

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

RAFAEL SEIJI KOYASHIKI

**DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE AERÓBIA ESPECÍFICA DE LODO DE
ETE POR RESPIROMETRIA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DO CURSO 2

LONDRINA - PR

2016

RAFAEL SEIJI KOYASHIKI

**DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE AERÓBIA ESPECÍFICA DE LODO DE
ETE POR RESPIROMETRIA**

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão do Curso 2, do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Londrina, como requisito parcial de aprovação.

Orientador: Prof. Dr. Orlando de Carvalho Junior.

Coorientador: Prof. MsC. Bruno de Oliveira Freitas.

LONDRINA - PR

2016



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Coordenação de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Monografia

Determinação da atividade aeróbia específica de lodo de ETE por respirometria

por

Rafael Seiji Koyashiki

Monografia apresentada no dia 20 de junho de 2016 ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho _____
(aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

Prof. Dra. Katia Valeria Marques Cardoso Prates
(UTFPR)

Prof. MsC. Raquel Jackeline Ratz
(UTFPR)

Profa. Dr. Orlando de Carvalho Junior
(UTFPR)
Orientador

Profa. Dra. Ligia Flávia Antunes Batista
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. Ambiental

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela minha vida, benção e proteção.

Agradeço aos meus professores orientadores Prof. MSc. Bruno de Oliveira Freitas e Prof. Dr. Orlando de Carvalho Jr por todo o auxílio, conhecimento e por ter contribuído para meu crescimento profissional.

Quero agradecer o Prof. Dr. Janksyn Bertozzi por contribuir para a concretização dos resultados alcançados nesse trabalho.

Agradeço aos professores que participaram da banca examinadora deste trabalho Profa. Dra. Katia Valeria Marques Cardoso Prates e a Profa. MSc. Raquel Jackeline Ratz pela atenção e contribuição dedicadas a este estudo.

Agradeço aos meus queridos pais, Giono Koyashiki e Luisa H. T. Koyashiki, que sempre me apoiaram e deram forças nas horas difíceis.

A todos os amigos gostaria de externar minha alegria de poder conviver com eles durante essa etapa da minha vida.

RESUMO

KOYASHIKI, R. S. **Determinação da atividade aeróbia específica de lodo de ETE por respirometria**. 2016. 43 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina. 2016.

Os tratamentos biológicos por processos aeróbios devem criar e manter um ambiente favorável à reprodução e crescimento dos microrganismos envolvidos na degradação da matéria orgânica. No processo de respiração aeróbia os microrganismos tem como base a decomposição de substrato na presença de oxigênio. O consumo desse substrato pelos microrganismos transforma a matéria orgânica em produtos finais mais estáveis como dióxido de carbono, novas células e água. A respirometria é a medida e a interpretação da taxa de respiração da biomassa aeróbia, definida como a quantidade de oxigênio que é consumida, ou a produção de CO₂, pelos microrganismos por unidade de volume e tempo. A respirometria é uma técnica que pode ser utilizada para o acompanhamento dos microrganismos, baseado na análise do consumo de oxigênio ou a produção de dióxido de carbono originário da atividade metabólica dos microrganismos. Tal acompanhamento em sistemas de tratamento ou remediação possibilita a melhoria dos processos aeróbios empregados. No presente trabalho buscou-se avaliar a atividade biológica aeróbia de microrganismos do lodo de uma ETE na remoção da matéria orgânica carbonácea do efluente de laticínio através de um sistema respirométrico em escala de bancada. A velocidade de degradação da matéria orgânica carbonácea pela comunidade microbiana aeróbia neste trabalho foi denominada como atividade aeróbia específica (AAE). A eficiência de redução da carga orgânica no experimento promovida pelo tratamento aeróbio por meio do processo de lodos ativados atingiu até 88% da DQO total. A AAE dos microrganismos presentes no lodo variou 0,0206 a 0,2290 mgCO₂/mg SSV.h. Através deste trabalho, pode-se verificar que a respirometria é uma ferramenta eficiente na obtenção de dados do comportamento da biomassa presente no lodo aeróbio com baixo tempo de resposta.

Palavras-chave: Remoção da matéria orgânica carbonácea. FIA/conducométrico. Lodos ativados.

ABSTRACT

KOYASHIKI, R. S. **Determination of specific aerobic activity of ETE sludge by respirometry**. 2016. 43 f. Completion of coursework (Bachelor of Environmental Engineering) Federal Technological University of Paraná. Londrina. 2016.

Biological treatments for aerobic processes should create and maintain a favorable environment for reproduction and growth of microorganisms involved in the degradation of organic matter. In the aerobic respiration process the microorganisms is based on the decomposition of the substrate in the presence of oxygen, the consumption of the substrate by the microorganisms transforms the organic matter into more stable end products such as carbon dioxide, water and new cells. The respirometry is the measurement and interpretation of aerobic respiration rate of the biomass, defined as the amount of oxygen that is consumed, or the production of CO₂ by microorganisms per unit volume and time. The respirometry is a technique that can be used for monitoring, based on the analysis of oxygen consumption or carbon dioxide production originating from the metabolic activity of the microorganisms. This follow-up treatment and remediation systems enables the improvement of aerobic processes used. In this research work, was desired evaluate the aerobic biological activity of sludge microorganisms of ETE in the removal of carbonaceous organic matter of dairy effluent through a respirometric system on bench scale. The degradation rate of organic matter by carbonaceous aerobic microbial community in this work was named as a specific aerobic activity (SEA). The reduction efficiency of the organic load in the experiment fostered by aerobic treatment by the activated sludge process has reached up to 88% of the total COD. The SEA of the sludge microorganisms was 0.0206 to 0.2290 mg CO₂ / mg SSV. h. Through this work, it can be verified that the respirometry is an effective tool in achieving the biomass present behavior data in aerobic sludge and low response time.

Keywords: Removal of carbonaceous organic matter. FIA / conductometric. Activated sludge.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática dos processos metabólicos da decomposição aeróbia.	7
Figura 2: Fotografia de um Respirômetro de Bartha.	11
Figura 3: Fotografia da montagem do Test de Sturm.	12
Figura 4: Esquema do respirômetro de Warburg.	14
Figura 5: Gráfico típico da respiração microbiana para testes respirométricos, utilizando uma mistura de lodo ativado e efluente.	17
Figura 6: Sistema FIA simplificado.	19
Figura 7: Configuração do sistema respirométrico.	22
Figura 8: Foto do sistema respirométrico.	23
Figura 9: Esquema do sistema FIA com detecção condutométrica utilizado.	26
Figura 10: Esquema da cela de difusão utilizado no sistema FIA com detecção condutométrica.	27
Figura 11: Curva de calibração.	28
Figura 12: Fluxograma do teste respirométrico.	31
Figura 13: Respirogramas dos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5.	35
Figura 14: Comparação do comportamento obtido experimentalmente (a) e o comportamento esperado (b) na degradação de composto orgânicos.	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características físico-químicas de efluente de laticínio.....	32
Tabela 2: Valores de DQO e % de remoção de matéria orgânica.....	33
Tabela 3: Concentração de CO ₂ acumulada.....	34
Tabela 4: Taxa de respiração da biomassa.....	36
Tabela 5: Biomassa presente no reator.....	37
Tabela 6: Atividade aeróbia específica.....	37

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AAE	Atividade Aeróbia Específica
AME	Atividade metanogênica específica
ATP	Adenosina Trifosfato
ATU	Allylthiourea
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FIA	Análise por Injeção em Fluxo
OD	Oxigênio Dissolvido
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
pH	Potencial hidrogeniônico
PTFE	Politetrafluoretileno
RBS	Reatores em Batelada Sequenciais
SSF	Sólidos Suspensos Fixos
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos voláteis
UHT	Ultra High Temperature

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	3
2. OBJETIVOS	5
2.1. OBJETIVO GERAL	5
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3. REFERENCIAL TEÓRICO	6
3.1 TRATAMENTO BIOLÓGICO.....	6
3.1.1 Tratamento aeróbio	7
3.1.2 Conversão da Matéria Orgânica.....	8
3.1.3 Processo de lodos ativados.....	8
3.2 MÉTODO RESPIROMÉTRICO PARA AVALIAÇÃO DE BIOMASSA AERÓBIA...9	
3.3 MEDIDAS RESPIROMÉTRICAS	15
3.4 ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO (FIA).....	18
4. MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1 DESCRIÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL	21
4.1.1 Construção do respirômetro	21
4.2 DESENVOLVIMENTO DOS TESTES RESPIROMÉTRICOS	25
4.2.1 Efluente de indústria de laticínio e biomassa proveniente de um sistema de lodo ativado	25
4.2.2 Quantificação da emissão de CO ₂ proveniente da atividade biológica.....	26
4.2.3 Análises Físico-químicas.....	29
4.2.4 Determinação da Atividade Aeróbia Específica (AAE)	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	32
5.2 ANÁLISE DA DQO	33
5.3 ATIVIDADE AERÓBIA ESPECÍFICA (AAE).....	34
7. CONCLUSÃO	39
8. REFERÊNCIAS	40

1. INTRODUÇÃO

Os tratamentos biológicos devem criar e manter um ambiente propício à reprodução e crescimento dos microrganismos, com objetivo na degradação da matéria orgânica através de condições aeróbia ou anaeróbia. O consumo do substrato pelos microrganismos é conhecido como metabolismo, transformando a matéria orgânica em produtos finais mais estáveis.

O tratamento por processo aeróbio tem como base a decomposição da matéria orgânica por microrganismos na presença de oxigênio tendo como produtos finais dióxido de carbono, novas células e água.

Segundo Ferreira (2002), respirometria é a medida e a interpretação da taxa de respiração da biomassa aeróbia, definida como a quantidade de oxigênio que é consumida pelos microrganismos por unidade de volume e tempo.

A respirometria vem sendo empregada de diversas maneiras. Em 1880, foram iniciadas as primeiras medidas respirométricas, utilizadas para determinar os gases no sangue, em 1890 foi desenvolvido o primeiro respirômetro para medir a demanda de oxigênio em águas residuárias. Em 1926, Walburg desenvolveu um respirômetro, no qual, em um volume constante, a depleção do oxigênio era medida por manômetros, tendo sido utilizado, inicialmente, nas análises da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), apesar de sua finalidade ser a detecção de toxicidade. Com o passar do tempo, os respirômetros passaram a ser utilizados para análise de águas residuárias, de processos de lodos ativados e na cinética de degradação de constituintes de águas residuárias (LEITE e MORITA, 1999).

O acompanhamento do desempenho dos microrganismos em sistemas de tratamento ou remediação possibilita a melhoria dos processos. A respirometria é uma técnica que pode ser utilizada para o acompanhamento dos microrganismos, baseado na análise do consumo de oxigênio ou a produção de dióxido de carbono por unidade de volume e de tempo originário da atividade metabólica dos microrganismos (BERNARDES e SOARES, 2005).

Para avaliação do processo anaeróbio existe a análise da atividade metanogênica específica (AME), que pode ser definida como a capacidade máxima de produção de metano por um consórcio de microrganismos anaeróbios. A AME, por exemplo, pode ser utilizada como um parâmetro de monitoramento da

metanogênese em um reator biológico, constituindo-se ainda em uma importante ferramenta para o controle operacional de sistemas anaeróbios (AQUINO et. al, 2006).

Ao contrário das análises de laboratório convencionais, os dados respirométricos são gerados em algumas horas. No controle operacional em unidades de tratamento onde são necessárias decisões rápidas e estratégias de aplicação imediata, a respirometria é especialmente importante (BERNARDES; SOARES, 2005).

Posto isso, no presente trabalho, procurou-se avaliar a atividade biológica aeróbica específica de microrganismos presente em uma amostra de lodo de um sistema de lodos ativados na remoção da matéria orgânica carbonácea do efluente de indústria de laticínios empregando ensaio respirométrico, gerando assim informações das atividades metabólicas dos microrganismos através de ensaios de curta duração.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo determinar a atividade aeróbia específica dos microrganismos presentes em lodo aeróbio por meio de ensaios de curta duração usando dados de respirometria.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Propor ensaio respirométrico como alternativa para determinação da atividade específica de lodo aeróbio.
- Encontrar a taxa de degradação específica de um efluente de uma indústria de laticínios.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 TRATAMENTO BIOLÓGICO

De acordo com Von Sperling (1996), os tratamentos biológicos têm como principais objetivos, criar e manter um ambiente propício à reprodução e crescimento dos microrganismos, com foco na degradação da matéria orgânica através de condições aeróbia, anóxica ou anaeróbia.

