

Avaliação de um reator de lodo ativado aplicado à nitrificação utilizando ensaios cinéticos

Valeria Reginatto^{1*}, Fabrício Butierres Santana², Willibaldo Schmidell² e Hugo Moreira Soares²

¹Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Rod. Admar Gonzaga, 1346, 88034-001, Itacorubi, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil. ²Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário, Trindade, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil. *Autor para correspondência. E-mail: valeria@cca.ufsc.br

RESUMO. Neste trabalho, um reator em escala laboratorial de lodo ativado, aplicado ao processo da nitrificação, foi acompanhado por meio de ensaios cinéticos de atividade específica. A atividade de nitrificação da biomassa foi determinada por respirometria na caracterização do inóculo e na avaliação da biomassa do reator em duas condições: durante a alimentação do reator com meio sintético autotrófico; e após a sua alimentação com efluente de um reator UASB, utilizado para desnitrificação. O reator atingiu uma eficiência em torno de 90% de nitrificação em ambas as condições de operação. O modelo cinético de *Andrews*, que inclui uma constante da inibição pelo substrato (K_i), ajustou-se melhor aos resultados obtidos nos testes de atividade do que o de *Monod*. Entretanto, observou-se aumento da constante de inibição (K_i) do lodo após operação do reator em relação ao inóculo, demonstrando a adaptação da biomassa às novas condições (cargas) de nitrificação.

Palavras-chave: nitrificação, ensaio de atividade, lodo ativado, modelos cinéticos, inibição.

ABSTRACT. Evaluation of an activated sludge reactor applied to nitrification using kinetic assays. In this work, an activated sludge lab-scale reactor used for nitrification was monitored by specific activity kinetic assays. The nitrification biomass activity was carried out by respirometric methods in order to characterize the inoculum and the reactor sludge after two different operation conditions: during the feeding of the reactor with synthetic autotrophic medium, and after feeding it with effluent from an UASB reactor used for denitrification. The efficiency of nitrification reached 90% in both operation conditions. Results obtained by the kinetic activity assays were better adjusted by the kinetic model of *Andrews*, which includes the inhibition constant by the substrate (K_i), than the *Monod* model. However, an increase was observed in the inhibition constant (K_i) of the sludge after the operation of the reactor as compared with the inoculum. This effect demonstrates an adaptation of the biomass to the new nitrification conditions (loading rate).

Key words: nitrification, activity assay, activated sludge, kinetic models, inhibition.

Introdução

Vários processos industriais geram resíduos que contêm elevadas concentrações de amônia, como resultado da utilização de substâncias à base de nitrogênio amoniacal (na forma de sais de amônia) nos processos manufatureiros, ou nas indústrias alimentícias pelo processamento de alimentos protéicos. Elevadas concentrações de amônia, em águas residuárias, podem ser encontradas em efluentes da suinocultura, cerca de 1000 mg N-NH₄ L⁻¹ (Sezerino, 2002), na indústria de couros, em torno de 900 mg de N-NH₄ L⁻¹ (Santana, 2002) e aproximadamente 250 mg de N-NH₄ L⁻¹, em efluentes de frigoríficos (Philips, 2002).

Os processos biológicos que vêm sendo aplicados

para a remoção de nitrogênio, tanto de esgotos sanitários, como de efluentes industriais é o processo da nitrificação seguido da desnitrificação (USEPA, 1993). A primeira etapa envolvida na eliminação biológica de nitrogênio consiste na oxidação da amônia a nitrato, ou seja, a nitrificação, e é comumente a etapa limitante encontrada para a remoção do nitrogênio, dada a baixa velocidade de crescimento dos microrganismos envolvidos no processo (Campos *et al.*, 1999).

Por este motivo, o estabelecimento do processo de nitrificação em reatores aeróbios do tipo lodo ativado tem sido intensamente investigada, cujo objetivo é determinar as melhores condições para a seleção e o crescimento de microrganismos nitrificantes (Campos *et al.*, 1999; Dinçer e Kargi,

2000; Cabezas, 2005).

