus, por me conduzir nesta jornada, e iluminar meu caminho no momento mais difíceis.

Ao professor Hugo, pela oportunidade de realizar o mestrado, pela amizade, paciência e orientação.

Ao professor Willibaldo, ensinamentos transmitidos ao longo do trabalho.

Aos amigos do laboratório, Angelina, Bárbara, Indy, Marcelo Bortoli, Marcelo Vivan, Marta, Karen, Cléo e Nai, que sempre estiveram presentes seja para auxiliar nas dúvidas do trabalho, seja para os momentos de distração com muitas conversas e risadas animando os dias no lab.

Aos amigos, Jana, Estela e Fábio, agradeço pelo apoio dado principalmente nesta reta final de experimentos, seria muito mais difícil sem vocês. Também agradeço a amizade e a confiança dedicada a mim.

À Gabi, pela companhia para conhecer a ilha com as trilhas nos finais de semana, pela amizade e pelas conversas nas nossas caminhadas na beira-mar.

Ao Departamento de Engenharia Química pela aceitação para a realização deste trabalho, ao Edevilson, por ser sempre prestativo.

Aos membros da banca examinadora, pela atenção e sugestões realizadas.

E ao CNPq pela concessão da bolsa.

RESUMO

A remoção de nitrogênio por processos biológicos é realizada, principalmente, através da nitrificação e desnitrificação convencionais. Porém, muitas vezes é necessária a adição de fontes externas de carbono para a eliminação completa deste nutriente, encarecendo o processo. Para reduzir custos estão sendo utilizados compostos sulfurosos, como o tiosulfato e sulfetos como doadores de elétrons para a desnitrificação autotrófica. Deste modo, este trabalho teve como principal objetivo otimizar o processo de nitrificação e desnitrificação autotrófica via tiosulfato, em reator SBR (*Sequencing Batch Reactor*), utilizando-se uma cultura mista de microrganismos, com aeração intermitente. Após um período de adaptação da biomassa nitrificante à condição de alimentação de $500 \text{ mgS}_2\text{O}_3^{-2}/\text{L}$ e $129 \text{ mgN-NH}_4^+/\text{L}$ sob aeração constante, iniciou-se a aeração intermitente, testando-se quatro diferentes formas de adicionar meio ao reator: em quatro, três e dois pulsos e continuamente, somando sempre 500 mL de meio nutritivo adicionados ao reator em cada ciclo. O processo de remoção de nitrogênio mostrou-se mais eficiente quando a alimentação foi dividida em 4 pulsos de 125 mL, atingindo 61% de remoção de nitrogênio. Para tentar elevar a eficiência do processo aumentou-se a relação mássica $Y_{S/N}$ para 5,38 mgS/mgN. Desta maneira, a remoção de nitrogênio ficou próxima a 80%. Verificaram-se também duas relações estequiométricas propostas na literatura para a desnitrificação autotrófica via tiosulfato, em testes anaeróbios em batelada, as seguintes relações foram testadas: 2,86 e 3,86 mgS/mgN. Os valores de $Y_{S/N}$ obtidos nos testes foram 3,13 e 3,33 mgS/mgN, diferentes dos propostos teoricamente, sendo necessários mais testes para definir qual estequiometria é a que melhor descreve o processo. Além disso, visando verificar a atividade aeróbia das bactérias oxidadoras de enxofre, foi medida e detectada a oxidação aeróbia de tiosulfato, a velocidade específica de consumo de oxigênio pelas BOS foi de $1,044 \text{ mgO}_2/\text{L}\cdot\text{min}$. Os resultados obtidos mostram que a desnitrificação autotrófica via tiosulfato é viável, porém o processo de nitrificação no mesmo reator prejudica a eficiência de remoção de nitrogênio, já que ocorre oxidação aeróbia do tiosulfato, inviabilizado sua utilização na desnitrificação.

ABSTRACT

Nitrogen removal by biological processes is mainly done through the conventional nitrification and denitrification. However, it is often necessary to add external carbon sources for the complete elimination of this nutrient, increasing the costs of the process. To reduce costs, it has been used sulfur compounds such as thiosulfate and sulfide as electron donors for autotrophic denitrification. Thus, this study aimed to optimize the autotrophic nitrification and denitrification process via thiosulfate in SBR reactor (Sequencing Batch Reactor), using a mixed culture of microorganisms, with intermittent aeration. After an adjustment period of nitrifying biomass with full aeration at the feeding condition of $500 \text{ mgS_S}_2\text{O}_3^{-2}$ and 129 mgN_NH_4^+ , it was started the intermittent aeration, testing four different ways to add the culture medium in the reactor: in four, three and two pulses and continuously adding 500 mL of nutrient medium to the reactor in each cycle. The process of nitrogen removal was more efficient when the medium was divided into four pulses of 125 mL each, reaching 61% nitrogen removal. To try to raise the efficiency, the mass ratio was increased to $Y_{S/N}$ to 5.38 mgS/mgN. In this way, the nitrogen removal was close to 80%. It was also tested different stoichiometric ratios for autotrophic denitrification, via thiosulfate, in anaerobic batch tests with the following stoichiometric ratios: 2.86 and 3.86 mgS/mgN. The values obtained in the tests were 3.13 and 3.33 mgS/mgN, more tests are needed to define what is most appropriate stoichiometry. Furthermore, to verify the aerobic activity of sulfur-oxidizing bacteria, it was detected and measured aerobic oxidation of thiosulfate. The specific oxygen consumption rate by the SOB was $1.044 \text{ mgO}_2/\text{L}\cdot\text{min}$. The results have shown that autotrophic denitrification via thiosulfate is feasible, but the process of nitrification in the same reactor reduces the efficiency of nitrogen removal, since there is aerobic oxidation of thiosulfate, preventing its use in denitrification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1 Ciclo microbiológico do nitrogênio.....	5
Figura 3-2 Distribuição da amônia e do íon amônio em função do pH e da temperatura.....	7
Figura 3-3 Porcentagem de amônia livre e ácido nitroso como N, em relação a concentração de íon amônio e nitrito presente.....	9
Figura 3-4 Rotas metabólicas de redução do nitrato.....	10
Figura 3-5 Esquema simplificado de nitrificação e desnitrificação.....	14
Figura 3-6 Remoção de nitrogênio via nitrito.....	16
Figura 3-7 Ciclo do enxofre.....	22
Figura 3-8 Integração dos ciclos biogeoquímicos do enxofre, nitrogênio e carbono.....	28
Figura 3-9 Processo de remoção de carbono, nitrogênio e enxofre.....	33
Figura 3-10 Processo DEAMOX.....	35
Figura 4-1 Sistema Operacional.....	39
Figura 4-2 – Representação esquemática das fases de operação do reator SBR.....	42
Figura 5-1 Acompanhamento da concentração de nitrogênio amoniacal ao longo do tempo no dia 121 da fase 4 de operação.....	55
Figura 5-2 Monitoramento dos compostos nitrogenados de entrada (E) e saída (S) durante as fases 1 a 5 de operação do reator SBR.....	56
Figura 5-3 Monitoramento dos compostos sulfurosos de entrada (E) e de saída (S) durante as fases 1 a 5 de operação do reator SBR.....	57
Figura 5-4 Concentração celular nas fases 1 a 5 de operação do reator SBR.....	58
Figura 5-5 Remoção de nitrogênio entre as fases 1 a 5 de operação do reator SBR.....	59
Figura 5-6 Monitoramento dos compostos nitrogenados de entrada (E) e saída (S) durante as fases 6 a 10 de operação do reator SBR.....	60
Figura 5-7 Monitoramento dos compostos sulfurosos de entrada (E) e de saída (S) durante as fases 6 a 10 de operação do reator SBR.....	61
Figura 5-8 Concentração celular entre as fases 6 a 10 de operação do reator SBR.....	61
Figura 5-9 Remoção de nitrogênio entre as fases 6 a 10 de operação do reator SBR.....	62
Figura 5-10 – Concentração das formas nitrogenadas de entrada (E) e de saída (S), remoção de N na fase 7.....	72
Figura 5-11 - Concentração das formas sulfurosas de entrada (E) e de saída (S), e o pH na fase 7.....	72

Figura 5-12 – Massa de amônia, nitrito, nitrato e sulfato no dia 325 de operação na fase 7).....	73
Figura 5-13 Concentração das formas nitrogenadas de entrada (E) e de saída (S) e remoção de nitrogênio na fase 8 de operação do reator	78
Figura 5-14 Concentração das formas sulfurosas de entrada (E) e de saída (S) e pH na fase 8 de operação do reator	79
Figura 5-15 Massa de amônia, nitrito, nitrato e sulfato no dia 383 de operação na fase 8.....	80
Figura 5-16 Concentração das formas nitrogenadas de entrada (E) e de saída (S) e remoção de nitrogênio na fase 9 de operação do reator	83
Figura 5-17 Concentração das formas sulfurosas de entrada (E) e de saída (S) e pH na fase 9 de operação do reator	84
Figura 5-18 Massa de amônia, nitrito, nitrato e sulfato no dia 430 de operação na fase 9.....	85
Figura 5-19 Concentração das formas nitrogenadas de entrada (E) e de saída (S) e remoção de nitrogênio na fase 10 de operação do reator	90
Figura 5-20 Concentração das formas sulfurosas de entrada (E) e de saída (S) e pH na fase 10 de operação do reator	90
Figura 5-21 Massa de amônia, nitrito, nitrato e sulfato no dia 476 de operação na fase 10.....	91
Figura 5-22 Consumo de oxigênio pelas bactérias oxidadoras de enxofre para a respiração endógena e exógena.	97
Figura 5-23 Concentrações de nitrato, nitrito e sulfato ao longo da cinética desnitrificante A, $Y_{S/N}$ 3,86 gS/gN.	99
Figura 5-24 Concentrações de nitrato, nitrito e sulfato ao longo da cinética desnitrificante B, $Y_{S/N}$ 2,86 gS/gN.....	99
Figura 5-25 Velocidade específica de respiração ($\text{mgO}_2/\text{gSST} \cdot \text{min}$) das bactérias nitrificantes em diferentes concentrações de nitrogênio amoniacal ($\text{mgN_NH}_4^+/\text{L}$)	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 Efeito das condições ambientais no processo de nitrificação	15
Tabela 3-2 – Estados de oxidação do enxofre	21
Tabela 3-3 Custos estimados de substratos por remoção de nitrato	27
Tabela 3-4 Fisiologia e filogenética de espécies desnitrificantes autotróficas identificadas.....	29
Tabela 4-1 Meio de cultivo adaptado de Campos <i>et al.</i> , 1999	38
Tabela 4-2 Solução de micronutrientes	38
Tabela 4-3 Fases de operação do reator	41
Tabela 4-4 Condições utilizadas nos ensaios cinéticos	47
Tabela 5-1 Eficiência do reator SBR em termos de remoção de N e geração de sulfato nas fases 1 a 5.....	59
Tabela 5-2 Eficiência do reator SBR em termos de remoção de N e geração de sulfato.....	62
Tabela 5-3 Velocidades específicas de consumo de $N-NH_4^+$, calculadas com valores médios para cada fase.	65
Tabela 5-4 Velocidades específicas de formação de $N-N_2$	67
Tabela 5-5 Velocidades específicas de formação de sulfato	69
Tabela 5-6 Fator experimental de formação de sulfato e remoção de nitrogênio a partir da 6ª fase de operação do reator.	70
Tabela 5-7 Variação da massa de substratos e produto do dia 325 da fase 7.....	74
Tabela 5-8 Velocidades específicas de consumo e produção de amônia, nitrito, nitrato e sulfato do dia 325 da fase 7.....	74
Tabela 5-9 Variação da massa de substratos e produto do dia 383 da fase 8.....	81
Tabela 5-10 Velocidades específicas de consumo e produção de amônia, nitrito, nitrato e sulfato do dia 383 da fase 8.	81
Tabela 5-11 Massa de substratos e produto do dia 383 da fase 9.....	87
Tabela 5-12 Velocidades específicas de consumo e produção de amônia, nitrito, nitrato e sulfato do dia 383 da fase 9.....	88
Tabela 5-13 Variação da massa de substratos e produto do dia 476 da fase 10	92
Tabela 5-14 Velocidades específicas de consumo e produção de amônia, nitrito, nitrato e sulfato do dia 476 da fase 10.....	93
Tabela 5-15 Comparação entre fases 6 a 10 de operação do reator.....	95
Tabela 5-16 Resultados dos ensaios cinéticos A e B	99

Tabela 5-17 Valores de atividade específica de consumo de substrato e constante de saturação em diferentes estudos.	102
Tabela 9-1 Dados de monitoramento do reator referente a fase 1.....	121
Tabela 9-2 Dados de monitoramento do reator referente a fase 2.....	122
Tabela 9-3 Dados de monitoramento do reator referente a fase 3.....	122
Tabela 9-4 Dados de monitoramento do reator referente a fase 4.....	123
Tabela 9-5 Dados de monitoramento do reator referente a fase 5.....	124
Tabela 9-6 Dados de monitoramento do reator referente a fase 6.....	125
Tabela 9-7 Dados de monitoramento do reator referente a fase 7.....	126
Tabela 9-8 Dados de monitoramento do reator referente a fase 8.....	127
Tabela 9-9 Dados de monitoramento do reator referente a fase 9.....	127
Tabela 9-10 Dados de monitoramento do reator referente a fase 10...	128
Tabela 9-11 Concentração celular durante a operação do reator	128
Tabela 9-12 Dados em concentração do acompanhamento do ciclo fase 1	129
Tabela 9-13 Dados em concentração do acompanhamento do ciclo fase 7	129
9-14 Dados em massa do acompanhamento do ciclo fase 7	130
Tabela 9-15 Dados em concentração acompanhamento do ciclo fase 8	130
Tabela 9-16 Dados em massa do acompanhamento do ciclo fase 8 ...	131
Tabela 9-17 Dados em concentração de acompanhamento do ciclo fase 9	131
Tabela 9-18 Dados em massa do acompanhamento do ciclo fase 9 ...	132
Tabela 9-19 Dados em concentração de acompanhamento do ciclo fase 10	132
Tabela 9-20 Dados em massa do acompanhamento do ciclo fase 10 .	133
Tabela 9-21 Dados referentes à cinética desnitrificante A.....	133
Tabela 9-22 Dados referentes à cinética desnitrificante B.....	134
Tabela 9-23 Concentrações de OD ao longo do teste de consumo aeróbio de tiosulfato	134
Tabela 9-24 Dados referentes a respirometria	135

NOMENCLATURA E SIMBOLOGIA

ANAMMOX - *Anaerobic Ammonium Oxidation Process*;

BOA – Bactérias oxidadoras de amônia ;

BON – Bactérias oxidadoras de nitrito;

BOS - Bactérias oxidadoras de enxofre;

C – Concentração de oxigênio dissolvido no instante t (mgO_2/L);

C_0 - Concentração de oxigênio dissolvido no instante t_0 (mgO_2/L);

CANON - *Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite*;

CASAN - Companhia de Saneamento de Água e Esgoto de Santa Catarina;

C_{dic} – Concentração teórica de dicromato de sódio (mol/L);

C_{real} – Concentração real da solução padrão de tiosulfato (mol/L);

C_s – Concentração de oxigênio dissolvido na saturação (mgO_2/L);

C_t – Concentração teórica da solução padrão de tiosulfato (mgS_2O_3^- / L);

C_{tiosam} – Concentração da amostra contendo tiosulfato (mol/L);

C_{tiosp} – Concentração real da solução padrão de tiosulfato (mol/L) ;

D – Vazão específica de alimentação (d^{-1});

F_0 – Vazão de entrada do reator (L/h);

f_c – Fator de correção;

K_a – Constante de ionização para o íon amônio;

K_{ja} – Coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio (L/min);

K_n – Constante de ionização para o ácido nitroso;

K_N – Constante de saturação do nitrogênio (mgN/L);

M_{NNH_4} – Massa de nitrogênio amoniacal (mgN_NH_4^+);

$M_{\text{NNH}_{40}}$ – Massa de nitrogênio amoniacal no instante t_0 (mgN_NH_4^+);

$M_{\text{NNH}_{4t}}$ – Massa de nitrogênio amoniacal no instante t (mgN_NH_4^+);

M_x - Massa celular dentro do reator (gSSV);

ND – Não definido;

N_e – Concentração de N_NH_4^+ na entrada do sistema ($\text{mgN_NH}_4^+/\text{L}$);

N_{N_2} - Concentração de nitrogênio gasoso ($\text{mgN_N}_2/\text{L}$);

N_{NH_4} – Concentração de nitrogênio amoniacal ($\text{mgN_NH}_4^+/\text{L}$);

$N_{\text{NH}_{4e}}^+$ – Concentração de nitrogênio amoniacal na entrada do reator ($\text{mgN_NH}_4^+/\text{L}$);

$N_{\text{NH}_{4s}}^+$ – Concentração de nitrogênio amoniacal na saída do reator ($\text{mgN_NH}_4^+/\text{L}$);

$N_{\text{NO}_2^-}$ - Concentração de nitrogênio na forma de nitrito (mgN_NO_2^- / L);

$N_{NO_3^-}$ - Concentração de nitrogênio na forma de nitrato ($mgN_{NO_3^-}/L$);

N_r - Massa de nitrogênio removido do reator (mgN);

N_s - Concentração total de nitrogênio solúvel na saída do sistema (mgN/L);

η_N - Remoção de Nitrogênio (%);

OD - Oxigênio dissolvido (mgO_2/L);

OLAND - *Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification*;

Q - Vazão (L/d);

$q_{N_{N_2}}$ - Velocidade específica de formação de nitrogênio gasoso ($mgN_{N_2}/gSSV.d$);

$q_{N_{NH_4}}$ - Velocidade específica de consumo de nitrogênio amoniacal ($mgN-NH_4^+/gSSV.d$);

$q_{N_{NO_2}}$ - Velocidade específica de consumo/produção de nitrogênio na forma de nitrito ($mgN-NO_2^-/gSSV.d$);

$q_{N_{NO_3}}$ - Velocidade específica de consumo/produção de nitrogênio na forma de nitrato ($mgN-NO_3^-/gSSV.d$);

q_{O_2} - Velocidade específica de respiração ($mgO_2/gSSV.min$);

$q_{O_{2endS}}$ - Velocidade específica endógena de consumo de oxigênio para oxidação do tiosulfato ($mgO_2/gSSV.min$);

$q_{O_{2max}}$ - Velocidade específica máxima de consumo de oxigênio ($mgO_2/gSSV.min$);

$q_{O_{2S}}$ - Velocidade específica de respiração para oxidação do tiosulfato ($mgO_2/gSSV.min$);

q_{O_2X} - Velocidade de consumo de oxigênio ($mgO_2/L.min$);

q_{SO_4} - Velocidade específica de produção de sulfato ($mgS_{SO_4}^{2-}/gSSV.d$);

SBR - *Sequencing batch reactor*;

SHARON - *Single Reactor High Activity Ammonia Removal Over Nitrite*;

S_{HNO_2} - Concentração de ácido nitroso ($mgN-HNO_2/L$);

S_{NAT} - Concentração total de nitrogênio amoniacal (mgN/L);

SND - Nitrificação e desnitrificação simultâneas;

S_{NH_3} - Concentração de amônia livre ($mgNH_3/L$);

$S_{S_2O_3^{2-}}$ - Concentração de enxofre na forma de tiosulfato ($mgS_{S_2O_3^{2-}}/L$);

$S_{SO_4^{2-}}$ - Concentração de enxofre na forma de sulfato ($mgS_{SO_4^{2-}}/L$);

SST - Concentração de sólidos suspensos totais ($gSST/L$);

SSV - Concentração de sólidos suspensos voláteis ($gSSV/L$);

T - Temperatura em °C;

t – Tempo (h);
t – Tempo no final do período (h);
t₀ – Tempo no início do período (h);
THR - Tempo de retenção hidráulica (d);
V – Volume útil do reator (L);
V_{dic} – Volume de dicromato adicionado no titulado (L);
V_{tiosp} – Volume de titulante gasto (L);
V_{tiosp} – Volume de titulante gasto para titular a amostra (L);
X – Concentração celular (gSSV/L);
Y_{N/S} – Fator estequiométrico entre compostos nitrogenados e sulfurosos (mgN/mgS);
Y_{N/Se_{exp}} - Fator estequiométrico experimental entre compostos nitrogenados e sulfurosos (mgN/mgS);
ΔNH₄⁺_{ar} – Variação da massa de nitrogênio amoniacal em cada período aerado (mgN_NH₄⁺);
ΔNO₂⁻_{ar} – Variação da massa de nitrogênio na forma de nitrito em cada período aerado (mgN_NO₂⁻);
ΔNO₃⁻_t – Variação da massa de nitrogênio na forma de nitrato entre o início e o fim do ciclo (mgN_NO₃⁻);
ΔSO₄⁻²_t – Variação da massa de enxofre na forma de sulfato entre o início e o fim do ciclo (mgS_SO₄⁻²).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	3
2.1	OBJETIVO GERAL.....	3
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1	CICLO DO NITROGÊNIO.....	5
3.1.1	Transformações biológicas do nitrogênio.....	5
3.2	Processos de tratamento de efluentes para remoção de nitrogênio.....	12
3.2.1	Processo convencional de nitrificação e desnitrificação ..	13
3.2.2	Novos processos de remoção de nitrogênio	16
3.3	Ciclo do enxofre	20
3.3.1	Transformações biológicas do enxofre.....	21
3.4	Processos de tratamento para remoção de enxofre	25
3.5	Integração dos ciclos de nitrogênio e enxofre	27
3.6	Processos de tratamento envolvendo nitrogênio e enxofre... 33	
4	Materiais e métodos	37
4.1	Microrganismos e meio de cultura	37
4.2	Sistema experimental.....	38
4.3	Operação do reator.....	39
4.4	Métodos analíticos.....	42
4.4.1	Determinação de sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis	42
4.4.2	Determinação do íon amônio.....	43
4.4.3	Determinação do nitrito.....	43
4.4.4	Determinação do nitrato	44
4.4.5	Determinação de sulfato	44
4.4.6	Determinação do sulfeto.....	45
4.4.7	Determinação do tiosulfato	45
4.5	Atividade desnitrificante.....	47
4.6	Respirometria	49
4.7	Acompanhamento dos ciclos de alimentação	51
4.8	Atividade aeróbia das bactérias oxidadoras de enxofre.....	51
4.9	Procedimentos de Cálculos.....	52

4.9.1	Tempo de retenção hidráulica	52
4.9.2	Remoção de nitrogênio	53
4.9.3	Conversão de tiosulfato	53
4.9.4	Fatores de conversão	54
5	Resultados e discussões.....	55
5.1	Reator SBR.....	55
5.1.1	Etapa de operação com aeração contínua.....	56
5.1.2	Etapa de operação com aeração intermitente	59
5.1.3	Relação entre produção de sulfato e remoção de nitrogênio 70	
5.2	Acompanhamento do ciclo.....	71
5.2.1	Fase 7	71
5.2.2	Fase 8	78
5.2.3	Fase 9	83
5.2.4	Fase 10	89
5.3	Oxidação aeróbia do tiosulfato	95
5.4	Atividade desnitrificante	98
5.5	Atividade nitrificante.....	101
6	Conclusões.....	105
7	Sugestões para trabalhos futuros.....	107
8	Referências bibliográficas.....	109
9	Anexos.....	121
9.1	Dados referentes ao monitoramento do reator.....	121
9.2	Dados referentes aos acompanhamentos dos ciclos	129
9.3	Dados referentes às cinéticas desnitrificantes	133
9.4	Dados referentes ao teste de oxidação aeróbia do tiosulfato 134	
9.5	Respirometria	135

1 INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial leva ao crescimento do consumo e das indústrias, gerando impactos para o meio ambiente, seja na extração de materiais para a geração de bens primários ou na emissão de efluentes que a atividade antrópica causa. As grandes cidades, muitas vezes, não possuem sistema adequado de disposição do lixo que, quando acondicionado em local inadequado, contamina o solo, poluindo lençóis freáticos e contribuindo para a propagação de pragas. Sistemas de tratamento de esgotos também são deficitários ou inexistentes, lançando seus resíduos em rios e mares, colocando em risco a vida desses mananciais.

Toda esta atividade gera um impacto nos ciclos naturais do carbono, nitrogênio e enxofre. A presença de compostos nitrogenados na natureza provenientes desses processos pode gerar eutrofização, acidificação de rios e lagos, e devido à toxicidade dos compostos inorgânicos nitrogenados, a capacidade de crescimento e reprodução dos animais aquáticos pode ficar debilitada (CAMARGO e ALONSO, 2006). Além disso, a presença de nitrito em água ingerida pelo homem pode causar câncer e o aparecimento de doenças como a metahemoglobinemia (síndrome do bebê azul).

O desequilíbrio no ciclo do enxofre faz que compostos sulfurosos se acumulem no ambiente causando problemas bem conhecidos por todos nós, como a chuva ácida, corrosão de concreto e materiais metálicos, além de provocar odores desagradáveis provenientes de rios e lagos contaminados e a contaminação dos solos por infiltração de águas ácidas de minas. Outros problemas atribuídos a presença de enxofre são observados em sistemas metanogênicos, onde as bactérias redutoras de sulfato produzem H_2S , composto que compromete a produção de gás combustível.

Devido a este cenário degradante, leis ambientais mais rígidas são aplicadas. No Brasil a resolução 357/05 do CONAMA estabelece limite de lançamento de nitrogênio amoniacal em 20 mgN/L e de 1mg S- H_2S /L.

Para tentar reduzir o impacto gerado pelas indústrias e pela ação do homem, são utilizados sistemas de tratamento que visam reduzir a concentração de poluentes nos resíduos líquidos antes destes serem lançados em corpos hídricos. O tratamento biológico se mostrou eficiente e com custo inferior, se comparado tratamento físico-químico.

Muito se sabe sobre a remoção biológica de nitrogênio convencional, em que amônia deve ser convertida a nitrato e este, posteriormente é removido pela desnitrificação heterotrófica, sendo necessária adição de quantidades significativas de matéria orgânica para remoção eficiente deste nutriente. Ela possui alguns inconvenientes já que nem sempre o efluente industrial dispõe de matéria orgânica suficiente para a redução do nitrito e do nitrato ao nitrogênio gasoso, como é o caso da indústria de couros e de fertilizantes, que necessita a adição de uma fonte externa de carbono encarecendo o processo. Frente a isso, doadores de elétrons alternativos estão sendo pesquisados. Hidrogênio, metano, composto sulfurosos e até mesmo a própria amônia estão sendo utilizados para este propósito.

Pesquisas realizadas por diversos grupos no mundo estão enfatizando a remoção combinada de nitrogênio e enxofre, onde compostos sulfurosos são utilizados como doadores de elétrons, reduzindo o custo do processo e a produção de biomassa.

Entre os trabalhos realizados no Laboratório de Tratamento Biológico de Resíduos do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina sobre remoção nitrogênio através da integração dos ciclos do nitrogênio e enxofre pode-se citar os trabalhos já apresentados por Santana (2006) e Amim (2008).

Amim, 2008, buscou, através de estudos cinéticos de uma cultura mista, determinar parâmetros cinéticos que descrevem o processo em diferentes condições, além de verificar a eficiência da desnitrificação autotrófica via tiosulfato. Já Santana, 2006, fez estudos com cultura pura de *Thiobacillus denitrificans* visando estudar a influencia de extrato de levedura e glicose como suplementos alimentares na desnitrificação autotrófica. Além de desenvolver uma cultura mista em reator SBR, com aeração intermitente e diferentes relações S/N, verificando a forma mais eficiente de remover nitrogênio.

O presente trabalho busca continuar o trabalho anteriormente realizado no laboratório, otimizando o processo de nitrificação e desnitrificação autotrófica via tiosulfato, testando diferentes formas de adicionar meio nutritivo ao reator, verificando a maneira mais eficiente de remover nitrogênio, com o cultivo de uma cultura mista em reator SBR com aeração intermitente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo desta pesquisa foi otimizar o processo de nitrificação e desnitrificação autotrófica via tiosulfato, em reator SBR (*Sequencing Batch Reactor*), com aeração intermitente, visando a remoção de nitrogênio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estabelecer os processos de nitrificação e desnitrificação em reator batelada seqüencial, utilizando o tiosulfato como doador de elétrons;
- Otimizar a forma de alimentação do reator, visando a maior eficiência na remoção de nitrogênio;
- Verificar reações de desnitrificação autotrófica que melhor descrevem o processo de desnitrificação autotrófica via tiosulfato;
- Verificar a oxidação biótica aeróbia do tiosulfato.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CICLO DO NITROGÊNIO

3.1.1 Transformações biológicas do nitrogênio

A maior reserva de nitrogênio do mundo se encontra no ar atmosférico. O nitrogênio gasoso é a forma nitrogenada mais estável, com uma ligação tripla entre seus átomos, necessitando de muita energia para ser rompida. Além do ar, compostos nitrogenados como sais de amônio, nitrato e nitrito, estão presentes solubilizados em água. Substâncias orgânicas provenientes da decomposição material orgânicos como proteínas, também contribuem para as reservas naturais de nitrogênio.

Este elemento apresenta estados de oxidação variados, indo de -3 para o íon amônio (NH_4^+) a +5 para o nitrato (NO_3^-). As reações de oxi-redução do seu ciclo (Figura 3-1) são catalisadas, geralmente, por microrganismos presentes no solo e na água. As transformações biológicas do ciclo no nitrogênio são conhecidas como fixação, assimilação, amonificação, nitrificação e desnitrificação, em sua maioria, já estão bem descritas na literatura (MADINGAN *et al.*, 1997; ATLAS & BARTHA, 2002).

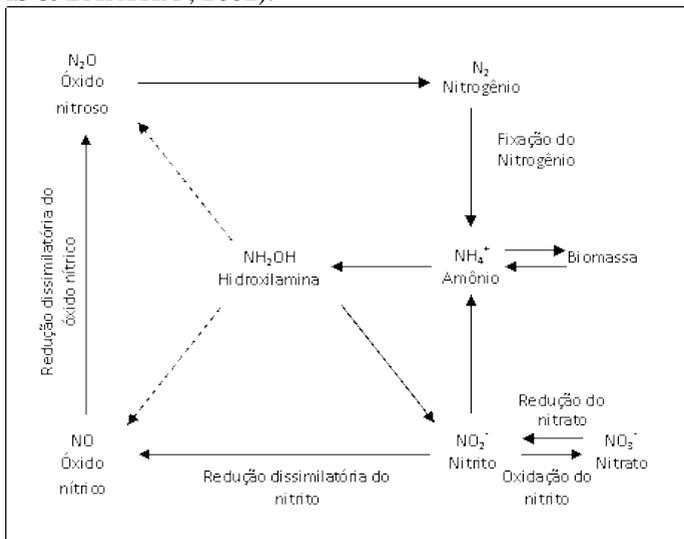


Figura 3-1 Ciclo microbiológico do nitrogênio (Ye & Thomas, 2001)

Entre os processos envolvidos no ciclo do nitrogênio, a nitrificação, a desnitrificação e a oxidação anaeróbia da amônia estão presentes em sistemas de tratamento de efluentes, portanto somente estes serão abordados.

3.1.1.1 Nitrificação

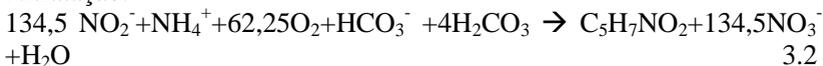
A amônia, além de ser agregada como parte do material celular, pode, na presença de bactérias nitrificantes e oxigênio, sofrer oxidação gerando nitrito e nitrato, em um processo chamado nitrificação.

Este é um processo aeróbio, realizado por bactérias autotróficas, quimiolitotróficas e ocorre em duas etapas, na primeira, chamada nitrificação, o íon amônio é oxidado até nitrito. Já na segunda etapa ocorre formação de nitrato devido à oxidação do nitrito, fase conhecida como nitratação. Como exemplos de microrganismos capazes de oxidar a amônia podem-se citar as bactérias do gênero *Nitrosomonas*, *Nitrosospira*, *Nitrosococcus*, *Nitrobacter*, *Nitrospira*, *Nitrospina* são exemplos de bactérias oxidadoras de nitrito (METCALF & EDDY, 2003). As reações que regem a nitrificação, segundo Henze *et al.*, 1997, são:

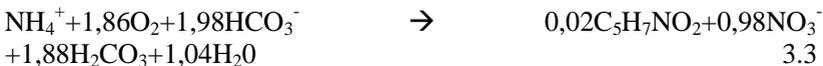
Nitrificação



Nitratação:



Assim, a reação global pode ser escrita como:



A fixação de carbono inorgânico, necessário para o crescimento celular, demanda grandes quantidades de energia, porém o processo de nitrificação possui baixo rendimento energético. Devido a isso, a produção de biomassa é lenta e sugere-se em tratamento de efluentes, a utilização de reciclo para incrementar a velocidade das reações (SCHMIDELL & REGINATTO, 2007). Através destas equações observam-se as relações estequiométricas, pela Equação 3.3 são

necessários $4,25 \text{ gO}_2/\text{gN_NH}_4^+$ oxidada e também que a relação molar entre íon amônio consumido e nitrato produzido é praticamente 1:1. Na equação 3.1 relação entre oxigênio e íon amônio cai para $3,24 \text{ gO}_2/\text{gN_NH}_4^+$, indicando menor consumo de oxigênio, caso o íon amônio seja oxidado apenas até nitrito.

Alguns fatores ambientais podem afetar a atividade das bactérias nitrificantes, entre eles podemos citar pH, temperatura, concentração de substratos e fatores inibidores. As bactérias oxidadoras de nitrito (BON) são mais suscetíveis a modificações no meio, sendo comum o acúmulo de nitrito quando ocorrem perturbações nas condições ambientais. E esse acúmulo pode inibir também a atividade das bactérias oxidadoras de amônia (BOA).

O pH e a temperatura afetam indiretamente a nitrificação. O pH desloca o equilíbrio químico entre a amônia e o íon amônio (Figura 3-2) e também entre o nitrito e o ácido nitroso, conforme pode ser visto nas equações 3.4 e 3.5.

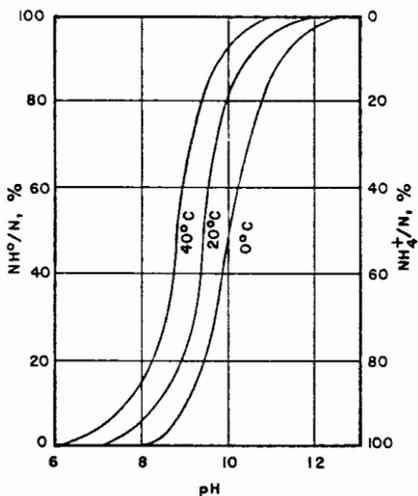


Figura 3-2 Distribuição da amônia e do íon amônio em função do pH e da temperatura (Water Pollution Control Federation, 1991).

Sabe-se que os verdadeiros substratos para as BOA é a amônia livre, NH_3 , e para as BON é o ácido nitroso, HNO_2 . As equações 3.6 e 3.7 sugeridas por Anthoniesen *et al.* (1976), são utilizadas para calcular a amônia livre e o ácido nitroso disponível para o consumo das bactérias nitrificantes. Na Figura 3-3 percebe-se que para pH entre 7 e 8 a concentração de ácido nitroso é praticamente nula, já para concentrações abaixo de 7, principalmente 6, esta concentração cresce, podendo causar inibição no sistema nitrificante (SCHMIDELL & REGINATTO, 2007). Todavia estes compostos também são tóxicos para estes microrganismos, sendo indispensável o controle da temperatura e do pH para que haja concentrações suficientes, mas não inibitórias para a atividade das bactérias nitrificantes. O mesmo autor afirma que a concentração de amônia livre que inibe a atividade das bactérias nitrificantes varia entre 10 e 150 mg NH_3/L e para as nitrificantes é bem inferior, entre 0,1 e 1 mg NH_3/L . Indicando que as *Nitrobacter* (oxidadoras de nitrito) apresentam maior inibição que as *Nitrosomonas*, responsáveis pela oxidação da amônia. A inibição pelo ácido nitroso para as bactérias nitrificantes fica entre 0,22 e 2,8 mg HNO_2/L . Porém estes valores podem variar com as condições operacionais empregadas no sistema de tratamento.

$$S_{\text{NH}_3} = \frac{S_{\text{NAT}} \times 10^{\text{pH}}}{1/K_a + 10^{\text{pH}}}, \text{ com } 1/K_a = \exp [6334/(273 + T)] \quad 3.6$$

$$S_{\text{HNO}_2} = \frac{S_{\text{NO}_2}}{K_n \times 10^{\text{pH}}}, \text{ com } K_n = \exp [-2300/(273 + T)] \quad 3.7$$

Onde:

S_{NH_3} – Concentração de amônia livre (mg NH_3/L)

S_{NAT} – Concentração total de nitrogênio (amônia livre mais amônia ionizada)

K_a – Constante de ionização para o íon amônio

T – Temperatura em °C

S_{HNO_2} - Concentração de ácido nitroso (mg HNO_2/L)

K_n – Constante de ionização para o ácido nitroso

Além de depender da concentração dos substratos, as bactérias nitrificantes dependem do oxigênio dissolvido no meio. Elas possuem alta afinidade por oxigênio, logo baixas concentrações de oxigênio dissolvido podem afetar a atividade desses microrganismos. Segundo Barnes & Bliss (1983), o K_o , constante de afinidade pelo oxigênio, varia entre 0,25–0,5 mg O_2/L para as BOA e entre 0,34 e 2,5 mg O_2/L para as

BON, indicando assim maior inibição das oxidadoras de nitrito em baixas concentrações de oxigênio dissolvido.

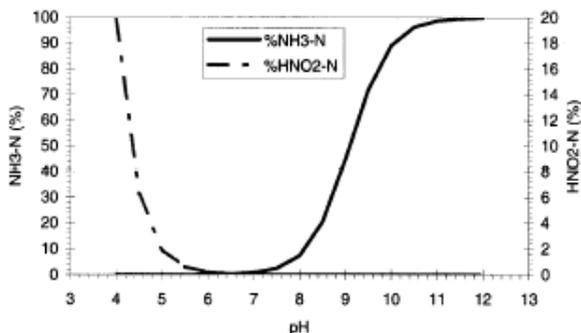


Figura 3-3 Porcentagem de amônia livre e ácido nítrico como N, em relação a concentração de íon amônio e nitrito presente (SCHMIDELL & REGINATTO, 2007).