Segundo Wiszniowski et al. (2006) os microrganismos são responsáveis pela conversão da matéria carbonácea coloidal e dissolvida e elementos inorgânicos (Nitrogênio, Fósforo, Cálcio, etc.), em novos tecidos celulares, água e/ou gases (metano, gás carbônico, entre outros).

Para os microrganismos heterotróficos aeróbicos a matéria orgânica é metabolizada e transformada bioquimicamente em produtos finais estáveis por meio de um processo que libera energia e consome o oxigênio dissolvido do meio líquido. O metabolismo pode ser dividido em duas categorias sendo elas o catabolismo e o anabolismo. A transformação/quebra bioquímica do material orgânico é denominada catabolismo. O anabolismo é outro processo que ocorre simultaneamente ao catabolismo, sendo este a assimilação ou síntese de nova célula. No processo do metabolismo de material orgânico (Figura 1), estima-se que 1/3 da matéria orgânica processada é usada no catabolismo e os outros 2/3 é processada no anabolismo (VAN HAANDEL; MARAIS, 1999).

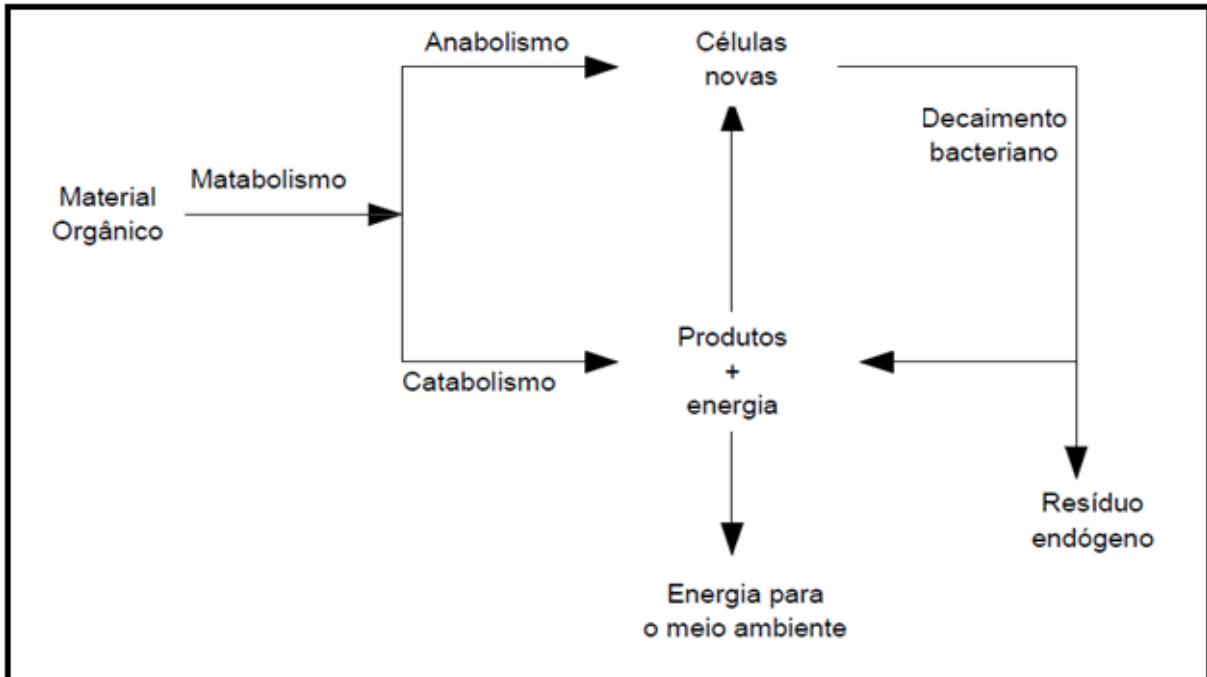


Figura 1: Representação esquemática dos processos metabólicos da decomposição aeróbia. Fonte: Adaptado de VAN HAANDEL; MARAIS (1999).

3.1.1 Tratamento aeróbio

O processo aeróbio é baseado no princípio da decomposição da matéria orgânica (substrato) por microrganismos na presença de oxigênio dissolvido tendo como produtos finais dióxido de carbono e água. Na respiração ou catabolismo oxidativo, a oxidação da matéria orgânica ou compostos inorgânicos reduzidos (doadores de elétrons) ocorre por meio de um agente oxidante (aceptor de elétrons). Sendo o oxigênio dissolvido no meio, o agente oxidante na respiração aeróbia (FERREIRA, 2002).

O conhecimento sobre o tipo de matéria orgânica presente no efluente é importante para se determinar a quantidade de oxigênio necessária para efetuar o tratamento adequado do efluente. Teoricamente, o metabolismo aeróbio seria capaz de degradar por completo a matéria orgânica, entretanto, isto não ocorre. Gerando materiais parcialmente degradados, incluindo alguns ácidos orgânicos (McBEAN; ROVERS; FURQUHAR, 1995).

3.1.2 Conversão da Matéria Orgânica

Segundo Von Sperling (1996) a equação geral e simplificada da respiração aeróbia para degradação da matéria orgânica (glicose) é descrita pela equação 1, onde a fórmula molecular da glicose representa a matéria orgânica:



Os microrganismos decompositores como as bactérias heterotróficas aeróbias e facultativas são os responsáveis pela estabilização da matéria orgânica (VON SPERLING, 1996).

3.1.3 Processo de lodos ativados

Com a finalidade de melhorar a qualidade dos efluentes, no final do século XIX, uma vez que as unidades de tratamentos existentes, essencialmente anaeróbias, produziam efluentes esteticamente desagradáveis, além da formação de maus-odores, a introdução de oxigênio no tanque de tratamento de esgoto passou a ser objeto de estudo de inúmeras pesquisas (RAMOS, 2014).

Este sistema é amplamente utilizado, em nível mundial, para tratamento de águas residuárias domésticas e industriais, onde é necessária uma qualidade elevada do efluente e a disponibilidade de área é limitada (VON SPERLING, 2002).

Segundo Ramos (2014), novas configurações do processo de lodos ativados surgiram, graças aos avanços tecnológicos, ao entendimento dos fundamentos de remoção biológica e a necessidade de reduzir os custos de operação do processo. Dentre as configurações existentes, estes sistemas podem operar em regime de fluxo contínuo, processos de lodo ativado convencional e de aeração prolongada ou sistema de fluxo descontínuo, denominados de reatores em batelada sequenciais (RBS). A operação do processo de lodos ativados envolve, de forma simplificada, as fases de aeração, sedimentação e recirculação.

De acordo com Metcalf & Eddy (2003), dentre as principais vantagens do processo de lodos ativados, é possível citar:

- Elevada eficiência na remoção de matéria orgânica;
- Possibilidade de remoção de nitrogênio e fósforo;
- Baixos requisitos de área;
- Flexibilidade operacional.

As desvantagens deste processo podem ser resumidas em:

- Elevados custos de operação e manutenção;
- Alto consumo de energia;
- Elevada produção de lodo;
- Dependendo da configuração, necessidade de tratamento completo e disposição final do lodo produzido.

3.2 MÉTODO RESPIROMÉTRICO PARA AVALIAÇÃO DE BIOMASSA AERÓBIA

Segundo Bernardes e Soares (2005) as técnicas que possibilitam tal análise são divididas em dois grupos:

- Acompanhamento e crescimento dos microrganismos, em que o caso mais comum é a quantificação da biomassa, por meio da análise de sólidos suspensos, totais e voláteis, podendo ser utilizadas, também, técnicas biológicas de contagem de microrganismos;
- Acompanhamento dos efeitos metabólicos no meio, devido ao crescimento da biomassa, como medidas de eficiência da remoção da matéria orgânica e nutrientes.

As técnicas de acompanhamento dos efeitos metabólicos no meio são mais facilmente detectadas e permitem maior eficácia no controle dos processos (BERNARDES; SOARES, 2005).

A respirometria é uma das técnicas que podem ser utilizadas para o acompanhamento das atividades realizadas pelos microrganismos, baseado na

respiração aeróbia por meio da análise do consumo de oxigênio ou a produção de dióxido de carbono por unidade de volume e de tempo (BERNARDES; SOARES, 2005).

Segundo Bernardes e Soares (2005), a respirometria, em sistemas aeróbios, é a medida e interpretação da taxa de respiração em um processo biológico de degradação de um substrato, definida como a quantidade de oxigênio consumido pelos microrganismos, em um volume de controle, em um determinado tempo.

Uma vez que não é possível medir os processos no interior das células o monitoramento do oxigênio consumido ou de CO₂ produzido para medir as taxas de respiração são alternativas possíveis de se realizar (BERNARDES; SOARES, 2005).

De acordo com Ferreira (2002) para medição da variação de oxigênio e/ou CO₂ no sistema, sob condições controladas são utilizados equipamentos denominados respirômetros, que consistem em um reator, ou câmara de respiração, em um equipamento capaz de medir o consumo de O₂ ou produção de CO₂.

Como o CO₂ é um produto da respiração aeróbia, pode-se utilizar o gás carbônico como parâmetro no estudo da atividade metabólica de microrganismos e a produção de CO₂ é proporcional à quantidade de O₂ consumida. Além disso, quando se analisa a quantidade de CO₂ produzida, tem-se a garantia de estar avaliando o crescimento microbiológico aeróbio, pois ocorre a mineralização completa de uma parte da matéria orgânica, ou seja, o produto final é CO₂, H₂O, energia e biomassa.

Segundo Mariani (2005) uma das técnicas que tem se ressaltado é a medida de liberação de CO₂ por meio da captura de gás por substância alcalina (usualmente Hidróxido de Potássio – KOH ou Hidróxido de Sódio NaOH) e posterior precipitação na forma de Carbonato de Bário – BaCO₃, pela adição saturada de Cloreto de Bário – BaCl₂. A soda excedente é titulada com Ácido Clorídrico – HCl, permitindo o cálculo da produção de gás carbônico. Uma fotografia de um respirômetro para avaliar a produção de CO₂ em solo pode ser observada na Figura 2.

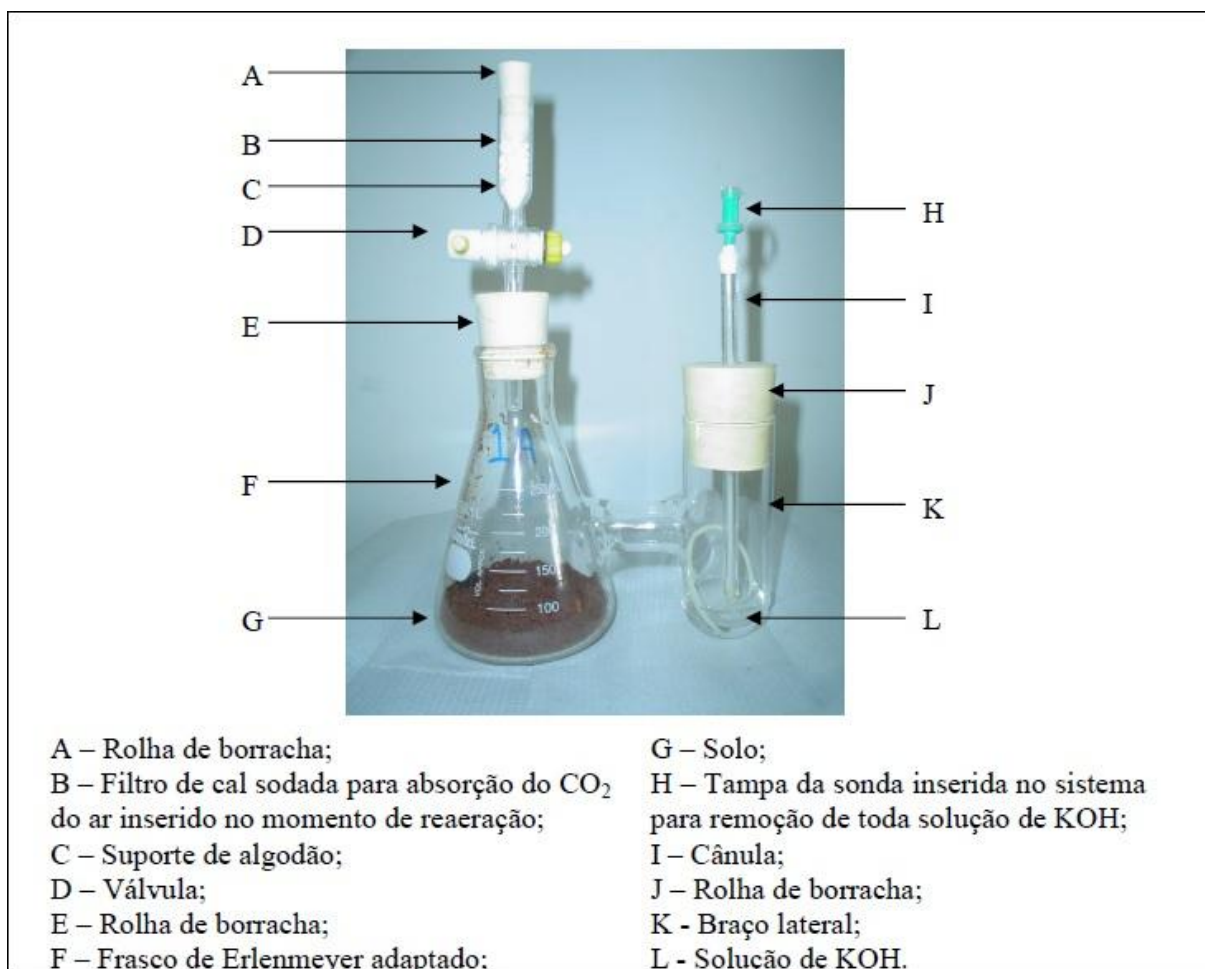


Figura 2: Fotografia de um Respirômetro de Bartha.