Uma alternativa utilizada, para avaliar o desempenho da população de microrganismos nitrificantes que compõe uma cultura mista de microrganismos, como é o caso de lodos dos processos biológicos de tratamento, é por meio da determinação de seus parâmetros cinéticos (Cabezas, 2005). Neste sentido, a respirometria, que consiste na determinação da velocidade de consumo de oxigênio utilizado na oxidação de um substrato específico, é ferramenta extremamente útil para a determinação de parâmetros cinéticos em processos aeróbios (Kong *et al.*, 1996). Esta metodologia é empregada, atualmente, tanto na determinação dos parâmetros cinéticos de microrganismos heterotróficos quanto de autotróficos, como os nitrificantes ou de ambos, simultaneamente (Spanjers e Vanrolleghem, 1995).

A maioria dos estudos relatados na literatura especializada sobre a cinética de crescimento de microrganismos ou de consumo de substrato, por meio de respirometria, utiliza, para descrever o processo, o modelo cinético tipo *Monod* (Equação 1), apresentado por Kong *et al.* (1996).

Sabendo-se que:

$$\mu_x = \mu_{x \max} \frac{S}{S + K_s} \text{ e } \mu_s = \frac{\mu_x}{Y_{x/s}};$$

$$\text{logo } \mu_{s \max} = \frac{\mu_{x \max}}{Y_{x/s}}$$

Substituindo-se, temos:

$$\mu_{s \max} = \frac{\mu_{x \max}}{Y_{x/s}} \star \frac{S}{S + K_s}$$

Sendo assim, a equação de *Monod* pode ser representada como:

$$\mu_s = \mu_{s \max} \frac{S}{S + K_s} \quad (1)$$

em que :

μ_x = velocidade de crescimento celular;

$\mu_{x \max}$ = velocidade máxima de crescimento celular;

$Y_{x/s}$ = fator de conversão de substrato em célula;

μ_s = velocidade específica de consumo de substrato;

$\mu_{s \max}$ = velocidade específica máxima de consumo de substrato;

K_s = constante de saturação pelo substrato;

S = concentração de substrato (amônia);

K_i = constante de inibição pelo substrato.

Entretanto, no caso da nitrificação, há muitas evidências de fenômenos de inibição por substrato no crescimento de bactérias nitrificantes que este modelo cinético não é capaz de descrever (Luong, 1986; Wiesmann, 1994). Este tipo de estudo cinético que contempla inibição por substrato foi introduzido por Andrews (1968), que generalizou um modelo inicialmente utilizado no estudo de enzimas.

$$\mu_s = \mu_{s \max} \frac{S}{S + K_s + S^2/K_i} \quad (2)$$

em que :

μ_s = velocidade específica de consumo de substrato;

$\mu_{s \max}$ = velocidade específica máxima de consumo de substrato;

K_s = constante de saturação pelo substrato;

S = concentração de substrato (amônia);

K_i = constante de inibição pelo substrato.

Dessa forma, a proposta deste trabalho é avaliar o comportamento de uma cultura mista de microrganismos (lodo), oriunda de um processo de lodo ativado, aplicado ao tratamento de esgoto sanitário, ao ser submetida a um processo de nitrificação, em diferentes cargas de amônio e na ausência e na presença de fonte de carbono, determinando-se os parâmetros dos modelos de *Monod* (Equação 1) e de *Andrews* (Equação 2), com o intuito de verificar o modelo mais adequado ao processo.

Material e métodos

Sistema experimental e operação

Para a execução do trabalho, foi utilizado um reator em escala laboratorial do tipo lodo ativado, que contém um sistema de decantação conjugado com o seu tanque de aeração, conforme apresentado na Figura 1.

O volume total do sistema era de 3 L, sendo 2,3 L para o tanque de aeração e 0,7 L para o decantador. O lodo utilizado como inóculo do reator em escala laboratorial, foi proveniente de um sistema de lodo ativado, para o tratamento de efluentes domésticos da cidade de Florianópolis, Estado de Santa Catarina. O inóculo foi diluído de forma a deixar a concentração de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) no reator em torno de 3,6 g L⁻¹. A alimentação do reator foi feita com auxílio de uma bomba peristáltica da marca Masterflex. A temperatura média do sistema manteve-se em 31,6 ± 1,7°C por meio de uma manta externa de aquecimento.