Deste modo, novos processos de remoção de nitrogênio tem utilizado o conhecimento sobre as condições que favorecem o crescimento das BOA em detrimento das BON, para realizar a nitrificação parcial, consumindo menos oxigênio, gerando economia no processo.

3.1.1.2 Desnitrificação

O nitrato produzido pela nitrificação pode seguir duas rotas metabólicas, a assimilativa ou a dissimilativa (MADIGAN *et al.*, 1997), mostradas na Figura 3-4. A primeira envolve a redução do nitrato até amônia, que será utilizada como fonte de nitrogênio para o crescimento celular, envolve diversos tipos de organismos como fungos, plantas, algas e bactérias. Já a rota dissimilativa envolve a geração de energia, onde o nitrato ou nitrito são utilizados como aceptores de elétrons na cadeia respiratória de microrganismos na ausência de oxigênio, sendo reduzidos a N₂ (CUERVO-LÓPEZ *et al.*, 2009). Esta redução possui diversos intermediários, como pode ser visto na Equação 3.8, e cada etapa é realizada na presença das enzimas específicas como nitrato redutase, nitrito redutase, óxido nítrico redutase e óxido nitroso redutase. A redução completa de nitrato até nitrogênio gasoso, muitas vezes, não é realizada por apenas um microrganismo. Existem aqueles que efetuam apenas uma parte do metabolismo, sendo necessário um

consórcio de bactérias para remover completamente o nitrogênio (BOTHE *et al.*, 2000).



A rota redução dissimilativa do nitrato, também chamada de desnitrificação, pode ser realizada por bactérias, heterotróficas ou autotróficas, e também por Arqueas e fungos (THORNDYCROFT *et al.*, 2007). Entre as bactérias envolvidas nesse processo podemos citar as seguintes *Pseudomonas*, *Rhizobium*, *Paracoccus*, como bactérias heterotróficas (MATEJU *et al.*, 1992) e também por bactérias autotróficas como *Paradococcus denitrificans* e *Thiobacillus denitrificans* (CAMPOS *et al.*, 2008).

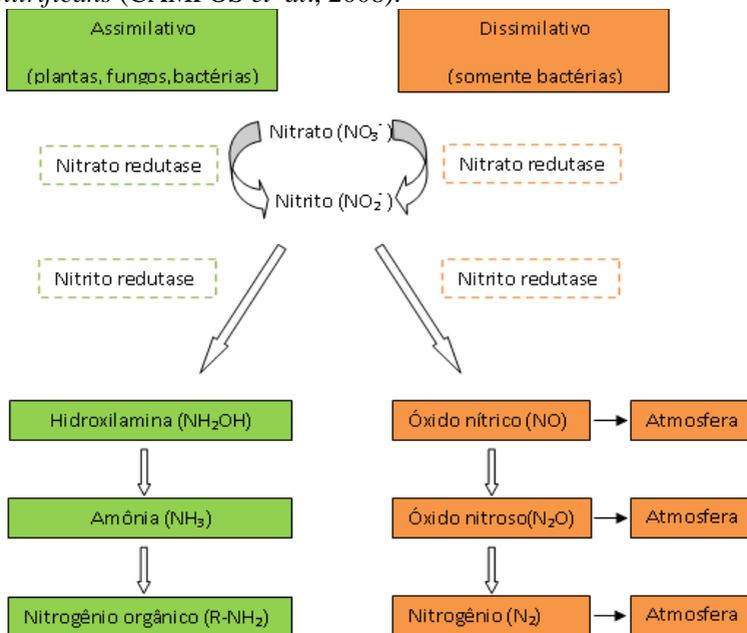
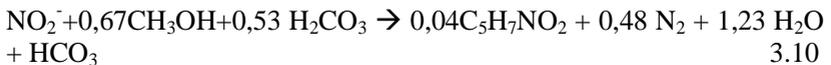
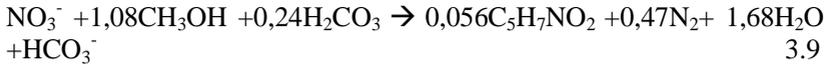


Figura 3-4 Rotas metabólicas de redução do nitrato (MADINGAN *et al.*, 1997)

A desnitrificação heterotrófica é realizada utilizando matéria orgânica como fonte doadora de elétrons. O carbono orgânico pode estar disponível no processo ou ser adicionado artificialmente, quando necessário. Algumas fontes externas de carbono são o ácido acético, metanol, etanol e glicose (PAREDES *et al.*, 2007). É um processo, que ao contrário da nitrificação, se caracteriza por aumentar o pH do meio.

As Equações 3.9 e 3.10 retratam a desnitrificação heterotrófica com metanol, via nitrato e via nitrito, respectivamente. Observa-se que a segunda utiliza, aproximadamente, 40% a menos de matéria orgânica. Sendo assim, o processo de desnitrificação via nitrito vem sendo estudado por ter algumas vantagens como a redução de gasto com fonte externa de carbono, com a energia utilizada na aeração para a nitrificação e menor produção de lodo.

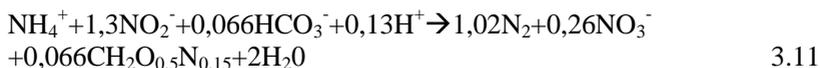


Fatores como a concentração de oxigênio dissolvido, a presença de óxidos de nitrogênio, pH e a temperatura afetam a atividade das bactérias desnitrificantes heterotróficas. A atividade desnitrificante é afetada de forma reversível pela presença de oxigênio. Dependendo da espécie do microrganismo envolvido e das condições aplicadas a velocidade de consumo de nitrato é afetada com a presença 0,08 a 7,7 mgO₂/L por inibir a atividade enzimática de óxido nitroso redutase e também servir como acceptor de elétrons no lugar do nitrato. A presença de óxidos de nitrogênio, principalmente o NO₂⁻ até 1,5g NO₂⁻/L, causa inibição do processo, principalmente pelo HNO₂, uma forma não dissociada que é formada em pH ácidos. A temperatura ideal varia entre 20 e 35°C e a faixa de pH ótimo é entre 6 e 9, em pH abaixo de 5 NO é o produto principal, entre 6 e 7 a produção de NO ainda existe mas é menor, já acima de 7 N₂ é produzido, nota-se que a eficiência do processo cai em pH ácidos. Outro fator que também influencia a atividade desnitrificante é a relação C/N, quando esta é alta os microrganismos podem seguir a rota metabólica assimilativa, produzindo amônia. E se C/N for baixa demais pode haver o acúmulo de nitrato, nitrito e óxidos de nitrogênio no meio (CUERVO-LÓPEZ *et al.* 2009; WICHT, 1996).

A desnitrificação autotrófica possui doadores de elétrons inorgânicos, como hidrogênio e compostos sulfurosos e utilizam fonte de carbono inorgânica (CO₂ e HCO₃⁻) para síntese celular. Possui algumas diferenças em relação ao processo heterotrófico, que serão explicitadas no item 3.5.

Outro processo que faz parte do ciclo do nitrogênio é a oxidação anaeróbia da amônia, uma forma de eliminação de nitrogênio encontrada sistemas de tratamento de efluentes realizado pelas bactérias Anammox (*Anaerobic Ammonium Oxidation*). A remoção de nitrogênio é realizada pela oxidação do íon amônio com nitrito como acceptor de elétrons, utilizando fonte de carbono inorgânico (autotrófico) em meio anaeróbio. Os microrganismos responsáveis por este processo pertencem ao grupo planctomicae e foram nomeadas provisoriamente como *Candidatus Brocadia anammoxidans*, *Candidatus Kuenenia stuttgartiensis*, *Candidatus Scalindua wagneri*, *Candidatus Anammoxoglobus propionicus* (SCHMIDT *et al.*, 2003, VAN HULLE *et al.*, 2010).

O processo Anammox foi inicialmente proposto por Broda (1977) e confirmada experimentalmente por Mulder *et al.*, (1995). Em 2001 Van Dongen *et al.* propuseram a seguinte Equação 3.11:



Como é um processo autotrófico, possui crescimento lento, dificultando sua utilização devido aos longos períodos de startup. Apresenta vantagens, pois não necessita de fonte externa de carbono e não há necessidade de aeração, reduzindo os custos do processo (SCHMIDELL & REGINATTO, 2007).

As bactérias Anammox sofrem inibição com concentrações entre 40 e 100 mg N-NO₂⁻, dependendo da espécie e das condições de cultivo (VAN HULLE *et al.*, 2010). A temperatura ótima encontrada por Strous *et al.*, 1999, foi de 40±3°C, que obteve também a faixa de pH ideal variando entre 6,7 e 8,3. Ambientes microaerados (0,5% da concentração de OD) criam um ambiente inibitório para estas bactérias, não sendo encontrada nenhuma atividade (VAN DE GRAAF *et al.*, 1996; STROUS *et al.*, 1997)

3.2 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO

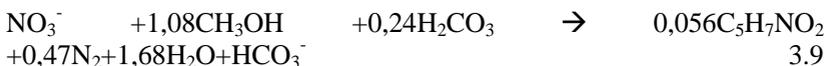
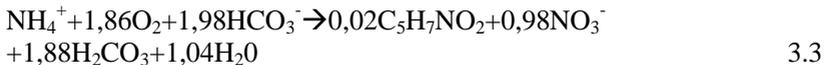
O despejo de efluentes contaminados com compostos nitrogenados em corpos hídricos receptores gera danos ao ambiente e ao homem. Segundo Camargo & Alonso (2006), a poluição por nitrogênio pode gerar acidificação de rios e lagos, estimular a reprodução de algas impedindo a passagem da luz, consumindo o oxigênio dissolvido nos

corpos hídricos, prejudicando a vida aquática, num processo chamado eutrofização e também pode limitar a capacidade reprodutiva dos animais aquáticos devido a toxicidade dos compostos nitrogenados. Ocorrem prejuízos a saúde do homem em caso de ingestão de águas contaminadas com nitrato ou nitrito, sendo responsável pelo aparecimento de doenças como a metahemoglobinemia (síndrome do bebê azul), causada pelo nitrito formado em contato com o suco gástrico, principalmente em bebês. O nitrito também possui propriedades carcinogênicas. Sendo assim, a remoção destes compostos nitrogenados é imprescindível para a preservação da saúde do homem e preservação do meio ambiente (SHAO *et al.*, 2010).

Formas nitrogenadas podem ser removidas por tratamentos físico-químicos e biológicos. Porém, os processos biológicos tem se mostrado mais baratos e eficientes, sendo mais utilizados em detrimento dos processos físico-químicos. Eles seguem as mesmas condições existentes na natureza, porém, são realizados em condições controladas.

3.2.1 Processo convencional de nitrificação e desnitrificação

O processo convencional de nitrificação e desnitrificação demonstrado pelas Equações 3.3 e 3.9 e está representado de forma simplificada pela Figura 3.5.



Este ocorre em duas etapas: inicialmente o efluente rico em nitrogênio amoniacal e compostos orgânicos é exposto a condições aeróbias em um reator nitrificante, onde o íon amônio é oxidado a nitrato, com oxigênio como acceptor de elétrons, pelo processo de nitrificação, explicado no item 3.1.1.1. A segunda etapa ocorre a remoção do nitrato formado na nitrificação, a matéria orgânica (metanol, acetato, entre outros) doa elétrons e o nitrato atua como acceptor final de elétrons na respiração, eliminando o nitrogênio do efluente, pelo processo de desnitrificação explicitado no item 3.1.1.2.

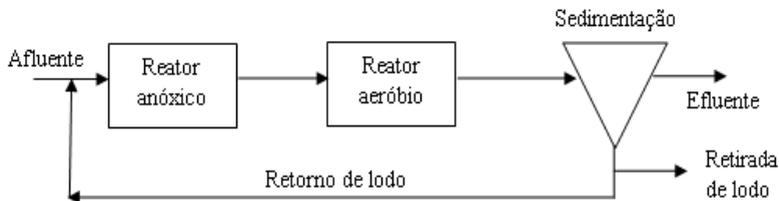


Figura 3-5 Esquema simplificado de nitrificação e desnitrificação (SCHMIDELL & REGINATTO, 2007)

A distribuição dos reatores e as vazões de reciclo podem variar, visando maior eficiência do processo. Na Figura 3.5, primeiro ocorre o processo anóxico, ocorrendo a remoção de nitrogênio devido à presença ou à adição de matéria orgânica (desnitrificação heterotrófica). No segundo reator ocorre a formação de nitrato ou nitrito (nitrificação) e posteriormente, ocorre a sedimentação do lodo. A vazão de reciclo pode variar entre 50 e 100% da vazão afluyente. Podem ser feitos ciclos internos onde o efluente do reator aerado é retornado ao reator anóxico com taxas de reciclo entre 100 e 300%.

O mesmo processo pode ser realizado em reatores operados em bateladas seqüenciais (SBR), intercalando etapas aeróbias e anaeróbias, para que possa ocorrer a nitrificação e a desnitrificação. Holman & Wareham (2005), em testes com reatores em batelada seqüencial, verificaram que a nitrificação e desnitrificação simultânea (processo SND) é possível com vazões menores que 400 mL/min de ar, observando remoção de até 75% de nitrogênio por este processo.

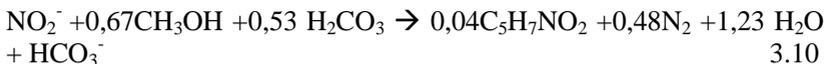
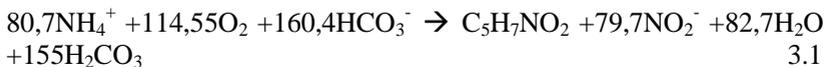
O processo convencional, com dois reatores, ocupa grandes áreas, principalmente quando a concentração de amônia é alta, restringindo o seu uso. O custo também pode ser elevado devido ao gasto de energia para a aeração e, dependendo do efluente a ser tratado, existe a necessidade de adicionar fontes externas de carbono. Frente a isso, novas alternativas e possibilidades de tratamento tem surgido.

Uma das alternativas é a desnitrificação via nitrito. Ela é feita reduzindo a atividade das bactérias oxidadoras de nitrito (BON) através da aplicação das condições de pH, temperatura e OD expostas no item 3.1.1.1 que limitam o crescimento das BON e favorecem o desenvolvimento das BOA. Paredes *et al.*(2007) resumiram (Tabela 3-1) as condições que afetam a nitrificação.

Tabela 3-1 Efeito das condições ambientais no processo de nitrificação
(Adaptado de Paredes *et al.*, 2007)

Fator	Efeito
Temperatura	
T > 15°C	BOA crescem mais rápido de BON
T = 25°C	BOA podem competir com BON
pH	
7,0 – 8,0	Faixa ótima para nitrificação
7,9 – 8,2	Faixa ótima para BOA
7,2 – 7,6	Faixa ótima para BON
Amônia livre (mgNH ₃ /L)	
150	Ocorre inibição da atividade das BOA e das BON
1,0 – 7,0	Inibição das BOA e acúmulo de nitrito
Longos períodos	As BON são capazes de adaptar a elevadas concentrações de amônia livre e a concentração de nitrito pode diminuir
HNO ⁻² (mg/L)	
>2,8	Ocorre inibição da atividade das BOA e das BON

Neste processo o íon amônio é oxidado até nitrito, e a desnitrificação é realizada utilizando o nitrito como doador de elétrons. Há economia de aproximadamente 25% oxigênio utilizado para a oxidação do íon amônio (Equação 3.1) e de aproximadamente 40% compostos orgânicos necessários para a desnitrificação via nitrato (Equação 3.10), conforme pode ser percebido na Figura 3.6. Outra vantagem é a redução de produção de biomassa, reduzindo custos com disposição de lodo.



A desnitrificação via nitrito é utilizada em processos com baixa relação C/N, eliminando quantidades menores de CO₂ para a atmosfera (SCHMIDT *et al.* 2003).

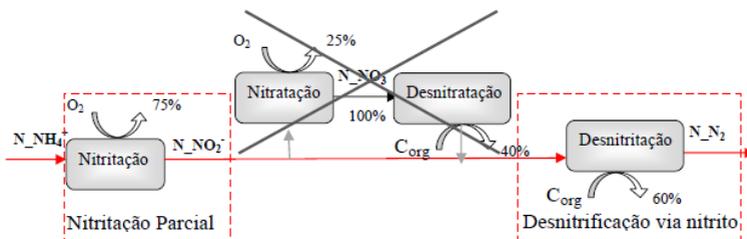


Figura 3-6 Remoção de nitrogênio via nitrito (FERRETTI, 2009)

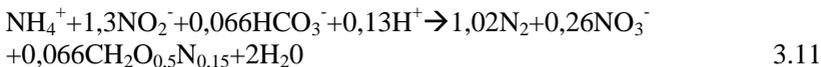
Possui como desvantagem a possibilidade de apresentar nitrito residual no efluente tratado, indicando a necessidade de pós-tratamento.

3.2.2 Novos processos de remoção de nitrogênio

3.2.2.1 Processo ANAMMOX

Este processo foi descoberto na Holanda, onde se observou que havia consumo de íon amônio em condições anaérobias, que foi posteriormente reproduzido em laboratório, confirmando a existência do mesmo (MULDER *et al.*, 1995).

O processo Anammox (*Anaerobic Ammonium Oxidation*) já foi introduzido no item 3.1.1.2. Este é realizado em anaerobiose onde o íon amônio oxida tendo o nitrito como acceptor de elétrons, numa proporção de aproximadamente 50% para cada composto, observado na reação indicada pela Equação 3.11.



Analisando a estequiometria da reação, percebe-se que o crescimento celular é muito lento o que representa uma vantagem e uma desvantagem, pois ao mesmo tempo em que a produção de lodo é baixa, os períodos de startup são longos. Jetten *et al.* (1999) obtiveram valores significativos de remoção de nitrito e íon amônio após 2 anos e meio de operação dos reatores.

Strous *et al.*, em 1998, sugeriram o uso reatores SBR para o cultivo de Anammox, aumentando o tempo de retenção celular, reduzindo o período de startup. Em pesquisas mais recentes já podem ser descritos processos mais rápidos, como o descrito por Van der Star *et al.* (2008) utilizaram um reator com membranas, com tempo de

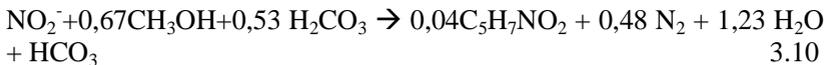
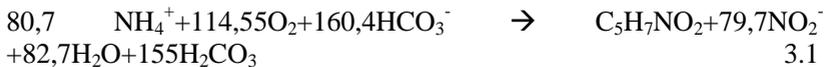
retenção celular de 12 dias, para cultivar células Anammox. Em 4 semanas de operação já operava com uma velocidade de conversão de 0,8 kg-NO₂N/m³.dia, mostrou-se eficiente para o crescimento em suspensão desta bactéria.

Para a realização desse processo é necessário que o efluente, rico em amônia sofra nitrificação parcial, para que haja disponibilidade de nitrito para a reação. Então, deve ser realizado um pré-tratamento, visando a formação de nitrito em processo aeróbio.

3.2.2.2 Processo SHARON

Este processo propõe a eliminação de nitrogênio em apenas um reator, via nitrito, dando origem ao nome SHARON (*Single Reactor High Activity Ammonia Removal Over Nitrite*). Onde existe uma etapa aerada para a nitrificação e outra anóxica, para a remoção do nitrogênio através da desnitrificação heterotrófica, muitas vezes com a adição de uma fonte externa de carbono (metanol, por exemplo). Foi desenvolvido para remover nitrogênio de efluentes com altas concentrações de nitrogênio amoniacal, entre 400 e 2500 kgN/d. A remoção deste poluente chega a 90%, não atingindo concentrações baixas o suficiente para o lançamento em rios, havendo necessidade de um pós-tratamento para o despejo em rios e córregos (MULDER & KEMPEN, 1997; VAN DONGEN *et al.* 2001; PAREDES *et al.*, 2007).

Baseia-se na seleção de linhagens de *Nitrosomonas*, com temperaturas acima dos 26°C e TRH superiores a velocidade de crescimento das BON e inferiores ao crescimento das BOA, ocorrendo a lavagem das bactérias oxidadoras de nitrito (SCHMIDT *et al.*, 2003; SCHIMIDELL & VALLERO, 2007). As reações envolvidas seriam a 3.1 e a 3.10.



É um processo econômico, com menor gasto energético para aerar o reator, pois a nitrificação vai apenas até nitrito. Além disso, pode ser utilizado para efluentes com baixas relações C/N, já que a desnitrificação é realizada a partir no nitrito e não do nitrato, necessitando de quantidades menores de carbono orgânico. Porém torna-

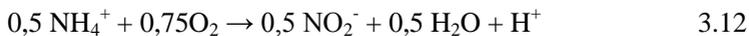
se um processo dispendioso caso a concentração de amônia a ser removida for baixa.

Reatores operados com o processo Sharon também podem ser utilizados como um pré-tratamento para reatores Anammox. Onde o primeiro deixaria de realizar a desnitrificação e apenas seria operado de forma a controlar a aeração para que ocorra a produção um efluente com aproximadamente 50% de amônia e 50% de nitrito, condições necessárias para haver a remoção de nitrogênio pelo segundo processo. São dois processos autotróficos, havendo maior sustentabilidade na remoção de nitrogênio, além de reduzir a liberação de óxidos de nitrogênio na atmosfera durante a oxidação da amônia (JETTEN *et al.*, 2003; VAN DONGEN *et al.*, 2001).

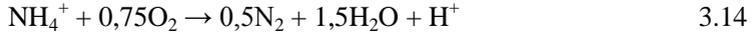
A combinação destes reatores foi realizada em escala piloto por Fux *et al.* (2002), com dois reatores com 2,0 m³ cada. O primeiro, Sharon, era um reator CSTR, aerado, sem reciclo de células, que obteve 58% de conversão de íon amônio, produzindo nitrito a 0,35 kgN_NO₂⁻/m³.d. O segundo, Anammox, operado como SBR, com biomassa suspensa, obteve remoção total de nitrogênio de 2,4 kg N/ m³.d, totalizando, em média, 90% de remoção quando aplicada a relação molar de nitrito/amônia de 1,3. Tal relação é de difícil manutenção devido a variações do processo. Outra limitação é que pequenas quantidades de oxigênio remanescente do reator aerado pode comprometer o Anammox, que sofre inibição na presença de oxigênio.

3.2.2.3 Processo OLAND

Aqui a eliminação de nitrogênio ocorre diretamente pela oxidação da amônia, sem adição de carbono orgânico, com limitação estequiométrica de oxigênio, originando o nome *Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification*. Inicialmente a amônia é oxidada a nitrito (*Nitrosomonas sp.*), através da adição estequiométrica de oxigênio, posteriormente ocorre a oxidação anaeróbia da amônia, tendo o nitrito como acceptor de elétrons formando nitrogênio gasoso (WYFFELS *et al.*, 2003). As reações indicadas pelas Equações 3.12 a 3.14 mostram a realização do processo (VERSTRAETE & PHILIPS, 1998).



Reação global:



Há uma redução de 62,5% no consumo de oxigênio, se comparado com o processo de nitrificação e desnitrificação, porém controlar concentrações tão reduzidas de oxigênio é um fator que limita a aplicação deste processo.

Visando contornar este problema Kuai & Verstraete (1998) realizaram experimentos em reator SBR de 4 L, aplicando cargas de até 250 mgN/L.d. Para limitar a adição de oxigênio dissolvido no meio, um sistema de controle por pH foi utilizado. Quando o pH estava acima de 7,2 o sistema de agitação era acionado de forma intermitente, permitindo a entrada de O₂. Quando o pH atingia valores menores que 7,0 a agitação era desligada, permitindo o consumo anaeróbico do nitrito formado. Outra maneira de controlar a OD é utilizando biodiscos, Windey *et al.* (2005) avaliaram sua aplicabilidade no método Oland para a remoção de amônia em águas salinas. E obteve remoção de nitrogênio acima de 80% para alguns períodos de operação do reator.

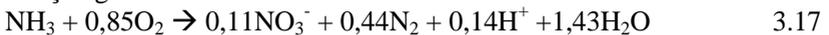
3.2.2.4 Processo CANON

Aqui ocorre a integração de dois processos, a nitrificação parcial da amônia, juntamente com o Anammox, sendo um processo completamente autotrófico, designado como *Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite* (Canon). Foi introduzido pelos mesmos pesquisadores que desenvolveram o processo Anammox, é realizado em condições de limitação de oxigênio, onde ocorre uma cooperação simbiótica entre as bactérias oxidadoras de íon amônio e as Anammox (SLIEKERS *et al.*, 2003).

As reações que estão envolvidas são descritas pelas Equações 3.15 a 3.17.



Reação global:



Sabe-se que as bactérias Anammox sofrem inibição em baixíssimas concentrações de oxigênio (0,5% da concentração de saturação do ar), assim para que este processo seja realizado em apenas um reator, o oxigênio deve ser totalmente consumido pelas BOA

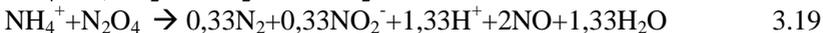
(SCHMIDT *et al.*, 2003). Segundo Jetten *et al.*, 2003, a vazão de entrada de oxigênio no meio deve ser menor que a entrada de amônia.

3.2.2.5 Processo NOx

Um processo diferente de todos citados acima vem ganhando atenção na literatura. O NOx, caracterizado pela nitrificação e desnitrificação autotrófica, em meio aerado. Trata-se de outra rota metabólica atribuída ao gênero *Nitrosomonas*, estimulada pela presença de óxidos de nitrogênio, tendo o N₂ como seu principal produto (Schmidt *et al.*, 2003).

Segundo Schmidt *et al.* (2001), o microrganismo *Nitrosomonas eutropha* é capaz de utilizar o NO₂ (dióxido de nitrogênio) e o N₂O₄ (tetraóxido de dinitrogênio) no lugar do oxigênio na oxidação do íon amônio, formando NO como produto adicional (3.19). Este reage com oxigênio, formando N₂O₄ que é utilizado novamente na oxidação do NH₄⁺ (3.20).

As reações que descrevem essa complexa relação podem ser descritas conforme as Equações 3.18 a 3.21 (LEITÃO *et al.*, 2007). Existe a formação de NO, um produto que é consumido em aerobiose, formando em N₂O₄, que volta a oxidar o íon amônio.



Estudos realizados por Zart & Bock (1998) encontraram processos simultâneos de nitrificação e desnitrificação em condições aeróbias através da adição de óxidos de nitrogênio, como o NO e NO₂ gasoso, havendo uma perda de mais de 50% do nitrito produzido.

Gabiatti (2010) estudou a importância do processo de lavagem do lodo para a seleção de linhagens de BOA e observou durante seus ensaios aeróbios remoção de até 30% de nitrogênio, sem adição externa de óxidos de nitrogênio, atribuindo esta eliminação ao processo NO_x.

3.3 CICLO DO ENXOFRE

O enxofre está entre os dez elementos mais abundantes na face da terra, está presente em minas profundas como enxofre elementar, sulfetos metálicos como a pirita (Fe₂S) e na forma de gesso (CaSO₄). O enxofre presente no sulfato é o mais oxidado (+6) e o SO₄⁻² é o segundo

ânion mais abundante no mar (2700 mg/L) (MIDDELBURG *et al.*, 1993). Está presente também em formas orgânicas como aminoácidos, antibióticos, lipídios e enzimas (LENS & KUENEN, 2001; BITTON, 2005). O sulfato é largamente utilizado como matéria prima de muitos processos industriais, como a indústria de papel e celulose, indústria açucareira, indústria de borracha e pneumáticos, inseticidas e fungicidas, detergentes, corantes, complemento alimentar para gado, indústria mineradora, petrolíferas, entre outros.

A oxidação do enxofre na exploração de minas produz um lixiviado extremamente ácido, que pode penetrar no solo, contaminando o lençol freático. A queima de combustíveis fósseis pode liberar óxidos de enxofre, que em contato com a umidade do ar, produz ácido sulfúrico que é despejado na natureza através da chuva ácida, causando corrosão e prejudicando ecossistemas com pouca alcalinidade (ATLAS & BARTHA, 2002).

Os compostos sulfurosos são facilmente encontrados no efluente destas indústrias, indicando a necessidade de tratamento desses resíduos. Estas substâncias causam problemas ambientais além da chuva ácida, como mau cheiro em corpos hídricos, corrosão de concreto e metais, infiltração de ácido sulfúrico e de metais pesados no solo.

3.3.1 Transformações biológicas do enxofre

O ciclo biológico do enxofre é um processo natural, em que a seqüência de reações transforma os átomos de enxofre em vários estados de oxidação. Os mais comuns são -2 (sulfeto), 0 (enxofre elementar) e +6 (sulfato), mas entre esses valores existem outros estados oxidativos, a Tabela 3.2 mostra os 9 estados de oxidação com exemplos comuns. Estes compostos geralmente aparecem em ambientes aquáticos, onde as reações de oxidação ocorrem devido a ação microbiana ou devido a termodinâmica. As formas inorgânicas geralmente aparecem no ciclo como doadores ou aceptores de elétrons na cadeia respiratória de microrganismos (CUERVO-LÓPEZ *et al.*, 2009).

Tabela 3-2 Estados de oxidação do enxofre (STEUDEL, 2000)

<i>Estado de oxidação</i>	<i>Composto</i>
-2	H ₂ S, HS, S ⁻² (FeS)
-1	H ₂ S ₂ , S ₂ ⁻² (FeS ₂)
0	S ₀ , Polissulfatos orgânicos R-S _n -R
+1	Cl-S-S-Cl

+2	$\text{SCl}_2, \text{SO}_2^{-2}$
+3	$\text{S}_2\text{O}_4^{-2}$
+4	$\text{SO}_2, \text{SO}_3^{-2}$
+5	$\text{S}_2\text{O}_6^{-2}, \text{RSO}_3^-$
+6	$\text{SO}_3, \text{SO}_4^{-2}, \text{SO}_5^{-2}$

Uma grande variedade de microrganismos é capaz de utilizar diferentes compostos sulfurosos, em diferentes estados redox, presentes na natureza, fazendo com que o ciclo do enxofre apresente transformações oxidativas e redutivas. Bactérias oxidadoras de enxofre (BOS) produzem sulfato e as bactérias redutoras de sulfato (BRS) produzem sulfetos (Equação 3.22), (TANG *et al.*, 2010; VALLERO, 2003), conforme pode ser visto na Figura 3.7. Os caminhos metabólicos vistos na Figura 3.7 são interconectados em ambientes naturais.

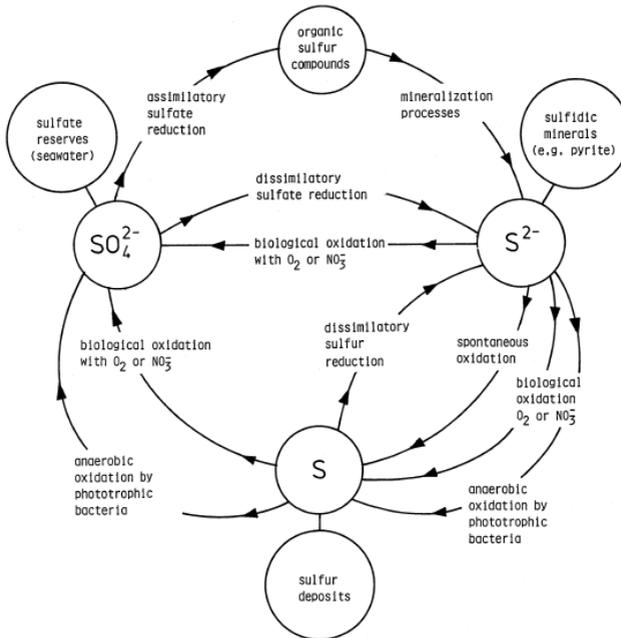
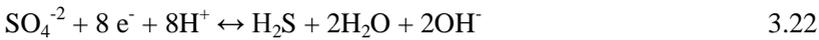
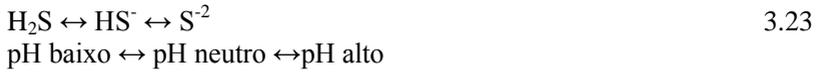


Figura 3-7 Ciclo do enxofre (ROBERTSON & KUENEN, 1992)

A forma que o sulfeto está presente na natureza depende do pH, de acordo com o seguinte equilíbrio (MADIGAN *et al.*, 1997).



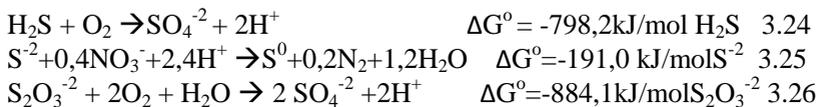
Em pH alto a forma dominante é S^{2-} , em pH neutro é HS^- , e o pH menor que 6 produz H_2S , que é muito volátil. Todas espécies são solúveis em água.

A seguir serão abordados somente a oxidação e redução biológica do enxofre, processos encontrados nos sistemas de tratamento de efluentes.

3.3.1.1 Oxidação biológica

As bactérias oxidadoras de enxofre podem ser fototróficas, consumindo CO_2 para seu crescimento, quimiolitotróficas, também conhecidas como “colorless”, onde a oxidação de um composto sulfuroso (H_2S , tiosulfato ou enxofre elementar) gera a energia necessária para o crescimento desses microrganismos, ou ainda quimiolitoheterotróficos. O que determina o surgimento de uma ou outra espécie são as condições do meio. Estas bactérias são encontradas em praticamente todas as formas de motilidade, em uma larga faixa de pH de 1 a 10,5 e temperaturas de 4° a 95°C (MADIGAN *et al.*, 1997).

Podem pertencer as proteobactérias como os gêneros *Beggiatoa*, *Thiobacillus*, *Thiomicrospira*, *Thiosphaera*, *Thiospira*, entre outras, ou podem pertencer as arqueobactérias como *Sulfolobus* e *Acidianus* (BRÜSER *et al.*, 2000). A oxidação biológica ocorre em ambientes aerados, onde o sulfeto de hidrogênio (H_2S), por exemplo, é oxidado a sulfato (SO_4^{2-}), composto menos tóxico ao meio ambiente, tendo como aceptor de elétrons, em geral, o oxigênio. O mesmo processo pode ocorrer em ambientes anóxicos com o nitrato como aceptor final de elétrons e outros compostos sulfurosos, como o tiosulfato, podem ser oxidados (SCHREIBER & PAVLOSTATHIS, 1998; KLEEREBEZEM & MENDEZ, 2002; SANTANA, 2006; AMIM, 2008; CAMPOS *et al.*, 2008).



Também é possível a oxidação parcial do sulfeto de hidrogênio, gerando S_0 . Porém, este processo gera menos energia para o microrganismo. Portanto, para que ele ocorra há necessidade de um controle rígido, limitando estequiometricamente o aceptor de elétrons, seja ele o oxigênio ou nitrato. Pode-se também trabalhar com concentrações elevadas de sulfeto (STEFESS *et al.*, 1996).

Uma nova espécie oxidadora de enxofre foi descoberta por Visser *et al.* (1997) em reatores produtores de enxofre elementar, *Thiobacillus SP. W5*. Esta bactéria tem como produto da oxidação de H_2S apenas enxofre elementar, diferentemente de outras espécies como *Thiobacillus neapolitanus*, que produz apenas 50% de enxofre elementar (LENS & KUENEN, 2001).

O enxofre elementar biologicamente formado possui algumas características diferentes do enxofre formado quimicamente, por exemplo, ele é menos hidrofóbico, formando agregados e possuem boa sedimentação (JANSSEN *et al.*, 1999). É estável em pHs entre 7-10 e temperaturas entre 30 e 47°C, acima destas condições o S_0 desproporciona, formando sulfeto e sulfito (LOMANS, 2001).

3.3.1.2 Redução de sulfato

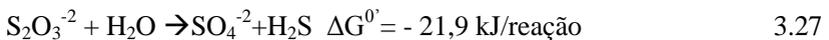
A redução de sulfato pode ser assimilativa ou dissimilativa. A redução biológica dissimilativa é o processo pelo qual o sulfato ou outra forma oxidada de enxofre são utilizados como aceptores de elétrons na cadeia respiratória. É exclusivo das bactérias arqueas e eucarióticas (BRÜSER *et al.*, 2000). As bactérias redutoras de sulfato (BRS) podem ser heterotróficas, utilizando fontes de carbono orgânico (lactato, propionato e etanol), ou autotróficas, utilizando CO_2 como fonte de carbono e hidrogênio como fonte de elétrons (LENS & KUENEN, 2001). As BRS estritamente anaeróbias como *Desulfovibrio*, *Desulfobulbus*, *Desulfomonas*, *Desulfobacter*, *Desulfococcus*, *Desulfonema*, *Desulfosarcina*, *Desulfobacterium* e *Thermodesulfobacterium* são responsáveis pela redução do sulfato, gerando sulfeto, substância tóxica, responsável pela contaminação de águas residuárias. Na falta de sulfato como aceptor final de elétrons, as BRS utilizam nitrato como aceptor de elétrons, recebendo elétrons de moléculas orgânicas mais simples como lactato, piruvato, acetato, ácidos graxos, alcoóis, entre outros ou H_2 (BITTON, 2005).

As bactérias redutoras de sulfato, quando presentes em reatores anaeróbios com elevada concentração de carbono orgânico, são capazes de competir com as bactérias metanogênicas, podendo até ocasionar a

completa inibição do processo de formação do metano. Reatores com baixa concentração de sulfato não apresentam grandes problemas, apenas pode ser necessário remover sulfeto de hidrogênio do biogás. Recentemente tem-se projetado reatores redutores de sulfato, com uma baixa relação DQO/SO₄⁻², consumindo todo carbono como substrato para as BRS. (HULSHOFF POL *et al.*, 2001). Essas bactérias estão presentes nos oceanos, onde a capacidade de redução de sulfato é limitada pela concentração de matéria orgânica, utilizada como doadora de elétrons. Assim, a presença de resíduos com elevada concentração de material orgânico, como esgoto e lixo, pode causar a redução dissimilatória do sulfato, formando HS⁻, que é altamente tóxico, podendo se ligar ao ferro presente nas células, prejudicando o desenvolvimento da vida marinha (MADIGAN *et al.*, 1997).