Fonte: Capturado por COSTA (2009).

Outra técnica baseada na captura de CO₂ por meio de substância alcalina é o Teste de Sturm. O teste consiste no monitoramento da produção de CO₂ (respirometria) através da quantificação do dióxido de carbono produzido pela biodegradação da matéria orgânica. O monitoramento da produção de CO₂ é feito através de um sistema composto por um compressor de ar, um reator (b) e dois erlenmeyers contendo solução de hidróxido de bário, um com 400 mL de solução colocado antes (a) e outro com 400 mL de solução colocado após o reator (c), todos conectados por mangueiras (COELHO; ALMEIDA; VINHAS, 2008), como pode ser observado na Figura 3.

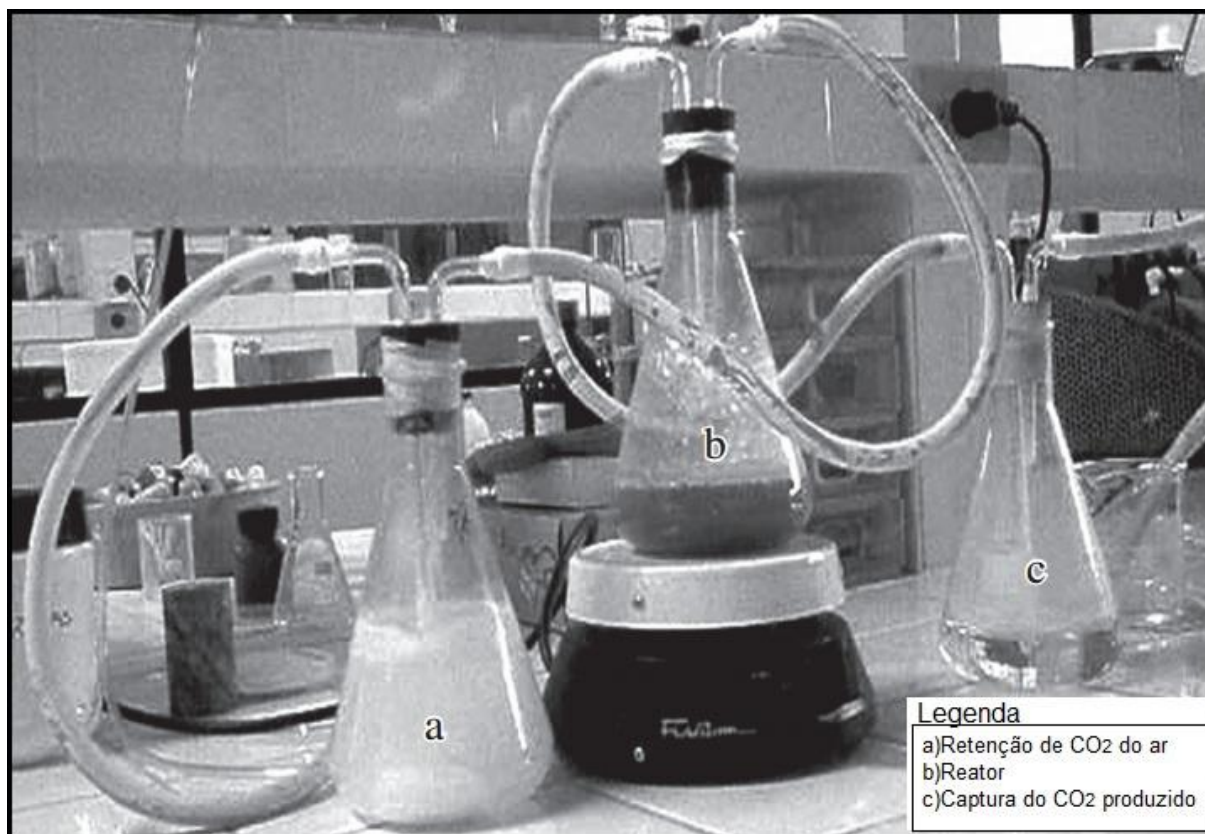


Figura 3: Fotografia da montagem do Teste de Sturm.

Fonte: COELHO; ALMEIDA; VINHAS (2008).

A aeração é mantida pelo compressor de ar conectado no primeiro erlenmeyer, onde o CO_2 presente no ar, reage com a solução de hidróxido de bário. O ar isento de CO_2 passa para o reator, onde os microrganismos estão em contato com o alimento. A respiração celular dos microrganismos tem como produto CO_2 , que será transferido pelo fluxo de ar até o próximo erlenmeyer. No terceiro erlenmeyer o CO_2 produzido no processo da respiração celular reagirá com hidróxido de bário formando carbonato de bário e precipitando. Através de uma titulação com ácido clorídrico, é determinado a quantidade de CO_2 captado neste último recipiente (COELHO; ALMEIDA; VINHAS, 2008).

Já a respirometria eletrolítica monitora o decréscimo da pressão parcial em frascos fechados e hidrolisa eletricamente a água a hidrogênio e oxigênio para suprir os frascos com oxigênio, possibilitando a medida da quantidade de oxigênio produzida (BAKER; HERSON, 1994).

Existe, ainda, a respirometria manométrica que é baseada na medida da mudança da pressão parcial dos gases em frascos fechados com material sofrendo

biodegradação. Quando o oxigênio é consumido, o dióxido de carbono é produzido e precipitado em solução alcalina, fazendo com que a pressão parcial no frasco diminua. Um exemplo de equipamento para medida do decréscimo da pressão parcial no frasco é o respirômetro de Warburg, sendo ele mais adequado para soluções com baixa concentração de substâncias orgânicas. (BAKER; HERSON, 1994).

Os microrganismos ao respirar consomem O_2 (diminuindo a pressão) e liberam CO_2 (compensando a variação anterior), em correspondente número de moléculas, ou seja, sem variar a pressão do sistema. A solução alcalina, normalmente hidróxido de potássio, tem como função absorver o CO_2 liberado durante a respiração promovendo uma alteração significativa na pressão do sistema, que é observada pela variação da altura da coluna de mercúrio em ambas as pernas do respirômetro (ANDREO, 1999), como pode ser observado na Figura 4.

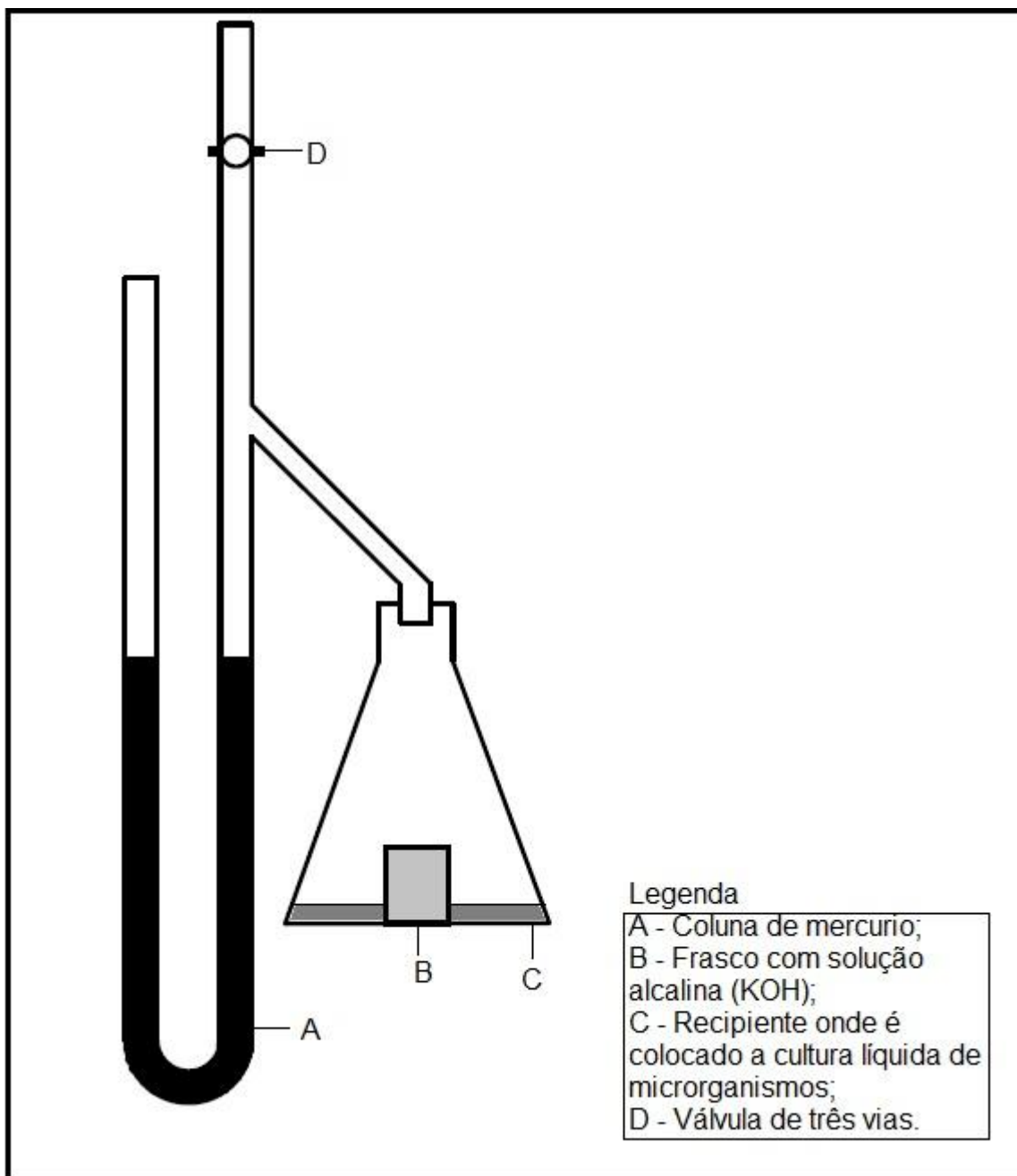


Figura 4: Esquema do respirômetro de Warburg.
Fonte: adaptado de ANDREO (1999).

Segundo Bernardes e Soares (2005), a caracterização de esgotos e de resíduos sólidos pode ser descrita como a avaliação dos seus componentes, utilizando a combinação de análises físico-químicas e testes de biodegradabilidade. Essas características são influenciadas por aspectos temporais, climáticos, socioeconômicos e culturais. Dependendo das condições locais e do tipo de uso da água, faz-se necessária a caracterização periódica do resíduo a ser tratado. Sendo assim, a caracterização dos poluentes, tanto líquidos como sólidos, por meio da

respirometria, consiste em estratégia eficaz de apoio aos processos biológicos de controle da poluição.

A respirometria, como instrumento baseado em respostas biológicas aos componentes de esgotos ou resíduos sólidos a determinadas condições ambientais, pode ser utilizada no projeto, no controle operacional e na modelagem de unidades de tratamentos (BERNARDES; SOARES, 2005).