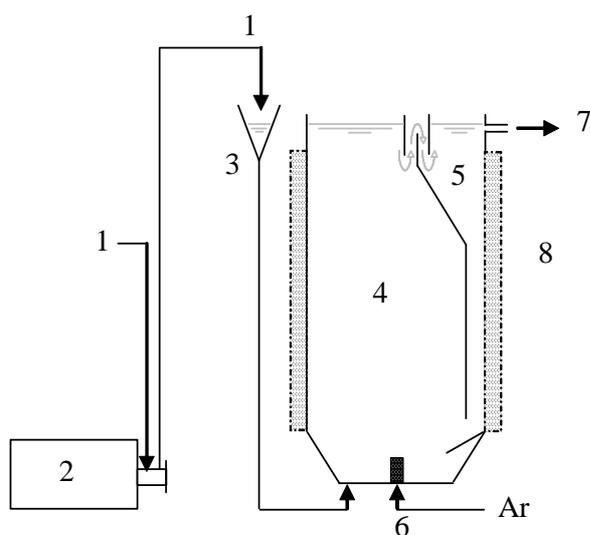


Figura 1. Reator de lodo ativado. 1 – Alimentação (meio autotrófico – Etapa 1; efluente do reator desnitrificante – Etapa 2); 2 – Bomba peristáltica; 3 – Funil para alimentação; 4 – Zona de aerção; 5 – Zona de decantação; 6 – Tubulação e dispersor de ar; 7 – Saída de efluente; 8 – Manta de aquecimento.

A operação do sistema foi dividida em duas etapas, sendo que, durante a primeira etapa, o reator de lodo ativado foi alimentado com efluente sintético composto de: NH_4Cl ($3,8 \text{ g L}^{-1}$), NaHCO_3 ($14,7 \text{ g L}^{-1}$), KH_2PO_4 ($0,5 \text{ g L}^{-1}$), NaCl (2 g L^{-1}), MgSO_4 ($0,120 \text{ g L}^{-1}$), e $0,7 \text{ mL}$ de uma solução de micronutrientes, com a seguinte composição (1 L): $12,5 \text{ g}$ de EDTA, $5,5 \text{ g}$ de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $1,385 \text{ g}$ de CaCl_2 , $1,265 \text{ g}$ de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $1,2475 \text{ g}$ de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0,275 \text{ g}$ de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $0,3925 \text{ g}$ de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0,4025 \text{ g}$ de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $28,055 \text{ g}$ de KOH , conforme as indicações de Campos *et al.* (1999). Como forma de controle da carga nitrogenada, o efluente sintético foi diluído com água destilada.

Na segunda etapa, a alimentação do reator foi composta pelo efluente de reator anaeróbico do tipo *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB), utilizado para a desnitrificação. Este efluente continha matéria orgânica remanescente do processo da desnitrificação, determinada na forma de Demanda Química de Oxigênio (DQO), em uma concentração média de 1100 mg L^{-1} . A concentração de nitrogênio amoniacal que saía deste reator se encontrava numa concentração média de 145 mg L^{-1} de N-NH_4 . O efluente ainda apresentava os micronutrientes remanescentes do meio de alimentação do reator UASB.

As condições de operação do reator de lodo ativado durante o regime estacionário nas duas etapas encontram-se descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições operacionais do reator de lodo ativado no estado estacionário das duas etapas estudadas.

Alimentação	Oxigênio Dissolvido (mg L^{-1})	DQO (mg L^{-1})	N-NH_4 (mg L^{-1})	TRH (d)
Meio sintético Autotrófico	> 6	0	131 ± 15	2
Efluente do reator desnitrificante	> 6	1100 ± 408	145 ± 35	2

TRH: tempo de retenção hidráulico.

Ensaio cinético de atividade nitrificante por respirometria

Ensaio cinético para determinar a atividade nitrificante (autotrófica) foram realizados no início da operação do reator, ou seja, no lodo utilizado como inóculo e no lodo durante a operação do reator com as duas alimentações descritas (na ausência e presença de matéria orgânica), realizados por respirometria, segundo metodologia descrita a seguir.

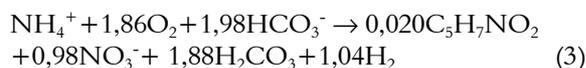
Antes do início dos ensaios, o lodo foi lavado com água destilada repetidas vezes e o líquido sobrenadante foi descartado até a concentração de substrato (amônia) e DQO estar próxima de zero. Então, o lodo lavado foi diluído em um volume de meio sintético (sem amônia) suficiente para gerar uma concentração de SSV de 3 g L^{-1} , em um Erlenmeyer de 250 mL , adaptado para a realização do ensaio, conforme pode ser observado na Figura 2. A temperatura do sistema foi mantida em 30°C , e o pH foi controlado manualmente em 7,5 pela adição de hidróxido de sódio (NaOH) 5%.