O metabolismo assimilativo aparece em procariotos, fungos e plantas (BRÜSER *et al.*, 2000). O sulfato é utilizado como fonte de enxofre para a formação de compostos orgânicos como as proteínas. A redução assimilatória produz baixas concentrações de sulfeto de hidrogênio, já que o enxofre é incorporado para formação de compostos orgânicos (ATLAS & BARTHA, 2002).

Algumas BRS são capazes de obter energia através de um metabolismo chamado desproporcionamento do enxofre. Este processo refere-se a quebra um composto (tiosulfato, enxofre elementar e sulfito) em dois, um mais oxidado e outro mais reduzido (Equações 3.27 e 3.28). Pode-se citar a *Desulfovibrio sulfodismutans* como capaz de desproporcionar (MADIGAN *et al.* 1997)



A presença de bactérias redutoras de enxofre em poços de petróleo é um grande problema, pois elas produzem sulfeto de hidrogênio, que causa corrosão dos tubos, precipitação de sulfetos metálicos e contaminação do óleo.

3.4 PROCESSOS DE TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE

Ao contrário das técnicas de remoção biológica de carbono e nitrogênio em águas residuárias, que visam a formação de gases destes compostos como CH₄, CO₂ e N₂, respectivamente, o enxofre não pode

ser eliminado pela sua transformação em formas gasosas, pois estes são tóxicos, corrosivos e causam mau cheiro. As tecnologias para remoção de enxofre, geralmente, tem como objetivo, formar compostos sulfurosos insolúveis (enxofre elementar, sulfetos férricos ou gesso), que podem ser separados de efluente líquido facilmente (LENS & KUENEN, 2001).

A remoção do enxofre é normalmente feita por métodos físico-químicos como a osmose reversa, extração por solvente, troca iônica, entre outros. Entretanto, estes métodos possuem custos elevados. Uma alternativa é o tratamento biológico em três estágios. No primeiro há remoção de sulfetos metálicos, seguidos da formação de sulfeto de hidrogênio pela adição de uma fonte de carbono, com a adição de um aceptor de elétrons (nitrito ou oxigênio) forma-se enxofre elementar (TANG, 2010). O tratamento biológico de H_2S pode ser direto ou indireto. O direto implica na redução íon férrico para a conversão de sulfeto em enxofre elementar e posterior recuperação do ferro através de atividade biológica (PAGELLA & DE FAVERI, 2000). O método direto consiste na oxidação de sulfeto a sulfato ou enxofre elementar por bactérias oxidadoras de enxofre fototróficas ou quimiolitotróficas. (HENSHAW & WEI ZHUPII, 2001)

Um dos processos mais antigos para remoção de sulfatos, baseia-se no contato da corrente contaminada com sulfato a uma solução super saturada de calcário, havendo a formação de gesso ($CaSO_4$), que pode ser utilizado na construção civil. Águas contaminadas com metais pesados podem ser tratadas com a injeção de H_2S , formando sulfetos metálicos que podem ser separados e recuperados. O sulfeto de hidrogênio utilizado neste processo pode ser proveniente de fontes externas ou de um reator com bactérias redutoras de sulfato. Porém, atualmente as pesquisas estão voltadas para a formação de enxofre elementar durante a redução biológica do sulfato a sulfeto ou da oxidação do sulfeto (ZHANG *et al.*, 2009).

As condições dos efluentes industriais nem sempre são as ideais para o desenvolvimento de comunidades microbianas, frente a isso muitas pesquisas tem focado a adaptação dos microrganismos em condições extremas, com pH, temperaturas e salinidades elevadas. Muitas vezes, são essas condições que viabilizam o tratamento, como no caso das águas de minas, extremamente ácidas. Essas condições também impõem a adaptação da biomassa, desenvolvendo-se somente aqueles microrganismos que se adaptam ao meio. Vallero (2003), pesquisou a

influencia de altas temperaturas e alta salinidade no desenvolvimento em processos com bactérias redutoras de sulfato.

O detalhamento sobre remoção biológica de compostos sulfurosos de efluentes será realizada mais adiante, nos itens 3.5 e 3.6 dando maior ênfase para a desnitrificação autotrófica, onde compostos como sulfetos e tiosulfatos são utilizados como doadores de elétrons, sendo convertidos a sulfato ou enxofre elementar.

3.5 INTEGRAÇÃO DOS CICLOS DE NITROGÊNIO E ENXOFRE

Os ciclos biogeoquímicos do nitrogênio, enxofre e carbono estão interligados pela atividade de diversas bactérias. Nos itens anteriores observou-se que para a remoção clássica de nitrogênio, desnitrificação heterotrófica, envolve a oxidação de carbono orgânico e a redução de nitrato e nitrito, abrangendo estes dois ciclos naturais pela ação de microrganismos, como mostra o retângulo vermelho na Figura 3.8. Mas esta é apenas uma entre as diversas interações biológicas que existem e já está bem difundida na literatura.

Atualmente, com o desenvolvimento de novas tecnologias, são formados diversos tipos de efluentes, muitos possuem elevada concentração de nitrogênio e baixa concentração de matéria orgânica, sendo necessária a adição de uma fonte externa de carbono. Por isso, o desenvolvimento de novos processos que utilizam outras fontes doadoras de elétrons é necessário. Compostos reduzidos do enxofre se destacam nesta tarefa, por possuir menor custo (Tabela 3-3) e estarem presentes em alguns efluentes industriais como a têxtil, papel, pesticidas, explosivos, entre outros (TANDUKAR *et al.*, 2009).

Tabela 3-3 Custos estimados de substratos por remoção de nitrato (Adaptado de PARK & YOO, 2009)

Substratos	Preço do substrato (\$/kg de substrato)*	Consumo de substrato (kg substrato/kgN_ NO ₃ ⁻)	Custo do substrato da desnitrificação o (\$/kgN_ NO ₃ ⁻)*	Velocidad e de remoção de nitrato (gN/m ³ .d)
Metanol	0,7	1,9	1,33	400-1200
Etanol	1,10	2	2,2	
Ác. acético	2,21	3,5	7,36	600-1000
Acetato	1,67	2,7	4,37	
Algodão cru	0,53	2,8	1,48	

Enxofre elementar	0,1	2,5	0,25	50-560
Hidrogênio	2,2-3,1	0,43	0,95-1,3	500-2400

*Preço em dólar americano

A desnitrificação autotrófica, mostrada pelo retângulo verde na Figura 3-8, via integração dos ciclos do enxofre e nitrogênio, está sendo estudada, porém ainda precisa ser mais aprofundada (VALLERO, 2003; SANTANA, 2006; AMIM 2008; MORAES, 2009).

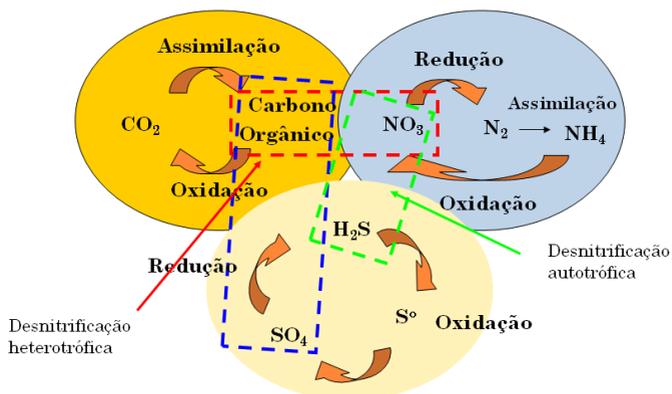


Figura 3-8 Integração dos ciclos biogeoquímicos do enxofre, nitrogênio e carbono (SANTANA, 2006)

Energeticamente, a oxidação de compostos sulfurosos pode transferir até 8 elétrons por átomo de enxofre, sendo muito interessante para processos quimiolitotróficos. Atualmente, os microrganismos *Thiobacillus denitrificans* e *Sulfurimonas denitrificans* (antigamente conhecido como *Thiomicrospira denitrificans*) destacam-se na desnitrificação autotrófica. *Thiobacillus denitrificans* foi isolado pela primeira vez em 1904 por Beijerinck. É um microrganismo quimiolitotrófico, autótrofo, gram-negativo, β Proteobacteria, que oxida formas reduzidas de enxofre inorgânico (HS^- , H_2S , S^0 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, ou SO_3^{2-}). É facultativo, utilizando oxigênio como aceptor de elétrons na respiração aeróbia ou, na anaeróbia, empregando nitrato ou nitrito para desnitrificar. As condições ideais de cultivo e outros organismos capazes de realizar o mesmo processo foram isolados de sedimentos marinhos, lagoas causticas, campos de petróleo e seus reservatórios, conforme Tabela 3-4 (SHAO *et al.*, 2010; AHN, 2006).

Tabela 3-4 Fisiologia e filogenética de espécies desnitrificantes autotróficas identificadas (adaptada de SHAO, 2010)

Taxonomia em proteobactéria	Espécie	Temperatura (°C)	pH	Salinidade de (%)	Doador de elétrons	Aceptor de elétrons	Produtos da desnitrificação
α	<i>Paradococcus pantotrophus</i> GB 17	15-42	6,5 – 10,5	ND	H ₂ , S ₂ O ₃ ⁻² , HS ⁻ , CS ₂ , compostos orgânicos	O ₂ , NO ₃ ⁻	N.D.
β	<i>Thiobacillus denitrificans</i> <i>Thermotrix thiopara</i> <i>Thiobacillus thiopillus</i>	28-32 65-75 -2 a 30	6,8 – 7,4 ND 6,3 – 8,7	ND 1 (ótimo) 0,5 – 2	HS ⁻ , S ⁰ , S ₂ O ₃ ⁻² S ₂ O ₂ ⁻² , compostos orgânicos S ₂ O ₃ ⁻²	0 ₂ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ 0 ₂ , NO ₃ ⁻ (Sem crescimento) 0 ₂ , NO ₃ ⁻	N ₂ NO ₂ ⁻ N ₂ O N ₂ NO ₂ ⁻ N ₂ O N ₂
γ	<i>Thioalkalivibrio denitrificans</i> <i>Thioalkalivibrio nitratireducens</i> <i>Thiohalomonas nitratireducens</i>	30 30 30	6 – 10,5 8 – 10,5 8	2 – 6 0,6 – 9 6 – 15	S ₂ O ₃ ⁻² , polisulfeto HS ⁻ , S ₂ O ₃ ⁻² , polisulfeto S ₂ O ₃ ⁻²	0 ₂ , N ₂ O 0 ₂ , NO ₃ ⁻ 0 ₂ (5%), NO ₃ ⁻	N ₂ NO ₂ ⁻ NO ₂ ⁻

Cont. Tabela 3-4 Fisiologia e filogenética de espécies desnitrificantes autotróficas identificadas (adaptada de SHAO, 2010)

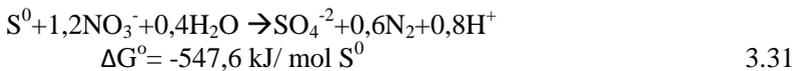
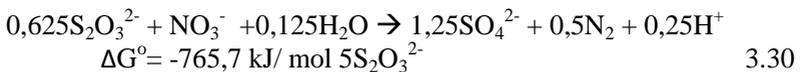
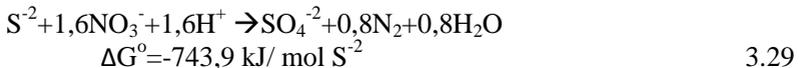
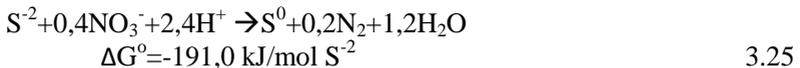
γ	<i>Thiohalomonas nitratireducens</i>	30	8	6 – 15	S ₂ O ₃ ⁻²	O ₂ (5%), NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻
	<i>Thiohalomonas denitrificans</i>	30	6,5 – 8,2	6 - 18	HS ⁻ , S ₂ O ₃ ⁻² , S ₂ O ₃ ⁻²	O ₂ (5%), NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₂ ⁻	N ₂ NO ₂ ⁻ N ₂ O
	<i>Thioalkalivibrio thiocyanodenitrificans</i>	30	8 – 10,5	6 – 15	S ₂ O ₃ ⁻²		N ₂ N ₂ O
	<i>Thiohalophilus thiocyanoxidans</i>	30	6,5 – 8,2	6 – 18	S ₂ O ₃ ⁻²	NO ₃ ⁻	N ₂ NO ₂ ⁻ N ₂ O
	<i>Thiohalorhabdus denitrificans</i>	33-35	6,5 – 8,2	9 - 24	S ₂ O ₃ ⁻²	O ₂ , NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻ N ₂ O
	<i>Sulfurimonas denitrificans</i>	22	ND	ND	HS ⁻ , S ₂ O ₃ ⁻²	NO ₃ ⁻ NO ₂ ⁻	N ₂ NO ₂ ⁻ N ₂ O
ε	<i>Thiomicrospira CVO</i>	5-35	5,5 – 8,5	~7	HS ⁻ , S ⁰ , H ₂	O ₂ (1%), NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	N ₂ NO ₂ ⁻ N ₂ O
	<i>Sulfurimonas parvulinellae</i>	4-35	5,4 – 8,6	1,2~5	HS ⁻ , S ⁰ , S ₂ O ₃ ⁻²	O ₂ (10%), NO ₃ ⁻ NO ₂ ⁻	N ₂ NO ₂ ⁻ N ₂ O

ND – Não determinada

A desnitrificação autotrófica apresenta algumas vantagens em relação a heterotrófica (TANDUKAR *et al.* 2009):

- Não há necessidade de adição de carbono orgânico, reduzindo os custos do processo;
- Produção reduzida de biomassa;
- Oxidação simultânea do enxofre, podendo ser removido, caso ocorra formação de enxofre elementar ou convertido a sulfato, substância menos agressiva ao meio ambiente e
- Possível de ser utilizada para remover nitrato de águas potáveis subterrâneas, onde a adição de carbono poderia ocasionar crescimento excessivo de biomassa e apresentar carbono residual na água potável.

Grande parte dos trabalhos apresentados na literatura apresenta o *T. denitrificans* no tratamento de efluentes, sendo que alterações na quantidade de acceptor de elétrons influenciam no metabolismo deste microrganismo como pode ser percebido nas Equações 3.29, 3.25, 3.30 e 3.31 (BERISTAIN-CARDOSO, 2006; JUSTIN & KELLY, 1978). O processo de desnitrificação autotrófica, via tiosulfato, ao contrário do heterotrófico, acidifica o meio, reduzindo o pH.



Outra estequiometria proposta mais recentemente na literatura é indicada na Equação 3.32, utilizando o tiosulfato como doador de elétrons, que mostra uma estimativa do crescimento celular, muito pequeno por ser um processo autotrófico (CAMPOS *et al.*, 2008)



Geralmente o produto final desta oxidação é o sulfato (SO_4^{-2}), porém pode-se encontrar também enxofre elementar, como é o caso das bactérias que oxidam o H_2S , esta oxidação ocorre em partes, primeiramente o sulfeto de hidrogênio é oxidado a S_0 e este pode ficar armazenado no interior da bactéria como uma reserva. Quando a fonte de H_2S estiver mínima, o enxofre elementar será oxidado a sulfato, gerando mais energia. Quando S_0 é utilizado como fonte de enxofre as bactérias crescem aderidas ao granulo, assim o microrganismo consegue obter átomos de enxofre elementar, já que este é de difícil dissolução (LIU & KOENIG, 2002). O tiosulfato, quando oxidado, se divide em dois, um átomo de enxofre elementar e uma molécula de sulfito, que será utilizada para a geração de energia quando oxidado a sulfato. O enxofre elementar ficará nesta forma até que a concentração de tiosulfato seja reduzida e haja necessidade da oxidação do S^0 para geração de energia (MADIGAN *et al.*, 1997). Contudo a formação de enxofre citada por este autor não foi percebida nos testes realizados por muitos autores que utilizaram o microrganismo *Thiobacillus denitrificans* como inóculo dos seus experimentos (CAMPOS *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2009), alguns citam apenas uma detecção visual de S^0 , o que é apenas uma suposição e necessita de análises mais criteriosas para sua quantificação.

Justin & Kelly (1978a) verificaram a atividade do *T. denitrificans* em meio aeróbio e anaeróbio com tiosulfato, nitrato e nitrito. Observaram que como há maior disponibilidade de energia na oxidação aeróbia do tiosulfato, os fatores reais de conversão (Y_G – gmassa seca/mmol de tiosulfato) também foram maiores para este caso, com 14,69 para crescimento aeróbio e 11,37 para anaeróbio. Nos testes anaeróbios com nitrito como acceptor de elétrons houve total consumo deste. Os mesmos autores, no mesmo ano (Justin & Kelly, 1978b), também publicaram outro estudo verificando a influencia no metabolismo do *T. denitrificans* quando há transição do meio aeróbio para o anaeróbio. Observaram que em ambientes aerados não há consumo de nitrato, havendo total consumo de tiosulfato. E em ambientes totalmente anaeróbios a redução do nitrato é imediata, sem apresentar fase lag, com formação mínima de nitrito. Microrganismos cultivados em ambientes microaerados, quando colocados em anaerobiose, apresentaram uma fase lag de 5 horas para iniciar o consumo de nitrito, mostrando que a atividade enzimática havia sofrido inibição.

3.6 PROCESSOS DE TRATAMENTO ENVOLVENDO NITROGÊNIO E ENXOFRE

Estão apresentadas na literatura algumas formas de remoção de nitrogênio e conversão de compostos sulfurosos, visando adquirir maior conhecimento sobre o *Thiobacillus denitrificans*, além de propor novos sistemas de tratamento de efluentes.

Zhang *et al.*, (2009), verificaram a eficiência de remoção de nitrato, com o tiosulfato como doador de elétrons, em reatores em batelada e reatores com suporte de PVA (poli vinil álcool). O processo com biomassa aderida apresentou velocidades de consumo de nitrato 57% superiores àquele encontrado para biomassa em suspensão, comportamento semelhante foi observado para a geração de sulfato, que apresentou velocidade de geração aproximadamente 38% superiores com biomassa aderida no PVA. Além disso, estes autores observaram também que em concentrações de aproximadamente $6\text{g SO}_4^{-2}/\text{L}$, a biomassa não foi inibida, podendo ser explicado pela proteção que o biofilme confere.

Wang *et al.* (2005) propuseram um sistema de remoção conjunta de nitrogênio, carbono e enxofre. São três reatores em seqüência, no primeiro o sulfato é reduzido a sulfeto através da oxidação da matéria orgânica, que é mineralizada. No segundo reator o sulfeto formado anteriormente é utilizado como doador de elétrons para a desnitrificação, onde há limitação do nitrato, acceptor de elétrons, para a formação de enxofre elementar que poderá ser removido do meio. No último reator nitrificante, com reciclo do efluente.

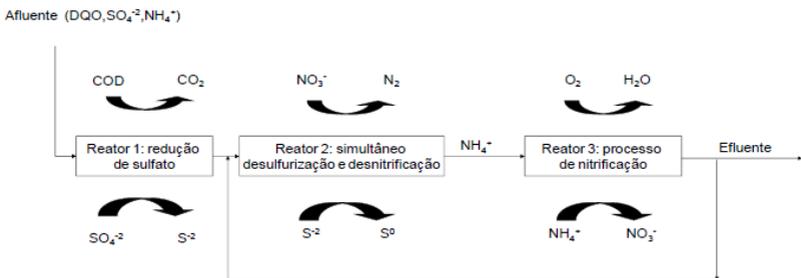


Figura 3-9 Processo de remoção de carbono, nitrogênio e enxofre (WANG *et al.*, 2005)

Parte dos processos que unem a remoção de nitrogênio e enxofre utilizam enxofre elementar e calcário como material de suporte para formação de biofilme sobre estes compostos, com a utilização do calcário o controle de pH fica facilitado, já o meio possui tendência de acidificação na desnitrificação autotrófica (ZENG & ZHANG, 2005; LIU & KOENIG, 2002). Um exemplo desse processo foi descrito por Sierra-Alvarez *et al.*, 2007, chamado SLAD (*Sulfur-Limestone Autotrophic Denitrification*), com o objetivo de remover nitrato de água subterrânea, utilizaram um reator contínuo, anaeróbio, usando como suporte para o inóculo partículas de calcário e de enxofre elementar que também é o doador de elétrons para a desnitrificação. Os autores obtiveram remoção de nitrato acima de 95%, para concentrações reduzidas deste composto, semelhantes àquelas encontradas em águas subterrâneas.

Pérez *et al.* (2007) promoveram a desnitrificação autotrófica em reator SBR, em ciclos de 8 horas, com dois períodos aerados e dois anóxicos por ciclo, onde a alimentação de efluente rico em amônia foi realizada no início da fase aerada, promovendo a formação de nitrito, e a adição de sulfeto de hidrogênio, como doador de elétrons da desnitrificação, era feita ao longo da fase anóxica, para evitar variações bruscas do pH. Obteve 95% de remoção de nitrogênio, porém aproximadamente 5% do nitrogênio introduzido no reator não foi consumido, sendo eliminado no efluente do reator, indicando a necessidade pós tratamento para eliminar completamente o nitrito.

Amim (2008) buscou, através de estudos cinéticos de uma cultura mista, determinar parâmetros cinéticos que descrevem o processo de desnitrificação autotrófica via tiosulfato em diferentes condições, além de verificar a sua eficiência.. Obteve 92% de remoção de nitrato e total conversão de tiosulfato a sulfato, determinou que a razão molar estequiométrica S/N (10/8) era ideal para a determinação dos demais parâmetros cinéticos. Estimou o K_S e o K_N em 100,53 mgS_2O₃²⁻/L e 29,96 mgN_NO₃⁻/L, respectivamente.

Santana (2006) desenvolveu uma cultura mista em reator SBR, com aeração intermitente, adicionando meio nutritivo continuamente ao longo do ciclo. Obteve remoção de nitrogênio acima de 70% quando aplicados períodos de aeração intermitente, com 15 minutos de aeração e 60 em anaerobiose. Este autor também realizou ensaios com cultura pura de *T. denitrificans* visando verificar a influencia da adição de extrato de levedura e glicose como

suplementos alimentares para a desnitrificação autotrófica. Verificou que apenas o extrato de levedura possibilitou incremento na cinética desnitrificante, já a glicose inibiu o processo. E através de técnica de FISH pode comprovar a presença de *T. denitrificans* na cultura mista de microrganismos.

Fdz-polanco *et al.* (2001) operaram um reator anaeróbio, fluidificado, com carvão ativado como material de suporte, tratando vinhaça de uma destilaria de etanol. Estes autores encontraram 50% de remoção de nitrogênio, porém apenas 20% do sulfato introduzido no reator foi encontrado na forma de sulfeto no efluente do reator, havendo 80% de remoção de enxofre, sendo constatada visualmente a presença de enxofre elementar na fase sólida.

Outro processo onde há integração dos ciclos do nitrogênio e enxofre é o DEAMOX (*Denitrifying Ammonium Oxidation*), descrito por Kalyuzhnyi *et al.* (2006) (Figura 3-10), que combina processo Anammox e a desnitrificação autotrófica, com sulfeto de hidrogênio como doador de elétrons para a formação de nitrito a partir do nitrato, conforme pode ser visto nas Equações 3.33 à 3.36.

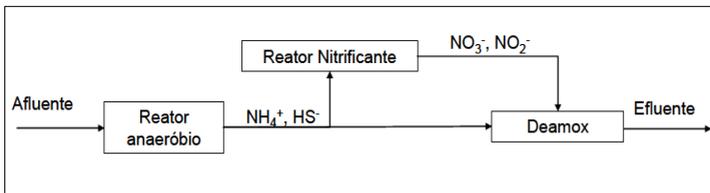
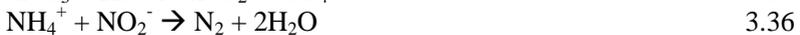


Figura 3-10 Processo DEAMOX (KALYUZHNYI *et al.*, 2006)



Supondo o afluente do reator com elevada carga de nitrogênio orgânico e sulfato, inicialmente esses compostos serão degradados em reator anaeróbio, formando amônia e sulfeto. Estes seguirão parte para um reator nitrificante, onde haverá formação de nitrato e nitrito (em menor quantidade) e outra parte para o reator DEAMOX, que deverá formar nitrito pela oxidação do sulfeto e redução do nitrato e posterior utilização deste para o processo Anammox.

Este estudo obteve 90% de remoção de nitrogênio, após um período de otimização de 410 dias. Definiu também que para atingir esta eficiência, as razões $N_{NO_x}/N_{NH_4^+}$ e $S_{H_2S}/N_{NO_3^-}$ devem ser bem determinadas.

Campos *et al.*, (2008) pesquisaram em testes em batelada a influencia na desnitrificação da relação S/N, com tiosulfato como doador de elétrons. Quando o $S_2O_3^{2-}$ estava em excesso, houve um pequeno acúmulo de nitrito que foi reduzido a N_2 ao longo do experimento. Já quando o NO_3^- estava em excesso, houve acúmulo de nitrito. A formação de enxofre elementar não foi detectada e concluíram também que as razões S/N que apresentaram maior eficiência para o processo foram 3,70 e 6,67 g/g, com tiosulfato em excesso.

Os processos combinados de remoção de enxofre e nitrogênio vêm mostrando-se viáveis, mas ainda é necessário estabelecer condições ideais de cultivo, verificando a viabilidade de formação de enxofre elementar.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A fase experimental desta pesquisa envolveu a operação de um reator biológico como um reator descontínuo alimentado, inoculado com uma cultura mista de microrganismos com o objetivo de estabelecer processos de nitrificação e desnitrificação autotrófica, em apenas um reator, integrando os ciclos do nitrogênio e enxofre. O reator foi primeiramente operado com aeração contínua, com a finalidade de estabelecer a comunidade de bactérias nitrificantes. Após este período, o modo de operação foi modificado, impondo períodos aeróbios e anaeróbios, visando a nitrificação e a desnitrificação autotrófica, utilizando tiosulfato ($S_2O_3^{-2}$) como doador de elétrons e nitrato comoceptor.

4.1 MICRORGANISMOS E MEIO DE CULTURA

O inóculo utilizado foi proveniente de duas fontes distintas. Realizaram-se coletas de lodo ativado, oriundo do sistema de valos oxidativos, e lodo anaeróbio, proveniente de um reator UASB, ambos pertencentes à CASAN (Companhia de Saneamento do Estado de Santa Catarina), unidade da Lagoa da Conceição, localizada no município de Florianópolis.

Os referidos lodos foram peneirados para remover partículas grossas e, posteriormente foi determinada a concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV). Em seguida o reator foi inoculado com 4 gSSV/L, com 50% em massa de cada lodo.

A Tabela 4-1 apresenta o meio de cultivo utilizado, é baseado no meio proposto por Campos *et al.* (1999), adicionando-se tiosulfato e alterando a quantidade de bicarbonato. As concentrações de tiosulfato de sódio, cloreto de amônio e bicarbonato de sódio foram crescentes, partindo de 36 mgN-NH₄⁺/L e 100 mgS-S₂O₃⁻²/L, atingindo 129 mgN-NH₄⁺/L e 500 mgS-S₂O₃⁻²/L, a concentração de bicarbonato de sódio foi calculada estequiometricamente, sendo que pequenos ajustes foram feitos ao longo da operação do reator. Tal concentração de tiosulfato foi baseada na concentração de enxofre presente em água residuária de indústria de processamento de couro.

Tabela 4-1 Meio de cultivo adaptado de Campos *et al.*, 1999

Composto	Concentração (mg/L)
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	385,7-1937,5
NH_4Cl	140,01 – 501,71
KH_2PO_4	125
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	46
NaHCO_3	800
NaCl	500
Micronutrientes	0,4 mL/L

A solução estoque de micronutrientes está apresentada na Tabela 4-2.

Tabela 4-2 Solução de micronutrientes (Vishniac & Santer, 1957)

Composto	Concentração (g/L)
$\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	55,35
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,1
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5,06
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	21,99
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,54
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,61
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,57
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4,99

4.2 SISTEMA EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados em um reator agitado, em processo descontínuo alimentado, que consistia em dois tubos de acrílico concêntricos, o externo com 18 cm de diâmetro e o interno com 14 cm, ambos com 22 cm de altura, formando uma camisa de aquecimento. Com volume útil de 2 litros, deixando um pequeno volume vazio acima do nível do líquido, para evitar a formação de vórtice foram instaladas quatro chicanas com a mesma altura do reator e 2cm de largura. A temperatura foi mantida em $30 \pm 1^\circ\text{C}$, através da recirculação de água aquecida em um banho termostatzado. A Figura 4-1 apresenta o sistema utilizado.

A aeração foi feita através de compressores de ar (Big Air A420), conectados a mangueiras de silicone e a pedras porosas. A agitação foi realizada com o uso de agitadores magnéticos, mantida em 300 rpm pelo agitador marca Heidolph MR3001. Para descarte e

alimentação foram utilizadas duas bombas peristálticas (Milan, BP-200). Para controlar todo este sistema (agitação, aeração, alimentação e descarte) foi utilizado um controlador lógico programável - CLP (μ Dx 100 Dexter), que consiste em um equipamento eletrônico, com hardware, que exerce funções de controle, entre elas contagem de tempo, lógica e seqüenciamento. Ele é programado com a ajuda de um software chamado PG, fornecido pelo fabricante, onde é possível planejar o experimento, simulando o funcionamento das saídas do controlador, verificando se o programa planejado será executado de forma esperada.

O pHmetro utilizado nos experimentos foi o LT lutron, modelo pH-221. O oxigênio dissolvido (OD) foi medido com oxímetro (Mettler Toledo SevenGo Pro IP67).



Figura 4-1 Sistema Operacional

4.3 OPERAÇÃO DO REATOR

O reator foi iniciado com aeração plena, buscando adaptar a biomassa nitrificante. Durante este período de adaptação, foram aplicados ciclos de 12 horas, sendo destas 45 minutos destinados à decantação e 15 minutos ao descarte. Como já foi citado anteriormente o volume útil era de 2 litros, sendo que ao fim de cada ciclo, 500 mL de efluente tratado era descartado e o mesmo volume era adicionado com meio nutritivo, resultando em TRH de 2 dias.

Cargas crescentes de nitrogênio amoniacal e tiosulfato foram aplicados, respeitando a relação estequiométrica de $2,85 \text{ g } S_S_2O_3^-$

$^2/N_NO_3^-$, dada pela Equação 3.30 (JUSTIN & KELLY, 1978) atingindo 179 mg de $N_NH_4^+/L$ e 500 mg de $S_S_2O_3^{2-}/L$. A concentração máxima de tiosulfato utilizada neste trabalho baseou-se naquela descrita por Santana (2006) em trabalho anterior executado no mesmo laboratório.

Porém, em bibliografias mais recentes foi sugerida uma reação que, ao contrário da anterior, leva em consideração o crescimento celular. Portanto, optou-se por modificar a carga do reator, mantendo a concentração de tiosulfato em 500 mg $S_S_2O_3^{2-}/L$ e reduzindo a concentração de íon amônio para 129,6 mg $N_NH_4^+/L$, conforme a estequiometria sugerida por Campos *et al.*, 2008, Equação 3.32 (pág. 31), 3,86 g $S_S_2O_3^{2-}/N_NO_3^-$. É importante ressaltar que o tiosulfato adicionado nesta etapa foi necessário para que, posteriormente, quando a desnitrificação autotrófica fosse estabelecida, não houvesse inibição da biomassa nitrificante, mesmo que na literatura seja reportado que o tiosulfato não influencia o processo nitrificante (BERISTAIN-CARDOSO *et al.*, 2010).

Quando a carga do reator atingiu o máximo previsto, o ciclo foi reduzido para seis horas de duração, mantendo a alimentação de 500 mL por ciclo, significando um TRH de 1 dia, modificando-se também a forma de alimentação e de aeração. Com auxílio da Tabela 4-3, onde estão resumidas as fases de operação que o reator foi submetido, e da Figura 4-2, é possível compreender como o reator foi operado. Até a 5ª fase de operação a aeração era contínua, a partir da 6ª fase o modo de aeração mudou para 60 minutos sem aeração e 15 minutos com aeração, visando iniciar a atividade das bactérias desnitrificantes. Essa forma de aerar foi adotada, pois apresentou melhor eficiência de remoção de nitrogênio do trabalho apresentado por Santana (2006). A Figura 4-2 auxilia a compreender as variações de cada fase de operação do reator.

Tabela 4-3 Fases de operação do reator

Fases de operação	Dias de operação	Aeração	Alimen- tação	mg $S_2O_3^{2-}$ /L	mg $N_{NH_4^+}$ /L	$Y_{S/N}$ (mg $S_2O_3^{2-}$ / mg $N_{NH_4^+}$ /L)
1ª Fase	1-29	Continua	Pulso único ⁽¹⁾	100	35,71	2,86
2ª Fase	30-50	Continua	Pulso único ⁽¹⁾	200	75,00	2,86
3ª Fase	51-70	Continua	Pulso único ⁽¹⁾	300	107,14	2,86
4ª Fase	71-171	Continua	Pulso único ⁽¹⁾	500	178,57	2,86
5ª Fase	172-248	Continua	Pulso único ⁽¹⁾	500	129,00	3,86
6ª Fase	249-308	Intermit. (15/60)	4 pulsos ⁽²⁾	500	129,00	3,86
7ª Fase	309-361	Intermit. (15/60)	3 pulsos ⁽²⁾	500	129,00	3,86
8ª Fase	362-401	Intermit. (15/60)	2 pulsos ⁽²⁾	500	129,00	3,86
9ª Fase	402-457	Intermit. (15/60)	Contínua ⁽²⁾	500	129,00	3,86
10ª Fase	458-480	Intermit. (15/60)	4 pulsos ⁽²⁾	700	129,00	5,38

(1) 500 mL de alimentação era adicionada no início de cada ciclo

(2) Vide Figura 4-2, página 42

O tiosulfato sofre oxidação aeróbia e forma sulfato, composto que não possui elétrons disponíveis para o processo respiratório. Visando minimizar essa reação o meio contendo substrato foi adicionado no início de cada período anaeróbio. A alimentação foi rapidamente adicionada ao reator, promovendo o aumento da disponibilidade de tiosulfato (substrato) à biomassa desnitrificante. Porém, o meio nutritivo, além do tiosulfato, possui amônio, utilizado para a nitrificação. Para evitar a sua eliminação no efluente do reator, principalmente nas fases onde o meio foi adicionado na última etapa

anaeróbia (6, 9 e 10), optou-se por aplicar um período aeróbio antes da decantação, oxidando a amônia a nitrato ou nitrito.

O monitoramento foi feito através da análise do íon amônio e tiossulfato no afluente ao reator e do íon amônio, nitrato, nitrito, sulfato e sulfeto, três vezes por semana na amostra colhida ao final de um ciclo de cada dia. O pH do efluente tratado foi medido diariamente. Além disso, a concentração celular foi monitorada, no mínimo, uma vez por mês, através da determinação de sólidos no reator.

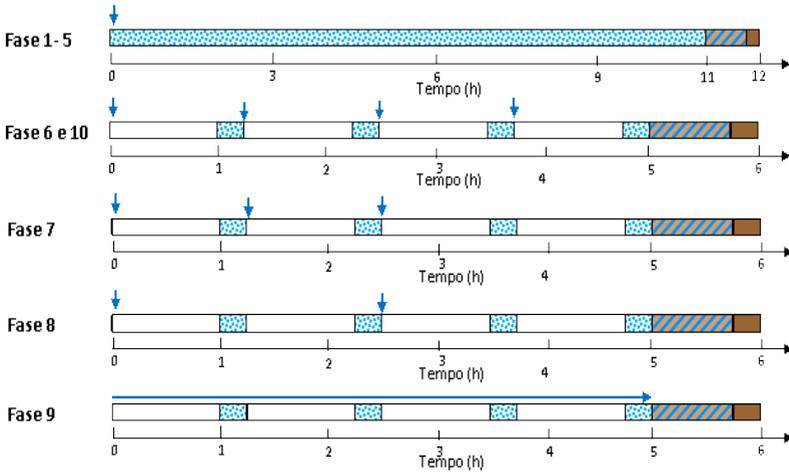


Figura 4-2 – Representação esquemática das fases de operação do reator SBR (▣ Períodos aerados, □ Períodos sem aeração, ↓ adição de alimentação contendo amônia e tiossulfato, ▨ decantação, ■ nagem)

4.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

4.4.1 Determinação de sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis

A determinação de sólidos suspensos totais seguiu a metodologia de descrita por Olsson & Nielsen (1997), descrita por Zdradek *et al.* (2006). Inicialmente o papel filtro foi secado em forno de microondas, na potência de 180 watts, por 15 minutos e, em seguida, pesado. Este papel era utilizado na filtração da amostra, cujo volume variava conforme a concentração celular esperada. O papel filtro era mais uma vez submetido a secagem no forno de microondas, conforme descrito acima. A concentração de sólidos suspensos totais

foi obtida pela diferença das massas secas antes e depois da filtração da amostra, conforme Equação 4.1.

$$SST = \frac{m_f - m_i}{V} \quad 4.1$$

Onde:

SST = Concentração de sólidos suspensos totais (gSST/L);

m_i = massa do filtro após a secagem (g);

m_f = massa do filtro com a amostra após a secagem (g);

V = volume da amostra (L).

A concentração dos sólidos suspensos voláteis foi realizada conforme *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, onde a biomassa é calcinada a 550°C por 15 minutos (APHA, 2005).

4.4.2 Determinação do íon amônio

A concentração do nitrogênio amoniacal foi determinada pelo método colorimétrico descrito por Vogel (1981). Sugere o uso do reagente Nessler preparado dissolvendo-se iodeto de mercúrio e iodeto de potássio em uma solução de hidróxido de sódio. A adição deste reagente produz $NH_2Hg_2I_2$, uma substância de cor alaranjada que será detectada pelo método colorimétrico descrito a seguir.

A determinação do íon amônio consiste na reação de 0,2 mL do reagente Nessler em 10 mL de amostra, durante 10 minutos. Após este período é feita a leitura no espectrofotômetro da marca Hach, modelo DR 2010, em 525 nm. A concentração do nitrogênio é calculada a partir de uma curva padrão, que é feita com soluções diluídas de uma solução de NH_4Cl . O cloreto de amônio foi previamente seco por 2 horas a 105°C. Este procedimento pode ser aplicado para concentrações de até 20 mg $N-NH_4^+/L$.