3.3 MEDIDAS RESPIROMÉTRICAS

De acordo com Ferreira (2002), realiza-se às medidas respirométricas adicionando uma quantidade de lodo ativado ao reator, aerando-o e fornecendo substrato. Devido ao processo de respiração, o oxigênio disponível na mistura lodo/substrato vai sendo consumida pela biomassa e ocorre o decaimento na concentração de oxigênio dissolvido registrada ao longo do tempo.

O lodo é constituído por um conjunto de organismos que consomem o substrato e oxigênio em seu metabolismo. Não havendo substrato oriundo de fonte externa no meio, em condições de oxigenação e temperatura adequadas a sua sobrevivência, esses organismos entram na fase endógena. Portanto, a respiração endógena é praticamente independente da concentração de substrato (SPANJERS et. al., 1998).

Segundo Ferreira (2002), existindo disponibilidade de substrato externo no meio, a taxa de retirada de oxigênio é composta por duas partes: taxa de respiração do lodo (células bacterianas) e taxa de respiração do substrato, correspondente à utilização do oxigênio para degradação do substrato, como mostrado na Equação 2.

$$r = r_{su} + r_{end} \quad (2)$$

Onde:

r = taxa de respiração total (mg/L.h^{-1});

r_{su} = taxa de respiração do substrato (mg/L.h^{-1});

r_{end} = taxa de respiração endógena (mg/L.h^{-1}).

Ao longo das medidas respirométricas, pode-se observar a contínua redução da taxa com que é utilizado oxigênio. O declínio nas taxas é provocado pela diminuição do alimento disponível na mistura lodo/substrato do reator. Não havendo mais a taxa correspondente ao consumo de substrato (r_{su}), a única taxa a se desenvolver no sistema é a endógena (FERREIRA, 2002).

De acordo com Ferreira (2002), o gráfico que representa como a taxa de consumo de oxigênio dissolvido (OD) se comporta, ou taxa de respiração (mg/L.h^{-1}), pelo período de tempo de medição (h) é denominado respirograma e indica como a biomassa responde à presença de substrato. A partir do respirograma, são obtidos valores da taxa de respiração, também pode-se determinar a demanda total de oxigênio para consumo do material degradável presente no efluente analisado pela área entre a curva da taxa de respiração total e a da taxa de respiração endógena em um determinado intervalo de tempo. Outro parâmetro que pode ser determinado é a taxa de respiração específica, dada pela Equação 3:

$$R_e = \frac{r}{X_B} \quad (3)$$

Onde:

R_e = taxa específica de consumo de oxigênio (mg/g.h^{-1});

r = taxa de respiração (mg/L.h^{-1});

X_B = concentração de microrganismos (biomassa) expressa em termos de sólidos suspensos voláteis (g/L).

Este parâmetro é muito importante porque está diretamente relacionado a outros dois parâmetros bioquímicos, o crescimento bacteriano e o consumo de substrato (SPANJERS et. al., 1998). Sendo assim, é fundamental o conhecimento do comportamento do gráfico da respiração microbiana (ANDREO, 1999), que é mostrado na Figura 5.

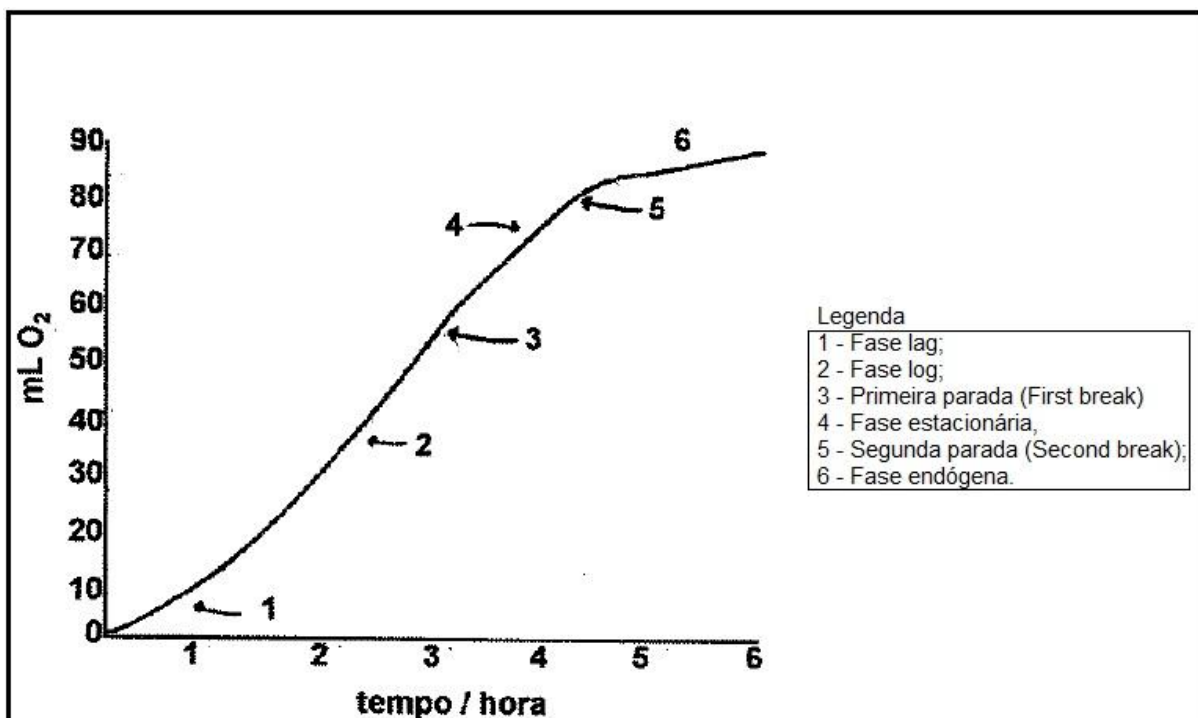


Figura 5: Gráfico típico da respiração microbiana para testes respirométricos, utilizando uma mistura de lodo ativado e efluente.

Fonte: Adaptado de ANDREO (1999).

De acordo com Andreo (1999), essas etapas são definidas como:

- Fase lag: o período de tempo desta fase pode ser longo ou curto. Um longo período dessa fase indica que há poucos organismos presentes ou que estes organismos não estão adaptados ao efluente. Um período curto dessa fase significa o oposto. A ausência dessa fase indica que o efluente utilizado é satisfatoriamente semeado, com uma cultura apropriada de organismos;

- Fase log: concede informações sobre os microrganismos e o efluente presente no meio. Quanto aos microrganismos, quando um excesso de alimento é adicionado ao meio, a taxa de respiração registrada está relacionada ao número de organismos viáveis presentes. Quanto ao efluente, a taxa de respiração indica a característica do mesmo modo, para um resíduo facilmente degradado em processos aeróbios, a demanda de O_2 é alta (açúcares muito solúveis), uma baixa demanda de O_2 indica uma insolubilidade relativa (gordura ou substância proteica);

- Primeira e segunda parada (first break e second break): são diminuições na respiração, estão relacionadas ao tipo de efluente presente na amostra analisada. Este comportamento é consequência da presença de mais de um composto químico

no efluente em estudo, pois cada parada representa que um componente foi retirado do meio, ou seja, degradado, e ocorre nova fase de adaptação dos microrganismos a outro composto químico, que servira de substrato;

- Fase estacionária: assim como na fase log, a taxa de demanda de O_2 é uma característica do resíduo. Nesta etapa, o material degradado consiste em produtos mais difíceis de serem metabolizados, reduzindo o consumo de oxigênio;

- Fase endógena: os organismos estão sob uma dieta de inanição, e o consumo de O_2 é diretamente proporcional ao número de organismos viáveis desde a ausência de substrato.

3.4 ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO (FIA)

De acordo com Silva (2011), a injeção em fluxo é muito utilizada em análises clínicas, de produtos farmacêuticos, na análise de água e no controle de processos industriais assegurando maior precisão do que operações manuais como pipetagens, diluições, separações e misturas.

A análise por injeção em fluxo (do nome em inglês: Flow Injection Analysis - FIA) foi proposta por Ruzicka e Hansen em 1975. Essa técnica baseia-se na injeção de pequenas quantidades da amostra em solução, dentro de um percurso analítico contendo um reagente apropriado. Posteriormente a injeção, a amostra é transportada até o detector por um fluxo carregador não segmentado, que pode ser o próprio reagente ou uma solução quimicamente inerte, onde o sinal analítico é detectado e registrado (SILVA, 2011).

Conforme a zona de amostra se movimenta ao longo do percurso analítico são gerados gradientes de concentração devido a ocorrência de reações químicas ou simplesmente pela dispersão. A dispersão depende do comprimento do reator, do volume de amostra, do tempo de residência, do local da confluência, do coeficiente de difusão e da temperatura (RUZICKA; HANSEN, 1988).

O modelo do sinal analítico em sistemas FIA é uma consequência dos fenômenos de difusão e convecção, dependem da distância percorrida pela zona de amostra desde sua injeção até a detecção e das reações. Portanto, o sinal analítico apresenta um valor constante enquanto a solução transportadora atravessa o

detector e transiente na forma de uma curva gaussiana, quando ocorre a passagem da espécie a ser monitorada (RUZICKA; HANSEN, 1988).

A versão mais simples desse sistema é composta por um dispositivo de propulsão (comumente uma bomba peristáltica multicanal, a qual impulsiona o fluxo transportador e reagentes), e um outro para injeção de amostras (geralmente uma válvula cromatográfica para a inserção de uma alíquota definida). Para que aconteça a formação do gradiente é necessário um reator, onde a zona de amostra se dispersa formando as espécies químicas a serem monitoradas, um detector para efetuar o monitoramento e um dispositivo com a função de registrar o sinal analítico transiente (ALVES, 2009). A Figura 6 mostra o esquema de um sistema FIA em linha única, onde a amostra é injetada num fluxo carregador, movimentado por uma bomba peristáltica, passando por um reator, detectada em um detector e depois descartada (ANDREO, 1999).

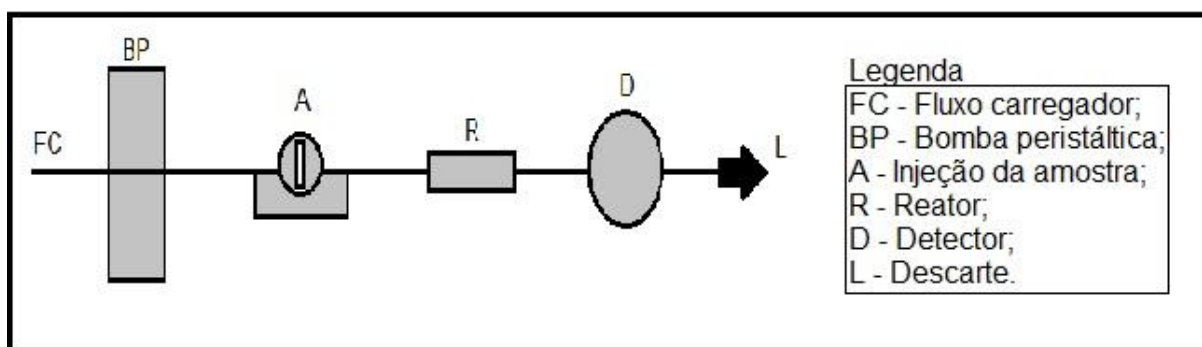


Figura 6: Sistema FIA simplificado.
Fonte: adaptado de ANDREO (1999).

Muitos processos de separação têm sido explorados para aumentar a seletividade na determinação de uma espécie de interesse utilizando FIA. Dentre eles, a separação por precipitação, extração por solventes, diálise e difusão. De todas essas técnicas, a difusão através de membranas semipermeáveis é considerada como altamente seletiva, visto que poucas espécies são geradas como gases à temperatura ambiente, diminuindo consideravelmente o problema de interferentes (MONTOMIZU et. al., 1987 apud ANDREO, 1999).

Os sistemas FIA acoplados a unidades de difusão gasosa costumam utilizar meio líquido (frequentemente aquoso), ou seja, os gases gerados no fluxo

denominado doador são difundidos pela membrana semipermeável e absorvidos por um fluxo líquido receptor. A grande maioria dos trabalhos utilizam membranas confeccionadas em polímeros, sendo elas politetrafluoretileno (PTFE), polipropileno e silicone (VAN DER LINDEN, 1983).