Ao iniciar o ensaio respirométrico de atividade, antes da adição de substrato, o lodo foi aerado até a saturação do líquido ($\approx 7 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), e a concentração de oxigênio dissolvido (OD) medido por um oxímetro da marca *Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH - WTW*, modelo 340. Em seguida, a aeração do sistema foi desligada e a queda da concentração de oxigênio dissolvido ao longo do tempo foi acompanhada, ou seja, foi acompanhada a velocidade de consumo de oxigênio. Esta velocidade representou a respiração endógena do lodo e foi subtraída das velocidades de respiração obtidas em diferentes concentrações de substrato. As velocidades em diferentes concentrações de substrato foram obtidas, a seguir, pelas adições sucessivas de 1 mL de solução de cloreto de amônio, de concentração conhecida, após o lodo ter sido novamente aerado até a saturação.

A cada adição do substrato (solução de cloreto de amônio) foi retirada uma amostra para a determinação da concentração de amônia, sendo imediatamente iniciada a medida do consumo do oxigênio dissolvido em função do tempo.

Utilizando-se a relação estequiométrica entre a quantidade de oxigênio necessário para oxidar 1 mol

de nitrogênio amoniacal até nitrato, no processo da nitrificação, como proposto por Wiesmann (1994) na Equação 3, foi possível converter a velocidade de consumo de oxigênio em velocidade de consumo de nitrogênio amoniacal, uma vez que amônio era o único substrato disponível.



De posse destes resultados, foram construídos gráficos de velocidades de consumo de substrato (amônio) em função da concentração deste substrato.

Determinações analíticas

A metodologia utilizada para a determinação da demanda química de oxigênio (DQO) foi por refluxo fechado; os sólidos suspensos totais (SST) e os sólidos suspensos voláteis (SSV) foram determinados por gravimetria, conforme descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1995). O nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+) foi analisado pelo método colorimétrico de Nessler, segundo Vogel (1981). O método do ácido acetilsalicílico, descrito por Cataldo *et al.* (1975) foi utilizado para a determinação de nitrato. A concentração de nitrito foi determinada, utilizando kits de reagente da companhia HACH®.

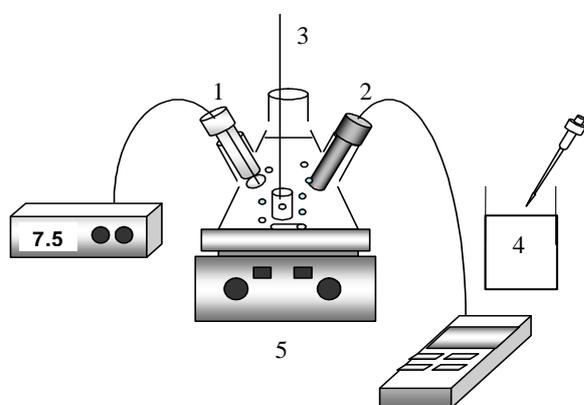


Figura 2. Esquema do sistema utilizado para a realização dos ensaios respirométricos de atividade nitrificante. 1- Eletrodo de pH; 2- sonda de oxigênio dissolvido; 3- entrada de ar (com dispersor); 4- solução de cloreto de amônio (substrato); 5- agitador magnético com controle de temperatura (adaptado de Ferretti, 2006).

Simulação dos modelos cinéticos

A determinação dos parâmetros cinéticos dos modelos cinéticos de *Monod* (Equação 1) e de *Andrews* (Equação 2) foi realizada com auxílio do *software* Statistic 5.11, que possibilitou realizar a regressão não-linear dos modelos pelo método dos mínimos quadrados, pela metodologia Quasi-Newton.

Resultados e discussão

Operação do sistema experimental

Os resultados da operação do reator de lodo ativado, obtidos durante a primeira etapa (alimentação com meio sintético contendo bicarbonato e amônio) e a segunda (alimentação com o efluente do reator desnitrificante, contendo DQO e amônio), podem ser observados nas Figuras 3a e b, respectivamente. Durante os dois períodos, foi realizado o máximo reciclo de células de forma que, no final, fosse obtido o maior número de microrganismos nitrificantes. Aproximadamente, após o 40º dia de operação, na primeira etapa (Figura 3a), o reator começou a apresentar uma eficiência acima de 90%, o que possibilitou uma progressão da carga de nitrogênio amoniacal aplicada.