4.4.3 Determinação do nitrito

O nitrito foi determinado utilizando kits analíticos chamados NitriVer2, da marca Hach, método 8153, apresentado no manual de análises e procedimentos da companhia. Este procedimento utiliza sulfato ferroso em meio ácido para reduzir nitrito a óxido nitroso. Os íons ferrosos combinam com óxido nitroso e formam um complexo marrom esverdeado que é proporcional a concentração de nitrito na

amostra. O óxido reage com o cádmio, formando um composto colorido, permitindo a leitura espectrofotômetro da marca Hach, modelo DR 2010, em 585 nm.

Para efetuar a análise adiciona-se um envelope do kit em 10 mL de amostra, agita-se até a completa dissolução do reagente e espera-se 10 minutos.

A concentração de $N_{NO_2^-}$ é calculada através de uma curva de calibração é feita com soluções diluídas de uma solução de com NO_2Na . O nitrito de sódio é previamente seco em estufa por 2h a $105^\circ C$. A faixa de abrangência do método é de 2 a 45 $mg N_{NO_2^-}/L$.

4.4.4 Determinação do nitrato

Para a determinação do nitrato foi utilizado o método sugerido por Cataldo *et al.* (1975) com modificações para eliminar a interferência de enxofre e nitrito. Segundo Soares & Hirata (2007) e confirmado por Amim (2008), é necessário adicionar 3,43 g de Ag_2SO_4/L para eliminar a interferência provocada pelo tiosulfato e 2,52 g de NH_2SO_3H/L (ácido sulfâmico), para reduzir a influencia do nitrito na determinação do nitrato, ambos compostos subestimam a concentração desse composto na amostra.

Portanto, antes de iniciar o método colorimétrico, deve-se fazer um tratamento da amostra, adicionado primeiramente o ácido sulfâmico e logo depois o sulfato de prata. Agita-se levemente a amostra com os reagentes até que um precipitado branco seja formado, filtra-se a amostra e procede-se normalmente com o método proposto por Cataldo *et al.* (1975). Ou seja, são adicionados 0,2 mL de amostra em um tubo com capacidade para 25 mL e 0,8 mL de solução ácida, aguarda-se 20 minutos e adiciona-se 19 mL de solução de hidróxido de sódio 2N. A seguir faz-se a leitura no espectrofotômetro em 410 nm. A concentração de $N_{NO_3^-}$ é determinada através de uma curva padrão. Esta curva é preparada a partir de amostras diluídas de $NaNO_3$, previamente seco durante 2h a $105^\circ C$. Este procedimento pode ser aplicado para concentrações de até 70 $mgN_{NO_3^-}/L$. O espectrofotômetro utilizado é da marca Hach, modelo DR 2010.

4.4.5 Determinação de sulfato

A concentração de enxofre na forma de sulfato foi determinada pelo método turbidimétrico conforme APHA (2005), com kits analíticos Sulfaver da marca Hach, método 8051, apresentado no

manual de análises e procedimentos da companhia. O reagente é adicionado na amostra contendo sulfato, formando sulfato de bário (BaSO_4), um produto esbranquiçado que é lido no espectrofotômetro em 450 nm.

Para esta análise adiciona-se o conteúdo de um envelope do kit em 25 mL de amostra, agita-se para dissolver o reagente e aguarda-se 5 minutos. Após esse período é feita a leitura. A concentração de $\text{S}_{\text{SO}_4^{-2}}$ é determinada através de uma curva padrão. A curva é preparada a partir de amostras diluídas de Na_2SO_4 , previamente seco durante 2h a 105°C . A faixa de leitura do método é de 0 – 30 mg $\text{S}_{\text{SO}_4^{-2}}/\text{L}$. O espectrofotômetro utilizado é da marca Hach, modelo DR 2010.

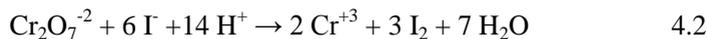
4.4.6 Determinação do sulfeto

A concentração de sulfeto foi determinada pelo método azul de metileno descrita em APHA (2005). Optou-se por utilizar kits analíticos da marca Hach com os reagentes necessários para a análise, método 8131, apresentado no manual de análises e procedimentos da companhia. Para determinar a concentração de sulfeto adiciona-se à 25 mL de amostra 1 mL do reagente “1” (solução de ácido sulfúrico) e 1 mL do reagente “2” (solução de dicromato de potácio) pertencentes ao kit. Agita-se a aguarda-se 5 minutos. A reação deverá ter como produto uma substância de cor azulada que deverá ser lida espectrofotômetro em 665 nm. A concentração de $\text{S}_{\text{S}^{-2}}$ é determinada através de uma curva padrão. A curva é preparada a partir de amostras diluídas de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. O sulfeto de sódio deve ser previamente preparado com lavagens em água destilada livre de oxigênio, conforme descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). A faixa de leitura do método é de 0,005 – 1 mg $\text{S}_{\text{S}^{-2}}/\text{L}$. O espectrofotômetro utilizado é da marca Hach, modelo DR 2010.

4.4.7 Determinação do tiosulfato

A determinação do tiosulfato foi possível apenas quando esta substância estava presente em soluções puras, assim, não foi possível determinar sua concentração após ser adicionado ao meio nutritivo. Deste modo, a concentração de tiosulfato foi determinada apenas na solução estoque seguindo o método titulométrico, a iodometria. Esta metodologia proposta por Vogel (1981) foi adaptada por Amim

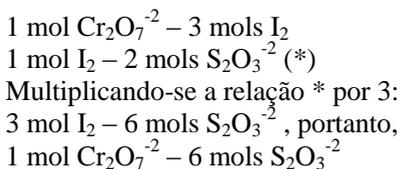
(2008). A iodometria baseia-se na redução do dicromato e na oxidação do iodeto, em meio ácido, formando o iodo que será titulado com a solução de tiosulfato, conforme Equações 4.2 e 4.3.



Nesta técnica é necessário, primeiramente, padronizar a solução titulante de tiosulfato conforme descrito em Vogel (1981). Após esta etapa, acrescenta-se um determinado volume da amostra que contém tiosulfato ao titulado (com iodeto de potássio e dicromato de sódio em meio ácido) e procede-se a titulação normalmente, anotando os volumes de titulante gastos. Caso ocorra a viragem da cor do amarelo para o incolor ao acrescentar a amostra contendo tiosulfato é necessário fazer uma diluição maior da amostra. É importante ressaltar que tanto a padronização como a titulação das amostras deve ser feito em triplicata.

Para o cálculo da concentração de tiosulfato da solução padrão e da amostra contendo tiosulfato utilizam-se as Equações 4.4 e 4.6 respectivamente, deve ser considerada a estequiometria das reações envolvidas na titulação do tiosulfato.

Pela estequiometria das reações indicadas pelas Equações 4.2 e 4.3 sabe-se:



Padronização da solução de tiosulfato titulante

Sabendo que são necessários 6 mols $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ / mol $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, assim obtêm-se:

$$6C_{dic} * V_{dic} = C_{tiosp}V_{tiosp} \quad 4.4$$

Onde:

C_{dic} – Concentração teórica de dicromato de sódio (mol/L);

V_{dic} – Volume de dicromato adicionado no titulado (L);

C_{tiosp} – Concentração real da solução padrão de tiosulfato (mol/L);

V_{tiosp} – Volume de titulante gasto (L).

Conhecendo-se a concentração real da solução padrão de tiosulfato, calcula-se o fator de correção (f_c) da solução real em relação a teórica com a Equação 4.5.

$$f_c = \frac{C_{tiosp}}{C_t} \quad 4.5$$

Onde:

f_c – fator de correção;

C_t – Concentração teórica da solução padrão de tiosulfato ($\text{mg S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{L}$).

Para o cálculo da concentração da amostra (C_{tiosam}) contendo tiosulfato utiliza-se a Equação 4.6.

$$6C_{dic} * V_{dic} = C_{tiosp}f_cV_{tiosp} + C_{tiosam}V_{tiosam} \quad 4.6$$

Onde:

C_{tiosam} – Concentração da amostra contendo tiosulfato (mol/L);

V_{tiosp} – Volume de titulante gasto para titular a amostra (L).

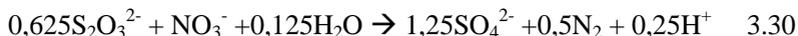
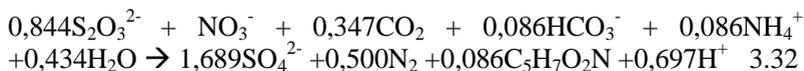
4.5 ATIVIDADE DESNITRIFICANTE

Durante a 6ª fase de operação do reator foi medida a atividade desnitrificante da biomassa em estado “pseudo-estacionário”, visando verificar diferentes relações estequiométricas propostas na literatura ($Y_{N/Steórico}$) para a desnitrificação autotrófica, utilizando o tiosulfato como doador e nitrato como acceptor final de elétrons na cadeia respiratória dos microrganismos. Foram feitos ensaios cinéticos em duas condições, conforme Tabela 4-4.

Tabela 4-4 Condições utilizadas nos ensaios cinéticos

Cinética	$Y_{N/Steórico}$ ($\text{mg S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{mgN_NO}_3^-$)	$S_S_2O_3^{2-}$ ($\text{mgS-S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{L}$)	$N_NO_3^-$ ($\text{mgN_NO}_3^-/\text{L}$)	Sólidos (gSSV/L)
A	3,85	500,00	130,00	1,02
B	2,86	500,00	179,00	1,03

A cinética “A” atende a estequiometria proposta por Campos *et al.* (2008), demonstrada na Equação 3.32. Já a cinética “B” obedece a estequiometria indicada por Justin & Kelly em 1978 e pode ser observada da Equação 3.30.



Para a realização do ensaio cinético foram utilizados dez frascos de penicilina de 30 mL, em duplicata, em uma Incubadora de Bancada Shaker Quimis, modelo Q816M20, com temperatura e agitação controladas. A agitação foi mantida em aproximadamente 220 rpm e a temperatura em $30 \pm 1^\circ\text{C}$. O inóculo foi retirado do reator operado em batelada alimentada, com aeração intermitente, onde os processos de nitrificação e desnitrificação autotrófica já estavam estabelecidos. Para inocular os frascos foi necessário preparar a biomassa. Com esta finalidade removeu-se 125 mL de suspensão do reator SBR homogêneo. Esse volume foi transferido para uma proveta, onde se aguardou a decantação da biomassa para a remoção do sobrenadante. Após isso, a biomassa foi lavada com solução isotônica (Tabela 4.1, pág. 38, sem adição dos substratos amônia e tiosulfato) para que todos resíduos de compostos nitrogenados e sulfurosos presentes no reator fossem removidos, impedindo que qualquer resquício causasse interferência nas análises da cinética. Esse procedimento foi repetido quatro vezes.

O meio utilizado nos ensaios foi o mesmo utilizado na alimentação do reator, substituindo a amônia pelo nitrato, pois o objetivo era visualizar o comportamento da desnitrificação em ambiente anaeróbio, com as concentrações indicadas na Tabela 4-1 (pág. 38).

Para minimizar a presença de oxigênio, após a adição do meio nutritivo em todos os frascos, borbulhou-se argônio por 3 minutos e imediatamente após a introdução do gás inerte ter sido interrompida aproximadamente 1 gSSV/L foi introduzida e o frasco foi vedado com tampa de borracha e levado ao shaker. Cada ensaio foi realizado durante 30 horas. As amostras foram retiradas 0,1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 11,3, 21,6, 25 e 30 horas de experimento para a cinética “A” e em 0,

2, 4, 6, 8, 10, 13,5, 21, 26 e 30 horas para “B”, determinou-se as concentrações de nitrato, nitrito e sulfato de cada amostra.

4.6 RESPIROMETRIA

A técnica de respirometria é utilizada para medir a atividade das bactérias aeróbias, onde a velocidade de consumo de oxigênio possui uma relação com o consumo de substrato. Neste estudo foi medida a atividade das bactérias oxidadoras de amônio, ou seja, das bactérias nitrificantes.

Este experimento foi realizado durante a fase 7 de operação do reator. A metodologia aplicada segue Ferretti (2005). Para a realização do teste a biomassa foi preparada, retirando-se uma alíquota do reator SBR que foi posta a decantar e posteriormente foi removido o sobrenadante. O lodo foi submetido a lavagens com solução isotônica (Tabela 4.1, sem adição dos substratos amônia e tiosulfato) sucessivas vezes, até que não houvesse mais resíduos de nitrogênio amoniacal. Feito isso, a biomassa foi ressuspensa em um erlenmeyer até 250 mL com meio nutritivo, sem a presença do substrato, para obter uma concentração celular de 1 gSST/L. A temperatura foi mantida em $30\pm 1^{\circ}\text{C}$ e o pH foi mantido em 7,5, controlado com NaOH 2N e HCl 2,5% (volume).

Inicialmente o reator foi aerado por aproximadamente 1 hora, visando ambientar as bactérias nitrificantes. Em seguida, mediu-se a temperatura e o pH (LT lutron pH-221) conferindo se estavam dentro do estabelecido. O oxigênio dissolvido (OD) foi medido com oxímetro (Mettler Toledo SevenGo Pro IP67) até um valor próximo a saturação. Desligou-se a aeração e registrou-se a queda de OD até, no máximo 30% do valor de OD de saturação. A velocidade de consumo de oxigênio encontrada representa a respiração endógena dos microrganismos. Para medir a respiração exógena religou-se a aeração, esperando que as condições de OD, temperatura e pH retornassem as condições iniciais. Adicionou-se um pulso de 10 mL da solução de amônia, esperou-se a homogeneização e retirou-se uma alíquota de igual volume acrescentado e filtrou-se para posterior determinação de nitrogênio amoniacal. A biomassa retida no filtro foi devolvida imediatamente ao reator. Foram feitos vários pulsos com solução de amônia, variando-se a concentração de 2,5 a 700 mg $\text{N-NH}_4^+/\text{L}$.

Os dados de q_{O_2} são obtidos através de balanço de massa para o oxigênio proposto por Schmidell (2001), que propõe para um reator descontínuo, aerado e agitado e seguinte Equação:

$$\frac{dC}{dt} = K_L a (C_S - C) - q_{O_2} X \quad 4.7$$

Onde:

C - concentração de oxigênio dissolvido no instante t (mgO_2/L);
 C_S - concentração de oxigênio dissolvido na saturação (mgO_2/L);
 $K_L a$ - coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio (L/min);
 $q_{O_2} X$ - velocidade de consumo de oxigênio ($mgO_2/L.min$);
 q_{O_2} - velocidade específica de respiração ($mgO_2/gSSV.min$);
 X - concentração celular ($gSSV/L$);
t - tempo (min).

Como a aeração é interrompida durante a medida do oxigênio dissolvido, pode-se dizer que $K_L a$ é desprezível. A Equação 4.7 fica:

$$-q_{O_2} X = \frac{dC}{dt} \quad 4.8$$

Considerando-se que a grandeza $q_{O_2} X$ é constante durante o pequeno intervalo de tempo sem aeração e sem que C seja limitante, a integração da equação 4.8 resulta na equação 4.9. Trata-se, portanto, da equação de uma reta, cujo coeficiente angular nos fornece o valor de $q_{O_2} X$.

$$C = C_0 - q_{O_2} X (t - t_0) \quad 4.9$$

Onde:

C_0 - concentração de oxigênio dissolvido no instante t_0 (mgO_2/L).

Por fim, com os resultados de q_{O_2} e as diferentes concentrações de nitrogênio amoniacal, pode-se ajustar os dados ao modelo proposto por Monod mostrado na Equação 4.10. A estimativa dos dados foi realizada com o programa Statistic 6.0, com o método de regressão não linear.

$$q_{O_2} = q_{O_2max} \frac{N_{NH_4}}{N_{NH_4} + K_N} \quad 4.10$$

Onde:

q_{O_2max} - Velocidade específica máxima de consumo de oxigênio ($mgO_2/mgSST.h$);

N_{NH_4} – concentração de nitrogênio amoniacal ($mgN_{NH_4^+}/L$);

K_N – Constante de saturação do nitrogênio (mgN/L).

4.7 ACOMPANHAMENTO DOS CICLOS DE ALIMENTAÇÃO

Para compreender melhor o que acontecia durante cada ciclo de cada fase do reator, foram monitoradas as concentrações de nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, sulfato e pH ao longo das 6 horas de duração de cada ciclo. Assim, pode-se calcular com maior exatidão os balanços de massa, verificando a real eficiência do processo.

Para isso, foram retiradas amostras do reator a cada variação que acontecia durante o ciclo, por exemplo, início e final de períodos aerados, pulsos de alimentação, início e fim das fases anóxicas.

4.8 ATIVIDADE AERÓBIA DAS BACTÉRIAS OXIDADORAS DE ENXOFRE

Esta metodologia foi desenvolvida com o intuito de verificar a velocidade de consumo de tiosulfato em ambientes aeróbios. Ela foi realizada de forma semelhante à metodologia utilizada para a respirometria explicada no item 4.6.

Durante a 9ª fase de operação, retirou-se 200 mL de suspensão de biomassa do reator e, em um erlenmeyer apropriado com entradas para pHmetro e oxímetro, diluiu-se com solução isotônica (Tabela 4-1, pág. 38, com exclusão do tiosulfato e do íon amônio) seis vezes, até atingir 1,2 litros. Mediram-se as concentrações de íon amônio, nitrito, nitrato e sulfato. Para garantir que todo tiosulfato oxidado no experimento fosse oxidado pelo oxigênio, havia necessidade de remover os compostos nitrogenados. Assim, primeiramente todo o íon amônio foi convertido a nitrato e, posteriormente, este nitrato foi removido pela desnitrificação autotrófica, conforme explicado a seguir.

A temperatura foi mantida em $30 \pm 1^\circ C$, o pH em 7,5, controlado com NaOH 2N e HCl 2,5% (volume) e a agitação em 350 rpm. O biorreator foi aerado até que toda amônia presente fosse convertida a nitrato e, caso houvesse tiosulfato, este também foi convertido a sulfato. Mediu-se o nitrato novamente e foi feita uma estimativa, através da estequiometria sugerida pela Equação 3.32 (pág. 31), da quantidade de tiosulfato necessária para reduzir, na ausência

de oxigênio, o nitrato a nitrogênio gasoso. Adicionou-se um determinado volume de uma solução concentrada de tiosulfato. A concentração de nitrato foi medida ao longo do tempo, até que se tornasse próxima a zero.

Quando a concentração dos compostos nitrogenados estava baixa, iniciou-se o processo. Com a biomassa decantada, foi removido sobrenadante até o volume de um litro. As concentrações de nitrato, sulfato e de SST foram determinadas. As condições de temperatura, pH e agitação foram retomadas, a aeração também foi religada até que o oxigênio dissolvido (OD) atingisse valores próximos à saturação (7 mg O₂/L). Desligou-se a aeração e anotou-se a queda de OD para obter o consumo de oxigênio na respiração endógena. A aeração foi mais uma vez ligada, as condições de pH e temperatura foram retornadas aos valores iniciais, e um pulso 125 mgS-S₂O₃⁻²/L de tiosulfato foi dado, para manter a concentração celular no erlenmeyer, retirou-se o mesmo volume de amostra, filtrou-se e as células foram devolvidas ao reator. A aeração foi cessada e a queda da concentração de oxigênio no meio foi mais uma vez medida para obter os dados da respiração exógena.

Para calcular a velocidade de consumo de oxigênio a Equação 4.9, do balanço de oxigênio foi utilizada. O teste foi realizado com 1,04 gSSV/L.

4.9 PROCEDIMENTOS DE CÁLCULOS

4.9.1 Tempo de retenção hidráulica

O tempo de retenção hidráulica (TRH) foi calculado a partir da Equação 4.11.

$$TRH = \frac{V}{Q} \quad 4.11$$

Onde:

THR - Tempo de retenção hidráulica (dia);

V - Volume útil do reator (L);

Q - Vazão (L/dia).

4.9.2 Remoção de nitrogênio

A eficiência de remoção de nitrogênio foi calculada através da Equação 4.12.

$$\eta_N = \frac{N_e - N_s}{N_e} \cdot 100 \quad 4.12$$

Onde:

η_N – Remoção de Nitrogênio (%)

Considera-se que o nitrogênio removido do sistema seja eliminado na forma de N_2 e para calcular esta quantidade aplica-se a Equação 4.13.

$$N_{N_2} = N_e - N_s \quad 4.13$$

Onde:

N_e – Concentração de $N_{NH_4^+}$ na entrada do sistema (mgN/L);

N_s – Concentração total de nitrogênio solúvel na saída do sistema (mgN/L);

N_{N_2} – Nitrogênio eliminado por unidade de volume do reator (mgN- N_2 /L).

$$N_s = N_{NH_{4s}} + N_{NO_{2s}} + N_{NO_{3s}} \quad 4.14$$

Onde:

$N_{NH_{4s}}$ – Concentração de nitrogênio amoniacal no efluente tratado (mgN- NH_4^+ /L);

$N_{NO_{2s}}$ - Concentração de nitrogênio na forma de nitrito no efluente tratado (mgN- NO_2^- /L);

$N_{NO_{3s}}$ - Concentração de nitrogênio na forma de nitrato no efluente tratado (mgN- NO_3^- /L).

4.9.3 Conversão de tiosulfato

Durante a operação do reator e em experimentos realizados fora deste, não foi possível determinar a concentração de tiosulfato ao longo dos testes devido a interferência que outros compostos causam na análise titulométrica do tiosulfato. A porcentagem de conversão de tiosulfato às outras formas sulfurosas encontradas no reator foi calculada pela Equação 4.15.

$$\text{Convers\~{a}o (\%)} = \frac{S_{SO_4^{-2}} + S_{S^{-2}}}{S_{S_2O_3^{-2}}} \cdot 100 \quad 4.15$$

Onde:

$S_{SO_4^{-2}}$ – Concentra\~{c}o de enxofre na forma de sulfato na sa\xedda do sistema (mg $S_{SO_4^{-2}}/L$);

$S_{S^{-2}}$ – Concentra\~{c}o de enxofre na forma de sulfeto na sa\xedda do sistema (mg $S_{S^{-2}}/L$);

$S_{S_2O_3^{-2}}$ – Concentra\~{c}o de enxofre na forma de tiosulfato na entrada do sistema (mg $S_{S_2O_3^{-2}}/L$).

4.9.4 Fatores de convers\~{a}o

Para determinar o fator de convers\~{a}o do nitrato utilizado para a desnitrifica\~{c}o, $Y_{N/S}$ experimental, foi considerado o sulfato formado e a quantidade de nitrog\~{e}nio eliminado por unidade de volume do reator, obtida atrav\~{e}s de balan\~{c}os de massa.

$$Y_{(N/S)exp} = \frac{N_{N_2}}{S_{SO_4^{-2}}} \quad 4.16$$

Onde:

$Y_{(S/N)exp}$ – fator experimental entre nitrog\~{e}nio gasoso eliminado e sulfato gerado no processo (mg $N_{N_2}/mg S_{SO_4^{-2}}$);

N_{N_2} - Nitrog\~{e}nio eliminado por unidade de volume do reator (mg N_{N_2}/L);

$S_{SO_4^{-2}}$ – Concentra\~{c}o de enxofre na forma de sulfato (mg $S_{SO_4^{-2}}/L$).

Em alguns momentos ser\~{a} discutida a rela\~{c}o $Y_{(S/N)exp}$ que \xe9 o inverso da Equa\~{c}o 4.16

$$Y_{(S/N)exp} = \frac{S_{SO_4^{-2}}}{N_{N_2}} \quad 4.17$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 REATOR SBR

Para dar partida ao reator foi mantido um período com aeração contínua, onde houve variação de carga visando atingir as concentrações esperadas para o início da desnitrificação autotrófica, 500 mg S_2O_3/L e 129 mg NH_4^+/L . Isto foi realizado até a 5ª fase de operação do reator, operando-se com dois ciclos de 12 horas por dia. Os 500 mL de alimentação eram adicionados nos quatro primeiros minutos do ciclo, sendo a hora final de cada ciclo utilizada para decantação e descarte do efluente tratado. Observou-se através de acompanhamento do ciclo (Tabela 9.12 do Anexo, pág. 129), que 11 horas de aeração eram demasiadas para a oxidação da amônia adicionada ao reator, sendo esta consumida nas duas primeiras horas do ciclo como pode ser visto na Figura 5.1. Assim, optou-se por reduzir este período pela metade, já que este substrato era consumido rapidamente pela biomassa nitrificante. Após este período iniciou-se a aeração intermitente, (60 minutos sem aeração e 15 minutos com aeração), com ciclos de 6 horas (sendo 5 horas para reação e uma para decantação e descarte), onde a forma de alimentar o reator variou conforme descrito na Tabela 4-3 (pág. 41).

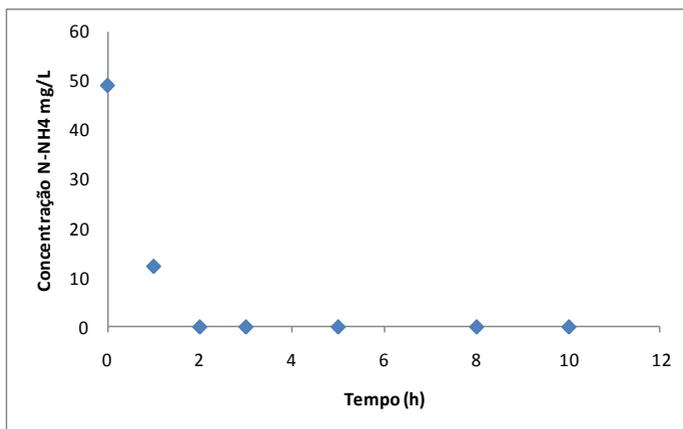


Figura 5-1 Acompanhamento da concentração de nitrogênio amoniacal ao longo do tempo no dia 121 da fase 4 de operação

Durante toda a operação foram monitoradas a concentração de íon amônio e tiosulfato na alimentação e de amônio, nitrato, nitrito,

sulfato e sulfeto na saída do reator (efluente tratado), assim pode-se verificar o momento ideal para a realização de cinéticas. Os dados obtidos ao longo da operação do reator serão divididos em dois itens, 5.1.1 e 5.1.2. No primeiro serão analisadas as fases 1 a 5, nas quais houve progressão da carga, com aeração contínua, buscando a adaptação da biomassa nitrificante. No segundo item serão abordados os dados das fases 6 a 10, com aeração intermitente e com variação da forma de adicionar meio nutritivo ao reator. Assim será possível compreender melhor os processos presentes em cada fase de operação do reator.

Os dados detalhados das determinações analíticas encontram-se no Anexo, das Tabelas 9.1 a 9.11 (páginas 121 a 128).

5.1.1 Etapa de operação com aeração contínua

Nas Figuras 5-2 e 5-3 são observadas as 5 primeiras fases de operação do reator, com variação de carga, conforme Tabela 4.3 (pág. 41). Na primeira encontra-se o monitoramento dos compostos nitrogenados, na segunda estão os compostos sulfurosos e o pH de saída. Os números na parte superior dos gráficos são referentes às fases de operação do reator, os dias que fazem parte de cada fase estão explicitados na Tabela 4.3 (pág. 41).

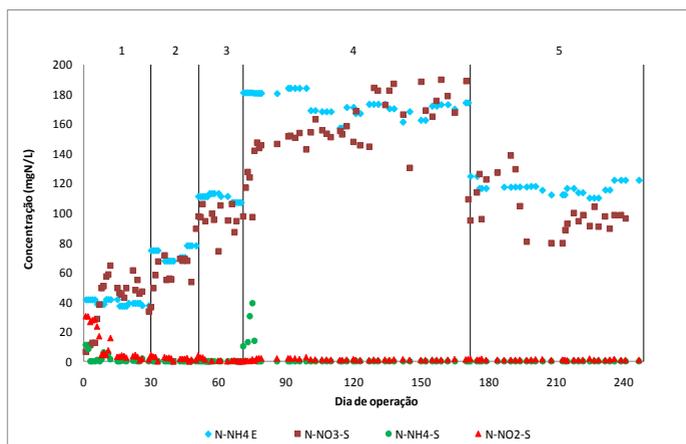


Figura 5-2 Monitoramento dos compostos nitrogenados de entrada (E) e saída (S) durante as fases 1 a 5 de operação do reator SBR (Números sobre o gráfico: 1 – fase 1; 2 – fase 2; 3- fase 3; 4 – fase 4; 5 – fase 5)

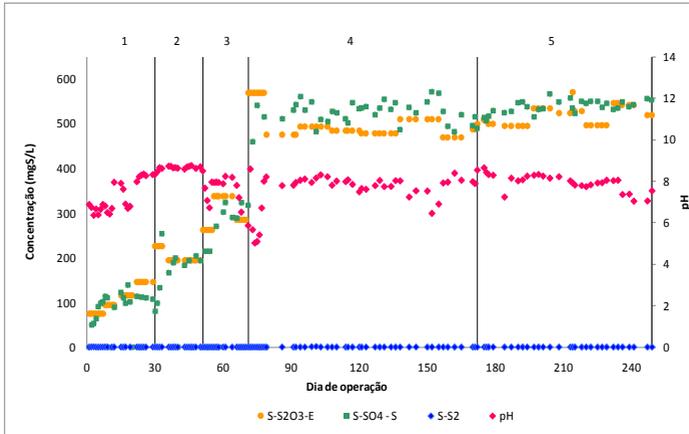


Figura 5-3 Monitoramento dos compostos sulfurosos de entrada (E) e de saída (S) durante as fases 1 a 5 de operação do reator SBR (Números sobre o gráfico: 1 – fase 1; 2 – fase 2; 3- fase 3; 4 – fase 4; 5 – fase 5)

No período onde houve variação da carga, até a 5ª fase, havia aeração contínua no reator, visando o processo de nitrificação. Houve um pequeno acúmulo de nitrito apenas nos primeiros dias de operação, devido à adaptação da biomassa a condição de cultivo imposta. Na quinta fase, a concentração de íon amônio foi reduzida de 179 $\text{mgN-NH}_4^+/\text{L}$ para 129 $\text{mgN-NH}_4^+/\text{L}$ para corresponder a estequiometria sugerida por Campos *et al.* (2008), indicada na Equação 3.32 (pág. 31), observando-se que parte do nitrogênio alimentado não aparece na saída, havendo uma pequena remoção deste. Como houve uma mudança na concentração de nitrogênio amoniacal na alimentação, o pH variou entre 8,1 e 8,4 durante os dias 172 e 213, podendo haver “stripping” de amônia nessas condições, conforme comprovou Gabiatti, 2010. Após este período, ainda houve cerca de 15% de remoção de nitrogênio. O pH médio ao longo de todo o processo ficou em 7,61, o que fica dentro da faixa de pH ideal para nitrificantes, 7,5 a 8,0 (GIESEKE *et al.*, 2006) e para desnitrificantes 6 a 8,5 (SHAO *et al.*, 2010).

Analisando o mesmo período, da 1ª a 5ª fase de operação no gráfico mostrado na Figura 5-3, nota-se que todo o tiosulfato alimentado foi convertido a sulfato, sem formação de outros compostos sulfurosos como sulfetos que ficaram sempre com concentração próxima a zero.

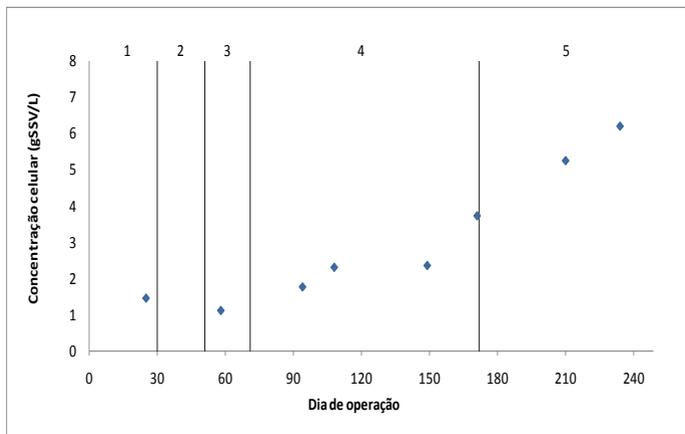


Figura 5-4 Concentração celular nas fases 1 a 5 de operação do reator SBR (Números sobre o gráfico: 1 – fase 1; 2 – fase 2; 3- fase 3; 4 – fase 4; 5 – fase 5)

O reator foi inoculado com aproximadamente 4 gSSV/L. No entanto, nas primeiras semanas de operação o lodo não teve boa decantação, ocorrendo descarte de biomassa, chegando a concentração menor que 2 gSSV/L (Figura 5-4). A partir da fase 4 de operação observou-se acréscimo na concentração celular, chegando a valores próximos a 7gSSV/L.

A Figura 5-5 e a Tabela 5.1 indicam que em todas as fases, com exceção da primeira, houve remoção de formas nitrogenadas. Até a quinta fase, não havia períodos de anaerobiose no reator, a aeração era feita ao longo de todo ciclo, a concentração de oxigênio dissolvido atingiu valores acima de 5 mg O₂/L. Esta remoção em aerobiose pode ser atribuída ao processo NO_x, vide item 3.2.2.5, onde bactérias do gênero *Nitrosomonas* utilizam rotas metabólicas alternativas, sendo capazes de desnitrificar em ambiente aerado, utilizando óxidos de nitrogênio (SCHMIDT *et al.*, 2001) . Gabiatti, 2010, em cinéticas nitrificantes obteve até 30% de remoção de nitrogênio e atribuiu esta perda ao processo NO_x. Além disso, em todas as fases, pode ser considerada a ocorrência de stripping da amônia e erros analíticos, principalmente na determinação do nitrato.

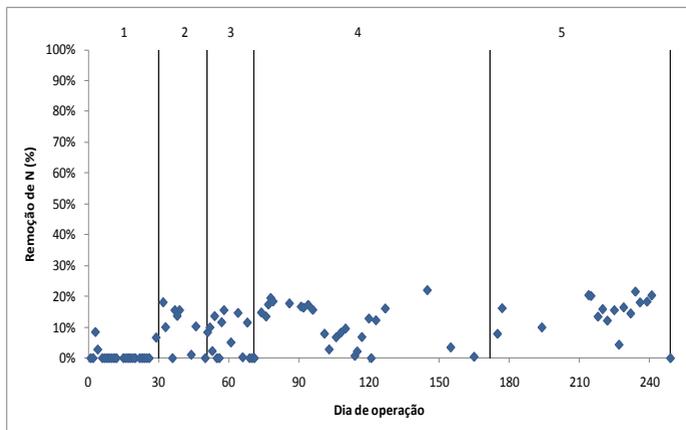


Figura 5-5 Remoção de nitrogênio entre as fases 1 a 5 de operação do reator SBR (Números sobre o gráfico: 1 – fase 1; 2 – fase 2; 3- fase 3; 4 – fase 4; 5 – fase 5)

A média de remoção de nitrogênio e conversão de tiosulfato a sulfato e os respectivos desvios padrões em cada fase podem ser observada na Tabela 5-1.

Tabela 5-1 Eficiência do reator SBR em termos de remoção média de N e geração média de sulfato nas fases 1 a 5

Fases	Remoção de N (%)	Conversão a sulfato (%)
1	1 ($\pm 2,18\%$)	100 ($\pm 23,32\%$)
2	9 ($\pm 7,17\%$)	100 ($\pm 26,46\%$)
3	7 ($\pm 6,13\%$)	100 ($\pm 11,82\%$)
4	10 ($\pm 6,23\%$)	100 ($\pm 10,97\%$)
5	16 ($\pm 4,80\%$)	100 ($\pm 5,02\%$)

Em todas as fases o tiosulfato adicionado no reator foi totalmente convertido a sulfato, a bactéria a qual se atribui a desnitrificação autotrófica, *Thiobacillus denitrificans*, é capaz de respirar utilizando o oxigênio ou nitrato como acceptor final de elétrons.

5.1.2 Etapa de operação com aeração intermitente

A partir da sexta fase a aeração passou a ser intermitente, intercalando 60 minutos de anaerobiose com 15 minutos de aeração,

com vazão de ar de 4,5 L/min. Nas Figuras 5-6 e 5-7 estão apresentados os dados de monitoria do reator entre as fases 6 e 10, onde foram aplicadas diferentes formas de adicionar meio ao reator, conforme Tabela 4.3 (pág. 41). No primeiro estão os dados de monitoramento dos compostos nitrogenados e no segundo dos compostos sulfurosos e do pH de saída do reator. Os números sobre o gráfico representam a fases de operação do SBR.

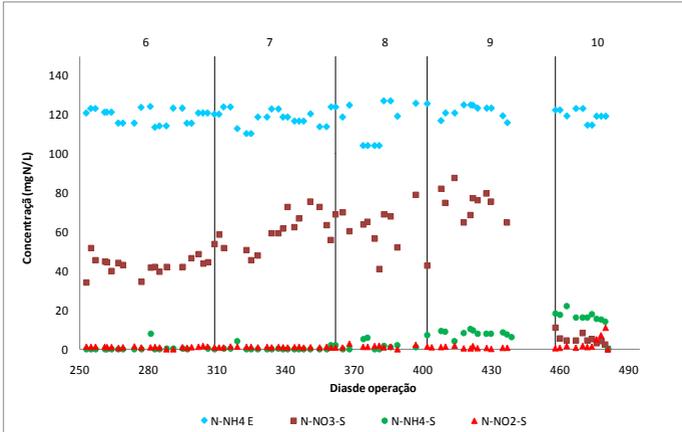


Figura 5-6 Monitoramento dos compostos nitrogenados de entrada (E) e saída (S) durante as fases 6 a 10 de operação do reator SBR (Números sobre o gráfico: 6 – fase 6; 7 – fase 7; 8- fase 8; 9 – fase 9; 10 – fase 10)

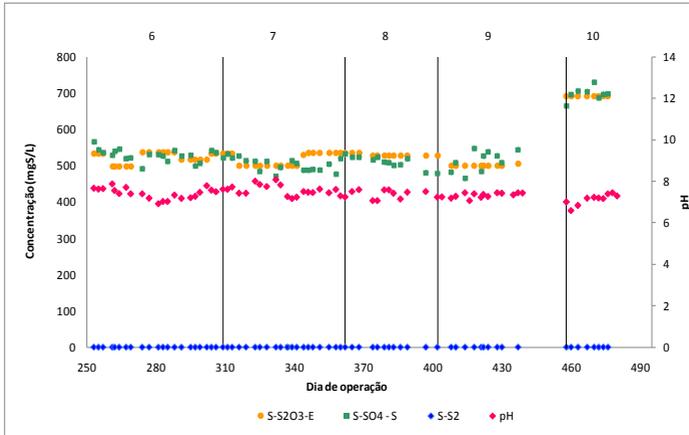


Figura 5-7 Monitoramento dos compostos sulfurosos de entrada (E) e de saída (S) durante as fases 6 a 10 de operação do reator SBR (Números sobre o gráfico 6: – fase 6; 7 – fase 7; 8- fase 8; 9 – fase 9; 10 – fase 10)

A sexta fase foi iniciada no dia 249. A partir deste momento começa ser observada a remoção de nitrogênio mais significativa. Porém, não é observada nenhuma modificação no comportamento dos compostos sulfurosos se comparados com os dados obtidos até a 5ª fase de operação do reator.