O sistema FIA para determinação condutométrica do CO_2 utilizado no trabalho apresentado por Jardim et. al (1991), o limite de detecção deste sistema foi de $3 \mu\text{mol CO}_2 \text{ L}^{-1}$ para uma frequência analítica de 60 amostras por hora. Ainda neste trabalho, para efeito de comparação os valores de carbono inorgânico dissolvido foram calculados via pH e alcalinidade. Os resultados obtidos pelo sistema FIA foram inferiores aos obtidos potenciométricamente. Esse fato pode ser devido à presença de outros protólitos (exceto carbonatos), não interferentes na determinação realizada pelo sistema FIA com detecção condutométrica. Este mesmo sistema FIA, foi utilizado na realização de testes de toxicidade aguda, usando *E. coli*. Nestes ensaios, a produção de CO_2 foi monitorada pelo sistema FIA condutométrico (GUIMARÃES, 1990).

Neste sistema é injetado a amostra aquosa em um fluxo de água deionizada o qual conflui com o fluxo carregador de ácido sulfúrico, com a finalidade de provocar a formação da espécie de interesse, CO_2 , visto que em meio aquoso ele pode apresentar-se em outras formas: H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} . Quando o fluxo passar por uma membrana semipermeável de PTFE, parte do CO_2 vai permear através dela, para um fluxo de água deionizada, continuamente monitorada, alterando sua condutividade. A alteração se processa de forma transiente, sendo registrada como um pico (GUIMARÃES, 1990).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 DESCRIÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL

4.1.1 Construção do respirômetro

O sistema foi construído em escala de bancada no Laboratório de Saneamento da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – campus Londrina, onde foram realizados 5 experimentos. O respirômetro foi constituído de um frasco reator de vidro, com volume total de 3 litros operado em batelada; dois frascos de polietileno de alta densidade (PEAD); sistema de aeração (compressor de ar) acoplado a um rotâmetro; incubadora DBO para manter a temperatura do teste a 20°C; selo hídrico.

O compressor fornecia ar para o sistema, a vazão de ar era controlada pelo rotâmetro e em seguida o ar seguia para o lavador de gás, composto de um frasco de PEAD com solução de NaOH, onde o CO₂ presente no ar ficava retido na solução de NaOH 6M. Em seguida o ar isento de CO₂ seguia para o reator (respirômetro), que continha 1 L de lodo aeróbio da estação de tratamento de efluentes (ETE) e 1 L de efluente de laticínio, o reator ficava dentro da incubadora de DBO e era mantido a uma temperatura 20°C. O CO₂ produzido pela degradação biológica do substrato seguia para a câmara coletora, composta de um frasco de PEAD com uma solução de NaOH, onde esse CO₂ produzido ficava retido na solução de NaOH 0,5M, a cada 30 min eram retiradas alíquotas de 6mL para análise da amostra. A câmara coletora era ligada a um selo hídrico para evitar a contaminação com o ar atmosférico. Pode-se verificar na figura 7 e 8 o esquema do respirômetro e o sistema montado.

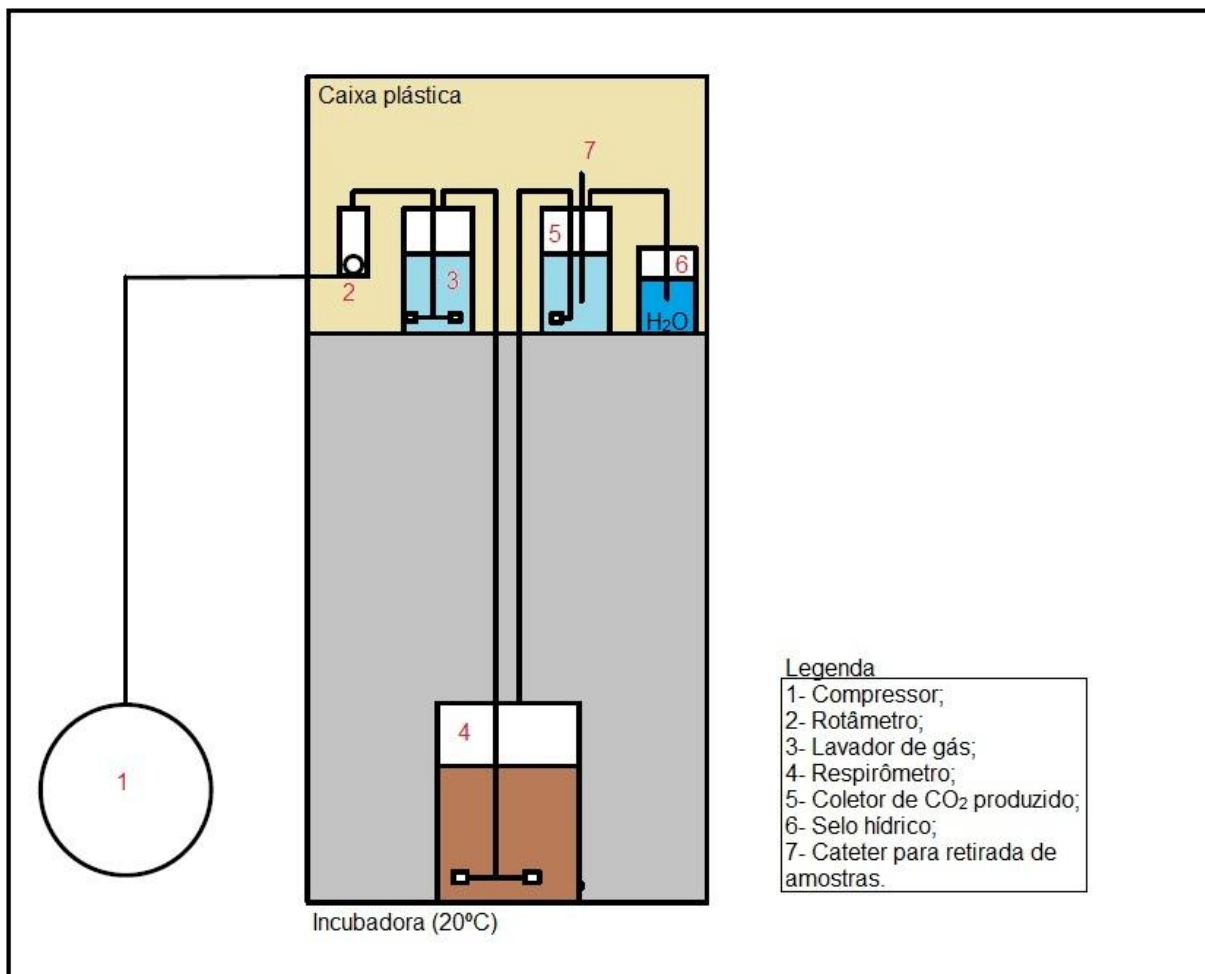


Figura 7: Configuração do sistema respirométrico.
Fonte: Autoria própria.



Figura 8: Foto do sistema respirométrico.
Fonte: Autoria própria.

A configuração proposta foi uma adaptação do sistema utilizado por (LADAIM, 2014) que foi utilizado para estimar a concentração de matéria orgânica presente na água do rio Abissínia.

O compressor fornecia uma vazão de ar constante de 2 L/min que era controlada pelo rotâmetro, o ar foi inserido no lavador de gás que continha 2 litros da solução de NaOH com concentração de 6M utilizada com a função de reter o CO₂ presente no ar atmosférico, posteriormente o ar isento de CO₂ segue para o respirômetro promovendo uma aeração contínua. A concentração de CO₂ no ar atmosférico considerada foi de 400ppm de acordo com o relatório Climate Change 2014 Synthesis Report (IPCC, 2014).

Sabendo que:

$$1\text{ppm} = \frac{1\text{g}}{1000\text{L}} \therefore 400\text{ppm} = 0,4 \frac{\text{g}}{\text{L}} \quad (4)$$

A concentração em mol.L⁻¹ é dada por:

$$M = \frac{m}{MM \times V} \therefore M = \frac{0,4\text{g}}{44\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{L}} = 9,0909 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{ CO}_2 \quad (5)$$

Onde:

M = concentração (mol.L⁻¹);

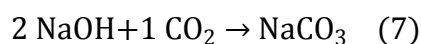
MM = massa molar (g.mol⁻¹);

V = volume (L).

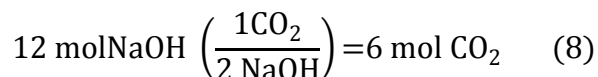
O volume utilizado de solução de NaOH 6M foi de 2 litros:

$$2\text{L NaOH} \left(\frac{6 \text{ mol}}{\text{L}} \right) = 12 \text{ mol NaOH} \quad (6)$$

A reação química que ocorre entre o hidróxido de sódio e o dióxido de carbono formando carbonato de sódio é dada por:



São necessários 2 mol NaOH para 1 mol de CO₂, logo, a solução de filtração tem a capacidade de reter 6 mol de CO₂ como apresentado na equação 8:



Como em 1 litro de ar a concentração de CO₂ é de 9,0909x10⁻³ mol e a solução filtrante tem capacidade para reter 6M de CO₂, temos a capacidade em L de ar antes da solução saturar:

$$6 \text{ mol CO}_2 \times \left(\frac{1 \text{ L}}{9,0909 \times 10^{-3} \text{ mol CO}_2} \right) = 660 \text{ L} \quad (9)$$

Para um ensaio com duração de 5 horas com a vazão de ar do compressor de 2L.min⁻¹, são enviados 600L de ar, quantidade inferior ao total que a solução filtrante consegue reter.

Na câmara de reação (respirômetro) que funcionou em batelada, ocorreu a degradação do substrato (efluente de laticínio) pelos microrganismos aeróbios, gerando como subproduto da atividade metabólica gás carbônico que segue para o coletor de CO₂. No frasco coletor o gás carbônico produzido ficou retido na solução de NaOH com concentração de 1M e capacidade de retenção de 0,5mol CO₂, que posteriormente foi analisado em um sistema FIA condutométrico para quantificação do CO₂ produzido. E por fim um selo hídrico para evitar a contaminação do frasco coletor de CO₂ com ar atmosférico.

4.2 DESENVOLVIMENTO DOS TESTES RESPIROMÉTRICOS

4.2.1 Efluente de indústria de laticínio e biomassa proveniente de um sistema de lodo ativado

O lodo ativado e o efluente foram fornecidos por uma indústria de laticínio com foco na produção de leite UHT, leite pasteurizado, leite em pó, iogurtes, bebidas

láticas, creme de leite e achocolatado. O lodo era coletado na entrada do decantador secundário, proveniente de um sistema de lodos ativados (lodo aeróbio). O efluente de laticínio era coletado na saída do flotador do sistema de tratamento de efluentes da indústria.

4.2.2 Quantificação da emissão de CO₂ proveniente da atividade biológica

Para a quantificação do CO₂ produzido pelos microrganismos foi utilizado um sistema FIA com detecção condutométrica, para uma linha única, pois apresenta vantagens como tempo de resposta mais curto e economia de reagentes. Nesse sistema a amostra contendo CO₂ era injetada em um fluxo de água deionizada que confluía com o fluxo carregador de ácido sulfúrico (0,5 M), seguindo então para cela de difusão e por fim o descarte. Na Figura 9, é possível ver o esquema do sistema FIA utilizado.