Quando o reator atingiu uma carga considerada satisfatória ($65 \pm 0,7 \text{ mg N-NH}_4 \text{ (L.d)}^{-1}$), sendo alimentado com meio sintético que contém $131 \pm 15 \text{ mg L}^{-1}$ de N-NH_4 , após 75 dias de operação (Figura 3a), as condições operacionais foram mantidas de forma a se atingir um estado estacionário. Nesta fase, no dia 80, foi retirada uma alíquota de lodo do reator para caracterizar a biomassa pela realização de ensaio cinético de atividade específica nitrificante.

A segunda etapa teve início após 125 dias de operação do reator com meio autotrófico, pela modificação do meio de alimentação, por um efluente de um reator de desnitrificação. Como pode ser observado na Figura 3b, devido às alterações nas condições de alimentação do reator, a eficiência do sistema em remoção de amônia teve um decréscimo nos primeiros dias de operação. É importante ressaltar que os valores de nitrato, observados na Figura 3b, são mais baixos do que na primeira fase do reator, por ser este utilizado na desnitrificação, porém pode-se observar, nesta Figura, que, após 45 dias de operação na segunda fase, ou seja, no 170º dia, o amônio chega a zero no efluente, evidenciando a elevada eficiência de nitrificação.

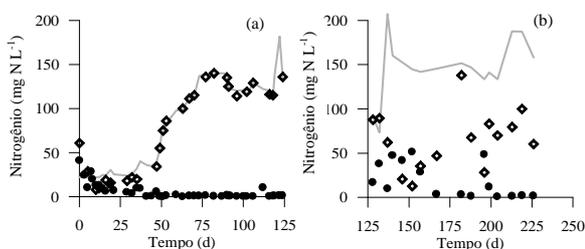


Figura 3. Acompanhamento do reator experimental de lodo ativado. a) primeira etapa: alimentado com meio sintético; b) segunda etapa: alimentado com efluente de UASB utilizado para a desnitrificação. Legenda: — Nitrogênio amoniacal na entrada; ● Nitrogênio amoniacal na Saída; ◆ Nitrogênio na forma de nitrato na saída (N-NO_3).

O ensaio para a caracterização do lodo foi realizado após o término da segunda etapa, ou seja, após 100 dias de operação nesta condição. A concentração de sólidos, realizada no início da operação do reator, foi de 3,65 g SST L⁻¹, diminuindo para 2,64 g SST L⁻¹, ao final da primeira etapa e 3,87 g L⁻¹, no fim da segunda etapa.

Avaliação cinética da biomassa nitrificante do reator por testes de respirometria

Para quantificar as possíveis mudanças que ocorreram no lodo por causa da alteração do meio de alimentação, foram realizados testes cinéticos de respirometria. Dois exemplos de resultados obtidos, a partir dos testes de respirometria, podem ser observados nas Figuras 4a e b. Estas Figuras demonstram a variação da concentração de oxigênio ao longo do tempo, quando uma determinada concentração de substrato foi adicionada ao sistema do ensaio (Figura 2) e confirmada pela análise de uma amostra do líquido. A inclinação da reta obtida a partir das Figuras 4a e b indicam as velocidades de consumo de oxigênio, demonstrando que, independente do valor obtido, o método possui uma elevada correlação dos pontos experimentais.

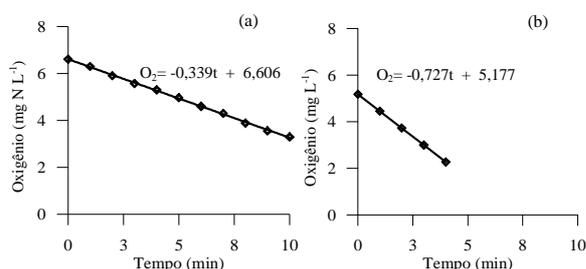


Figura 4. Exemplos de resultados de velocidade de consumo de oxigênio obtidos a partir de testes respirométricos de atividade nitrificante

Para a simulação e determinação dos parâmetros dos modelos cinéticos, foram determinadas diferentes velocidades de consumo de oxigênio, quando diferentes concentrações de amônia (substrato) foram adicionadas. Os resultados obtidos, a partir dos ensaios respirométricos com o lodo do inóculo (5a) e os lodos na primeira (5b) e após a segunda etapa (5c), estão apresentados na Figura 5, juntamente com os resultados da simulação dos modelos cinéticos.