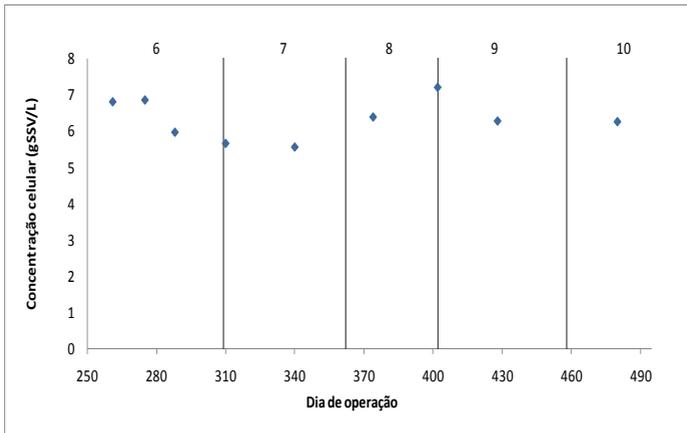


Figura 5-8 Concentração celular entre as fases 6 a 10 de operação do reator SBR (Números sobre o gráfico: 6 – fase 6; 7 – fase 7; 8- fase 8; 9 – fase 9; 10 – fase 10)

A partir da fase 6 foram realizados experimentos fora do reator, sendo necessário a remoção de biomassa. Após a fase 7 iniciou-se descarte de biomassa, para controlar a concentração em aproximadamente 6,5gSSV/L (Figura 5-8).

A média de remoção de nitrogênio (Figura 5-9) e conversão de tiosulfato a sulfato em cada fase pode ser observada na Tabela 5-2.

Tabela 5-2 Eficiência do reator SBR em termos de remoção de N e geração de sulfato

Fases	Remoção de N (%)	Conversão a sulfato (%)
6	61 ($\pm 2,42\%$)	100 ($\pm 4,44\%$)
7	48 ($\pm 7,58\%$)	100 ($\pm 4,75\%$)
8	43 ($\pm 6,31\%$)	100 ($\pm 2,47\%$)
9	34 ($\pm 6,22\%$)	100 ($\pm 6,36\%$)
10	79 ($\pm 2,38\%$)	100 ($\pm 2,34\%$)

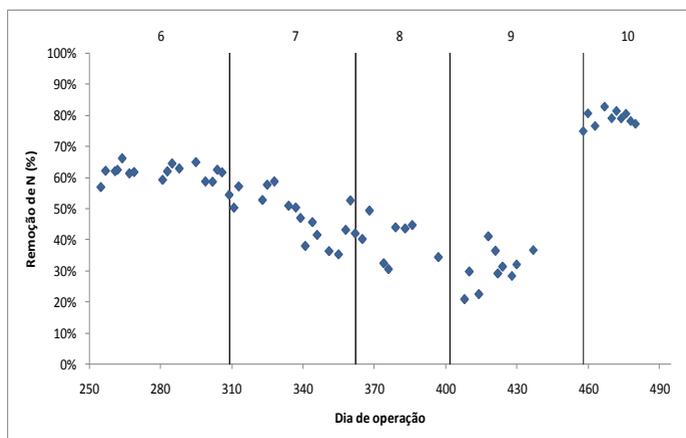


Figura 5-9 Remoção de nitrogênio entre as fases 6 a 10 de operação do reator SBR (Números sobre o gráfico: 6 – fase 6; 7 – fase 7; 8- fase 8; 9 – fase 9; 10 – fase 10)

Se comparado com outros estudos as remoções de nitrogênio obtidas entre as fases 6 e 9 estão abaixo do esperado. Santana, 2006, obteve 72%, Pérez *et al.*(2007), obteve valores acima de 95%. Porém, estes autores utilizaram relações estequiométricas distintas 2,02 mgS/mgN e 0,9 mgS²⁻/mgN-NO₂⁻, respectivamente. Durante a fase 7,

percebeu-se decréscimo na remoção de N ao longo do tempo, reduzindo a eficiência do processo. Assim, para cálculos que serão realizados adiante, assim como para completar a Tabela 5.2, foi considerada a média e o desvio padrão desses valores.

Entre as fases 6 e 9 a relação mássica S/N foi mantida em 3,86 mgS/mgN, dentre essas a fase de operação 6 foi a que apresentou maior eficiência de remoção de N. Visando aumentar esta remoção, decidiu-se por adicionar o meio, na fase 10, da mesma maneira que a efetuada na fase 6 (dividido em quatro pulsos), porém aumentando-se a concentração de tiosulfato para $700\text{mgS}_2\text{O}_3^{-2}/\text{L}$, aumentando a relação S/N para 5,4 mgS/mgN nesta última fase de operação do reator. A remoção de nitrogênio atingiu valores mais expressivos, aproximadamente 80%. Nas fases anteriores, 6 até a 9, a relação S/N era menor, no entanto, tem-se a hipótese que nem todo o tiosulfato adicionado estava de fato disponível para a desnitrificação autotrófica. Cumpre novamente lembrar que a bactéria desnitrificante *Thiobacillus denitrificans* é anaeróbia facultativa, utilizando também o oxigênio na respiração como aceptor de elétrons, oxidando o tiosulfato a sulfato aerobiamente, consumindo o tiosulfato que seria utilizado para a redução do nitrato, conforme será mencionado mais adiante.

Outro ponto a ser observado é a forma de alimentação. Nas fases 6, 7 e 8 os 500 mL de alimentação eram divididos em 4, 3 e 2 pulsos de 125, 166,7 e de 250 mL de meio, respectivamente, distribuídos conforme Figura 4-2 (pág. 42). A fase 6 foi a mais eficiente em termos de remoção de nitrogênio, ou seja, foi nesta fase que houve maior utilização do tiosulfato para a desnitrificação autotrófica.

Quando a alimentação é adicionada em apenas dois pulsos de 250 mL (fase 8), no início da primeira e terceira etapas anaeróbias, observa-se menor remoção de nitrogênio. Pode-se dizer que nessa condição o tiosulfato está em excesso, acima da concentração necessária para reduzir o nitrato presente naquela etapa anaeróbia, havendo maior residual deste composto para etapa aerada seguinte a alimentação e, conseqüentemente, ocorre maior oxidação aeróbia de $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$, formando sulfato. Assim, no segundo ou quarto períodos anaeróbios haverá menor concentração de tiosulfato, insuficiente para reduzir o nitrato, diminuindo a eficiência do processo. Portanto, ao adicionar-se menor quantidade de tiosulfato ao reator em cada fase anaeróbia (fase 6), em quatro pulsos de alimentação, haverá menor residual deste composto ao final do período anóxico e, por

consequente, menor oxidação aeróbia do tiosulfato, aumentando sua disponibilidade como doador de elétrons para a desnitrificação autotrófica, fazendo com que o processo seja mais eficiente em termos de remoção de nitrogênio.

Na fase 9, optou-se por distribuir a alimentação ao longo das 5 horas de reação, já que esta maneira foi utilizada por Santana, 2006, e apresentou maior eficiência de remoção de nitrogênio. Entretanto, ao contrário do que foi encontrado por este autor, a remoção de nitrogênio obtida foi semelhante à encontrada na fase anterior. É importante ressaltar que as biomassas deste trabalho e do proposto por Santana, foram adaptadas e cultivadas de maneiras diferentes, portanto o comportamento de cada uma em situações semelhantes pode ser distinto. A baixa remoção da fase 9 também é atribuída a oxidação aeróbia do tiosulfato.

Para melhor compreender o que acontecia durante cada fase de operação do reator, um ciclo de cada fase foi acompanhado, conforme será visto no próximo item. Lembrando que a cada ciclo de operação eram adicionados 500 mL de meio e, ao seu final, o mesmo volume era removido.

Balanço de massa: nitrogênio amoniacal

Para calcular a velocidade específica de consumo de amônia em cada fase de operação do reator SBR, foi feito o balanço de massa para o nitrogênio amoniacal (Equação 5.1), considerando que o consumo de amônia para síntese celular e para outras rotas metabólicas, que não seja a nitrificação, seja muito pequeno. Foram calculadas médias entre as concentrações de amônia na entrada e na saída do reator nos períodos considerados (vide Tabela 5.3). Conforme citado em Materiais e Métodos, as amostras foram retiradas uma vez por dia, ao final de um ciclo, quando o reator estava com volume de 2L, ou seja, considerando-se os dados de entrada e saída do reator, portanto pode-se considerar um balanço para reator contínuo.

$$\frac{dN_{NH_4^+}}{dt} = (D \cdot N_{NH_{4e}^+}) - (D \cdot N_{NH_{4s}^+}) - q_{NH_4} \cdot X \quad 5.1$$

Onde:

$N_{NH_{4e}^+}$ - concentração de nitrogênio amoniacal na entrada do reator (mgN- NH_4^+ /L);

$N_{NH_{4s}^+}$ - concentração de nitrogênio amoniacal na saída do reator (mgN- NH_4^+ /L);

X – concentração celular (gSSV/L);

q_{NH_4} – velocidade específica de consumo de nitrogênio amoniacal (mgN- NH_4^+ /gSSV.d);

D – Vazão específica de alimentação (d^{-1}).

Como as amostras eram retiradas no final do ciclo, do efluente tratado e não havia grandes variações na concentração de íon amônio na saída do reator, pode-se considerar estado pseudo-estacionário. Para o cálculo do q_{NH_4} , foi calculada a concentração média de biomassa em cada fase.

$$\frac{dN_{NH_4^+}}{dt} = 0 \quad 5.2$$

Assim, a velocidade específica de consumo de $N_{NH_4^+}$ será:

$$q_{NH_4} = \frac{D \cdot (N_{NH_4e^+} - N_{NH_4s^+})}{X} \quad 5.3$$

A vazão específica de alimentação é dada pela Equação 5.4.

$$D = \frac{Q}{V} \quad 5.4$$

Onde:

Q = vazão de alimentação (1L/d nas fases 1 a 5 e 2 L/d nas fases 6 e 10)

V = Volume do reator (2 L)

Tabela 5-3 Velocidades específicas de consumo de $N_{NH_4^+}$, calculadas com valores médios para cada fase.

Fase	Período (dias)	X (gSSV/L)	$N_{NH_4e^+}$ (mgN/L)	$N_{NH_4s^+}$ (mgN/L)	q_{NH_4} (mgN- NH_4^+ /gSSV.d)
1	3-29	1,45	39,26	1,28	13,1
2	32-48	1,28	71,74	0,00	28,0
3	53-68	1,11	110,87	0,03	49,9
4	77-145	2,53	174,73	0,00	34,5
5	177-239	5,72	115,06	0,00	10,1
6	255-306	6,55	119,68	0,49	18,2

7	323-362	5,61	117,15	0,28	20,8
8	376-410	6,8	116,68	2,08	16,9
9	418-463	6,28	121,73	8,23	18,1
10	460-480	6,26	119,82	16,93	16,4

Durante o período de progressão de carga, fases 1 a 3, com a concentração de amônia sendo elevada até aproximadamente 110 mg $N_NH_4^+/L$ a velocidade específica de consumo aumentou gradativamente, já que a concentração celular não apresentou variação expressiva. Nas fases 4 e 5 a concentração da biomassa apresentou um aumento considerável e, com isso, q_{NH_4} sofreu um decréscimo. É importante ressaltar também que na fase 5 a concentração de amônia no reator foi reduzida, para atender a nova relação estequiométrica que o reator foi submetido (CAMPOS *et al.*, 2008). A partir da fase 6, onde iniciou-se aplicação de aeração intermitente no reator, a velocidade específica de consumo da amônia praticamente dobrou em relação a fase 5, devido a redução do tempo de cada ciclo de 12 para 6 horas, dobrando a vazão específica de alimentação. Considerando isso, conclui-se que o acréscimo na velocidade de consumo da amônia se deve ao aumento da atividade da biomassa nitrificante devido ao maior número de ciclos aplicados por dia ao reator, porém a forma de alimentação do reator pouco influenciou a atividade das BOA.

Os valores de q_{NH_4} encontrados são considerados baixos quando comparados com experimentos realizados por Santana (2006) e por Pérez *et al.* (2007), que operaram reatores de forma semelhante ao aplicado neste estudo. Estes autores obtiveram valores entre 71 - 124 $mgN_NH_4^+/gSST.d$ e 840 $mgN_NH_4^+/gSST.d$, respectivamente. Beristain-Cardoso *et al.*, 2010, obtiveram valores entre 130 e 393 $mgN_NH_4^+/gSSV.d$ ao testar a influência da presença de compostos sulfurosos na nitrificação. Entretanto, nos dois primeiros casos a carga amoniacal aplicada foi superior a aplicada aqui e a concentração celular estava em 1 e 2 $gSSV/L$. No último, os testes foram realizados em batelada, evidenciando a influência que a forma de operar um reator e as condições da biomassa utilizada causam na eficiência do processo.

Cálculo da velocidade específica de eliminação de nitrogênio.

O nitrato formado pela oxidação da amônia é utilizado na desnitrificação autotrófica, formando nitrogênio gasoso. A velocidade específica de eliminação de nitrogênio pode ser obtida pela Equação

5.5. Para seu cálculo considerou-se a quantidade de nitrogênio removido por unidade de volume do reator, que é obtida pela Equação 4.13.

Os dados foram adquiridos sempre com o reator em seu volume final de 2 L, ou seja, considerando um ciclo completo de alimentação, utilizando os dados de saída de reator. A concentração celular média de cada fase foi utilizada nos cálculos.

$$q_{N_2} = \frac{(N_e - N_s) \cdot Q}{V \cdot X} \quad 5.5$$

$$q_{N_2} = \frac{D \cdot (N - N_2)}{X} \quad 5.6$$

Onde:

N_{N_2} – Massa de nitrogênio gasoso eliminada por unidade de volume de reator (mgN_{N₂}/L);

q_{N_2} – velocidade específica de formação de nitrogênio gasoso (mgN_{N₂}/gSSV.d);

N_e – Concentração de $N_{NH_4^+}$ na entrada do sistema (mgN/L);

N_s – Concentração total de nitrogênio na saída do sistema (mgN/L).

A Tabela 5-4 apresenta os resultados obtidos para as fases onde havia períodos anaeróbios. Nas demais fases (1 a 5) não foram consideradas pois a desnitrificação foi baixa nestes períodos. Para o cálculo do q_{N_2} foram calculadas as médias de remoção de nitrogênio nos períodos indicados na Tabela 5-4. Na fase 7 houve maior variação da remoção de N ao longo do tempo, porém, para facilitar os cálculos também utilizou-se para o balanço a média desta remoção para esta fase.

Tabela 5-4 Velocidades específicas de formação de N_{N_2} .

Fase	Período (dias)	X (gSSV/L)	N_{N_2} (mgN/L)	q_{N_2} (mgN _{N₂} /gSSV.d)
6	255-306	6,55	74,62	11,4
7	323-362	5,61	53,80	9,6
8	376-410	6,8	46,34	6,8
9	418-463	6,28	37,98	6,0
10	460-480	6,26	93,29	14,9

As velocidades específicas de produção de nitrogênio gasoso foram mais elevadas em fases onde a alimentação era distribuída em 4 pulsos (fases 6 e 10), assim como a eficiência de remoção de nitrogênio, por motivo já explicado anteriormente. Quando a alimentação foi realizada de maneira contínua, ao longo das 5 horas de reação do ciclo a velocidade caiu quase pela metade, em relação à fase 6, fato que será melhor compreendido no item 5.2. Na última fase de operação, com a alimentação distribuída em quatro pulsos no início de cada período anaeróbio, a relação mássica S/N foi elevada para $5,3\text{mgS}_2\text{O}_3^{-2}/\text{mgN_NH}_4^+$, a velocidade de produção de nitrogênio gasoso foi maior, devido à maior disponibilidade de tiosulfato como doador de elétrons em cada período anaeróbio do reator havendo, assim, maior eficiência de remoção de nitrogênio.

Determinação da velocidade específica de geração de sulfato

Todo tiosulfato adicionado ao meio foi oxidado a sulfato, ora aeróbia, ora anaerobiamente. Como não era possível quantificar o tiosulfato após ele ter sido acrescentado junto aos outros compostos presentes no reator, quantificou-se o sulfato no efluente tratado. Considera-se que a velocidade específica de produção de enxofre na forma de sulfato é igual à velocidade específica de consumo de enxofre na forma de tiosulfato.

O balanço de massa para o sulfato, efetuado para os dados obtidos ao final de um ciclo, com o reator com 2 L, pode ser visto nas Equações 5.7 e 5.8. Para este cálculo foi considerada a concentração celular média em cada fase. Na Tabela 5-5 estão apresentados os resultados em cada fase de operação do reator.

$$\frac{dS_{SO_4^{-2}}}{dt} = -(D \cdot S_{SO_4^{-2}}) + q_{SO_4} \cdot X \quad 5.7$$

Assim como no cálculo da velocidade específica de consumo de amônio, pode-se considerar estado pseudo-estacionário, pois não havia grandes variações na concentração de sulfato na saída do reator.

$$q_{SO_4} = \frac{D \cdot (S_{SO_4^{-2}})}{X} \quad 5.8$$

Onde:

$S_{SO_4^{-2}}$ – Concentração de enxofre na forma de sulfato ($mgS_{SO_4^{-2}}/L$);

q_{SO_4} - velocidade específica de produção de sulfato, ou de conversão do tiosulfato ($mgS_{SO_4^{-2}}/gSSV.d$).

Tabela 5-5 Velocidades específicas de formação de sulfato

Fase	Período (dias)	X (gSSV/L)	$S_{SO_4^{-2}}$ (mgS/L)	q_{SO_4} ($mg S_{SO_4^{-2}}/gSSV.d$)
1	3-29	1,45	105,35	36,3
2	32-48	1,28	190,70	74,5
3	53-68	1,11	287,78	129,6
4	77-145	2,53	526,56	104,1
5	177-239	5,72	539,40	47,2
6	255-306	6,55	530,76	81,0
7	323-362	5,61	498,65	88,9
8	376-410	6,8	507,81	74,7
9	418-463	6,28	508,93	81,0
10	460-480	6,26	696,54	111,3

A variação da velocidade específica de formação de sulfato apresenta comportamento semelhante à velocidade específica de consumo de amônia em cada fase de operação do reator. Nas fases onde a aeração aplicada em todo ciclo (1 a 5), q_{SO_4} varia conforme a carga aplicada no reator e com a concentração de biomassa. Nas fases onde ocorre desnitrificação autotrófica (6 a 10) a velocidade não apresenta grandes variações, não sendo influenciada pela forma de alimentação. Na fase 10 de operação, a velocidade de formação de sulfato sofre acréscimo devido ao aumento da concentração de tiosulfato adicionado ao meio, o qual foi totalmente convertido a SO_4^{-2} . Estes valores estão bem abaixo dos alcançados por Santana (2006) e Amim (2008), o primeiro obteve q_{SO_4} entre 515,04 e 590,64 $mg S_{SO_4^{-2}}/gSST.d$, o segundo obteve 334,46 e 509,95 $mgS_{SO_4^{-2}}/gSST.d$. Esta diferença entre este estudo e os anteriores pode ser atribuída à elevada concentração celular deste experimento. Pode ser observado que a maior velocidade de produção de sulfato foi encontrada na fase de operação 3, com concentração de biomassa próxima a 1 gSSV/L, indicando que a biomassa estava apta a oxidar tiosulfato e, nas demais fases, com concentração de biomassa elevada

(superiores a 5,5 gSSV/L), a velocidade é ficou reduzida, pois o processo estava limitado a consumir apenas 500 mgS-S₂O₃⁻²/L. Caso essas medidas tivessem sido feitas em batelada, com concentração de biomassa reduzida, os valores obtidos provavelmente seriam diferentes dos obtidos no monitoramento do reator.

5.1.3 Relação entre produção de sulfato e remoção de nitrogênio

A Equação 3.32 sugere que a cada grama de nitrogênio consumido na forma de nitrato, sejam produzidos 3,86 gramas de enxofre na forma de sulfato ou ainda 0,26 gN/gS. Portanto, para verificar se a desnitrificação autotrófica foi o metabolismo responsável pelo consumo do nitrato formado na nitrificação, calculou-se o fator $Y_{(S/N)exp}$ conforme Equação 4.17 (pág. 54 de Materiais e Métodos). A comparação foi realizada a partir da sexta fase do reator, onde períodos anaeróbios foram impostos ao reator, iniciando o processo de desnitrificação.



Tabela 5-6 Fator experimental de formação de sulfato e remoção de nitrogênio a partir da 6ª fase de operação do reator.

Fase	Período (dias)	q_{N_2} (mgN_N ₂ /gSSV.d)	q_{SO_4} (mg S_SO ₄ ⁻² /gSSV.d)	$Y_{S/Nexp}$ (mgS/mgN)
6	255-306	11,4	81,0	7,10
7	323-362	9,6	88,9	9,26
8	376-410	6,8	74,7	10,98
9	418-463	6,0	81,0	13,50
10	460-480	14,9	111,27	7,47

O fator $Y_{S/N}$ experimental encontrado (Tabela 5-6) foi muito superior ao teórico (3,56mgS/mgN), indicando que parte do tiossulfato adicionado ao reator foi utilizado para outros fins que não a desnitrificação autotrófica, já que em todas as fases de operação obteve-se 100% de conversão de tiossulfato a sulfato. Como será comprovado mais adiante, o oxigênio também é utilizado como

aceptor de elétrons pelas bactérias oxidadoras de enxofre, transformando o tiosulfato em sulfato.

No entanto, o fator $Y_{S/N_{exp}}$ foi menor nas fases mais eficientes do processo, sugerindo que a alimentação dividida em quatro pulsos de 125 mL, realmente reduz a utilização do tiosulfato por outras rotas metabólicas.

5.2 ACOMPANHAMENTO DO CICLO

Os dados até agora apresentados dizem respeito ao monitoramento do reator, analisando-se o efluente tratado do reator, sendo observada ali a concentração de compostos nitrogenados e sulfurosos, fornecendo dados sobre a eficiência do processo. Entretanto, não se sabe o que realmente está acontecendo durante o período de reação, ou seja, como os compostos estão sendo reduzidos ou oxidados.

Com o objetivo de detalhar o comportamento do processo ao longo das 5 horas de reação que o reator foi submetido, a partir da sétima fase foram feitos acompanhamentos dessas fases que serão detalhadas a seguir.

5.2.1 Fase 7

Nesta fase a forma de aeração foi mantida, alternando-se 60 minutos em anaerobiose e 15 minutos aerados, a alimentação era adicionada em 3 pulsos de aproximadamente 167 mL no início das 3 primeiras fases anaeróbias (Figura 4.2, pág.42). Optou-se por reduzir o número de pulsos de alimentação e, conseqüentemente, aumentar o volume adicionado de cada vez, visando aumentar a disponibilidade de tiosulfato para a desnitrificação nos períodos anóxicos.

As Figuras 5-10 e 5-11 mostram o monitoramento do reator nesta fase, durante os 51 dias de operação. A remoção média de nitrogênio foi de 48%. Os dados apresentados nestas Figuras são os mesmos das Figuras 5-6 e 5-7 (pág. 60 e 61), foram colocados aqui novamente para facilitar a discussão dos dados.

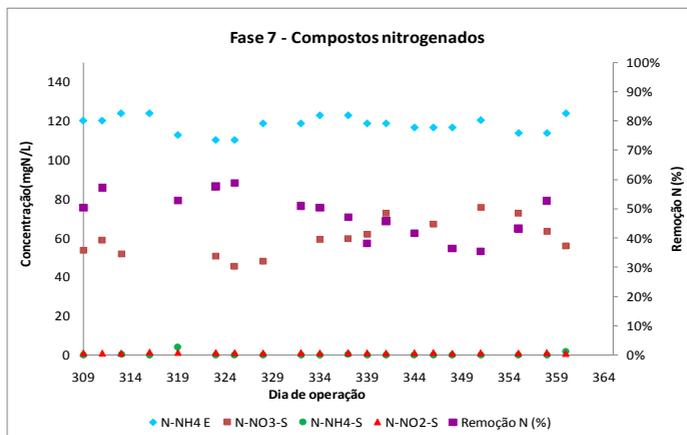


Figura 5-10 – Concentração das formas nitrogenadas de entrada (E) e de saída (S), remoção de N na fase 7

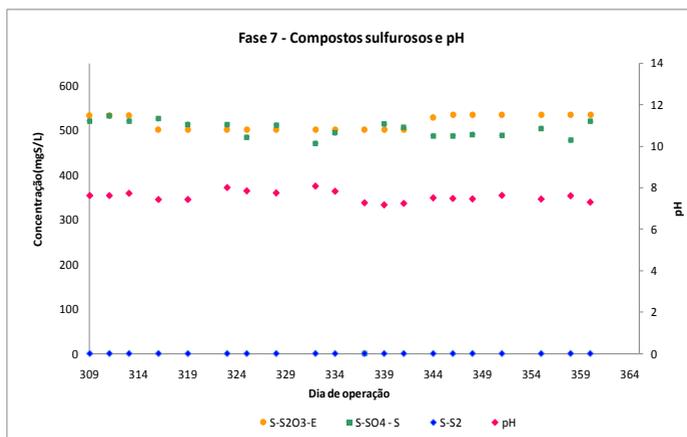


Figura 5-11 - Concentração das formas sulfurosas de entrada (E) e de saída (S), e o pH na fase 7

O reator sempre apresentou uma resposta muito rápida às modificações impostas. Não houve acúmulo de mônia nem nitrito no início da fase, a conversão de tiosulfato a sulfato permaneceu em torno de 100% não havendo formação de outras formas sulfurosas.

O acompanhamento de um ciclo (dia 325) desta fase está representado na Figura 5-12. A concentração de biomassa neste dia estava em 5,56 g SSV/L, medida ao final do ciclo. Esse gráfico está

representado em massa ao invés de concentração, pois o gráfico com as concentrações dos constituintes mascarava, principalmente, o comportamento do sulfato ao longo do ciclo devido ao efeito de diluição.

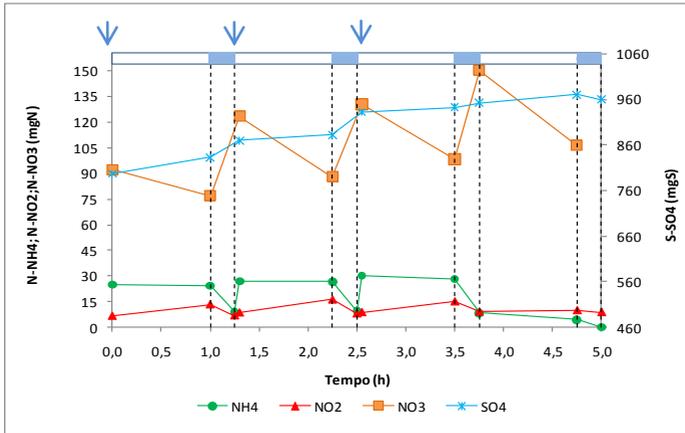


Figura 5-12 – Massa de amônia, nitrito, nitrato e sulfato no dia 325 de operação na fase 7 (■ períodos aerados, □ períodos anaeróbios, ↓ adição de 167 mL de meio em cada pulso)

A Tabela 5-7 mostra a variação das massas (Anexo, Tabela 9-14, pág. 130) e a Tabela 5-8 indica as velocidades específicas de consumo de amônia e de produção e consumo do nitrito, nitrato e sulfato em cada período do ciclo. Para o cálculo das velocidades específicas de consumo e produção em cada período aeróbio e anaeróbio foram consideradas que tais velocidades eram constantes ao longo desses períodos, com volume constante em cada um destes momentos, sendo possível estimá-las dividindo a variação de massa pela variação do tempo de determinado período. Este valor foi dividido mais uma vez pela massa de células (gSSV), que fica constante a medida que o reator é preenchido (11,12gSSV).

Tabela 5-7 Variação da massa de substratos e produto do dia 325 da fase 7.

Período	tempo (h)	$\Delta N_{NH_4^+}$ (mgN)	$\Delta N_{NO_2^-}$ (mgN)	$\Delta N_{NO_3^-}$ (mgN)	$\Delta S_{SO_4^{2-}}$ (mgS)
Anaeróbio 1	0-1h	-	6,83	15,28*	35,99
Aeróbio 1	1h-1,25h	15,25*	6,59*	18,15	25,71
Anaeróbio 2	1,25-2,25h	-	7,75	35,42*	12,67
Aeróbio 2	2,25h-2,5h	17,27*	8,28*	40,12	19,71
Anaeróbio 3	2,5h-3,5h	-	6,42	32,09*	10,76
Aeróbio 3	3,5h-3,75h	20,08*	6,12*	51,95	9,22
Anaeróbio 4	3,75h-4,75h	-	0,87	43,96*	18,44
Aeróbio 4	4,75h-5h	4,31*	1,17*	-	10,76*

* consumo de N ou S, as demais variações são de produção de N ou S

Tabela 5-8 Velocidades específicas de consumo e produção de amônia, nitrito, nitrato e sulfato do dia 325 da fase 7.

Período	tempo (h)	$q_{N_{NH_4}}$ (mgN/g SSV.h)	$q_{N_{NO_2}}$ (mgN/gS SV.h)	$q_{N_{NO_3}}$ (mgN/gSS V.h)	$q_{S_{SO_4}}$ (mgS/gSS V.h)
Anaeróbio 1	0-1h	-	0,61	1,37*	3,24
Aeróbio 1	1h-1,25h	5,49*	2,37*	6,53	9,25
Anaeróbio 2	1,25-2,25h	-	0,70	3,18*	1,14
Aeróbio 2	2,25h-2,5h	6,21*	3,98*	14,43	7,09
Anaeróbio 3	2,5h-3,5h	-	0,58	2,89*	0,97
Aeróbio 3	3,5h-3,75h	7,22*	2,20*	18,69	3,32
Anaeróbio 4	3,75h-4,75h	-	0,08	3,95*	1,66
Aeróbio 4	4,75h-5h	1,55*	0,42*	16,67*	3,87*

*Velocidades específicas de consumo, as demais são de produção

Analisando a Figura 5-12 e a Tabela 5-7, percebe-se que houve consumo praticamente de todo nitrogênio amoniacal que foi adicionada ao reator ($56,9 \text{ mgN_NH}_4^+$), apresentando residual de $0,18 \text{ mg}$ ($0,09 \text{ mg/L}$), sendo transformada em nitrato. Porém fazendo a mesma análise para o nitrato, percebe-se que há produção e consumo excessivo deste composto (excluiu-se o último ponto do ciclo devido à determinação incorreta de nitrato). Foram produzidos $110,22 \text{ mgN_NO}_3^-$ e consumidos $126,75 \text{ mgN_NO}_3^-$. Isso se deve a algum erro na determinação deste composto, devido provavelmente a remoção inadequada de algum interferente. Levando em consideração a estequiometria para a nitrificação, tem-se que cada mol de NH_4^+ forma 1 mol de NO_3^- e esta relação 1:1 também é aplicada para massa de nitrogênio. Assim, deveriam ter sido formados apenas $56,9 \text{ mgN_NO}_3^-$, metade do que foi contabilizado.

A velocidade específica de consumo da amônia foi maior nos três primeiros períodos aerados, onde havia maior disponibilidade de substrato para as bactérias oxidadoras de amônia, já que a adição do meio foi realizada na fase anaeróbia precedente a cada fase aerada. O oxigênio dissolvido variou entre 3 e $4 \text{ mgO}_2/\text{L}$ durante as fases aeradas, se elevando para valores acima de $5 \text{ mgO}_2/\text{L}$ no último período aerado, onde q_{NH_4} ficou menor que os anteriores, indicando menor atividade das bactérias oxidadoras de amônia devido a baixa concentração de substrato.

A velocidade específica de consumo de nitrato foi menor na primeira etapa anaeróbia, apresentando valores maiores ao longo das outras etapas anaeróbias, devido ao acúmulo deste composto no reator.

Ao longo das 5 horas de reação do ciclo a massa de sulfato aumentou progressivamente, tanto nas fases aeradas como nas anaeróbias, formando $132,5 \text{ mg S_SO}_4^{-2}$ indicando que as bactérias oxidadoras de enxofre estavam aptas a oxidar o tiosulfato nas duas condições.

As velocidades apresentadas na Tabela 5-8, referentes ao consumo de N_NH_4^+ e produção de S_SO_4^{-2} são menores que as obtidas no Item 5.1.2. Isto ocorre, pois elas foram obtidas através de variações de massa observadas em períodos de 15 minutos ou 1 hora. Porém elas não representam a real velocidade específica de consumo de substrato no ciclo, e sim a velocidade de consumo de uma fração da alimentação.

Para obter as velocidades específicas, q_{N_NH4} e q_{S_SO4} , deste ciclo deve-se quantificar a massa de N_NH4^+ consumida em todas etapas aeradas, e a massa produzida de S_SO4^{-2} (em aerobiose e anaerobiose) ao longo das 6 horas de duração do ciclo, como mostram as Equações 5.9 e 5.10.

$$q_{N_NH4} = \frac{(\Delta M_{NH4})_1 + (\Delta M_{NH4})_2 + (\Delta M_{NH4})_3 + (\Delta M_{NH4})_4}{M_x \cdot t} \quad 5.9$$

$$q_{N_NH4} = \frac{(15,25)_1 + (17,27)_2 + (20,08)_3 + (4,31)_4}{11,12.6}$$

$$q_{N_NH4} = 0,85 \text{mgN_NH}_4^+/\text{gSSV.h ou } 20,4 \text{ mgN_NH}_4^+/\text{gSSV.d}$$

$$q_{S_SO4} = \frac{(\Delta SO_4^{-2})_t}{M_x \cdot t} \quad 5.10$$

$$q_{S_SO4} = \frac{35,99 + 25,71 + 12,67 + 19,71 + 10,76 + 9,22 + 18,44}{11,12.6}$$

$$q_{S_SO4} = 1,99 \text{mgS_SO}_4^{-2}/\text{gSSV.h ou } 47,76 \text{ mgS_SO}_4^{-2}/\text{gSSV.d}$$

Onde:

ΔM_{NH4} – Variação de massa de nitrogênio amoniacal consumido em cada período aeróbio;

$\Delta SO_4^{-2}_t$ – Total de massa de enxofre produzido na forma de sulfato durante o ciclo;

M_x – Massa de células;

q_{N_NH4} – Velocidade específica de consumo de nitrogênio amoniacal (mgN_NH₄⁺/gSSV.h);

q_{S_SO4} – Velocidade específica de produção de enxofre na forma de sulfato (mgS_SO₄⁻²/gSSV.h).

Para calcular o $Y_{S/N}$ é necessário conhecer quantidade de sulfato produzido ao longo do ciclo e a massa de nitrogênio eliminado do reator. Para calcular a massa de sulfato formado, basta somar as quantidades formadas de $S_SO_4^{-2}$ em todos períodos (aerados e anaeróbios) do ciclo. Na Figura 5-12, nos períodos anaeróbios, parte do nitrato é eliminado pela desnitrificação e outra parte forma apenas nitrito, deste modo, para calcular a quantidade de nitrogênio que foi de fato eliminado do reator é necessário subtrair a variação de nitrato

consumido da variação de nitrito formado em cada período anaeróbio, como mostra a Equação 5.11.

$$N_r = [(\Delta NO_{3an}) - (\Delta NO_{2an})]_1 + [(\Delta NO_{3an}) - (\Delta NO_{2an})]_2 + [(\Delta NO_{3an}) - (\Delta NO_{2an})]_3 + [(\Delta NO_{3an}) - (\Delta NO_{2an})]_4 \quad 5.11$$

Onde:

ΔNO_{2an} – Variação da massa de nitrogênio na forma de nitrito em cada período anaeróbio;

ΔNO_{3an} – Variação da massa de nitrogênio na forma de nitrato em cada período anaeróbio;

N_r – Massa de nitrogênio removido do reator.

Assim, substituindo os dados Tabela 5.7 na Equação 5.11, obtêm-se a massa de nitrogênio eliminado do reator.

$$N_r = [(15,28)-(6,83)]+[(35,42)-(7,75)]+[(32,09)-(6,42)]+[(43,09)-(0,87)]$$

Portanto,

$$N_r = 104,88 \text{ mgN}$$

$$Y_{(S/N)exp} = \frac{(\Delta SO_4^{-2})_t}{N_r} \quad 5.12$$

$$Y_{(S/N)exp} = \frac{(35,99+25,71+12,67+19,71+10,76+9,22+18,44)}{104,88}$$

$$Y_{(S/N)exp} = \frac{132,5}{104,88}$$

$$Y_{(S/N)exp} = 1,26 \text{ mgS/mgN}$$

Onde:

$\Delta SO_4^{-2}_t$ – Total de massa de enxofre produzido na forma de sulfato durante o ciclo;

$Y_{(S/N)exp}$ – Fator experimental entre nitrogênio removido e sulfato formado.

Fazendo este cálculo obteve-se $Y_{S/Nexp}$ de 1,26 mgS/mgN, menor que o fator obtido para a fase 7, descrito na Tabela 5-6. Neste

ciclo, conforme explicitado anteriormente, o nitrato foi super estimado, reduzindo o valor de $Y_{S/N_{exp}}$.