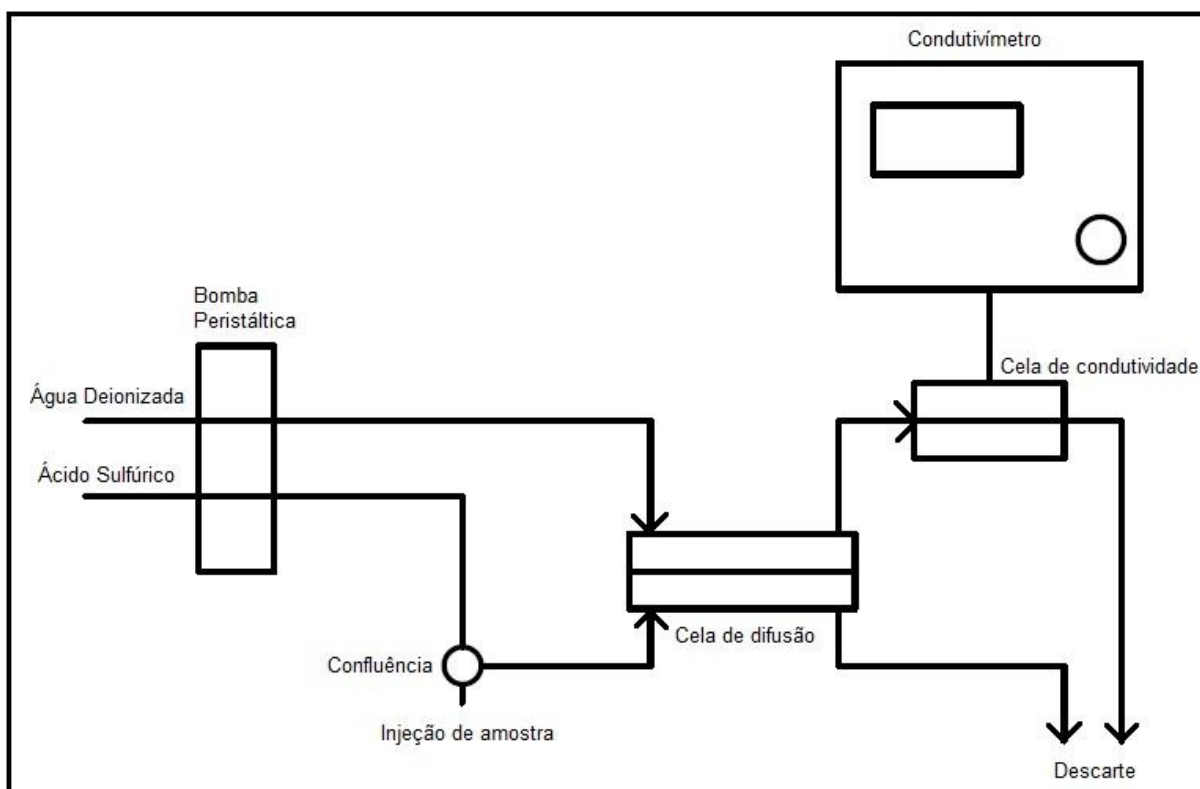


Figura 9: Esquema do sistema FIA com detecção condutométrica utilizado.
Fonte: Autoria própria.

No sistema FIA utilizado para a determinação de CO₂, o fluxo carregador passa por uma cela de difusão, onde dois fluxos são separados por uma membrana semipermeável de Teflon (PTFE), sendo um o fluxo carregador, e o outro, fluxo receptor. Na Figura 10, a cela de difusão é apresentada.

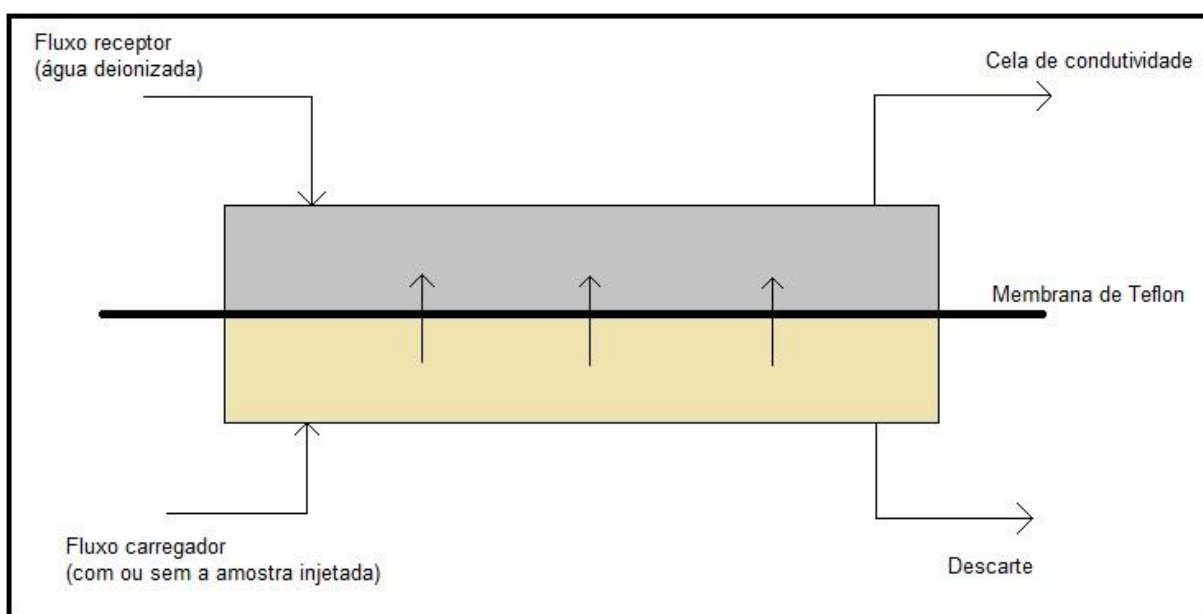
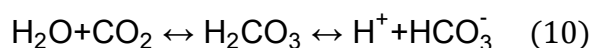


Figura 10: Esquema da cela de difusão utilizado no sistema FIA com detecção condutométrica. Fonte: Autoria própria.

Segundo Guimarães (1990), em meio ácido o equilíbrio é favorecido no sentido da formação do CO₂, como pode ser observado na equação 10.



No meio ácido, o gás carbônico, ao passar pela cela de difusão, permeia por uma membrana de Teflon (PTFE) e atinge um fluxo de água deionizada, deslocando o equilíbrio para a formação de íons bicarbonato e carbonato. A condutividade desse

fluido que estava sendo monitorado constantemente, sofre uma alteração devido ao CO₂ presente na amostra. Essa mudança na condutância é proporcional a concentração total de CO₂ contido na amostra (GUIMARÃES, 1990).

Para determinação da concentração de dióxido de carbono nas amostras analisadas pelo sistema FIA, foram necessárias a construção de curvas de calibração, isto é, amostra contendo concentrações conhecidas da espécie de interesse. Como o sinal é proporcional à concentração de CO₂, tem-se um gráfico da intensidade do sinal em função da concentração de CO₂. Por meio de ajustes matemáticos, foram obtidos os parâmetros variáveis para a função que se ajusta aos dados gerados, fornecendo assim uma equação que será utilizada em cálculos para obter a concentração de CO₂ na amostra.

Os padrões para CO₂ foram obtidos a partir de soluções de carbonato de sódio (Na₂CO₃) em concentrações de 50 ppm, 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm e 1500 ppm. As determinações das concentrações de CO₂ em amostras desconhecidas foram feitas por interpolação gráfica. Uma curva de calibração típica foi obtida como pode ser observado na Figura 11.

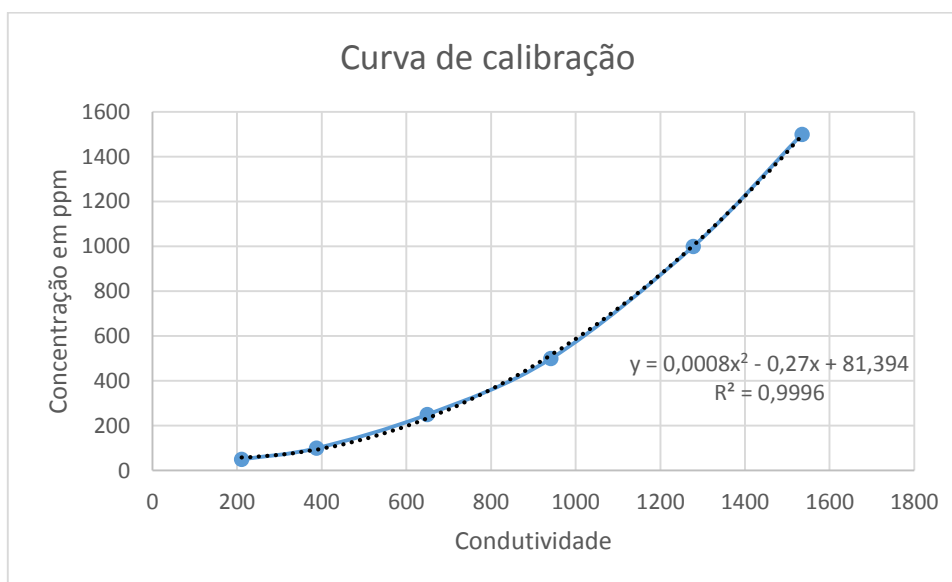


Figura 11: Curva de calibração.

Fonte: Autoria própria.

A equação que melhor descreve a curva é de segundo grau, onde Y é a concentração de CO₂ em mg.L⁻¹ e X é a altura do sinal (condutividade). Para cada

experimento realizado foi feita uma curva de calibração. Os coeficientes de correlação das várias curvas de calibração foram 0,9963 ou melhores.

4.2.3 Análises Físico-químicas

Neste trabalho foram realizadas análises físico-químicas a fim de caracterizar o efluente, como estimar a quantidade de biomassa dentro do respirômetro, remoção da carga orgânica pelo parâmetro da demanda química de oxigênio (DQO). As análises que foram realizadas podem ser verificadas no Quadro 1.

Variáveis	Método	Referência
Demanda Química de Oxigênio	5220 D. Fluxo fechado	APHA; AWWA e WEF (2012).
pH	Potenciométrico	pHmetro de Bancada Marca ION modelo PHB-500
Sólidos suspensos totais, fixos e voláteis	2540 D. Total sólido suspenso seco 103- 105°C / 2540 E. Sólidos Fixos e Voláteis	APHA; AWWA e WEF (2012).
Nitrogênio Amoniacal	4500-NH3 B. Destilação Preliminar/4500 -NH3 C. titulométrico	APHA; AWWA e WEF (2012).

Quadro 1: Análises físico-químicas.

4.2.4 Determinação da Atividade Aeróbia Específica (AAE)

De acordo com Andreo (1999), o CO₂ é um produto da respiração aeróbia, e a produção de CO₂ é proporcional à quantidade de O₂ consumida. Pode-se utilizar o gás carbônico como parâmetro no estudo da atividade metabólica de microrganismos.

A taxa de produção de CO₂ foi calculada a partir da equação 11:

$$\frac{dM_{CO_2}}{dt} = r \quad (11)$$

Em que:

M_{CO_2} = massa de gás carbônico produzido (mg);

t = tempo (h);

r = taxa de respiração da biomassa (mgCO₂/L. h).

O cálculo da Atividade Aeróbia Específica (AAE) foi adaptado da taxa específica de consumo de oxigênio de Ferreira (2002). Para preparação do ensaio, o lodo foi mantido sob aeração por 24 horas antes das medidas respirométricas. A aeração prévia teve por finalidade garantir o alcance da fase de respiração endógena pelos microrganismos presentes no lodo, ou seja, levando a degradação dos resíduos adsorvidos aos flocos de lodo (FERREIRA, 2002). Durante o ensaio foram realizadas análises físico-químicas. No início e final do ensaio foi realizada a retirada de uma alíquota da amostra para determinação da concentração de biomassa, que foi expressa em termos de sólidos suspensos voláteis (mg/L).

Foi adicionada 1 litro do efluente dentro do reator que já possuía 1 litro de lodo ativado, onde permaneceram a uma temperatura controlada de 20°C na incubadora. A aeração foi contínua e promoveu agitação suficiente para garantir que a biomassa não sedimentasse. Para impedir a atuação de bactérias nitrificantes que competem pelo oxigênio dissolvido foi adicionada Allylthiourea (ATU) que inibe a nitrificação. O ensaio era encerrado quando a quantidade de CO₂ acumulado medido ao longo do tempo permanecia constante, o fluxograma do teste respirométrico é mostrado na Figura 12.

A Atividade Aeróbia Específica (AAE) foi obtida a partir da equação 12:

$$AAE = \frac{r}{X} \quad (12)$$

Onde:

AAE = Atividade Aeróbia Específica (mg CO₂/mg SSV.h);

r = taxa de respiração (mgCO₂/ L.h);

X = Massa de microrganismos (biomassa) presente no reator expressa em termos de sólidos suspensos voláteis (mg SSV/ L).