Comparando-se os valores preditos pelos modelos de *Monod* (Equação 1) e de *Andrews* (Equação 2) e os valores experimentais mostrados na Figura 5, constata-se que o modelo de *Andrews* foi mais apropriado para ajustar os pontos experimentais, no que se refere à avaliação do

inóculo (Figura 5a) e da biomassa da primeira etapa (Figura 5b), por causa do fenômeno da inibição pelo substrato. Por outro lado, na Figura 5c, que se refere ao comportamento do lodo na etapa 2, verifica-se que tanto o modelo de *Andrews* quanto o de *Monod* ajustaram-se aos dados experimentais com grande eficiência (os ajustes são coincidentes). Observa-se que o fenômeno de inibição pelo substrato, nesta fase, foi praticamente eliminado, o que pode ser comprovado pelo elevado K_i (6581 mg N-NH₄ (g SST)⁻¹) obtido pelo modelo de *Andrews* (Tabela 2). Desta forma, o terceiro termo do denominador do modelo *Andrews* tende a zero, de maneira que este modelo, nesta situação, assemelha-se ao de *Monod*.

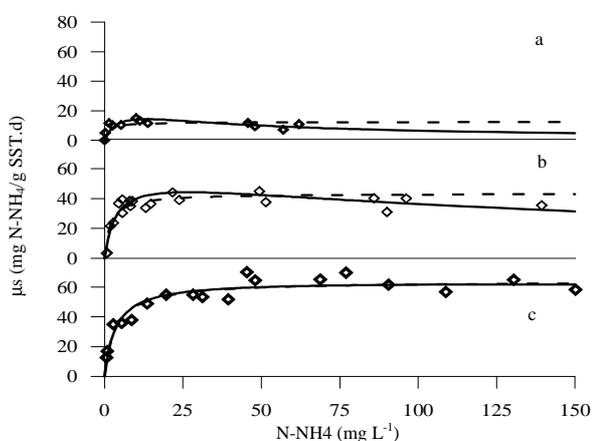


Figura 5. Resultados dos ensaios cinéticos obtidos pelos ensaios de respirometria e ajuste dos pontos experimentais aos modelos cinéticos para o inóculo (a), para o lodo da primeira (b) e segunda etapa (c). Legenda: — Modelo de *Andrews*; ---- Modelo de *Monod*; ◇ Valores experimentais.

Os valores dos parâmetros cinéticos, determinados pelo ajuste da Equação 1 (*Monod*) e Equação 2 (*Andrews*), podem ser observados na Tabela 2, onde se observa uma diferença nos valores de μ_{Smax} e K_s obtidos pelas regressões da Equação 2, para o inóculo e para a biomassa da etapa 1. Esta diferença é atribuída à definição do parâmetro μ_{Smax} do modelo de *Andrews*, que se refere ao valor máximo de velocidade na ausência de inibição, fazendo com que quanto maior o nível de inibição, mais superestimado será o seu valor. Assim, Andrews (1968) propõe que este valor seja corrigido μ_{Smax}^* , pela Equação 4, que é o resultado da derivada da Equação 2, igualada a zero:

$$\mu_{Smax}^* = \frac{\mu_{Smax}}{1 + 2 \cdot \sqrt{\frac{K_s}{K_i}}} \quad (4)$$

em que:

μ_{Smax}^* = velocidade específica máxima de consumo de substrato corrigida;

μ_{Smax} = velocidade específica máxima de consumo de substrato;

Ks = constante de saturação pelo substrato;

Ki = constante de inibição pelo substrato.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos do lodo nitrificante obtidos pelos modelos de *Monod* (1) e *Andrews* (2).

Etapa	Modelos (Equações)	μ_{Smax}^a	μ_{Smax}^{*a}	Ks^b	Ki^b	r^2
Inóculo	1	12,9	-	1,4	-	0,54
	2	25	21,9	3,9	36	0,89
Lodo - Etapa 1	1	43,4	-	1,8	-	0,84
	2	56,1	44,2	3,6	197	0,90
Lodo - Etapa 2	1	63,7	-	3,4	-	0,95
	2	64,5	61,6	3,5	6581	0,95

^amg N-NH₄ (g SST.d)⁻¹; ^bmg N-NH₄ L⁻¹.