5.2.2 Fase 8

Nesta fase, a alimentação foi adicionada em apenas dois pulsos de 250 mL cada, no início da primeira e da terceira fase anaeróbia, aumentando a concentração de tiosulfato nessas etapas e de amônia na primeira e terceira fases aeradas (Figura 4.2, pág.42).

O monitoramento do reator durante os 38 dias de operação está representado nas Figuras 5-13 e 5-14, assim como nas Figuras 5-6 e 5-7 (pág. 60 e 61). Esses dados são mostrados novamente para facilitar a compreensão do leitor. A remoção média de nitrogênio ficou em 41%, ainda menor do que a encontrada na fase 7. A concentração celular durante esta fase estava em 6,39 gSSV/L.

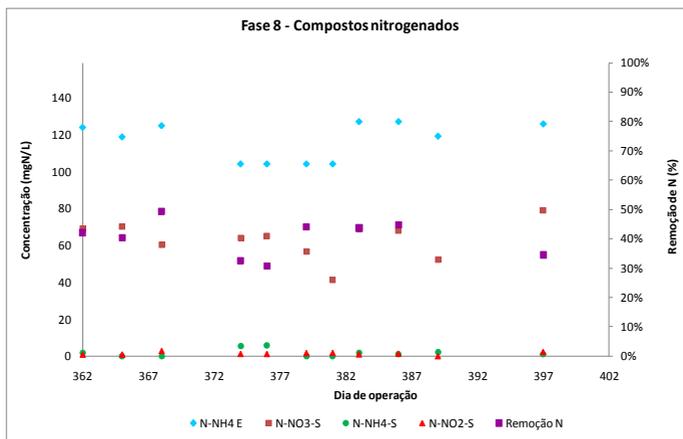


Figura 5-13 Concentração das formas nitrogenadas de entrada (E) e de saída (S) e remoção de nitrogênio na fase 8 de operação do reator

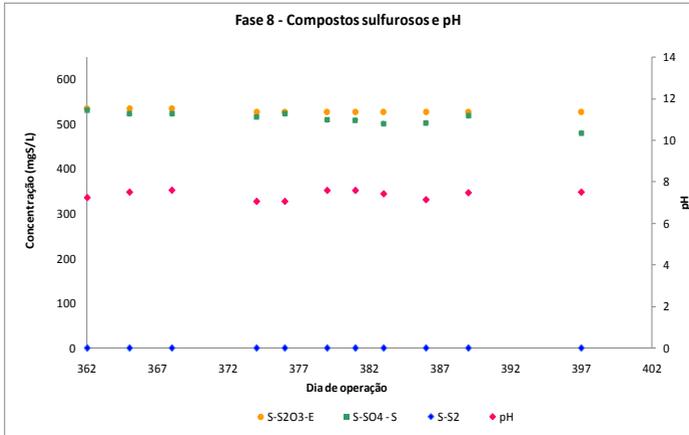


Figura 5-14 Concentração das formas sulfurosas de entrada (E) e de saída (S) e pH na fase 8 de operação do reator

Na fase 8, assim como na fase 7, não houve acúmulo de amônia ou nitrito nos primeiros dias de operação, indicando a rápida adaptação da biomassa a uma carga mais elevada em cada alimentação. A forma de aerar não foi alterada, visando verificar a influência da maneira de alimentar o reator na eficiência de remoção de nitrogênio. A conversão de tiosulfato a sulfato foi completa durante todo período.

A Figura 5-15 mostra o acompanhamento de um ciclo do dia 383 de operação, equivalente ao 21º dia de operação do reator deste modo. Neste dia a concentração celular medida foi de 6,46 gSSV/L.

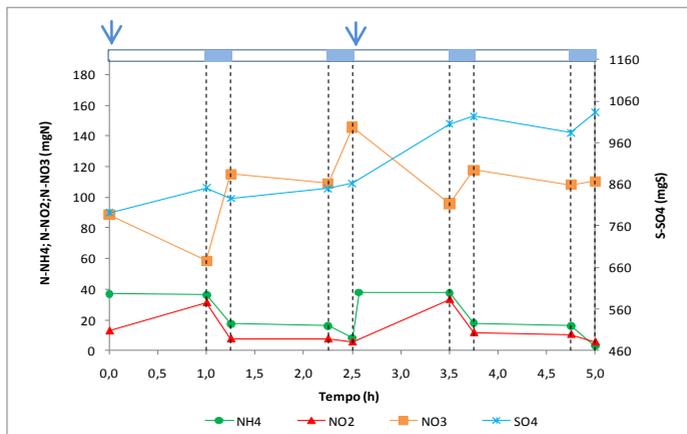


Figura 5-15 Massa de amônia, nitrito, nitrato e sulfato no dia 383 de operação na fase 8 (■ períodos aerados, □ períodos anaeróbios, √ adição de 250 mL de meio em cada pulso).

Conforme esperado, é possível visualizar maior consumo de nitrato nas fases anaeróbias, onde a alimentação contendo amônia e tiosulfato foi adicionada. Como a disponibilidade de substrato (tiosulfato) é maior, as bactérias desnitrificantes, oxidadoras de enxofre possuem maior atividade, utilizando o nitrato com maior velocidade.

As bactérias oxidadoras de amônia apresentaram comportamento análogo na primeira e terceira fase aerada, com a maior disponibilidade de nitrogênio amoniacal, há maior consumo desta substância nestes períodos. Na segunda e quarta fases anaeróbias as concentrações dos compostos nitrogenados e do sulfato apresentaram pequenas variações, devido a menor disponibilidade de substratos.

As Tabelas 5-9 e 5-10 foram geradas da mesma forma que no item anterior. Para o cálculo das velocidades específicas de consumo e produção foram consideradas que tais velocidades eram constantes ao longo de um período aerado ou um período anaeróbio, com volume constante em cada um destes momentos, sendo possível estimá-las dividindo a variação de massa pela variação do tempo de determinado período. Este valor foi dividido mais uma vez pela massa de células (gSSV), que fica constante a medida que o reator é preenchido (12,92gSSV).

Tabela 5-9 Variação da massa de substratos e produto do dia 383 da fase 8.

Período	tempo (h)	$\Delta N_{NH_4^+}$ (mgN)	$\Delta N_{NO_2^-}$ (mgN)	$\Delta N_{NO_3^-}$ (mgN)	$\Delta S_{SO_4^{2-}}$ (mgS)
Anaeróbio 1	0-1h	-	18,43	30,07*	59,36
Aeróbio 1	1h-1,25h	18,66*	23,55*	56,53	25,63*
Anaeróbio 2	1,25-2,25h	-	0,00	6,01*	24,28
Aeróbio 2	2,25h-2,5h	7,93*	2,05*	36,69	12,14
Anaeróbio 3	2,5h-3,5h	-	19,31	42,21*	81,69
Aeróbio 3	3,5h-3,75h	19,74*	21,65*	21,99	18,50
Anaeróbio 4	3,75h-4,75h	-	1,17	9,62*	40,07*
Aeróbio 4	4,75h-5h	12,93*	5,00*	2,26	49,32

* consumo de N ou S, as demais variações são de produção de N ou S

Tabela 5-10 Velocidades específicas de consumo e produção de amônia, nitrito, nitrato e sulfato do dia 383 da fase 8.

Período	tempo (h)	$q_{N_{NH_4}}$ (mgN/g SSV.h)	$q_{N_{NO_2}}$ (mgN/gSSV .h)	$q_{N_{NO_3}}$ (mgN/gSSV .h)	$q_{S_{SO_4}}$ (mgS/gS SV.h)
Anaeróbio 1	0-1h	-	1,43	2,33*	4,59
Aeróbio 1	1h-1,25h	5,78*	7,29*	17,50	7,94*
Anaeróbio 2	1,25-2,25h	-	0,00	0,47*	1,88
Aeróbio 2	2,25h-2,5h	2,46*	0,63*	11,36	3,76
Anaeróbio 3	2,5h-3,5h	-	1,49	3,27*	6,32
Aeróbio 3	3,5h-3,75h	6,11*	6,70*	6,81	5,73
Anaeróbio 4	3,75h-4,75h	-	0,09	0,74*	3,10*
Aeróbio 4	4,75h-5h	4,00*	1,55*	0,71	15,27

*Velocidades específicas de consumo, as demais são de produção

Analisando a Figura 5-15 e a Tabela 5-9, percebe-se que houve consumo do nitrogênio amoniacal que foi adicionado ao reator, 59,26 mgN_NH₄⁺, apresentando residual de 3,12 mg (1,57mg/L), sendo transformada em nitrato. Porém fazendo a mesma análise para o nitrato, percebe-se que há, novamente, produção e consumo excessivo deste composto. Conforme foi comentado no item anterior, isso pode ser atribuído a algum erro na determinação deste composto.

Na Tabela 5-10 verifica-se que as velocidades específicas de consumo de nitrato ficaram reduzidas no 2º e no 4º período anaeróbio, devido à baixa concentração de tiosulfato nesses períodos, que foi consumido nas etapas anaeróbia e aeróbia precedentes a estes períodos. No 3º período anaeróbio q_{NO₃} estava maior que no 1º, isto pode ser explicado por dois motivos, além da maior disponibilidade de tiosulfato que foi adicionado ao reator no início daquela etapa, a concentração de nitrato também estava maior, já que o nitrato produzido na primeira etapa aerada teve baixo consumo na etapa anaeróbia seguinte.

O nitrito encontrado é um intermediário das reações, sendo produzido quando há consumo de nitrato, como um intermediário da desnitrificação e é consumido na presença de oxigênio, formando nitrato, atuando, neste caso, como intermediário da reação de nitrificação.

Conforme discutido anteriormente a velocidade de oxidação da amônia cresce onde há maior disponibilidade deste substrato, ou seja, na 1ª e 3ª etapa aerada. Ficando reduzida nos outros períodos com pouca baixa concentração de N_NH₄⁺ no meio.

Porém a velocidade específica de consumo de N_NH₄⁺ e de produção de S_SO₄⁻² de todo o ciclo, calculadas pelas Equações 5.9 e 5.10 foram, respectivamente, 18,35mgN_NH₄⁺/gSSV.d e 75,94 S_SO₄⁻²/gSSV.d, de acordo com as obtidas no item 5.1.2.

Utilizando as Equações 5.11 e 5.12 calculou-se o fator estequiométrico experimental, Y_{(S/N)exp}. O valor obtido foi 5,01 mgS/mgN, maior do que o estequiométrico. Conforme o obtido durante o monitoramento de toda fase 8, cujo Y_{S/N} foi 10,98 mgS/mgN.

Nesta fase, como foi visto na Figura 5-15, todo nitrogênio amoniacal adicionado foi convertido a nitrato, porém este não foi totalmente eliminado, ocorrendo seu acúmulo no reator. Fato que pode ser observado com a comparação entra a massa de entrada e saída de N_NO₃⁻.

5.2.3 Fase 9

A maior remoção de nitrogênio obtida entre as fases testadas acima, foi obtida na fase 6, com 61% de remoção. As outras formas de alimentação foram menos eficientes neste sentido. Santana (2006) obteve 70% de remoção utilizando alimentação adicionada ao longo de todo ciclo. Com esse objetivo, optou-se por testar essa maneira de adicionar meio nutritivo ao reator.

As Figuras 5-6 e 5-7 (pág. 60 e 61) foram ampliadas na região da fase 9 e mostradas novamente nas Figuras 5-16 e 5-17, mostrando com maior clareza o monitoramento do reator nesta fase, durante os 55 dias operação. A remoção média de nitrogênio, diferentemente do trabalho citado acima, atingiu apenas 34%. A concentração celular no reator estava em 6,28 gSSV/L.

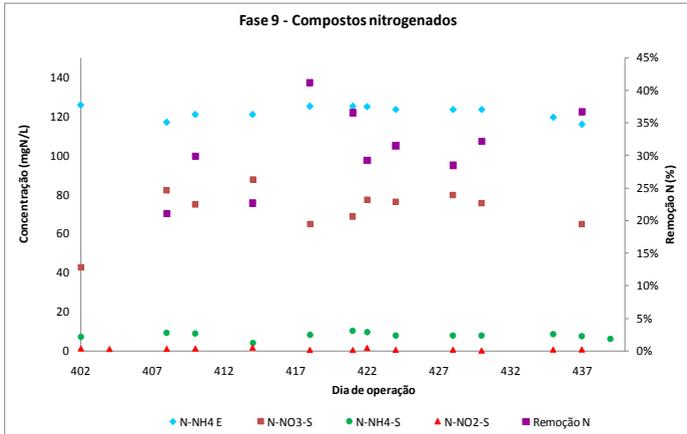


Figura 5-16 Concentração das formas nitrogenadas de entrada (E) e de saída (S) e remoção de nitrogênio na fase 9 de operação do reator

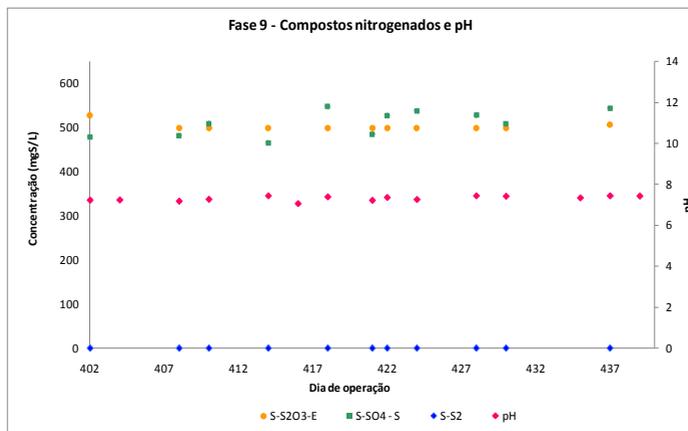


Figura 5-17 Concentração das formas sulfurosas de entrada (E) e de saída (S) e pH na fase 9 de operação do reator

Durante o período de operação do reator com alimentação contínua, foi detectado um residual de amônia no efluente tratado, o que não aconteceu nas outras fases. Isso pode ser justificado pela forma que o meio nutritivo foi acrescentado no reator. Como os substratos (amônia e tiosulfato) foram adicionados ao longo de todo o ciclo, com vazão de 1,67 mL/min, inclusive na última etapa aerada, não houve tempo suficiente para que o $N_NH_4^+$ fosse oxidado completamente.

A concentração média de nitrato no efluente do reator foi de 70,93 $mgN_NO_3^-/L$, indicando a ineficiência do reator em eliminar nitrogênio. Diferentemente da conversão de tiosulfato a sulfato, que sempre atingiu valores próximos a 100%, indicando que a biomassa oxidadora de enxofre não sofreu com as modificações aplicadas ao reator.

O acompanhamento desta fase, realizado no dia 430 de operação, indica aumento da concentração de íon amônio no período anaeróbio, porém isso se deve à adição de substrato continuamente. A concentração celular medida neste dia indicou concentração de 6,28gSSV/L (12,56gSSV). A Figura 5-18 apresenta a cinética deste ciclo.

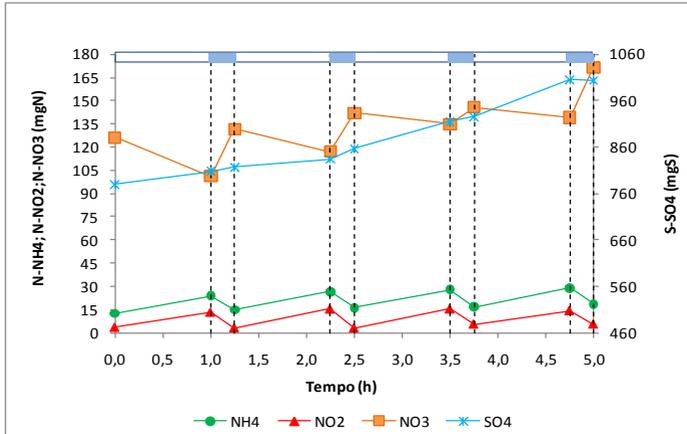


Figura 5-18 Massa de amônia, nitrito, nitrato e sulfato no dia 430 de operação na fase 9 (■ períodos aerados, □ períodos anaeróbios)

Conforme observado na operação do reator (Figura 5-18), nem toda amônia introduzida no reator é consumida ao longo do ciclo. O nitrito, mais uma vez, aparece como intermediário das reações de nitrificação e desnitrificação, sendo consumido com a presença de oxigênio e formado na ausência.

O nitrato gerado é, em parte, consumido nas etapas anaeróbias, porém, ainda há acúmulo progressivo desta substância. Parte do tiosulfato foi consumido na fase aerada, formando sulfato, composto oxidado, incapaz de doar elétrons para a desnitrificação autotrófica.

Com auxílio das Tabelas 5-11 e 5-12 é possível visualizar melhor o que aconteceu ao longo do ciclo. Nesta fase, diferentemente das fases anteriores a vazão de alimentação é constante ao longo das cinco horas de reação (0,1L/h). Deste modo o cálculo das velocidades específicas de consumo e produção para cada período anaeróbio e aeróbio foi diferente, principalmente para a velocidade de consumo do íon amônio, já que este substrato foi constantemente adicionado ao reator. O balanço foi feito para cada período anaeróbio e aeróbio, a velocidade específica de consumo ou produção foi considerada constante em cada um desses intervalos. Considerou-se um reator descontínuo alimentado, de volume variável e que a quantidade de substrato utilizado para síntese celular era desprezível. Para facilitar os cálculos, os balanços foram realizados considerando as massas ao

invés das concentrações de substratos e produtos. Os dados de massa encontram-se na Tabela 5.11.

$$\frac{d(M_{NNH_4})}{dt} = F_0 [N_{NH_4^+}]_o - q_{N-NH_4} M_X \quad 5.13$$

Onde:

M_{NNH_4} – Massa de nitrogênio amoniacal (mgN);

F_0 – Vazão de entrada do reator (0,1 L/h);

$[N_{NH_4^+}]_o$ – Concentração de nitrogênio amoniacal na alimentação do reator (115,98 mgN/L);

M_X - Massa celular dentro do reator (12,56 gSSV);

q_{N-NH_4} – Velocidade específica de consumo de nitrogênio amoniacal (mgN/gSSV.h).

$$d(M_{NNH_4}) = (F_0 [N_{NH_4^+}]_o) dt + (q_{N-NH_4} M_X) dt \quad 5.14$$

Integrando a Equação 5.14, tem-se:

$$\int_{M_{NNH_4,0}}^{M_{NNH_4,t}} d(M_{NNH_4}) = \int_{t_0}^t (F_0 [N_{NH_4^+}]_o) dt - \int_{t_0}^t (q_{N-NH_4} M_X) dt$$

$$(M_{NNH_4,t} - M_{NNH_4,0}) = (F_0 [N_{NH_4^+}]_o)(t - t_0) - (q_{N-NH_4} M_X)(t - t_0)$$

Portanto,

$$q_{N-NH_4} = \frac{(F_0 [N_{NH_4^+}]_o)(t - t_0) + (M_{NNH_4,0} - M_{NNH_4,t})}{M_X(t - t_0)} \quad 5.15$$

Onde:

$M_{NNH_4,0}$ – Massa de nitrogênio amoniacal no instante t_0 (mgN);

$M_{NNH_4,t}$ – Massa de nitrogênio amoniacal no instante t (mgN);

t_0 – Tempo no início do período (h);

t – Tempo no final do período (h).

Substituindo os valores da Tabela 5-11 na Equação 5.15, tem-se, para o primeiro período aeróbio:

$$q_{N-NH_4} = \frac{(0,1L/h \cdot 115,98mgN/L)(1,25-1)h + (23,93-14,98)mgN}{12,56gSSV(1,25-1)h}$$

$$q_{N_NH_4} = 3,77 \text{ mgN_NH}_4^+/\text{gSSV.h}$$

Para os outros períodos aerados o mesmo cálculo foi realizado. Os outros compostos (nitrato e sulfato) não são adicionados ao meio, são produtos das reações que acontecem dentro do reator. Deste modo não há vazão de alimentação e o balanço é calculado da mesma forma acima, considerando que F_0 é nulo, tem-se que a velocidade específica de produção e de consumo, constantes dentro de cada período aeróbio e anaeróbio, são dadas pelas Equações 5.16 e 5.17, respectivamente.

$$q_{NouS} = \frac{(M_t - M_0)}{(M_X)(t - t_0)} \quad 5.16$$

$$q^*_{NouS} = \frac{(M_0 - M_t)}{(M_X)(t - t_0)} \quad 5.17$$

Onde:

q_{NouS} – Velocidade específica de produção de nitrato ou sulfato (mg/gSSV.h);

q^*_{NouS} – Velocidade específica de consumo de nitrato (mgN/gSSV.h);

M_0 – Massa no instante t_0 (mgN ou mgS);

M_t – Massa no instante t (mgN ou mgS).

Tabela 5-11 Massa de substratos e produto do dia 383 da fase 9.

Tempo	N_NH ₄ ⁺ (mgN)	N_NO ₂ ⁻ (mgN)	N_NO ₃ ⁻ (mgN)	S_SO ₄ ⁻² (mgS)
0,00	12,33	3,45	126,17	779,70
1,00	23,93	13,25	101,26	807,93
1,25	14,98	3,17	131,64	817,00
2,25	26,48	15,32	117,10	833,21
2,50	16,24	3,06	142,04	856,07
3,50	27,78	15,39	134,74	914,56
3,75	16,66	5,53	145,75	925,84
4,75	28,84	14,22	139,03	1004,81
5,00	18,56	5,60	171,59	1003,03

Tabela 5-12 Velocidades específicas de consumo e produção de amônia, nitrito, nitrato e sulfato do dia 383 da fase 9.

Período	tempo (h)	q_{N_NH4} (mgN/gSSV .h)	q_{N_NO2} (mgN/gSSV .h)	q_{N_NO3} (mgN/gSSV .h)	q_{S_SO4} (mgS/gSSV. h)
Anaeróbio 1	0-1h	-	3,12	7,93*	8,99
Aeróbio 1	1h-1,25h	3,77*	3,21*	9,67	2,89
Anaeróbio 2	1,25-2,25h	-	3,87	4,63*	5,16
Aeróbio 2	2,25h-2,5h	4,18*	3,90*	7,94	7,28
Anaeróbio 3	2,5h-3,5h	-	3,93	2,33*	18,63
Aeróbio 3	3,5h-3,75h	4,47*	3,14*	3,51	3,59
Anaeróbio 4	3,75h-4,75h	-	2,77	2,14*	25,15
Aeróbio 4	4,75h-5h	4,20*	2,75*	10,37	0,57

*Velocidades específicas de consumo, as demais são de produção

Os substratos adicionados uniformemente ao longo de todo ciclo fizeram com que a velocidade específica de consumo da amônia (q_{NH4}) não variasse muito de período para período, pois a concentração deste composto manteve-se praticamente constante, havendo variações devido apenas às oscilações de vazão da bomba peristáltica. A velocidade específica de consumo de nitrato foi maior no primeiro período sem a presença de oxigênio, nas outras etapas anaeróbias a variação foi menor, tendo em vista que, para este primeiro período, há maior disponibilidade de nitrato, conforme se pode verificar na Figura 5-18 para o instante 5 horas. A massa de sulfato, conforme esperado, cresceu ao longo do ciclo, variando 223,33 mgS.

A concentração de oxigênio dissolvido nos períodos anaeróbios ficou abaixo de 0,1 mgO₂/L, já nos períodos aerados a concentração cresceu em cada ciclo, ficando em 4,31, 4,56, 4,72 e 4,97 mgO₂/L, no 1º, 2º, 3º e 4º períodos, respectivamente, concentrações suficientes para a atividade das bactérias oxidadoras de amônia.

A velocidade específica de consumo de $N_NH_4^+$ e de produção de $S_SO_4^{-2}$ neste ciclo, calculadas conforme indicado pelas Equações 5.9 e 5.10 (pág. 76) foram, respectivamente, 12,93 $mgN_NH_4^+/gSSV.d$ e 71,04 $mgS_SO_4^{-2}/gSSV.d$.

O $Y_{(S/N_{exp})}$ foi 12,86 mgS/mgN , próximo ao calculado para toda fase 9, 13,50 mgS/mgN . É importante ressaltar que na terceira e quarta etapas anaeróbias aparentemente, não houve eliminação de N do reator, já que a variação de nitrito formado foi superior ao nitrato removido. Assim, esses valores não foram considerados para o cálculo de $Y_{(S/N_{exp})}$ do ciclo.

5.2.4 Fase 10

A eficiência de remoção de nitrogênio no processo estabelecido não foi muito elevada nas fases de operação anteriores (no máximo 61%), devido, principalmente, à oxidação aeróbia do tiosulfato. Assim, nesta fase optou-se por retornar ao modo de alimentação apresentado na fase 6, mais eficiente, e por aumentar a relação $Y_{S/N}$, adicionando mais tiosulfato, deixando este substrato em excesso. A relação S/N foi elevada de 3,86 $mgS_S_2O_3^{-2}/mgN_NH_4^+$ para 5,38 $mgS_S_2O_3^{-2}/mgN_NH_4^+$, através da adição de 700 $mgS_S_2O_3^{-2}/L$.

A forma de aerar não foi modificada, sendo 60 minutos de anaerobiose e 15 minutos em aerobiose. As Figuras 5-19 e 5-20 mostram o monitoramento do reator nesta fase, durante os 22 dias operação. São os mesmos dados apresentados nas Figuras 5-6 e 5-7 (pág. 60 e 61), porém são mostrados novamente neste item para facilitar a compreensão da discussão dos resultados. A remoção média de nitrogênio apresentou um acréscimo, atingindo 79%. A concentração celular no reator estava em 6,28 $gSSV/L$.

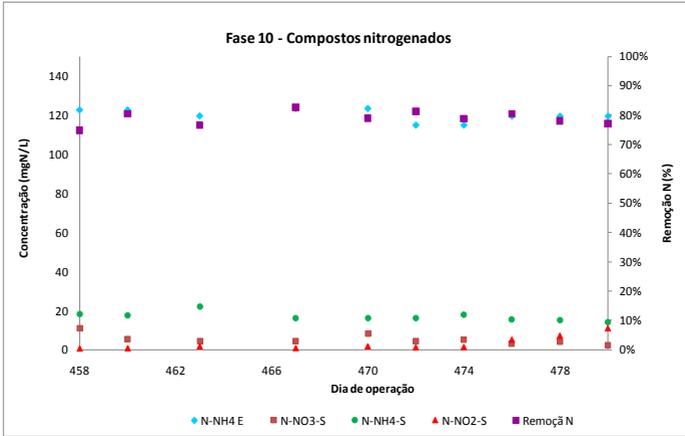


Figura 5-19 Concentração das formas nitrogenadas de entrada (E) e de saída (S) e remoção de nitrogênio na fase 10 de operação do reator

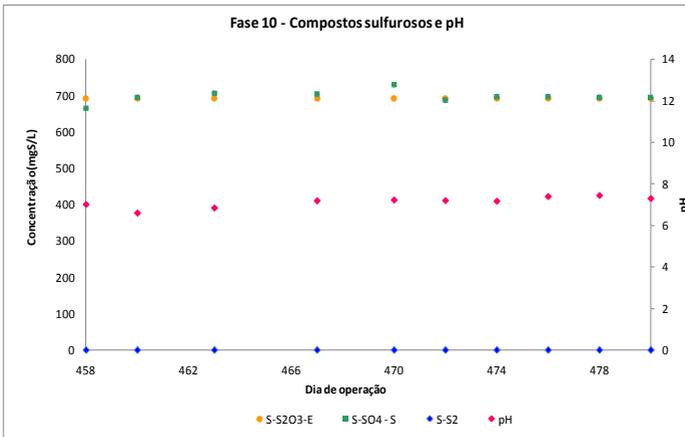


Figura 5-20 Concentração das formas sulfurosas de entrada (E) e de saída (S) e pH na fase 10 de operação do reator

Nesta fase, assim como na fase 9, foi detectado residual de nitrogênio amoniacal no efluente tratado do reator devido a adição deste substrato na fase anaeróbica anterior ao último período aerado. Porém, na fase 6 a alimentação era feita da mesma forma e não foi detectado este resíduo. Uma possibilidade para este acúmulo de amônio no reator pode ser a formação de grânulos. Como o consumo de N amoniacal não foi completo, supõe-se que as BOS estejam

localizadas na parte externa do grânulo, já as bactérias nitrificantes estejam no seu interior, sofrendo limitação de oxigênio, não sendo possível a completa oxidação nitrogênio amoniacal. Para minimizar este efeito sugere-se prolongar a duração do último período aeróbio, para 30 minutos, reduzindo o período de sedimentação em 15 minutos.

A concentração média de nitrato na saída do reator foi de 4,95 mgN-NO₃⁻/L, enquanto que o do íon amônio foi de 16,93 mgN-NH₄⁺/L. Essas médias mostram que as bactérias desnitrificantes estavam aptas a consumir o nitrato, porém a eficiência do processo em relação a remoção de N foi prejudicado devido ao residual de N-NH₄⁺ presente ao final do ciclo. A conversão de tiosulfato a sulfato atingiu valores próximos a 100%.

A Figura 5-21 mostra o acompanhamento de um ciclo do dia 476 de operação, equivalente ao 20º dia de operação do reator deste modo. A concentração celular neste dia 6,28 gSSV/L.

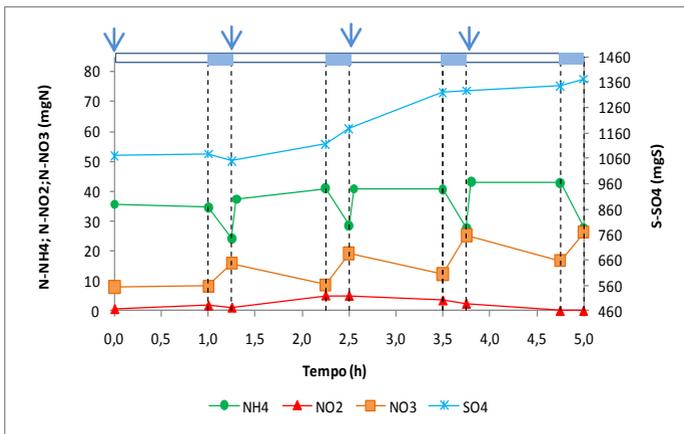


Figura 5-21 Massa de amônia, nitrito, nitrato e sulfato no dia 476 de operação na fase 10 (■ períodos aerados, □ períodos anaeróbios, ↓ adição de 125 mL de meio em cada pulso).

No início do ciclo percebe-se a presença de N-NH₄⁺ residual do ciclo anterior, neste dia havia 13,94 mgN-NH₄⁺/L (27,88 mgN-NH₄⁺, este ponto não é mostrado no gráfico, pois é a massa de N-NH₄⁺ antes da adição do substrato), concentração semelhante a encontrada no final do ciclo. O nitrito aparece como intermediário das reações de nitrificação e desnitrificação (Figura 5-21).

Com auxílio das Tabelas 5-13 e 5-14 é possível visualizar melhor o que aconteceu ao longo do ciclo. Conforme já realizado em outros ciclos, para o cálculo das velocidades específicas de consumo e produção foram consideradas que as velocidades eram constantes ao longo de um período aerado ou um período anaeróbio, com volume constante em cada um destes momentos, sendo possível estimá-las dividindo a variação de massa pela variação do tempo de determinado período. Este valor foi dividido mais uma vez pela massa de células (gSSV), que fica constante a medida que o reator é preenchido (12,56gSSV).

Tabela 5-13 Variação da massa de substratos e produto do dia 476 da fase 10

Período	tempo (h)	$\Delta N_{NH_4^+}$ (mgN)	$\Delta N_{NO_2^-}$ (mgN)	$\Delta N_{NO_3^-}$ (mgN)	$\Delta S_{SO_4^{2-}}$ (mgS)
Anaeróbio 1	0-1h	-	1,12	0,31*	7,52
Aeróbio 1	1h-1,25h	10,36*	0,63*	7,58	27,48
Anaeróbio 2	1,25-2,25h	-	4,15	8,50*	47,11*
Aeróbio 2	2,25h-2,5h	12,39*	0,12*	11,36	61,43
Anaeróbio 3	2,5h-3,5h	-	0,64*	6,42*	85,28
Aeróbio 3	3,5h-3,75h	12,97*	0,99*	12,14	6,21
Anaeróbio 4	3,75h-4,75h	-	3,16*	4,34*	49,18
Aeróbio 4	4,75h-5h	14,99*	0,01	9,57	27,14

* consumo de N ou S, as demais variações são de produção de N ou S

Tabela 5-14 Velocidades específicas de consumo e produção de amônia, nitrito, nitrato e sulfato do dia 476 da fase 10

Período	tempo (h)	$q_{N_NH_4}$ (mgN/gSSV .h)	$q_{N_NO_2}$ (mgN/gSSV .h)	$q_{N_NO_3}$ (mgN/gSSV .h)	$q_{S_SO_4}$ (mgS/gS SV.h)
Anaeróbio 1	0-1h	-	0,09	0,02*	0,60
Aeróbio 1	1h-1,25h	3,31*	0,20*	2,41	8,75
Anaeróbio 2	1,25-2,25h	-	0,33	0,68*	3,75*
Aeróbio 2	2,25h-2,5h	3,96*	0,04*	3,63	19,56
Anaeróbio 3	2,5h-3,5h	-	0,05*	0,51*	6,76
Aeróbio 3	3,5h-3,75h	4,14*	0,32*	3,87	1,98
Anaeróbio 4	3,75h-4,75h	-	0,25*	0,35*	3,92
Aeróbio 4	4,75h-5h	4,78*	0,00	3,05	8,64

*Velocidades específicas de consumo, as demais são de produção

As velocidades específicas de consumo de amônia em cada período aeróbio apresentaram pequeno acréscimo ao longo do ciclo, devido a variações na alimentação do reator.

O $q_{N_NO_3}$ nas etapas anaeróbias foram baixos, porém uniformes. Ao compararmos as velocidades das quatro fases observadas, esta apresenta as menores velocidades específicas de consumo de nitrito, devido à menor concentração deste no meio.

Nesta fase, as variações de massa de íon amônio consumido e de nitrito gerado nas etapas aeradas foram semelhantes, sendo um pouco menores que o esperado pela estequiometria da reação de nitrificação proposta por Henze *et al.*, 1997 (Eq. 3.3, pág. 6).

Através das Equações 5.9 e 5.10 foram calculadas a velocidade específica de consumo de $N_NH_4^+$ e de produção de $S_SO_4^{-2}$ de todo o ciclo, encontrando-se, respectivamente, 16,08 mgN_ NH₄⁺/gSSV.d e 84,5 S_SO₄⁻²/gSSV.d.

Neste ciclo o comportamento do nitrito foi diferente do encontrado nas demais situações estudadas. No 3º e 4º períodos anaeróbios houve consumo de nitrito, portanto, esta variação foi somada a variação de nitrato nestes períodos, visando obter o total de nitrogênio removido no ciclo. O fator estequiométrico experimental, $Y_{S/N_{exp}}$ obtido foi 13,4 mgS/mgN, superior ao estequiométrico, maior que o encontrado para toda a fase 10 (7,47 mgS/mgN).

Comparação dos dados obtidos em cada fase de operação

A diferença mais evidente entre cada fase de operação do reator foi a eficiência de remoção de nitrogênio. A eliminação de nitrogênio foi maior quando a alimentação foi distribuída em quatro pulsos, ao longo do ciclo. Porém, a eficiência de remoção de nitrogênio foi mais expressiva quando a concentração de tiosulfato na alimentação foi acrescida em 200 mgS/L, indo de 500 mgS_ $S_2O_3^{2-}$ /L para 700 mgS_ $S_2O_3^{2-}$ /L, indicando que a maior disponibilidade deste substrato é crucial para uma remoção de nitrogênio eficiente, quando se opera um reator que possui aeração no mesmo tanque, pois o tiosulfato é oxidado na presença de microrganismos e oxigênio.

Comparando as velocidades específicas de consumo de íon amônio de cada etapa areada de um ciclo, de cada fase de operação do reator SBR, observou-se que está diretamente ligada à concentração de substrato. Quanto maior a concentração disponível em determinada etapa, maior a velocidade de consumo.

As velocidades de consumo de nitrato obtidas em cada ciclo foram variadas, indicando a dificuldade na determinação precisa deste composto. A produção de sulfato não apresentou variações expressivas durante as diferentes formas de alimentação do reator, ocorrendo sempre acúmulo ao longo do ciclo.

Na Tabela 5.15 são apresentados e comparados dados obtidos durante o monitoramento ao longo de cada fase de operação do reator, item 5.1.2, (q_{global} e $Y_{S/N_{global}}$) e dados obtidos no acompanhamento de cada fase, item 5.2, (q_{ciclo} e $Y_{S/N_{ciclo}}$).

Tabela 5-15 Comparação entre fases 6 a 10 de operação do reator

Fase	Remoção N (%)	$q_{N_{NH4}}^*$		$q_{S_{SO4}}$		$Y_{S/Nex}$	$Y_{S/Nexp}$
		global	ciclo	global	ciclo	p global	ciclo
		(mgN_NH ₄ ⁺ /gSS V.d)		(mgS_SO ₄ ⁻ /gSSV.d)		(mgS/mgN)	
6	61	18,2	-	81,0	-	7,10	-
7	48	20,8	20,4	88,9	47,76	9,26	1,26
8	43	16,9	18,35	74,7	75,94	10,98	5,01
9	34	18,1	12,93	81,0	71,04	13,50	12,86
10	79	16,44	16,08	111,27	84,5	7,47	13,40

*Velocidades de consumo

Observando os dados apresentados nota-se que as velocidades de consumo de íon amônio, tanto as obtidas no monitoramento do reator, quanto as obtidas durante o monitoramento de cada ciclo são similares. Logo, a comparação destes dados indica, em geral, que o acompanhamento de um ciclo de cada fase de operação do reator representa a tendência do que vai acontecer no reator naquela fase. Essa similaridade não ocorre na fase 7 pois houve problemas analíticos no acompanhamento dos ciclos.

Os fatores experimentais ($Y_{S/Nexp}$) apresentaram valores acima do estequiométrico (3,86mgS/mgN), com exceção da fase 7, indicando que o sulfato estava sendo produzido por outras rotas metabólicas, além da desnitrificação autotrófica. Isto se confirmou no monitoramento do reator durante cada fase de operação, em que o consumo de nitrato foi menor do que o sugerido pela estequiometria, comprometendo a eficiência de remoção de nitrogênio no processo.