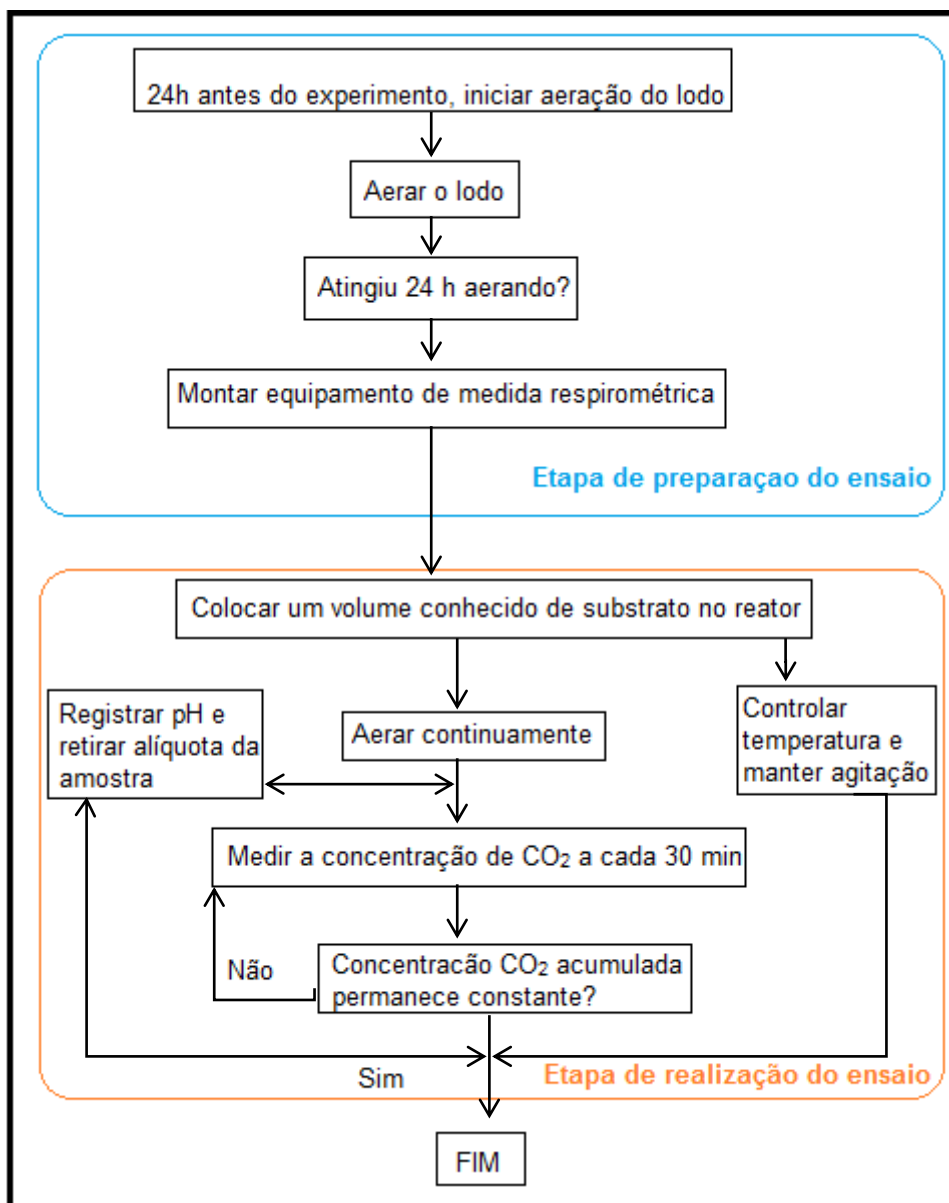


Figura 12: Fluxograma do teste respirométrico.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

As características físico-químicas do efluente de laticínio utilizado no experimento comparado com os valores de um efluente de outra indústria semelhante são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Características físico-químicas de efluente de laticínio.

Parâmetros	Faixa de variação	
	experimento	ANDRADE (2011)
DQO	280 - 716 mg/L	500 - 4500 mg/L
Nitrogênio Amoniacal	1,0 - 1,5 mg/ L	10 - 100 mg/ L
pH	5,67 - 7,02	5,3 - 9,4

Fonte: ANDRADE (2011).

Os valores dos efluentes utilizados no experimento eram inferiores aos valores típicos encontrados para o mesmo tipo de efluente de laticínio, isso ocorre, pois o efluente dos experimentos foi retirado após ter passado por uma parte do sistema de tratamento da indústria.

De acordo com Andrade (2011), é importante ressaltar que as faixas apresentadas para concentrações de poluentes são amplas uma vez que esses valores podem sofrer grande variação de acordo com os produtos produzidos, a época do ano e as práticas de gestão de águas e efluentes adotadas em cada indústria.

De acordo com Metcalf e Eddy (2003), os valores de pH recomendados para oxidação da matéria orgânica carbonácea estão entre 6 e 9. Pode-se notar uma variação no pH, sendo o menor valor 5,67 estando um pouco abaixo do ideal e o maior valor 7,02 dentro da faixa recomendada.

5.2 ANÁLISE DA DQO

Os valores da remoção da matéria orgânica em cada experimento pelo tratamento aeróbio com lodo ativado utilizando como parâmetro a DQO pode ser observados na Tabela 2.

Tabela 2: Valores de DQO e % de remoção de matéria orgânica.

	DQO (mg/ L)		remoção (%)
	inicial	final	
experimento 1	716,83	< 80	88,84
experimento 2	411,25	< 80	80,55
experimento 3	467,46	< 80	82,89
experimento 4	423,82	< 80	81,12
experimento 5	280,44	< 80	71,47

Os valores de DQO final para o cálculo da eficiência na remoção de matéria orgânica foram considerados 80mg/ L. Essa consideração foi feita, pois a curva de calibração da DQO utilizada nas análises tinha o valor mínimo limite de detecção de 80mg/ L. Como os valores de DQO final foram menores, estes estavam abaixo do limite de detecção da curva, não sendo possível medir com exatidão o seu valor.

Com relação às eficiências de remoção, o sistema apresentou valores semelhantes, com 81,12% de redução média na concentração de matéria orgânica. Daniel (2008) analisando um sistema de tratamento com lodos ativados e efluente de laticínio com carga orgânica maior ao do experimento, obteve valores superiores a 80% de redução média na concentração de matéria orgânica.

O experimento obteve redução na concentração da matéria orgânica. Isso demonstrou que o tratamento biológico baseado no processo de lodos ativados possui eficiência para o tratamento do efluente analisado, uma das vantagens do processo citadas por Metcalf e Eddy (2003).

5.3 ATIVIDADE AERÓBIA ESPECÍFICA (AAE)

Os valores da produção acumulada de CO₂ nos experimentos foram obtidos através do sistema FIA com detecção condutométrica e podem ser observados na tabela 3.

Tabela 3: Concentração de CO₂ acumulada.

	Concentração de CO ₂ (mg/L)
experimento 1	178,4
experimento 2	436,7
experimento 3	732,4
experimento 4	601,1
experimento 5	464,3

Os respirogramas obtidos nos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5 são mostrados na figura 13.

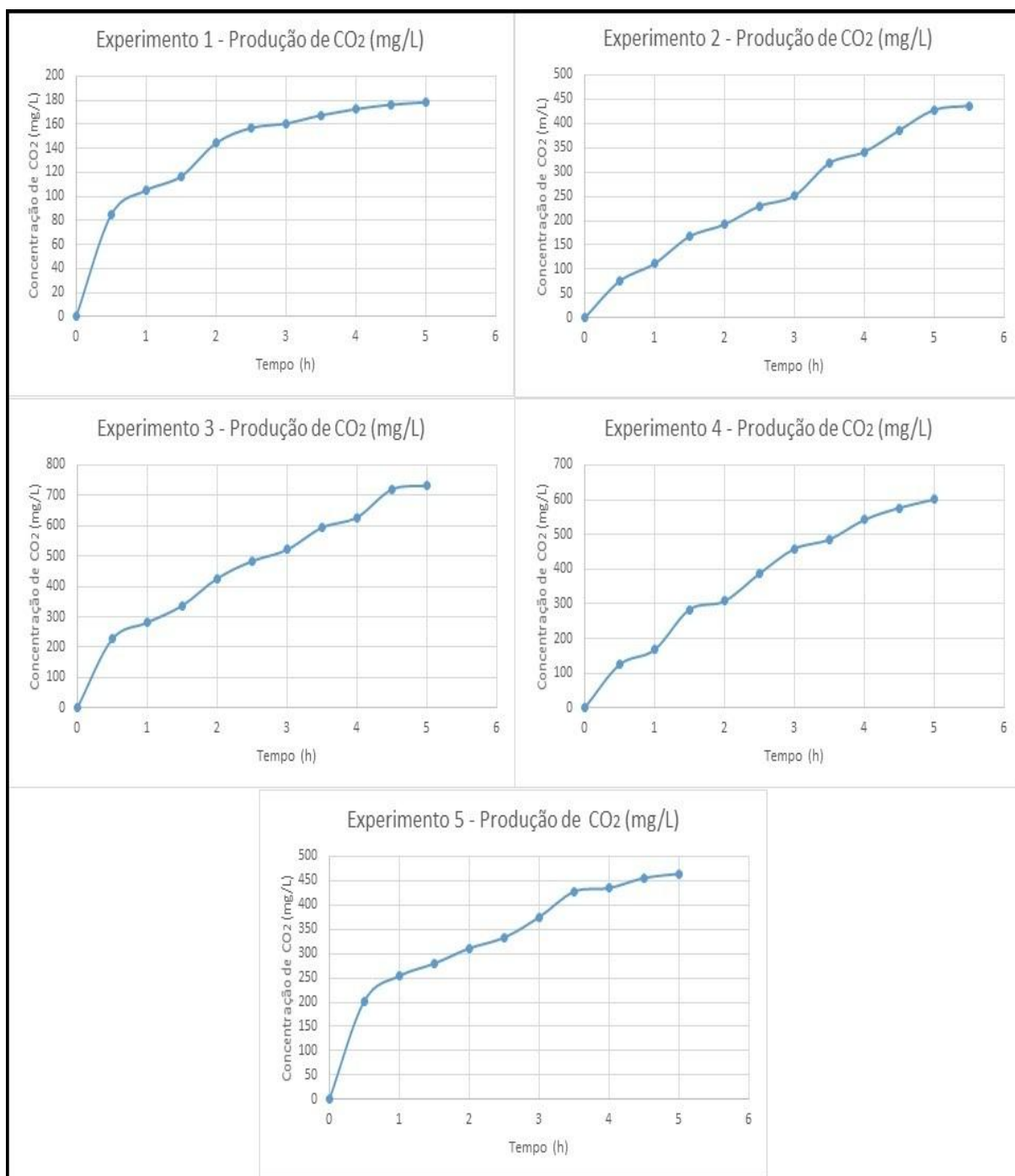


Figura 13: Respirogramas dos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5

Pode-se observar por meio das curvas mostradas na Figura 13, que o comportamento foi semelhante para todos os experimentos. Sem uma fase lag, indicando que o lodo (biomassa) já está adaptado ao efluente utilizado. A produção de CO₂ indica que o efluente é facilmente metabolizado via processo aeróbio. Nos

períodos finais dos experimentos foi possível observar a diminuição na produção de CO_2 indicando uma fase estacionária e posteriormente o início da fase endógena.

O respirograma obtido experimentalmente comparado com o comportamento esperado do gráfico da respiração microbiana é mostrado na figura 14.

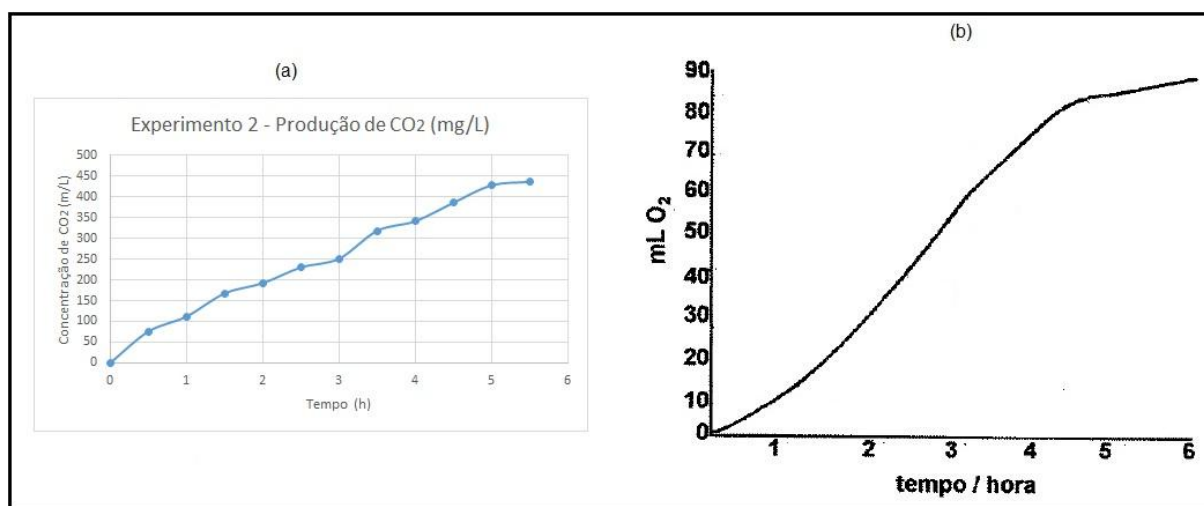


Figura 14: Comparação do comportamento obtido experimentalmente (a) e o comportamento esperado (b) na degradação de composto orgânicos.
Fonte: (b) adaptado de ANDREO (1999).