Os valores dos parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 2 revelaram que, ao longo das etapas de operação do reator de lodo ativado, ocorreu um aumento do $\mu_{s,max}$ e da constante de inibição (Ki) do lodo. Este comportamento indica que os microrganismos presentes no lodo, após a operação do reator, ficaram mais aptos a converter elevadas concentrações de amônio, uma vez que o $\mu_{s,max}$ do lodo, após a etapa 2, aumentou aproximadamente 2,8 vezes em relação ao inóculo. Além disto, a constante de inibição (Ki), concentração de substrato necessária para inibir 50% da velocidade máxima de consumo de substrato ($\mu_{s,max}$), aumentou enormemente em relação ao inóculo, passando de 36 para 6581 mg N-NH₄⁺ L⁻¹. Este acentuado incremento no valor de Ki indica que a inibição pelo substrato praticamente desapareceu e, por este mesmo motivo, o modelo de *Monod*, na etapa 2, foi tão adequado quanto ao de *Andrews* para o ajuste dos pontos experimentais, apresentando elevados valores de coeficientes de correlação ($r^2 = 0,95$).

Em contrapartida, na determinação dos parâmetros cinéticos do inóculo pelo modelo de *Monod*, que é proposto na literatura por vários autores que utilizam o método respirométrico (Kong et al., 1996; Spanjers e Vanrolleghem, 1995), não traduziu o efeito inibitório da nitrificação causado pelo aumento do substrato. Isto se deve, provavelmente, às baixas concentrações de substrato utilizadas, nos ensaios da mencionada literatura, que se encontram entre 1 e 5 mg de N-NH₄ L⁻¹. Conseqüentemente, a diferença entre os parâmetros cinéticos (μ_s) das biomassas, é pequena, como pode ser observado na Figura 6, que foi construída pela simulação da Equação de *Andrews*, utilizando os parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 2.

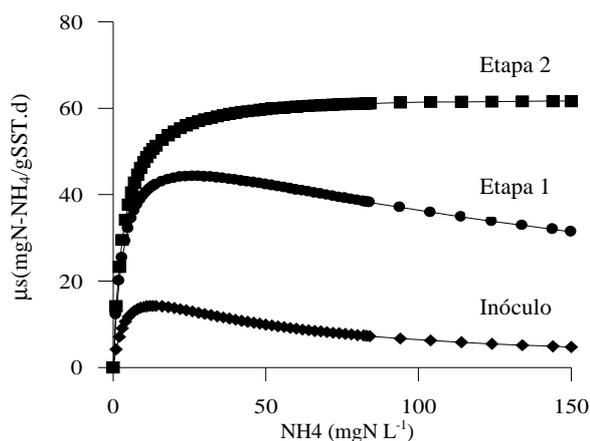


Figura 6. Simulação do modelo de *Andrews* a partir dos parâmetros cinéticos determinados para o inóculo (♦); para o lodo selecionado pela alimentação com meio autotrófico – Etapa 1 (●) e para o lodo após a alimentação com o efluente do reator UASB contendo fonte de carbono – Etapa 2 (■)

Verificou-se, com base na Figura 6, que a diferença entre os valores de μ_s no intervalo entre 1 e 5 mg de N-NH₄ L⁻¹ é em torno de apenas 14%, sendo que esta diferença chega a 49% para concentrações de 150 mg de N-NH₄ L⁻¹.

Dessa forma, as modificações ocorridas na biomassa nitrificante nas diferentes etapas de operação do reator, estão apresentadas na Figura 6, que descreve claramente uma adaptação e seleção dos microrganismos a um meio mais concentrado em nitrogênio amoniacal, pelo aumento do Ki . Mesmo na etapa 2, na qual o reator foi alimentado com fonte de carbono (DQO), observou-se que a relação em torno de 8:1 de DQO:N não prejudicou a atividade da biomassa nitrificante.

Conclusão

Este estudo demonstrou a evolução de uma biomassa nitrificante quando diferentes condições de operação foram aplicadas a um reator de lodo ativado. Observou-se que o aumento da carga de amônio, aplicada ao reator, resultou na alteração dos parâmetros cinéticos do lodo, uma vez que a velocidade máxima específica de consumo de substrato ($\mu_{s,max}$) aumentou 2,8 vezes em relação ao valor inicial (inóculo). Este resultado indica que cargas bastante superiores às iniciais podem ser aplicadas ao reator.