Assim, nota-se que o acompanhamento de cada ciclo representa aquilo que é observado no monitoramento de toda uma fase, sendo possível compreender como cada variação realizada no modo de operação interfere no processo estudado. Porém devido a limitações analíticas, como a impossibilidade da determinação do tiosulfato no reator e a falta de monitoramento dos gases produzidos ao longo processo, limitaram alguns cálculos.

5.3 OXIDAÇÃO AERÓBIA DO TIOSSULFATO

Durante a operação dos reatores observou-se que a adição de tiosulfato em quantidades estequiométricas não foi suficiente para

remoção do nitrogênio do reator. Sabe-se que um dos microrganismos responsável pela desnitrificação autotrófica, o *Thiobacillus denitrificans* é facultativo, ou seja, é capaz de utilizar oxigênio, nitrato ou nitrito como aceptor final de elétrons. Deste modo, buscou-se avaliar a atividade aeróbia das bactérias oxidadoras de enxofre, conforme item 4.8 (pág. 51).

Conforme descrito na metodologia, um volume de suspensão celular do reator em operação foi retirado e colocado em outro frasco onde houve a injeção de ar até que concentração de oxigênio dissolvido ficasse próxima à saturação, após a interrupção da aeração, anotou-se a variação da concentração de oxigênio dissolvido ao longo do tempo, com a finalidade de se determinar a velocidade de respiração endógena desta suspensão microbiana, conforme se pode observar na Figura 5-22. O valor observado desta velocidade de respiração endógena foi de 0,045 mgO₂/L.min e a velocidade de respiração endógena específica q_{O2endS}, 0,044 mgO₂/gSSV.min, obtida dividindo q_{O2XendS} pela concentração celular utilizada 1,04gSSV/L.

Após a retomada da aeração, efetuou-se um pulso de 125mgS₂O₃⁻²/L, sendo que ao se fechar novamente a aeração, observou-se uma queda rápida da concentração de oxigênio dissolvido devido a respiração exógena (q_{o2s}), que utiliza o substrato tiosulfato como doador de elétrons, aumentando a velocidade de respiração para de 1,087 mgO₂/L.min ou a específica para 1,044mgO₂/gSSV.min . Desta forma, é possível concluir que a biomassa é capaz de utilizar o tiosulfato de forma aeróbia, consumindo-o rapidamente nas fases aeradas do reator, confirmando a hipótese que a adicionar apenas a quantidade estequiométrica de tiosulfato para a desnitrificação, não é suficiente para este processo, já que parte dele é consumido por outro metabolismo nas etapas aeradas.

A concentração de sulfato, de nitrato e de nitrito foram medidas antes e depois do pulso de tiosulfato, podendo-se notar a formação de S₂SO₄⁻² no biorreator. Os compostos nitrogenados não foram encontrados, nem antes, nem depois da respirometria, a concentração inicial de sulfato foi de 227,48 mgS₂SO₄⁻²/L e, após o pulso de tiosulfato, foi de 252,50 mgS₂SO₄⁻²/L havendo, portanto, formação de 25,32 mgS₂SO₄⁻²/L. Como a produção de sulfato é proporcional ao consumo de tiosulfato (S₂O₃⁻²), pode-se dizer que houve consumo de 25,32 mgS₂O₃⁻²/L durante o período monitorado.

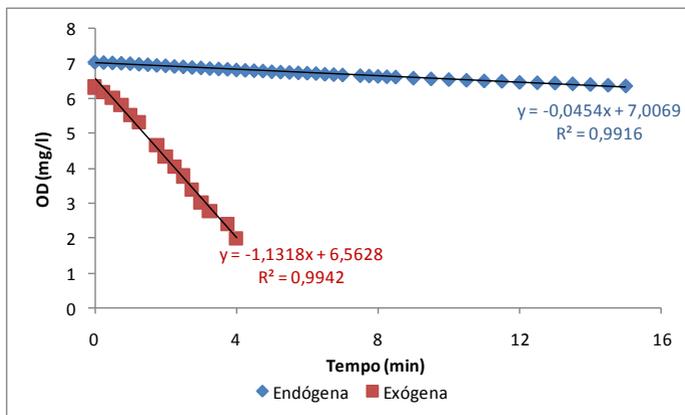


Figura 5-22 Consumo de oxigênio pelas bactérias oxidadoras de enxofre para a respiração endógena e exógena.

A concentração de oxigênio dissolvido caiu de 6,33 a 2,01 mgO₂/L, variando 4,32 mgO₂/L. Assim, a relação experimental entre produção de sulfato e consumo de oxigênio fica ($Y_{S/O}$) 5,79 mgS/mgO₂ ou, em mol 5,79 molS_SO₄⁻²/molO₂, o mesmo valor.

Schreiber & Pavlostathis, 1998, sugeriram a estequiometria proposta na Equação 3.26. Porém, esta reação foi proposta para condições de temperatura e composição de meio distintas das aplicadas neste estudo, ocorrendo divergência no consumo de oxigênio para a oxidação de tiosulfato em cada caso.



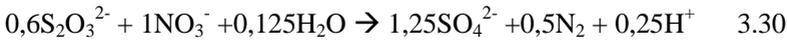
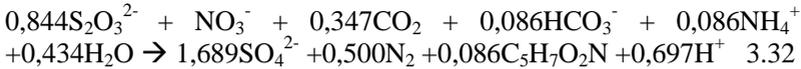
Este experimento indicou que a oxidação aeróbia do tiosulfato realmente acontece, porém para determinar a relação estequiométrica dessa reação são necessários métodos mais precisos na determinação do sulfato, pois a diferença entre a concentração inicial e final de S_SO₄⁻² é pequena, podendo ser sub ou superestimada, dentro do erro na metodologia de determinação do sulfato.

Cumprir destacar que a oxidação abiótica deste composto foi descartada por Amim (2008). Porém a metodologia analítica aplicada por este autor possuía as mesmas limitações apresentadas neste trabalho. Ou seja, a determinação do tiosulfato não era possível após este estar misturado a outros compostos presentes no reator. A afirmação de que a oxidação abiótica não existe é baseada somente

ausência de sulfato após um determinado período de tempo, podendo o tiosulfato ter formado outras substâncias não medidas. Segundo Xia, 2008, o tiosulfato pode se decompor em politionatos e sulfitos, compostos não mensurados por Amim (2008).

5.4 ATIVIDADE DESNITRIFICANTE

Visando verificar a atividade desnitrificante das bactérias oxidadoras de enxofre, e também com o intuito de conferir qual das reações propostas na literatura para oxidação anaeróbia biótica do tiosulfato descritas pelas Equações 3.30 e 3.32 (JUSTIN & KELLY, 1978; CAMPOS *et al.*, 2008) rerepresentadas a seguir, realmente descreve o processo de remoção autotrófica de nitrogênio, foram realizados testes conforme descrito no item 4.5, pág. 47.



Para isso foram medidas as velocidades de consumo de nitrato e produção de sulfato nas duas condições propostas pelas estequiometrias acima. Na condição A foi avaliada a relação estequiométrica teórica $Y_{S/N}$ 3,86 gS/gN proposta pela reação 3.32. Na cinética B a relação sugerida pela Equação 3.30 foi adotada, com $Y_{S/N}$ 2,86 gS/gN.

Os resultados obtidos para cada condição estão apresentados nas Figuras 5-23 e 5-24 e na Tabela 5-16.

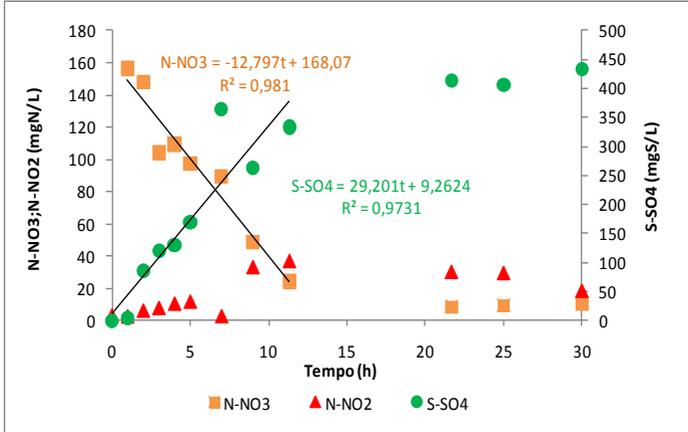


Figura 5-23 Concentrações de nitrato, nitrito e sulfato ao longo da cinética desnitrificante A, $Y_{S/N}$ 3,86 gS/gN.

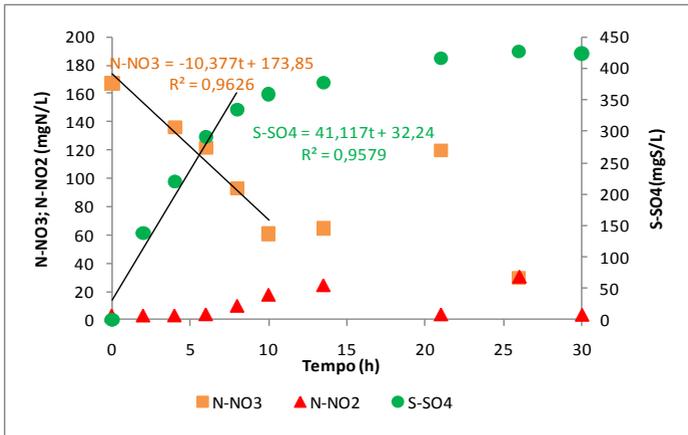


Figura 5-24 Concentrações de nitrato, nitrito e sulfato ao longo da cinética desnitrificante B, $Y_{S/N}$ 2,86 gS/gN

Tabela 5-16 Resultados dos ensaios cinéticos A e B

Cinética	q_{NO_3} ($mgN_{NO_3^-}$ / gSSV.h)	q_{SO_4} ($mgS_{SO_4^-}$ / gSSV.h)	$Y_{S/Nexp}$ ($mgS_{SO_4^-}$ / $mgN_{NO_3^-}$)	$Y_{S/Nteorico}$ ($mgS_{SO_4^-}$ / $mgN_{NO_3^-}$)
A	12,80	29,20	2,28	3,86
B	10,38	41,12	3,96	2,86

O comportamento das cinéticas foi semelhante. Em nenhum dos testes houve fase lag, sugerindo que a biomassa desnitrificante estava com boa atividade.

Ao final das 30 horas de experimento houve formação de aproximadamente $450 \text{ mgS_SO}_4^{-2}/\text{L}$, indicando que em ambas as $500 \text{ mg S_S}_2\text{O}_3^{-2}/\text{L}$, utilizado como doador de elétrons, não foram completamente oxidadas a sulfato. O nitrito foi formado como intermediário da reação de desnitrificação, mas este apresentou tendência de consumo ao longo da cinética.

A eficiência de remoção de nitrogênio e a relação $Y_{S/N}$ experimental foram muito próximas para as duas cinéticas, sendo removidos para A e para B, respectivamente, 81,8% e 80% e os fatores estequiométricos $Y_{S/N}$, foram 2,28 e 3,96 mgN/mgS . Amim (2008) testou as seguintes relações estequiométricas para a desnitrificação autotrófica via tiosulfato: 3,81, 2,86 e 2,29 $\text{mgS_S}_2\text{O}_3^{-2}/\text{mgN_NO}_3^{-}$ e obteve os fatores de conversão ($Y_{S/N}$), respectivamente, 2,81, 3,22 e 3,0 $\text{mgS_SO}_4^{-2}/\text{mgN_NO}_3^{-}$. Nota-se que para a estequiometria utilizada na cinética “B” relação S/N 2,86 $\text{mgS_S}_2\text{O}_3^{-2}/\text{mgN_NO}_3^{-}$, o valor de $Y_{S/N}$ obtido nesta pesquisa (3,96 $\text{mgS_SO}_4^{-2}/\text{mgN_NO}_3^{-}$) foi próximo ao encontrado pelo autor. Oh *et al.*, 2000, através de ensaios cinéticos, concluiu que a razão 3,72 $\text{mgS_S}_2\text{O}_3^{-2}/\text{mgN_NO}_3^{-}$ apresentou 100% de remoção de nitrogênio, para valores menores que este como 2,79 $\text{mgS_S}_2\text{O}_3^{-2}/\text{mgN_NO}_3^{-}$ apresentaram residual de nitrato devido a falta de doador de elétrons, ou seja de tiosulfato.

Neste estudo não ficou claro qual estequiometria realmente representa o que ocorre durante o processo de desnitrificação autotrófica via tiosulfato, pois os valores encontrados nas cinéticas foram semelhantes. A Equação 3.32, que apresenta uma estimativa do crescimento celular, é uma reação teórica, ou seja, foi desenvolvida através de cálculos matemáticos e não por experimentos, estando sujeita a variações dos processos reais. A Equação 3.30, apenas mostra o consumo de nitrato e de tiosulfato, sem estimar o consumo de CO_2 e bicarbonato para a formação de biomassa. Deste modo, percebe-se que ambas as reações devem ser investigadas. No entanto, outros estudos da literatura, como o citado acima (Oh *et al.*, 2000) indica que a relação 3,86 $\text{gS_S}_2\text{O}_3^{-2}/\text{gN_NO}_3^{-}$ é a que apresenta melhor eficiência no processo de remoção.

Este experimento, realizado em anaerobiose, comprovou que a biomassa presente no reator estava apta a desnitrificar

autotroficamente via tiosulfato, obtendo valores de $Y_{N/S}$ não muito distantes do estequiométrico. Diferentemente dos valores obtidos durante a operação do reator, que indicaram fatores estequiométricos superiores ao estequiométrico, revelando que o tiosulfato não foi oxidado somente pelo nitrato, e sim por agentes oxidantes, como o oxigênio.

5.5 ATIVIDADE NITRIFICANTE

Com metodologia descrita no item 4.6 (pág. 49), na fase 7 de operação do reator SBR, foi medida a atividade nitrificante da biomassa submetida a processos de nitrificação e desnitrificação simultâneos. O objetivo foi determinar a velocidade de consumo de oxigênio, comparando com outros trabalhos presentes na literatura, verificando se a esta maneira de operar o reator influencia a atividade nitrificante da biomassa.

Durante o teste, a concentração celular utilizada foi 1,05gSST/L, o pH foi mantido em 7,5 e a temperatura em $31 \pm 1^\circ\text{C}$. Os pulsos de nitrogênio amoniacal variaram entre 3,3 e 520,86 $\text{mgN_NH}_4^+/\text{L}$ (vide Tabela 9-24, pág. 135). A respiração endógena encontrada foi de 0,999 $\text{mgO}_2/\text{gSST.min}$. A velocidade de consumo de oxigênio exógena, ou seja, pelo consumo de substrato cresceu até aproximadamente 40 $\text{mgN_NH}_4^+/\text{L}$, para concentrações maiores de íon amônio o q_{O_2X} apresentou valores próximos, em torno de 600 $\text{mgO}_2/\text{L.min}$, indicando comportamento típico de fisiologias de crescimento microbiano e pode ser descrito pela equação cinética de Monod, indicada pela Equação 4.10.

$$q_{O_2} = q_{O_2max} \frac{N_{NH_4}}{N_{NH_4} + K_N} \quad 4.10$$

A Figura 5-25 apresenta o ajuste feito no programa Statistic 6.0, onde o eixo “x” representa a concentração de nitrogênio amoniacal em $\text{mgN_NH}_4^+/\text{L}$ e o eixo “y” mostra a variação da velocidade específica de consumo de oxigênio em $\text{mgO}_2/\text{gSST.min}$. Nas concentrações de íon amônio utilizadas a biomassa não apresentou inibição, se ajustando ao modelo proposto.

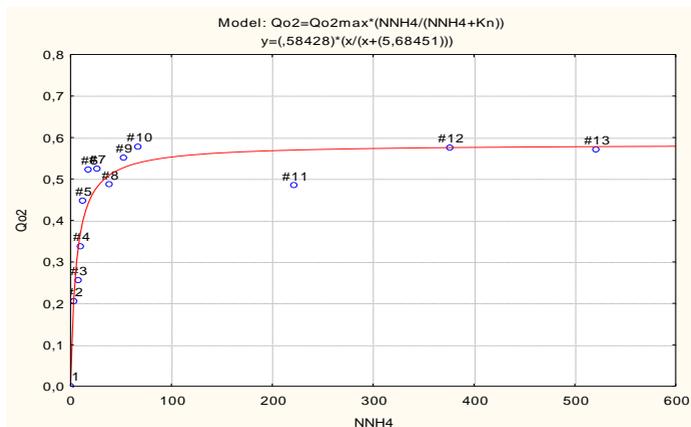


Figura 5-25 Velocidade específica de respiração ($\text{mgO}_2/\text{gSST}\cdot\text{min}$) das bactérias nitrificantes em diferentes concentrações de nitrogênio amoniacal ($\text{mgN_NH}_4^+/\text{L}$).

Os parâmetros cinéticos encontrados foram a constante de saturação, K_N , $5,685 \text{ mg N_NH}_4^+/\text{L}$ e o $q_{O_2\text{max}}$ foi $0,584 \text{ mgO}_2/\text{gSST}\cdot\text{min}$. Utilizando a estequiometria para a conversão completa de amônia para nitrato, seguindo a estequiometria sugerida por Henze *et al.*, 1997, (Eq 3.3, pág. 6), temos o fator de conversão $Y_{O_2/N} = 4,25 \text{ mg O}_2/\text{mg N}$, foi possível obter a velocidade específica de consumo máximo de nitrogênio amoniacal ($q_{\text{NH}_4\text{max}}$) de $0,137 \text{ mgN_NH}_4^+/\text{gSST}\cdot\text{min}$. Santana (2006), que operou um reator de forma semelhante ao deste trabalho, obteve q_{O_2} variando entre $0,8-1,17 \text{ mg O}_2/\text{gSST}\cdot\text{min}$ e K_N entre $7,8-8,39 \text{ mg N_NH}_4^+/\text{L}$. Assim, temos que mesmo em condições semelhantes de operação esses parâmetros variam de acordo com as condições aplicadas ao reator.

Tabela 5-17 Valores de atividade específica de consumo de substrato e constante de saturação em diferentes estudos.

	$q_{O_2\text{max}}$ ($\text{mg O}_2/\text{gSST}\cdot\text{min}$)	K_N ($\text{mg N_NH}_4^+/\text{L}$)
Este estudo	0,584	5,685
Santana (2006)	0,8-1,17	7,8-8,39
Ferretti (2005)	0,57	58,45
Diğer (2000)	-	5,14

Em todos os trabalhos citados na Tabela 5-17 o efluente utilizado foi sintético, o que variou foi o cultivo da biomassa para o teste, mostrando que as condições impostas ao cultivo podem alterar a atividade celular. De acordo com isso, percebe-se que o trabalho de Santana apresentou valores semelhantes ao deste estudo, já que as condições utilizadas por este autor foram semelhantes às aplicadas neste estudo.

6 CONCLUSÕES

No desenvolvimento deste trabalho foi possível estabelecer os processos de nitrificação e desnitrificação autotrófica simultâneos em apenas um reator, conseguindo converter toda amônia alimentada a nitrato em períodos aeróbios de 15 minutos, registrando remoção de nitrogênio ao longo das fases de operação do reator. O tiosulfato foi totalmente convertido a sulfato.

A maneira de adicionar alimentação ao reator influenciou a eficiência do processo de remoção de nitrogênio. Nas fases em que o reator foi alimentado em condições estequiométricas de nitrogênio e enxofre, a maior eficiência (61%) foi obtida quando o meio era adicionado em quatro pulsos no início de cada período anaeróbio (fase 6), pois desta forma havia maior disponibilidade de tiosulfato para a desnitrificação. Entretanto, devido à oxidação aeróbia do tiosulfato, a remoção de nitrogênio atingiu 79% quando a relação $Y_{S/N}$ foi maior que a estequiométrica, indo de 3,86 para 5,38 mgS/mgN.

As bactérias oxidadoras de enxofre que utilizam o tiosulfato como doador de elétrons foram capazes de utilizar tanto o nitrato, realizando o processo de desnitrificação autotrófica, como o oxigênio como acceptor final de elétrons. Isto é uma desvantagem quando utilizado em reatores que possuem períodos aerados em sua operação, pois este é convertido a sulfato na presença de oxigênio, ficando indisponível para a desnitrificação, reduzindo a eficiência de remoção de nitrogênio. A atividade aeróbia das BOS ficou comprovada através de um teste respirométrico, ficando evidente o consumo do oxigênio na presença de tiosulfato e na ausência de outro acceptor de elétrons como o nitrato, com o q_{O_2S} de 1,044 mgO₂/gSSV.min, superior a endógena que ficou em q_{O_2endS} 0,044 mgO₂/gSSV.min.

Testes cinéticos anaeróbios em batelada indicaram que a desnitrificação autotrófica via tiosulfato é viável. No entanto, não foi possível determinar qual das reações propostas na literatura apresenta maior confiabilidade, pois os dados obtidos foram semelhantes para as duas cinéticas. O $Y_{S/N}$ propostos pelas reações eram 2,86 e 3,86 mgS/mgN e os obtidos foram 3,13 e 3,33 mgS/mgN, respectivamente.

A remoção de nitrogênio em reator único é possível desde que a alimentação seja distribuída ao longo do ciclo, mas para isso a razão mássica $Y_{S/N}$ deve ser maior que a sugerida pela estequiometria (3,86 mgS/mgN), devido ao fenômeno de consumo de tiosulfato não associado à desnitrificação, neste estudo sugeriu-se 5,38 mgS/mgN.

Concluí-se que a utilização de processos aerados, como a nitrificação, no mesmo reator prejudica a eficiência de remoção de nitrogênio, já que ocorre oxidação aeróbia do tiosulfato, prejudicando sua utilização na desnitrificação.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar diferentes relações estequiométricas entre tiosulfato e nitrato, visando verificar a estequiometria mais adequada ao processo;
- Definir metodologias mais adequadas para determinação de tiosulfato, enxofre elementar, sulfato e nitrato;
- Testar outros doadores de elétrons como sulfetos para a desnitrificação, pois estes compostos mais reduzidos estão presentes nos efluentes reais;
- Estabelecer condições ideais para a formação de enxofre elementar;
- Verificar, através de microscopia eletrônica, a presença de glóbulos de enxofre formados na biomassa desnitrificante;
- Identificar os microrganismos presentes responsáveis pela desnitrificação autotrófica via tiosulfato.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN, YOUNG-HO. **Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: A review**. *Process Biochemistry*. Vol. 41, p.1709–1721, 2006.

ANTHONISEN, A.C.; LOEHR, R.C.; PRAKASAM, T.B.S. e SRINATH, E.G..(1976) **Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid**. *Journal of Water Pollution Control Federation*. Vol. 48(5), p. 835-852.

AMIM, R. S.. **Avaliação de parâmetros cinéticos de uma cultura mista de microrganismos destinados à eliminação autotrófica de nitrogênio via oxidação de tiosulfato**. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos , Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

APHA, AWWA, WEF, **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21^a Ed. American Public Health Association. Washington, DC, 2005.

ATLAS, R. M. e BARTHA, R.. **Ecologia microbiana e Microbiologia ambiental**. Madrid: Pearson Education S.A., 2002.

BARNES. D. e BLISS, P. J.. **Biological control nitrogen in wastewater treatment**. E. & F. N. Spon, Cambridge, Great Britain, 1983.

BERISTAIN-CARDOSO R.; GÓMEZ B. J. e MÉNDEZ-PAMPÍN, R. **The Behavior of Nitrifying Sludge in Presence of Sulfur Compounds Using a Floating Biofilm Reactor**. *Bioresource Technology*. Vol. 101, p. 8593–8598, 2010.

BERISTAIN-CARDOSO R.; SIERRA-ALVAREZ, R.; ROWLETTE, P.; RAZO-FLORES, E.; GÓMEZ, J. E e FIELD, J.A. **Sulfide oxidation under chemolithoautotrophic denitrifying conditions**. *Biotechnology and Bioengineering*. Vol. 95, p. 1148–1157, 2006.

- BITTON, G.; **Wastewater Microbiology** John Wiley & Sons, inc. Publication. 3^a Ed., 2005.
- BOTHE, H., JOST, G., SCHLOTTER, M., WARD, B. B. e WITZEL, K.-P. **Molecular analysis of ammonia oxidation and denitrification in natural environments**. FEMS Microbiology Reviews. Vol. 24, p. 673–690, 2000.
- BRODA, E. **Two kinds of lithotrophs missing in nature**. Z. Allg. Mikrobiol. Vol. 17, p. 491–493, 1977.
- BRÜSER T., LENS P. N. e TRÜPER H. G. **The biological sulfur cycle**. In: Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution: principles and engineering. London: IWA Publishing, 2000.
- CAMPOS, J. L., GARRIDO-FERNÁNDEZ, J. M., MÉNDEZ R. e LEMA J. M. **Nitrification at high ammonia loading rates in an activated sludge unit**. Bioresource Technology. Vol. 68, p. 141–148, 1999.
- CAMPOS, J.L.; CARVALHO S.; PORTELA R.; MOSQUERA-CORRAL A. e MÉNDEZ R.. **Kinetics of denitrification using sulphur compounds: Effects of S/N ratio, endogenous and exogenous compounds**. Bioresource Technology. Vol. 99, p 1293–1299, 2008.
- CAMARGO, J. A. e ALONSO, A. **Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment**. Environment International. Vol 32, p. 831–849, 2006.
- CATALDO, D. A.; HAROON, M.; SCHRADER, L. E. e YOUNGS, V. L. **Rapid colorimetric determination of nitrate in plant tissue by nitration of salicylic acid**. Comum Soil Sci Plant Anal. Vol 6, p.71–80, 1975.
- CUERVO-LÓPEZ, F.; HERNÁNDEZ, S. M.; TEXIERA, A. C. e GÓMEZ, J. **Principles of denitrifying processes**. In: Environmental

Technologies to Treat Nitrogen Pollution: Principle and Engineering. IWA Publishing. London, UK, 2009.

DIÇER A. R. e KARGI, F.. **Kinetics of sequential nitrification and denitrification processes**. Enzyme and Microbial Technology. Vol. 27, p. 37–42, 2000.

FDZ-POLANCO, F., M.; FERNANDEZ, N.; URUENA, M. A.; GARCIA, P. A. e VILLAVARDE, S.. **New process for simultaneous removal of nitrogen and sulphur under anaerobic conditions**. Water Research. Vol. 35, Nº. 4, p. 1111-1114, 2001.

FERRETTI, E. C, Estudo da **Influência da Relação S0/X0 na Determinação da Atividade Específica de Bactérias Nitrificantes**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina. 2005.

FERRETTI, E. C. **Remoção de Nitrogênio via Nitrito de Efluentes com Elevadas Concentrações de Nitrogênio e Baixas Relações DQO/N em Reator Operado na Forma de Bateladas Sequenciais (SBR)**. . Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina. 2009.

FUX C.; BOCHLER M.; HUBER P.; BRUNNER I. e SIEGRIST H. **Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitrification and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in pilot plant**. J. Biotechnology. Vol. 99, p. 295-306, 2002.

GABIATTI, N. C.. **Seleção de microrganismos para a conversão de Amônio em nitrito e eliminação de nitrogênio de Efluente sintético**. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos , Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

GIESEKE, A; TARRE, S.; GREEN, M e BEER, D. **Nitrification in a Biofilm at Low pH Values: Role of In Situ Microenvironments**

and Acid Tolerance. Applied and Environmental Microbiology. Vol. 72, p 4283 -4292, 2006

HENSHAW, F. e ZHUPII, W. P.. **Biological Conversion of Hydrogen Sulphide to Elemental Sulphur in a Fixed-Film Continuous Flow Photo-Reactor.** Water Research. Vol. 35, No. 15, p. 3605–3610, 2001.

HENZE, M.; HARREMOES, P.; JANSEN, J.C.e ARVIN, E. **Wastewater treatment – Biological and chemical process.** Springer Verlag, 2a Ed., 1997.

HOLMAN, J. B.e WAREHAM, D. G. **COD, Ammonia and dissolved oxygen time profiles in the simultaneous nitrification/denitrification process.** Biochemical Engineering Journal.Vol. 22, p. 125-133, 2005.

HULSHOFF POL, L.W.; LENS, P.; WEIJMA, J. e STAMS, A.J.M. **New developments in reactor and process technology for sulfate reduction.** Water Science and Technology. Vol. 44 (8), p.. 67-76, 2001

JANSEN, A.J.H.; LETTINGA, G. e DE KEIZER, A.. **Removal of hydrogen sulphide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulphur Colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulphur particles.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Vol.151, p.389–397, 1999.

JETTEN, M. S. M.; STROUS, M.; VAN DE GRAAF, A. A.; LOGEMANN, S.; MUYZER, G.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. e KUENEN, J. G. **The anaerobic oxidation of ammonium.** FEMS Microbiology Reviews. Vol. 22, p. 421-437, 1999.

JETTEN, M.S.M.; SLIEKERS, A. O.; THIRD, K. A.; ABMA, W. e KUENEN, J.G.. **CANON and Anammox in a gas-lift reactor.** FEMS Microbiology Letters. Vol. 218, p. 339-344, 2003.

JUSTIN, P. e KELLY, D. P. **Growth Kinetics of *Thiobacillus denitrificans* in Anaerobic and Aerobic Chemostat Culture.** Journal of General Microbiology. Vol. 107, p. 123-130, 1978a.

JUSTIN, P. e KELLY, D. P. **Metabolic Changes in *Thiobacillus denitrificans* Accompanying the Transition from Aerobic to Anaerobic Growth in Continuous Chemostat Culture.** Journal of General Microbiology. Vol. 107, 131-137, 1978b.

KALYUZHNYI, S.; GLADCHENKO, M.; MULDER, A. e VERSPRILLE, B.. **Deamox — New biological nitrogen removal process based on anaerobic ammonia oxidation coupled to sulphide-driven conversion of nitrate into nitrite.** Water Research. Vol. 40, p.3637 – 3645, 2006.

KLEEREBEZEM, R. e MENDEZ, R. **Autotrophic denitrification for combined hydrogen sulfide removal from biogas and post-denitrification.** Water Science and Technology. Vol. 45 No 10, p. 349–356 IWA Publishing, 2002.

KUAI L. e VERSTRAET W. **Ammonium removal by the oxygen - Limited autotrophic nitrification-denitrification system.** Applied Environment. Microbiology. Vol. 64, No. 11, p. 4500-4506, 1998.

LEITÃO, R. P.; SANTANA, F.; HASEGAWA, F.; SCHMIDELL, W. e SOARES, H. M. **Seleção e Enriquecimento de Bactérias Oxidadoras de Amônio para Nitrificação e Desnitrificação Simultâneas sob Condições Aeróbias em Reator SBR,** 2007.

LENS P. N. L. e KUENEN J. G. **The biological sulfur cycle: new opportunities for environmental biotechnology.** Water Science Technology. Vol.. 44, No.8, p. 57-66, 2001.

LIU, L.H. e KOENIG, A.. **Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: batch experiments.** Process Biochemistry. Vol. 37, p.885–893, 2002.

- LOMANS, B.P. **Microbial cycling of volatile organic sulfur compounds in anaerobic freshwater sediments**. Tese de doutorado, Universidade Nijmegen. Holanda, 2001.
- MADIGAN, T.M.; MARTINKO, J.M. e PARKER, J. **Brock biology of microorganism**. Prentice Hall, Inc. 8ª Ed., N.Y, 1997.
- MATEJU, V.; CIZINSKA, S.; KREJCI, J. e JANOCH, T. **Biological water denitrification review**. Enzyme and Microbial Technology. Vol.14, p170-183, 1992.
- METCALF e EDDY In. **Wastewater Engineering: Treatment, disposal and reuse**. McGraw Hill, 4ª Ed., N. Y., 2003.
- MIDDELBURG, JACK J.; VLUGA, TOM ; JACOA, F. e VAN DER NATA, W.A. **Organic matter mineralization in marine systems Global and Planetary Change**. Vol. 8, Issues 1-2, p. 47-58, 1993.
- MORAES, B. S.. **Utilização de Sulfeto Como Doador de Elétrons para a desnitrificação autotrófica aplicada a tratamento de esgoto sanitário**. Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2009.
- MULDER, A.; VAN DE GRAAF A.A.; ROBERTSON, L.A. e JUENEN, J.G. **Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor**. FEMS Microbiol. Ecol.. Vol..16, p. 177-184, 1995.
- MULDER, J. W.; van KEMPEN, R. **N-removal by SHARON**. Water Quality Intern.. Vol. 2, p. 30-31, 1997.
- OH, S. E.; KIM, K.S.; CHOI, H.C.; CHO, J. e KIM, I.S.. **Kinetics and physiological characteristics of autotrophic denitrification by denitrifying sulfur bacteria**. Water Science and Technology. Vol 42 (3-4), p 59-68, 2000.
- OLSSON, L. e NILSEN, J., **On-line and in situ monitoring of biomass in submerged cultivation**. Tibtech. Vol. 15, p.517-522, 1997.

- PAGELLA, C., e DE FAVERI, D. M. **H₂S gas treatment by iron bioprocess**. Chemical Engineering Science. Vol. 55,(12), p. 2185-2194, 2000.
- PAREDES, D.; KUSCHK, P.; MBWETTE, T. S. A.; STANGE, F.; MÜLLER, R. A. e KÖSER, H.. **New aspects of microbial nitrogen transformations in the context of wastewater treatment – a review**. Eng. Life Sci.. Vol.7(1), p. 13–25, 2007.
- PARK, J. Y. e YOO, Y. J.. **Biological Nitrate Removal in Industrial Wastewater Treatment: Which Electron Donor We Can Choose**. Appl Microbiol Biotechnol. Vol. 82, p.415–429, 2009.
- PÉREZ, R.; GALÍ, A.; DOSTA, J. e MATA-ÁLVAREZ, J.. **Biological nitrogen removal (BNR) using sulfides for autotrophic denitrification in a sequencing batch reactor (SBR) to treat reject water**. Ind. Eng. Chem. Res. p. 6646-6649, 2007.
- ROBERTSON, L.A. e KUENEN, L. G. **The colorless sulfur bacteria**. In: The Prokaryotes, a handbook on the biology of bacteria: ecophysiology, isolation, identification, applications. 2ª Ed, Vol 1, Springer Verlag, 385- 413, 1992.
- SANTANA, F. B.. **Eliminação autotrófica de nitrogênio via integração dos ciclos do nitrogênio e do enxofre em reator SBR**. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos , Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.
- SCHMIDELL, W. **Agitação e Aeração em Biorreatores. In: Biotecnologia Industrial**, v. 2, Edgard Blücher Ltda.,pp. 277-331, 2001.
- SCHMIDELL, W. e REGINATTO, V.S. **Remoção de nitrogênio**. In: Tratamento biológico de águas residuárias. 1ª Edição. Florianópolis, 2007.

- SCHMIDT, I.; ZART, D. e EBERHARD, B.. **Gaseous NO₂ as a regulator for ammonia oxidation of *Nitrosomonas eutropha*.** Antonie van Leeuwenhoek. Vol. 79, p.311–318, 2001.
- SCHMIDT, I.; SLIEKERS, O.; SCHMID, M.; BOCK, E.; FUERST, J.; KUENEN, J. G.; JETTEN, M. S. M. e STROUS M.. **New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater.** FEMS Microbiology. Reviews. Vol. 27, p. 481-492, 2003.
- SCHREIBER, D. C. e PAVLOSTATHIS S. G.. **Biological oxidation of thiosulfate in mixed heterotrophic/autotrophic cultures.** Water Research. Vol. 32(5), p. 1363-1372, 1998.
- SHAO, M. F.; ZHANG, T. e FANG, H. H-P. **Sulfur-driven autotrophic denitrification: diversity, biochemistry, and engineering applications.** Appl Microbiol Biotechnol. Vol. 88 (5), p. 1027-1042, 2010.
- SIERRA-ALVAREZA, R.; BERISTAIN-CARDOSO, R.;SALAZAR, M.; GÓMEZ, J.; RAZO-FLORES, E. e FIELD, J.A.. **Chemolithotrophic denitrification with elemental sulfur for groundwater treatment** WATER RESEARCH. Vol. 41,p. 1253 – 1262, 2007.
- SLIEKERS, A. O.; THIRD K.A.; ABMA, W. , KUENEN, J.G. e JETTEN M.S.M.. **CANON and Anammox in a gas-lift reactor.** FEMS Microbiology Letters. Vol. 218, p. 339-344, 2003.
- SOARES, H. M. e HIRATA, Y..**Geração e caracterização das águas residuárias.** In:Tratamento biológico de águas residuárias. Paper Prist. 1ªEdição. Florianópolis, 2007.
- STEFESS, G.C., TORREMANS, R.A.M., DE SCHRIJVER, R., ROBERTSON, L.A. e KUENEN, J.G. **Quantitative measurement of sulphur formation by steady-state and transient-state continuous cultures of autotrophic *Thiobacillus* species.** Appl. Microbiol. Biotechnol.Vol. 45, p. 169–175, 1996.

STEUDEL, R. **The Chemical Sulfur Cycle**. In Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution: principles and engineering. London: IWA Publishing, 2000

STROUS, M.; VAN GERVEN, E.; KUENEN, J.G. e JETTEN M. **Effects os aerobic and microaerobic conditions an anaerobic ammonium-oxidizing (Anammox) sludge**. Appl. Environmental Microbiol. Vol. 63 (6), p. 2446-2448, 1997.

STROUS , M.; KUENEN, J.G. e JETTEN M.S.M. **Key Physiology of Anaerobic Ammonium Oxidation**. Appl. Environmental Microbiol. Vol. 65 (7), p 3248- 3250, 1999.

STROUS, M.; HEIJNEN, J.J.; KUENEN, J.G. e JETTEN, M.S.M.. **The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms**. Appl Microbiol Biotechnol. Vol. 50(5), p.589–596, 1998.

TANDUKAR, M.; PAVLOSTATHIS, S. G. e CERVANTES, F. J. **Autotrophic denitrification for the removal of nitrogenous and sulphurous contaminants from wastewaters**. In: Environmental Technologies to Treat Nitrogen Pollution: Principle and Engineering. IWA Publishing. London, UK, 2009

TANG, K.; AN, S. e NEMATI, M. **Evaluation of autotrophic and heterotrophic processes in biofilm reactors used for removal of sulphide, nitrate and COD**. Bioresource Technology. Vol. 101, p. 8109–8118, 2010.