O comportamento do respirograma dos experimentos (a), se comportaram de um modo geral, como o gráfico da respiração microbiana (b). Observou-se que as determinações respirométricas foram feitas com medidas de diferentes parâmetros, CO_2 em (a) e O_2 em (b), e ainda assim tem-se o mesmo comportamento em ambas as determinações. Isto ocorreu devido à estequiometria da reação envolvida, onde o consumo de O_2 pelos microrganismos é diretamente proporcional à produção de CO_2 durante o processo de respiração dos mesmos (Equação 1).

Com relação a taxa de respiração da biomassa, pode-se verificar na tabela 4 os valores obtidos em cada experimento.

Tabela 4: Taxa de respiração da biomassa.

	MCO₂ (mg/L)	tempo (h)	r (mg CO₂ / L.h)
experimento 1	178,4	5	35,7
experimento 2	436,7	5,5	79,4
experimento 3	732,4	5	146,5
experimento 4	601,1	5	120,2
experimento 5	464,3	5	92,9

Na tabela 5 pode-se observar a massa de microrganismos (biomassa) presente no reator no início e no final em cada experimento, expressa em sólidos suspensos voláteis.

Tabela 5: Biomassa presente no reator.

	SST (mg/L)		SSF (mg/L)		SSV (mg/L)		X (mg/L)
	inicial	final	inicial	final	inicial	final	média (SSV)
experimento 1	2065	2447	550	492	1515	1955	1735
experimento 2	1680	1613	148	50	1532	1563	1548
experimento 3	847	927	180	200	667	727	697
experimento 4	790	897	270	367	520	530	525
experimento 5	535	575	163	78	372	497	434

A atividade aeróbia específica encontrada para a biomassa utilizada no experimento é mostrado na tabela 6.

Tabela 6: Atividade aeróbia específica.

	r (mg CO₂ / L.h)	SSV (mg/ L)	AAE (mg CO₂/ mg SSV. h)
experimento 1	35,7	1735	0,0206
experimento 2	79,4	1547	0,0513
experimento 3	146,5	697	0,2101
experimento 4	120,2	525	0,2290
experimento 5	92,9	434	0,2140

Pode-se observar que os menores valores para AAE foram resultantes dos experimentos 1 e 2, fato que pode ter sido ocasionado devido a uma baixa taxa de respiração e uma elevada concentração da biomassa, o que é um indicativo que

nem toda a biomassa estava ativa, ou que havia a necessidade de aferir a concentração de sólidos suspensos voláteis para representar melhor o sistema de tratamento.

Como o lodo analisado foi proveniente de um sistema de lodos ativados que trata o efluente de uma indústria de laticínio, a partir dos resultados obtidos via ensaio da atividade aeróbia específica, pode-se inferir que o lodo é adaptado ao efluente, e que o teste de AAE é uma boa ferramenta para monitoramento do sistema biológico. Nos experimentos 3 e 4 obtiveram-se as maiores produções de CO_2 , 732 e 601 mg/L, respectivamente, indicando que o processo biológico aeróbio ocorreu de forma satisfatória, além disso, foi verificado que para estes experimentos ocorreram as maiores taxas de produção de CO_2 , 146 e 120 mg/L.h, respectivamente, ressalta-se que essas taxas foram obtidas em condições de concentrações de biomassa muito abaixo do recomendado para o processo de lodos ativados (697 e 525 mgSSV/L). Os valores típicos de biomassa num sistema de lodos ativados são de 1500 a 3500 mgSSV/L em lodos ativado convencionais e 2500 a 4000 mgSSV/L em aeração prolongada (VON SPERLING, 2002). A partir desses resultados, é possível inferir que a biomassa estudada é adaptada ao efluente de laticínio, sendo possível realizar o tratamento do efluente a uma taxa de degradação elevada (AAE) mesmo em baixas concentrações de microrganismos.

No experimento 5 foi observado uma diminuição da taxa de produção de CO_2 , coincidentemente neste experimento foi obtido a menor eficiência de remoção de matéria orgânica (71 %) e a segunda maior AAE de 0,2140 mg CO_2 /mgSSV.h, sob concentração de microrganismos de 434 mgSSV/L, essa baixa concentração de biomassa pode ter influenciado na menor remoção de matéria orgânica desse experimento, mas por outro lado a AAE, ainda indicou que os microrganismos estavam ativos e degradando a matéria orgânica a uma taxa elevada.

7. CONCLUSÃO

Durante o monitoramento do sistema experimental, verificou-se que os microrganismos do lodo aeróbio da ETE analisado são altamente adaptados ao efluente de laticínio, realizando o tratamento do efluente a uma taxa de degradação entre 0,0206 a 0,2290 mg CO₂/ mg SSV.h, com uma remoção média de 81,18% da DQO total.

A forma de expressar os resultados de AAE (mgCO₂/mgSSV.h) dificulta a comparação dos resultados obtidos neste estudo com resultados de respirometria obtidos por outros autores, porém a partir dos resultados deste trabalho, verificou-se que o teste de atividade aeróbia específica pode ser considerado como um método aceitável para análise da taxa de degradação biológica da matéria orgânica no processo de lodos ativados, gerando informações condensadas sobre a atividade metabólica dos microrganismos aeróbios, afinidade do microrganismos pelo substrato, velocidade de consumo do substrato, inibição da atividade biológica e crescimento celular.

8. REFERÊNCIAS

ALVES, E. R. **Sistemas de análises químicas em fluxo explorando multi-impulsão, interface única ou quimiometria**. 138p. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2009.

ANDRADE, L. H. **Tratamento de efluente de indústria de laticínios por duas configurações de biorreator com membranas e nanofiltração visando o reuso**. 231 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2011.

ANDREO, A. P. **Ensaio de respirometria: Monitoração do CO₂ utilizando um sistema FIA com detecção condutométrica**. 130p. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1999.

APHA/AWWA/WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22a ed. Washington, DC: APHA, 2012.

AQUINO, S. F.; CHENICHARO, C. A. L.; FORESTI, E.; SANTOS, M. L. F.; MONTEGGIA, L. O. Metodologias para determinação da atividade metanogênica específica (AME) em lodos anaeróbios. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 2, p. 192-201, 2007. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522007000200010>>. Acesso em 20 maio 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14283**: Resíduos em solos – Determinação da biodegradação pelo método respirométrico: ABNT, 1999.

BAKER, K. H.; HERSON, D. S. **Bioremediation**. 375p. McGraw-Hill, Inc, Environmental Microbiology Associates, Inc. Harrisburg, Pennsylvania, 1994.

BARBOSA, A. F.; RIZZATO, T. M.; FREIRE, F. B. Avaliação do tratamento de água residuária sintética em reator UASB seguido de filtro preenchido com solo natural (simulando a técnica de disposição de efluentes no solo). In: **VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. 2009, Uberlândia. Disponível em: <<http://www.cobeqic2009.feq.ufu.br/uploads/media/78922231.pdf>>. Acesso em: 19 maio 2015.

BERNARDES, R. S.; SOARES, R. A. **Fundamentos da respirometria no controle de poluição da água e do solo**. 164p. Editora Universidade de Brasília: Finatec, DF, Brasília, 2005.

COELHO, N. S.; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M. A Biodegradabilidade da Blenda de Poli(β -Hidroxibutirato-co-Valerato) / Amido Anfótero na Presença de Microrganismos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 18, n. 3, p. 270-276, 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v18n3/14.pdf>>. Acesso em: 24 maio 2016.

COSTA, M. R. **Uso da respirometria para avaliação da biodegradação aeróbia de lixo de resíduos sólidos urbanos em Latossolo Vermelho-Escuro**. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2009.

DANIEL, D. D. **Avaliação de processos biológicos utilizados no tratamento de efluentes de laticínios**. 62 p. Dissertação (Mestrado). Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2008. Disponível em: <<http://www.unaerp.br/documentos/357-devanir-donizeti-daniel/file>>. Acesso em 09 jun. 2016.

FARQUHAR, G. J.; ROVERS, F. A. Gas production during refuse decomposition. **Water, Air and Soil Pollution**. v. 2, n. 4, p. 483-495, 1973.

FERREIRA, E. D. S. **Aplicação da respirometria na caracterização do esgoto doméstico afluente a uma ETE por processo de lodos ativados**. 140p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília (UnB), Brasília, 2002.

GUIMARÃES, J. R. **Determinação do dióxido de carbono por FIA: Aplicação em testes de toxicidade**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1990.

IPCC. **Climate Change 2014 Synthesis Report**. Disponível em: <http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/AR5_SYR_FINAL_All_Topics.pdf>. Acesso em: 08 nov. 2015.

JARDIM, W. F.; PASQUINI, C.; GUIMARÃES, J. R.; FARIA, L. C. Short-term toxicity test using *Escherichia coli*: Monitoring CO₂ production by flow injection analysis. **Water Research**. v. 24, n. 3, p. 351-354, 1990.

LADAIM, N. F. P. **Integração do teste modificado de Sturm de evolução de CO₂ e respirometria para caracterização dos efluentes da cidade de São Mateus-ES**. Universidade Federal do Espírito Santo. 2014.

LEITE, J. V. ; MORITA, D. M. . **Testes de toxicidade para avaliação do impacto de despejos industriais em sistemas biológicos de tratamento de esgotos.** Engenharia Sanitária e Ambiental , v. 4, p. 142-151, 1999.

MARIANI, P. D. S.C. **Estudo da biodegradação da blenda de Poli (e caprolactona) e amido modificado em meios sólidos e líquidos.** 77p. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2005.

McBEAN, E. A.; ROVERS, F. A.; FARQUHAR, G. J. **Landfill engineering and design.** 1a edição. New Jersey. Prentice Hall, 1995.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse.** 4.ed. New York: McGraw-Hill, 2003. 1819 p.

RAMOS, S. R. A. **Avaliação de processo de lodos ativados com aplicação de ácido fólico como estratégia de minimização da produção de lodo.** 115p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2014.

RUZICKA, J; HANSEN, E. H. **Flow injection analysis.** 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1988. 498 p.

SILVA, R. C. J. **Desenvolvimento de um método de Análise por Injeção em Fluxo (FIA) para determinação de dissulfeto de tetrametiluram (*tiram*) utilizando reagente imobilizado em Reator de Fase Sólida (RFS).** 65p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista (UNESP). São José do Rio Preto, 2011.

SPANJERS, H.; VANROLLEGHEM, P. A.; OLSSON, G.; DOLD, P. L. **Respirometry in control of the Activated Sludge Process: Principles.** Scientific and Technical Reports, n. 7. IAWQ, Londres, Inglaterra, 48p. 1998.

VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. 1999. **O comportamento do sistema de lodo ativado. Teoria e aplicações para projetos e operação.** Campina Grande, PB: Epgraf, 472 p.

VENDRAMIN, M. E.; CORRÊA, M. **Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) – um parâmetro fundamental no monitoramento de águas e de estações de tratamentos biológicos.** UMWELT Ltda. Biotecnologia Ambiental. Blumenau, 2014. Disponível em < <http://umweltambiental.com.br/wp-content/uploads/2014/01/Par%C3%A2metros-Globais-DBO-1.pdf>>. Acesso em 20 maio. 2015.

VON SPERLING, M. **Lodos Ativados**, v.4. 2.ed.:Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade de Minas Gerais.Belo Horizonte. 2002. 428 p.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgoto.** Vol. 2. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG. Belo Horizonte: UFMG. 1996. 211p.

WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; WEBER, J.V. Landfill leachate treatment methods: a review. **Environmental ChemistryLetters**. v. 4, p. 51-61., 2006.