Também foi observado que os pontos experimentais obtidos pelos ensaios cinéticos de nitrificação do lodo utilizado como inóculo e do lodo na etapa 1 de operação foram mais bem ajustados pelo modelo de *Andrews* do que pelo de *Monod*. Esta constatação foi especialmente importante na caracterização do inóculo, o qual

apresentou inicialmente uma inibição pelo substrato, que foi traduzida pela constante de inibição ($K_i = 36 \text{ mg N-NH}_4 \text{ L}^{-1}$) do modelo de *Andrews*. Entretanto, após a adaptação deste lodo a concentrações mais elevadas de substrato e um maior período de operação, observou-se que o valor de K_i aumentou para $6581 \text{ mg N-NH}_4 \text{ L}^{-1}$, após a etapa 2, indicando que a biomassa superou a inibição pelo substrato. Nessa situação, o modelo de *Andrews* torna-se semelhante ao de *Monod*, o que pôde ser confirmado pelo elevado coeficiente de correlação obtido para ambos os modelos utilizados na obtenção dos parâmetros cinéticos.

Além disso, pôde-se comprovar que a adição de uma fonte de carbono, oriunda do reator de desnitrificação (UASB), na relação DQO:N de 8:1, não influenciou negativamente nos valores das constantes cinéticas dos microrganismos nitrificantes. Os microrganismos rapidamente se adaptaram à nova condição.

Por fim, a utilização de ensaios cinéticos por respirometria demonstraram ser uma ferramenta bastante útil para o acompanhamento das alterações ocorridas na biomassa durante a operação de um reator de lodo ativado aplicado à nitrificação em diferentes condições.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de bolsas e financiamento da pesquisa.

Referências

- ANDREWS, J.F. A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates. *Biotechnol. Bioeng.*, Somerset, v. 10, p. 707-723, 1968.
- APHA-American Public Health Association. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19th ed. Washington, D.C.: APHA, 1995.
- CABEZAS, A. *Microbiología de los procesos biológicos de nitrificación-desnitrificación en la descontaminación de desechos*. 2005. Tesis (Magister em Química)-Facultad de Química, Universidad de La Republica, Montevideo, 2005.
- CAMPOS, J.L. *et al.* Nitrification at high ammonia loading rates in an activated sludge unit. *Bioresour. Technol.*, Kidlington, v. 68, p. 141-148, 1999.
- CATALDO, D.A. *et al.* Rapid colorimetric determination

of nitrate in plant tissue by nitration of salicylic acid. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, New York, v. 6, p. 71-80, 1975.

DINÇER, A.; KARGI, F. Kinetics of sequential nitrification and denitrification processes. *Enzyme Microb. Tech.*, Amsterdam, v. 27, p. 37-42, 2000.

FERRETTI, E.C. *Estudo da influência da relação So/Xo na determinação da atividade específica de bactérias nitrificantes*. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

HACH. *DR/2010 spectrophotometer procedures manual*. Loveland: Hach Company, 1998.

KONG, Z. *et al.* Simultaneous Determination of inhibition kinetics of carbon oxidation and nitrification with a respirometer. *Water Res.*, Oslo, v. 4, p. 825-836, 1996.

LUONG, J.H.L. Generalization of monod kinetics for analysis of growth data with substrate inhibition. *Biotechnol. Bioeng.*, Somerset, v. 29, p. 242-248, 1986.

PHILIPS, A.M.L. *Desenvolvimento de testes de atividade específica de bactérias nitrificantes*. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

SANTANA, F.B. *Tratamento anaeróbico de águas residuárias da indústria de couros*. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

SEZERINO, P.H. *Utilização de biofiltros com macrófitas (vertical constructed wetlands) como pós-tratamento de lagoas de estabilização aplicadas aos dejetos suínos*. 2002. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

SPANJERS, H.; VANROLLEGHEM, P.A. Respirometry as a tool for rapid characterization of wastewater and activated sludge. *Water Sci. Technol.*, London, v. 31, n. 2, p. 105-114, 1995.

USEPA-U.S. Environmental Protection Agency. *Nitrogen control manual*. EPA 625/R-93/010. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, 1993.

VOGEL, A.I. *Análise inorgânica quantitativa*. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1981.

WIESMANN, U. Biological nitrogen removal from wastewater. *Adv. Bioch. Eng. Biotechnol.*, Berlin, v. 51, p. 113-154, 1994.

Received on June 13, 2007.

Accepted on October 16, 2007.