THORNDYCROFT, F.H., BUTLAND, G., RICHARDSON, D.J. e WATMOUGH, N.J., **A new assay for nitric oxide reductase reveals two conserved glutamate residues form the entrance to a proton-conducting channel in the bacterial enzyme**. Biochemical Journal. Vol. 401, p 111-119, 2007.

VALLERO M. V. G. **Sulfate reducing processes at extreme salinity and temperature – extending its application window**. Tese de doutorado, Universidade de Wageningen, Holanda: 2003.

VAN DE GRAAF, A. A.; DE BRUIJN, P.; POBERTSON, L.A.; JETTEN, M. S. M e KUENEN, J. G. **Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor.** *Microbiology* 142, p. 2187-2196, 1996.

VAN DONGEN, L. G. J. M.; JETTEN, M. S. M. e VAN LOOSDRECHT, M. C. M. **The Combined Sharon/Anammox process: a sustainable method for N-removal from sludge water.** IWA Publishing, UK, 2001.

VAN HULLE, S. W.H.; VANDEWEYERB, H. J.P.; MEESCHAERTC, B. D.; VANROLLEGHEMA, P. A.; DEJANSB, P. e DUMOULINB, A.. **Engineering aspects and practical application of autotrophic nitrogen removal from nitrogen rich streams.** *Chemical Engineering Journal*. Vol. 162, p. 1–20, 2010.

VERSTRAETE, W. e PHILIPS, S.. **Nitrification-denitrification processes and technologies in new contexts.** *Environmental pollution*. Vol. 102 (S1) p. 717-726, 1998.

VISHNIAC, W. e SANTER, M.. **The Thiobacilli.** *Bacteriological Reviews* Vol. 21, p. 195-213, 1957.

VISSER, J. M.; STEFESS G. C.; ROBERTSON, L. A. e KUENEN, J. G.. **Thiobacillus sp.W5, the dominant autotroph oxidizing sulfide to sulfur in a reactor for aerobic treatment of sulfidic wastes.** *Antonie van Leeuwenhoek*. Vol. 72, p 127–134, 1997.

VOGEL, A. I. **Análise Inorgânica Quantitativa.** Quarta edição. Rio de Janeiro.Guanabara, 1981.

VAN DER STAR, W.R.L. ; MICLEA, A.I. ; VAN DONGEN, U.G.J.M.; MUYZER, G.; PICIOREANU, C. e VAN LOOSDRECHT, M.C.M. . **The membrane bioreactor: a novel tool to grow Anammox bacteria as free cells,** *Biotechnology and Bioengineering*. Vol. 101(2), 286–294, 2008.

WANG, A.; DU, D.; REN, N. e VAN GROENESTIJN, J. W.. **An innovative process of simultaneous desulfurization and**

denitrification by *Thiobacillus denitrificans*. Journal of Environmental Science and Health. Vol. 40, N° 10, p.1939-1949, 2005.

WANG, J.; LU, H.; CHEN, G.; LAU, G. N.; TSANG, W. L. e LOOSDRECHT, M. C. M. V.. **A novel sulfate reduction, autotrophic denitrification, nitrification integrated (SANI) process for saline wastewater treatment.** Water Research. Vol. 43, p. 2363 – 2372, 2009.

WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. Orris E. Albertson (Chairman). Nutrient Control. Manual of practice No. FD-7. Prepared by task force on nutrient control, 1991

WICHT, H. **A model for predicting nitrous oxide production during denitrification in activated sludge.** Water Science Technol.. Vol. 34 (5-6), p 99-106, 1996.

WINDEY, K.; DE BO, I. e VERSTRAETE, W.. **Oxygen-limited autotrophic nitrification–denitrification (OLAND) in a rotating biological contactor treating high-salinity wastewater.** Water Research. Vol. 39, p. 4512–4520, 2005.

WYFFELS, S.; PYNAERT, K.; BOECKX, P.; VERSTRAETE, W. e VAN CLEEMPUT, O.. **Identification and quantification of nitrogen removal in a rotating biological contactor by ¹⁵N tracer techniques.** Water Research. Vol. 37, p. 1252–1259, 2003.

XIA, C. **Associated Sulfide Minerals in Thiosulfate Leaching of Gold: Problems and Solutions.** Tese de Doutorado. Department of Mining Engineering in Conformity, Queen’s University, Ontário, Canadá, 2008.

YE, R. W. e THOMAS S. M. **Microbial nitrogen cycles: physiology, genomics and applications.** Ecology and industrial microbiology. Vol., 4, p. 307-312, 2001.

ZART, D. e BOCK, E. **High rate of aerobic nitrification and denitrification by *Nitrosomonas eutropha* grown in a fermentor**

with complete biomass retention in the presence of gaseous NO₂ or NO.Arch.Microbiol. Archives Microbiology. Vol. 169, p. 282-286, 1998.

ZDRADEK, C.P.; SCHMIDELL, W. e SOARES, H.M.

Determinação da concentração de sólidos totais: comparação entre os resultados obtidos em estufa convencional e em forno microondas. XI MET - Encontro Nacional de Metodologias de Laboratório, SCBrasil. Anais p. 36, 2006.

ZENG, H. e ZHANG, T. C.. **Evaluation of kinetic parameters of a sulfur–limestone autotrophic denitrification biofilm process.** Water Research. Vol. 39, p.4941–4952, 2005.

ZHANG, Z.; LEI, Z.; HE, X.; ZHANG, Z.; YANG, Y. e SUGIURA, N. **Nitrate removal by Thiobacillus denitrificans immobilized on poly(vinyl alcohol) carriers.** Journal of Hazardous Materials. Vol. 163, p. 1090–1095, 2009.

9 ANEXOS

9.1 DADOS REFERENTES AO MONITORAMENTO DO REATOR

Tabela 9-1 Dados de monitoramento do reator referente a fase 1

Dias de operação	Entrada N_NH ₄ ⁺ (mgN/L)	Saída N			Entrada S_S ₂ O ₃ ⁻² (mgS/L)	Saída S	
		N_NH ₄ ⁺ (mgN/L)	N_NO ₂ ⁻ (mgN/L)	N_NO ₃ ⁻ (mgN/L)		S_SO ₄ ⁻² (mgS/L)	S_S ⁻² (mgS/L)
1	41,58	11,22	30,57	6,59	74,78	0,00	0,00
2	41,58	8,46	30,44	10,23	74,78	49,60	0,58
3	41,58	0,00	26,64	11,44	74,78	53,91	0,62
4	41,58	0,06	27,87	12,50	74,78	63,93	0,00
5	41,58	0,34	28,39	12,86	74,78	90,63	0,00
6	38,54	1,31	23,61	28,87	74,78	98,72	0,13
7	38,54	0,36	16,99	38,46	74,78	101,80	0,17
8	38,54	1,54	4,18	49,36	94,45	114,38	0,34
9	38,54	6,37	5,61	50,72	94,45	111,04	0,19
10	41,75	4,23	4,28	57,50	94,45	0,00	0,00
11	41,75	5,41	7,44	58,59	94,45	0,00	0,00
12	41,67	1,41	15,76	64,58	94,45	89,09	0,19
15	41,75	0,14	3,10	49,72	115,44	122,08	0,12
16	37,30	0,21	3,20	46,45	115,44	110,97	0,00
17	37,30	0,90	3,99	45,51	115,44	98,46	0,34
18	37,30	0,89	3,64	43,09	115,44	139,12	0,00
19	37,30	0,15	2,56	49,69	115,44	101,03	0,06
22	39,17	0,48	3,45	61,25	145,79	114,16	0,16
23	39,17	0,71	4,23	48,17	145,79	0,00	0,00
24	39,17	0,17	3,20	54,95	145,79	112,00	0,00
25	39,17	0,28	0,75	45,87	145,79	0,00	0,00
26	37,61	1,94	1,78	47,33	145,79	110,05	0,10
29	37,61	0,00	1,19	33,92	145,79	108,20	0,16

Tabela 9-2 Dados de monitoramento do reator referente a fase 2

Dias de operação	Entrada N_NH ₄ ⁺ (mgN/L)	Saída N			Entrada S_S ₂ O ₃ ⁻² (mgS/L)	Saída S	
		N_NH ₄ ⁺ (mgN/L)	N_NO ₂ ⁻ (mgN/L)	N_NO ₃ ⁻ (mgN/L)		S_SO ₄ ⁻² (mgS/L)	S_S ⁻² (mgS/L)
30	74,75	2,06	4,25	36,54	226,98	80,35	0,31
31	74,75	0,00	3,27	49,62	226,98	98,83	0,15
32	74,75	0,00	2,97	58,33	226,98	132,73	0,10
33	74,75	0,00	0,00	67,29	226,98	253,67	0,26
36	67,75	0,00	2,87	71,48	194,46	167,14	0,14
37	67,75	0,00	2,22	55,07	194,46	0,00	0,00
38	67,75	0,00	2,52	56,02	194,46	189,22	0,24
39	67,75	0,00	1,98	55,31	194,46	199,75	0,14
40	67,75	0,00	0,00	0,00	194,46	0,00	0,00
43	70,09	0,00	1,71	69,53	194,46	183,57	0,16
44	70,09	0,00	1,56	67,75	194,46	0,00	0,00
45	70,09	0,00	1,78	69,18	194,46	194,35	0,11
46	78,02	0,00	2,29	67,75	194,46	0,00	0,00
47	78,02	0,00	0,00	0,00	194,46	0,00	0,00
48	78,02	0,04	1,18	53,53	194,46	205,14	0,10
50	78,02	0,00	0,93	89,73	194,46	194,35	

Tabela 9-3 Dados de monitoramento do reator referente a fase 3

Dias de operação	Entrada N_NH ₄ ⁺ (mgN/L)	Saída N			Entrada S_S ₂ O ₃ ⁻² (mgS/L)	Saída S	
		N_NH ₄ ⁺ (mgN/L)	N_NO ₂ ⁻ (mgN/L)	N_NO ₃ ⁻ (mgN/L)		S_SO ₄ ⁻² (mgS/L)	S_S ⁻² (mgS/L)
51	111,17	0,00	4,00	97,89	263,00	0,00	0,00
52	111,17	0,00	2,59	97,58	263,00	214,38	0,02
53	111,17	0,00	2,59	106,05	263,00	0,00	0,00
54	111,17	0,13	1,23	94,76	263,00	214,38	0,08
55	111,17	0,00	0,00	0,00	263,00	0,00	0,00
56	113,22	0,00	0,00	0,00	338,55	0,00	0,00
57	113,22	0,17	0,39	99,57	338,55	270,62	0,07

58	113,22	0,08	0,00	95,70	338,55	0,00	0,00
60	113,22	0,00	0,46	74,25	338,55	302,20	0,06
61	111,29	0,00	0,54	105,11	338,55	324,54	0,05
64	111,29	0,00	0,00	95,07	338,55	289,87	0,04
66	107,14	0,00	0,46	106,37	285,00	289,10	0,10
67	107,14	0,00	0,62	87,44	285,00	0,00	0,00
68	107,14	0,00	0,31	94,55	285,00	323,77	0,07
69	107,14	0,00	0,00	0,00	285,00	0,00	0,00
70	107,14	0,00	0,00	0,00	285,00	0,00	0,00

Tabela 9-4 Dados de monitoramento do reator referente a fase 4

Dias de operação	Entrada N_NH ₄ ⁺ (mgN/L)	Saída N			Entrada S_S ₂ O ₃ ⁻² (mgS/L)	Saída S	
		N_NH ₄ ⁺ (mgN/L)	N_NO ₂ ⁻ (mgN/L)	N_NO ₃ ⁻ (mgN/L)		S_SO ₄ ⁻² (mgS/L)	S_S ⁻² (mgS/L)
71	181,18	10,49	0,00	97,89	569,35	317,61	0,03
72	181,18	0,00	0,54	117,35	569,35	0,00	0,00
73	181,18	13,31	0,39	127,70	569,35	459,96	0,08
74	181,18	30,43	0,16	123,94	569,35	0,00	0,00
75	181,18	39,18	1,31	97,58	569,35	540,96	0,05
76	180,84	14,11	0,46	142,03	569,35	0,00	0,00
77	180,84	0,00	1,93	147,68	569,35	0,00	0,00
78	180,84	0,00	2,07	143,71	569,35	515,22	0,04
79	180,84	0,00	2,00	145,80	476,04	0,00	0,00
86	180,63	0,00	1,93	146,85	476,04	511,43	0,08
91	184,22	0,00	2,00	151,66	476,04	530,36	0,07
92	184,22	0,00	2,00	152,29	476,04	543,23	0,08
94	184,22	0,00	2,00	150,61	494,22	560,64	0,09
96	184,22	0,00	1,49	154,06	494,22	530,36	0,10
99	184,22	0,00	2,74	142,87	494,22	549,28	0,75
101	169,16	0,00	1,26	154,59	494,22	482,67	1,35
103	169,16	0,00	1,22	163,16	494,22	509,92	0,11
106	168,40	0,00	1,22	155,84	494,22	505,38	0,08
108	168,40	0,00	1,18	153,44	484,68	527,33	0,06
110	168,40	0,00	1,11	151,24	484,68	524,30	0,13
114	157,42	0,00	0,96	155,32	484,68	511,43	0,07

115	157,42	0,00	0,89	153,12	484,68	501,59	0,07
117	171,30	0,00	1,18	158,46	484,68	547,01	0,03
120	171,30	0,00	1,37	148,10	484,68	534,14	0,05
121	167,16	0,00	0,96	168,81	478,29	535,66	0,07
123	167,16	0,00	0,82	145,95	478,29	538,69	0,01
127	173,45	0,00	0,74	144,98	478,29	520,52	0,03
129	173,45	0,00	1,18	184,64	478,29	534,90	0,04
131	173,45	0,00	0,93	182,47	478,29	554,58	0,08
134	173,45	0,00	1,18	173,03	478,29	532,63	0,08
136	170,41	0,00	0,82	182,47	478,29	547,01	0,07
138	170,41	0,00	1,26	187,01	510,00	487,21	0,08
142	161,43	0,00	1,33	166,30	510,00	536,39	0,10
145	168,40	0,00	1,00	130,53	510,00	524,76	0,09
150	162,67	0,00	0,96	188,63	510,00	549,57	0,04
152	162,67	0,00	0,82	169,04	510,00	572,05	0,10
155	172,20	0,00	1,18	165,05	510,00	568,18	0,11
157	172,20	0,00	0,93	175,57	469,72	527,86	0,04
159	173,17	0,00	1,11	189,96	469,72	494,52	0,03
162	173,17	0,00	1,15	178,84	469,72	482,11	0,09
165	170,13	0,00	1,44	167,95	469,72	520,88	0,06
170	174,41	0,00	1,26	189,00	487,64	496,07	0,11
171	174,41	0,00	1,44	109,23	487,64	516,23	0,07

Tabela 9-5 Dados de monitoramento do reator referente a fase 5

Dias de operação	Entrada N_NH ₄ ⁺ (mgN/L)	Saída N			Entrada S_S ₂ O ₃ ⁻² (mgS/L)	Saída S	
		N_NH ₄ ⁺ (mgN/L)	N_NO ₂ ⁻ (mgN/L)	N_NO ₃ ⁻ (mgN/L)		S_SO ₄ ⁻² (mgS/L)	S_S ⁻² (mgS/L)
172	124,82	0,00	1,77	95,16	499,83	490,64	0,09
175	124,82	0,00	1,15	113,90	508,78	513,90	0,08
176	116,67	0,00	1,11	126,60	508,78	506,92	0,10
177	116,67	0,00	1,77	96,12	499,83	517,00	0,07
179	116,67	0,00	0,93	122,97	499,83	530,18	0,04
184	127,45	0,00	1,15	127,32	495,88	525,53	0,09
187	117,50	0,00	1,00		495,88	528,63	0,07
190	117,50	0,00	1,07	138,75	495,88	547,24	0,08

192	117,64	0,00	1,00	129,53	495,88	549,57	0,08
194	117,64	0,00	1,11	104,87	495,88	537,94	0,08
197	117,64	0,00	0,93	80,68	534,10	515,45	0,00
199	118,05	0,00	1,15		534,10	531,73	0,10
201	118,05	0,00	1,33		534,10	534,06	0,07
204	115,43	0,00	1,33		534,10	566,62	0,00
208	112,25	0,00	0,96	79,99	523,81	548,79	0,10
213	112,39	0,00	1,15	79,76	523,81	558,10	0,05
214	112,39	0,00	0,96	88,63	570,70	534,84	0,05
215	116,67	0,00	0,63	92,66	528,59	523,98	0,04
218	116,67	0,00	1,04	100,03	528,59	550,34	0,07
220	113,77	0,00	0,96	94,85	496,85	545,69	0,10
222	113,77	0,00	1,04	99,00	496,85	550,34	0,10
225	110,18	0,00	1,88	91,28	497,34	550,34	0,08
227	110,18	0,00	0,89	104,53	497,34	537,16	0,01
229	110,18	0,00	1,11	91,05	497,34	546,47	0,07
232	115,57	0,00	0,96	97,96	547,12	531,73	0,08
234	115,57	0,00	1,15	89,66	547,12	534,84	0,13
236	122,20	0,00	1,63	98,65	541,80	548,79	0,14
239	122,20	0,00	0,96	99,00	541,80	537,94	0,00
241	122,20	0,00	0,89	96,58	541,80	542,59	0,00
247	122,20	0,00	1,04		519,73	556,55	0,00

Tabela 9-6 Dados de monitoramento do reator referente a fase 6

Dias de operação	Entrada N_NH ₄ ⁺ (mgN/L)	Saída N			Entrada S_S ₂ O ₃ ⁻² (mgS/L)	Saída S	
		N_NH ₄ ⁺ (mgN/L)	N_NO ₂ ⁻ (mgN/L)	N_NO ₃ ⁻ (mgN/L)		S_SO ₄ ⁻² (mgS/L)	S_S ⁻² (mgS/L)
249	120,96	6,55	22,19	36,09	519,73	553,44	0,00
253	120,96	0,00	1,29	34,29	533,98	565,20	0,00
255	123,23	0,00	1,15	51,92	533,98	544,12	0,00
257	123,23	0,00	1,22	45,41	533,98	535,61	0,00
261	121,37	0,00	1,22	44,83	497,91	529,41	0,00
262	121,37	0,00	1,07	44,49	497,91	539,49	0,00
264	121,37	0,00	1,07	39,99	497,91	545,69	0,00
267	115,78	0,00	0,63	44,14	497,91	520,11	0,00

269	115,78	0,00	1,00	43,28	497,91	521,66	0,00
274	115,78	0,00	1,44		536,55	492,19	0,00
277	123,86	0,00	0,92	34,46	536,55	530,96	0,00
281	124,27	7,76	0,97	41,89	536,55	530,18	0,00
283	113,63	0,00	1,13	42,07	536,55	526,31	0,00
285	114,32	0,00	0,92	39,65	536,55	511,58	0,00
288	114,32	0,34	0,00	42,07	536,55	542,59	0,00
291	123,44	0,26	0,00		516,22	526,31	0,00
295	123,44	0,15	1,05	42,07	516,22	528,63	0,00
297	115,71	0,00	0,67		516,22	499,17	0,00
299	115,71	-0,04	1,04	46,73	516,22	506,92	0,00
302	120,96	-0,02	1,22	48,81	516,22		0,00
304	120,96	-0,07	1,63	43,80	533,37	542,59	0,00
306	120,96	0,36	1,33	44,66	533,37	536,39	0,00

Tabela 9-7 Dados de monitoramento do reator referente a fase 7

Dias de operação	Entrada $N_{NH_4^+}$ (mgN/L)	Saída N			Entrada $S_{S_2O_3^{-2}}$ (mgS/L)	Saída S	
		$N_{NH_4^+}$ (mgN/L)	$N_{NO_2^-}$ (mgN/L)	$N_{NO_3^-}$ (mgN/L)		$S_{SO_4^{-2}}$ (mgS/L)	$S_{S^{-2}}$ (mgS/L)
309	120,33	0,00	0,96	53,82	533,37	520,88	0,00
311	120,33	0,00	0,93	58,83	533,37	531,73	0,00
313	124,06	0,29	0,93	51,92	533,37	520,88	0,00
316	124,06	0,23	1,40		500,81	526,31	0,00
319	112,94	4,05	1,29		500,81	513,13	0,00
323	110,39	0,02	1,18	50,88	500,81	512,35	0,00
325	110,39	0,02	1,15	45,52	500,81	484,44	0,00
328	118,88	0,00	0,96	48,06	500,81	511,58	0,00
332	118,88	0,00	1,15		500,81	470,48	0,00
334	123,03	0,00	0,96	59,35	500,81	494,52	0,00
337	123,03	0,38	1,11	59,52	500,81	0,00	0,00
339	118,88	0,00	1,00	61,94	500,81	513,90	0,00
341	118,88	0,00	0,93	72,66	500,81	506,15	0,00
344	116,81	0,00	1,07	62,34	529,11	487,54	0,00
346	116,81	0,00	1,22	66,95	535,05	487,54	0,00
348	116,81	0,00	0,85		535,05	490,64	0,00

351	120,54	0,00	1,04	75,59	535,05	488,32	0,00
355	113,91	0,00	0,93	72,66	535,05	503,82	0,00
358	113,91	0,00	1,15	63,50	535,05	477,46	0,00
360	124,06	1,88	0,78	56,07	535,05	520,11	0,00

Tabela 9-8 Dados de monitoramento do reator referente a fase 8

Dias de operação	Entrada N_NH ₄ ⁺ (mgN/L)	Saída N			Entrada S_S ₂ O ₃ ⁻² (mgS/L)	Saída S	
		N_NH ₄ ⁺ (mgN/L)	N_NO ₂ ⁻ (mgN/L)	N_NO ₃ ⁻ (mgN/L)		S_SO ₄ ⁻² (mgS/L)	S_S ⁻² (mgS/L)
362	124,06	1,93	0,85	69,03	535,05	531,73	0,00
365	118,88	0,00	0,89	70,06	535,05	523,27	0,00
368	124,96	0,00	2,81	60,39	535,05	523,27	0,00
374	104,24	5,24	1,22	63,84	527,22	516,39	0,00
376	104,24	5,96	1,18	65,11	527,22	523,49	0,00
379	104,24	0,00	1,63	56,70	527,22	509,79	0,00
381	104,24	0,07	1,77	41,20	527,22	508,82	0,00
383	127,17	1,78	0,96	68,85	527,22	501,50	0,00
386	127,17	0,89	1,33	67,99	527,22	503,05	0,00
389	119,30	2,05	0,00	52,14	527,22	519,33	0,00
397	125,93	1,09	2,22	79,17	527,22	480,56	0,00

Tabela 9-9 Dados de monitoramento do reator referente a fase 9

Dias de operação	Entrada N_NH ₄ ⁺ (mgN/L)	Saída N			Entrada S_S ₂ O ₃ ⁻² (mgS/L)	Saída S	
		N_NH ₄ ⁺ (mgN/L)	N_NO ₂ ⁻ (mgN/L)	N_NO ₃ ⁻ (mgN/L)		S_SO ₄ ⁻² (mgS/L)	S_S ⁻² (mgS/L)
402	125,72	7,12	1,29	42,72	527,22	479,01	0,01
408	117,02	9,15	1,07	82,16	499,18	481,90	0,00
410	120,96	8,76	1,29	74,73	499,18	509,25	0,01
414	120,96	4,04	1,81	87,69	499,18	465,06	0,00
418	125,10	8,08	0,48	65,04	499,18	547,47	0,00
421	125,10	10,23	0,47	68,68	499,18	484,88	0,00
422	124,89	9,55	1,56	77,21	499,18	526,93	0,02
424	123,44	7,77	0,54	76,29	499,18	538,21	0,05
428	123,44	7,85	0,64	79,80	499,18	527,85	0,09

430	123,44	7,97	0,17	75,61	499,18	508,50	0,08
435	119,50	8,43	0,69				
437	115,98	7,63	0,73	65,00	505,84	543,72	0,08

Tabela 9-10 Dados de monitoramento do reator referente a fase 10

Dias de operação	Entrada N_NH ₄ ⁺ (mgN/L)	Saída N			Entrada S_S ₂ O ₃ ⁻² (mgS/L)	Saída S	
		N_NH ₄ ⁺ (mgN/L)	N_NO ₂ ⁻ (mgN/L)	N_NO ₃ ⁻ (mgN/L)		S_SO ₄ ⁻² (mgS/L)	S_S ⁻² (mgS/L)
458	122,47	18,10	0,52	11,09	691,73	665,15	0,07
460	122,47	17,68	0,68	5,52	691,73	695,68	0,04
463	119,44	21,92	1,63	4,57	691,73	706,23	0,09
467	123,23	16,08	0,76	4,55	691,73	704,00	0,08
470	123,23	16,03	1,67	8,24	691,73	730,00	0,10
472	114,74	16,14	1,10	4,27	691,73	686,70	0,08
474	114,74	17,98	1,28	4,98	691,73	697,08	0,12
476	119,30	15,37	5,01	3,03	691,73	697,43	0,09
478	119,30	15,16	7,03	4,00	691,73	695,90	0,09
480	119,30	13,94	10,83	2,50	691,73	694,67	0,10

Tabela 9-11 Concentração celular durante a operação do reator

<i>dia de operação</i>	<i>SST (gSST/L)</i>	<i>SSV (gSSV/L)</i>
25	2,15	1,45
58	1,55	1,11
94	2,19	1,76
108	2,8	2,3
149	2,98	2,35
171	4,46	3,72
210	6,23	5,24
234	7,07	6,19
261	8,6	6,81
275	7,97	6,86
288	6,62	5,97
310	6,56	5,66

325	6,45	5,56
340	6,3	5,56
374	7,44	6,39
383	7,51	6,46
402	8,04	7,21
430	7,06	6,28
476	6,56	6,26

9.2 DADOS REFERENTES AOS ACOMPANHAMENTOS DOS CICLOS

Tabela 9-12 Dados em concentração do acompanhamento do ciclo fase 1

<i>Tempo</i> (h)	<i>pH</i>	<i>N_NH₄⁺</i> (mgN/L)	<i>N_NO₂⁻</i> (mgN/L)	<i>N_NO₃⁻</i> (mgN/L)	<i>S_SO₄⁻²</i> (mgS/L)
0	8,02	48,89	3,40	153,75	484,94
1	7,79	12,26	13,33	176,03	522,79
2	8,1	0,00	2,22	181,99	533,39
3	8,08	0,00	1,93	184,82	513,71
5	7,98	0,00	2,07	180,42	533,39
8	7,85	0,00	2,07	181,05	553,07
10	7,69	0,00	2,15	182,31	575,71

Tabela 9-13 Dados em concentração do acompanhamento do ciclo fase 7

<i>Tempo</i> (h)	<i>pH</i>	<i>N_NH₄⁺</i> (mgN/L)	<i>N_NO₂⁻</i> (mgN/L)	<i>N_NO₃⁻</i> (mgN/L)	<i>S_SO₄⁻²</i> (mgS/L)	<i>Volume</i> (L)
0,00	8,02	15,08	4,00	55,71	480,56	1,66
1,00	7,87	14,62	8,12	46,49	502,27	1,66
1,25	7,68	5,43	4,15	57,44	486,77	1,66
1,30	7,90	14,87	4,74	68,01	479,01	1,83
2,25	7,82	14,71	9,00	48,51	485,99	1,83
2,50	7,79	5,20	4,44	70,60	496,70	1,83
2,55	7,95	15,24	4,44	65,85	470,48	2,0
3,50	7,61	14,31	7,68	49,66	475,91	2,0

3,75	7,61	4,18	4,59	75,87	480,56	2,0
4,75	7,53	2,27	5,03	53,69	489,87	2,0
5,00	7,85	0,09	4,44	30,32	484,44	2,0

9-14 Dados em massa do acompanhamento do ciclo fase 7

<i>Tempo</i> (h)	$N_{NH_4^+}$ (mgN)	$N_{NO_2^-}$ (mgN)	$N_{NO_3^-}$ (mgN)	$S_{SO_4^{2-}}$ (mgS)
0,00	25,00	6,63	92,37	796,77
1,00	24,25	13,46	77,09	832,77
1,25	9,00	6,88	95,23	807,06
1,30	27,01	8,60	123,51	869,89
2,25	26,71	16,35	88,09	882,56
2,50	9,44	8,07	128,22	902,27
2,55	30,22	8,80	130,52	932,50
3,50	28,37	15,22	98,43	943,26
3,75	8,29	9,10	150,38	952,48
4,75	4,49	9,97	106,42	970,92
5,00	0,18	8,80	60,09	960,16

Tabela 9-15 Dados em concentração acompanhamento do ciclo fase 8

<i>Tempo</i> (h)	<i>pH</i>	$N_{NH_4^+}$ (mgN/L)	$N_{NO_2^-}$ (mgN/L)	$N_{NO_3^-}$ (mgN/L)	$S_{SO_4^{2-}}$ (mgS/L)	<i>Volume</i> (L)
0,00	8,13	21,23	7,39	50,95	454,98	1,74
1,00	7,77	20,81	17,98	33,67	489,09	1,74
1,25	7,83	10,09	4,44	66,16	474,36	1,74
2,25	7,67	9,24	4,44	62,70	488,32	1,74
2,50	7,65	4,68	3,27	83,79	495,29	1,74
2,57	8,00	19,05	7,09	69,42	495,29	1,99
3,50	7,69	18,89	16,80	48,19	505,37	1,99
3,75	7,76	8,97	5,91	59,25	514,68	1,99
4,75	7,25	8,08	5,33	54,41	494,52	1,99

5,00	7,43	1,57	2,81	55,55	519,33	1,99
------	------	------	------	-------	--------	------

Tabela 9-16 Dados em massa do acompanhamento do ciclo fase 8

<i>Tempo</i> (h)	$N_{NH_4^+}$ (mgN)	$N_{NO_2^-}$ (mgN)	$N_{NO_3^-}$ (mgN)	$S_{SO_4^{2-}}$ (mgS)
0,00	36,93	12,85	88,66	791,66
1,00	36,21	31,28	58,59	851,02
1,25	17,55	7,73	115,12	825,39
2,25	16,07	7,73	109,11	849,67
2,50	8,14	5,68	145,79	861,81
2,57	37,87	12,34	138,01	922,99
3,50	37,56	33,40	95,80	1004,68
3,75	17,83	11,76	117,79	1023,18
4,75	16,05	10,59	108,17	983,10
5,00	3,12	5,59	110,43	1032,43

Tabela 9-17 Dados em concentração de acompanhamento do ciclo fase 9

<i>Tempo</i> (h)	<i>pH</i>	$N_{NH_4^+}$ (mgN/L)	$N_{NO_2^-}$ (mgN/L)	$N_{NO_3^-}$ (mgN/L)	$S_{SO_4^{2-}}$ (mgS/L)	<i>Volume</i> (L)
0,00	7,65	8,22	2,30	84,11	519,80	1,50
1,00	7,35	14,95	8,28	63,29	504,95	1,60
1,25	7,55	9,22	1,95	81,01	502,76	1,63
2,25	7,86	15,35	8,88	67,89	483,01	1,73
2,50	7,75	9,28	1,75	81,17	489,17	1,75
3,50	7,78	15,02	8,32	72,83	494,34	1,85
3,75	7,76	8,88	2,95	77,73	493,76	1,88
4,75	7,74	14,60	7,20	70,39	508,74	1,98
5,00	7,71	9,28	2,80	85,79	501,49	2,00

Tabela 9-18 Dados em massa do acompanhamento do ciclo fase 9

<i>Tempo</i> (h)	$N_{NH_4^+}$ (mgN)	$N_{NO_2^-}$ (mgN)	$N_{NO_3^-}$ (mgN)	$S_{SO_4^{2-}}$ (mgS)
0,00	12,33	3,45	126,17	779,70
1,00	23,93	13,25	101,26	807,93
1,25	14,98	3,17	131,64	817,00
2,25	26,48	15,32	117,10	833,21
2,50	16,24	3,06	142,04	856,07
3,50	27,78	15,39	134,74	914,56
3,75	16,66	5,53	145,75	925,84
4,75	28,84	14,22	139,03	1004,81
5,00	18,56	5,60	171,59	1003,03

Tabela 9-19 Dados em concentração de acompanhamento do ciclo fase 10

<i>Tempo</i> (h)	<i>pH</i>	$N_{NH_4^+}$ (mgN/L)	$N_{NO_2^-}$ (mgN/L)	$N_{NO_3^-}$ (mgN/L)	$S_{SO_4^{2-}}$ (mgS/L)	<i>Volume</i> (L)
0,00	7,16	21,95	0,41	4,92	658,15	1,625
1,00	7,06	21,29	1,10	5,11	662,78	1,625
1,25	7,04	14,91	0,71	9,78	645,87	1,625
1,30	7,20	21,37	0,50	10,17	664,2	1,75
2,25	7,10	23,40	2,87	5,32	637,28	1,75
2,50	7,07	16,32	2,80	11,81	672,38	1,75
2,55	7,21	21,79	1,38	9,59	614,16	1,88
3,50	7,09	21,70	1,72	6,17	659,64	1,88
3,75	7,02	14,79	1,19	12,64	662,95	1,88
3,80	7,14	21,54	1,62	10,52	647,28	2,00
4,75	7,08	21,37	0,04	8,35	671,87	2,00
5,00	7,08	13,88	0,04	13,13	685,44	2,00

Tabela 9-20 Dados em massa do acompanhamento do ciclo fase 10

<i>Tempo</i> (h)	$N_NH_4^+$ (mgN)	$N_NO_2^-$ (mgN)	$N_NO_3^-$ (mgN)	$S_SO_4^{2-}$ (mgS)
0,00	35,67	0,67	8,00	1069,49
1,00	34,60	1,79	8,30	1077,02
1,25	24,23	1,15	15,88	1049,54
1,30	37,40	0,88	17,80	1162,35
2,25	40,96	5,02	9,30	1115,24
2,50	28,56	4,90	20,66	1176,67
2,55	40,85	2,59	17,98	1151,55
3,50	40,70	3,23	11,56	1236,83
3,75	27,73	2,23	23,70	1243,03
3,80	43,08	3,24	21,03	1294,56
4,75	42,75	0,08	16,69	1343,74
5,00	27,75	0,07	26,26	1370,88

9.3 DADOS REFERENTES ÀS CINÉTICAS DESNITRIFICANTES

Tabela 9-21 Dados referentes à cinética desnitrificante A

<i>Cinética A</i>				
<i>tempo</i> (h)	<i>pH</i>	$N_NO_3^-$ (mgN/L)	$N_NO_2^-$ (mgN/L)	$S_SO_4^{2-}$ (mgS/L)
0,00	8,50	123,19	3,10	0,00
1,00	8,44	156,37	2,59	3,42
2,00	8,35	147,73	6,19	85,60
3,00	8,29	104,18	7,89	120,49
4,00	8,22	109,37	10,53	130,57
5,00	8,15	97,37	11,79	169,73
7,00	8,09	89,25	2,74	
9,00	8,01	48,81	33,27	262,70
11,33	7,97	24,27	37,02	333,25

21,67	7,90	8,37	30,31	413,89
25,00	7,86	9,23	29,56	406,13
30,00	7,74	10,44	18,54	433,27

Tabela 9-22 Dados referentes à cinética desnitrificante B

<i>Cinética B</i>				
<i>tempo (h)</i>	<i>pH</i>	$N_{NO_3^-}$ (mgN/L)	$N_{NO_2^-}$ (mgN/L)	$S_{SO_4^{2-}}$ (mgS/L)
0,00	8,38	167,09	3,12	0,00
2,00	8,21		3,05	137,94
4,00	8,21	136,33	3,12	220,12
6,00	8,16	121,46	3,94	290,68
8,00	7,78	92,88	9,97	334,80
10,00	7,55	60,90	17,87	358,84
13,50	7,70	64,53	24,65	376,67
21,00	7,93	119,83	3,87	416,21
26,00	7,43	29,97	30,75	427,07
30,00	7,74		3,57	423,19

9.4 DADOS REFERENTES AO TESTE DE OXIDAÇÃO AERÓBIA DO TIOSSULFATO

Tabela 9-23 Concentrações de OD ao longo do teste de consumo aeróbio de tiosulfato

<i>Tempo (min)</i>	<i>Endógena</i>		<i>Exógena</i>		<i>Endógena (cont.)</i>	
	OD (mg O ₂ /L)	OD (mg O ₂ /L)	Tempo (min)	OD (mg O ₂ /L)	Tempo (min)	OD (mg O ₂ /L)
0,00	7,03	6,33	4,25	6,80	10,50	6,52
0,25	7,02	6,18	4,50	6,79	11,00	6,50
0,50	7,01	6,03	4,75	6,78	11,50	6,49
0,75	7,00	5,81	5,25	6,75	12,00	6,46
1,00	6,99	5,54	5,50	6,74	13,00	6,44
1,25	6,97	5,32	6,00	6,72	13,50	6,42

1,50	6,96		6,25	6,71	14,00	6,40
1,75	6,94	4,66	6,50	6,69	14,50	6,38
2,00	6,93	4,33	6,75	6,68	15,00	6,36
2,25	6,91	4,05	7,50	6,65	16,00	6,32
2,50	6,90	3,78	7,75	6,64	16,50	6,30
2,75	6,88	3,39	8,00	6,63	17,50	6,26
3,00	6,87	3,02	8,25	6,62	18,00	6,24
3,25	6,85	2,77	8,50	6,61	19,00	6,20
3,75	6,83	2,40	9,00	6,58	19,50	6,17
4,00	6,81	2,01	10,00	6,54	20,00	6,15

9.5 RESPIROMETRIA

Tabela 9-24 Dados referentes a respirometria

$N_{NH_4^+}$ (mgN/L)	q_{O_2X} (mg O ₂ /L.min)	$q_{O_2X} - Q_{O_2end}$	q_{O_2} (mg O ₂ /gSST.min)
0	0,0437	0,00	0,00
3,30	0,259	0,22	0,20
7,74	0,313	0,27	0,26
10,28	0,398	0,35	0,34
12,50	0,514	0,47	0,45
18,10	0,591	0,55	0,52
26,06	0,595	0,55	0,53
38,62	0,555	0,51	0,49
52,50	0,622	0,58	0,55
67,42	0,651	0,61	0,58
221,60	0,552	0,51	0,48
375,94	0,648	0,60	0,58
520,86	0,643	0,60	0,57