

4. Cinética Aplicada a Lodos Ativados

Ao longo de trinta anos, diversos modelos cinéticos foram sendo criados para descrever o processo de degradação pelos micro-organismos do lodo ativado. No começo da década de 1920, as primeiras hipóteses para remoção da matéria orgânica foram levantadas. A teoria de adsorção foi dominante durante as décadas de 1930 e 1940, sendo, apenas em 1942 superada pela teoria da adsorção/metabolismo, onde, além da adsorção, ocorria o metabolismo microbiano. Esta teoria não obteve consenso científico, até que em 1955 pesquisadores começaram a considerar a composição do esgoto e suas relações nas reações (Jeppsson, 1996).

Problemas operacionais encontrados, acompanhados pelos novos processos tais como a remoção de nutrientes, aumentaram a necessidade de modelos matemáticos para explicar o sistema. Conseqüentemente, uma evolução significativa nos modelos tem sido observada nas últimas três décadas, desde o modelo com apenas um componente apresentado por Mckinney em 1962, ao modelo bastante elaborado que inclui 19 componentes, 65 parâmetros e 19 processos diferentes, proposto pela IAWQ e denominado ASM1 (Jeppsson, 1996).

Os tópicos seguintes descreverão o *Activated Sludge Model No.1* (Henze et al., 1987), que é o principal modelo utilizado atualmente, quando a remoção biológica de fósforo não é considerada.

4.1. Modelo ASM1

Em 1983, a Associação Internacional de Qualidade da Água (IAWQ) formou um grupo de trabalho com o objetivo de promover a aplicação de modelos práticos para projeto e operação de sistemas biológicos de tratamento de

efluentes. O resultado final foi apresentado em 1987, e é denominado *Activated Sludge Model No 1* (ASM1).

Embora outros modelos tenham sido desenvolvidos para descrever crescimento e dinâmica populacional de bactérias filamentosas e formadoras de flocos, este modelo é, provavelmente, ainda o mais utilizado para descrever o tratamento de efluentes. Desse modo, quando não há a consideração da remoção de fósforo biológico, modelo este denominado ASM2, o modelo ASM1 pode ser empregado de forma muito precisa.

De acordo com experimentos analíticos, percebeu-se em 1980 que a DQO pode ser dividida em duas frações: rapidamente e lentamente biodegradável. A DQO rapidamente biodegradável é composta de moléculas simples capazes de atravessar a membrana celular e imediatamente serem utilizadas para síntese pelos micro-organismos. A DQO lentamente biodegradável consiste de macromoléculas complexas que, por sua vez, devem ser adsorvidas, requerendo quebra enzimática antes de serem transferidas para o interior da célula e usadas para metabolismo (Jeppsson, 1996).

O modelo ASM1 irá incorporar a etapa de hidrólise para o aperfeiçoamento do modelamento cinético da remoção de matéria orgânica e do desenvolvimento do lodo.

4.1.1. Variáveis Envolvidas no Modelo ASM1

Jeppsson (1996) cita diferentes processos incorporados no ASM1, que estão brevemente descritos a seguir:

- *Crescimento aeróbio de biomassa heterotrófica* $X_{B,H}$: Fração de substrato rapidamente biodegradável (S_S) é utilizada para crescimento de biomassa heterotrófica. O crescimento é modelado utilizando a cinética de Monod. Amônia é utilizada como fonte de nitrogênio para síntese e incorporação na célula. Tanto a concentração de S_S , como a concentração de OD são limitantes para o processo de crescimento. Este processo é, geralmente, o contribuinte principal na produção de nova biomassa e remoção de DQO.
- *Crescimento aeróbio da biomassa autotrófica* $X_{B,A}$ (*nitrificação*): Amônia é oxidada a nitrato pelo processo de nitrificação, resultando em produção de biomassa autotrófica. Amônia é, também, utilizada como fonte de nitrogênio. O

processo tem efeito na alcalinidade, provocada tanto pela conversão de amônia em biomassa bem como pela oxidação de amônia em nitrato, e na demanda de oxigênio. A taxa de crescimento é também modelada pela equação de Monod.

- *Declínio da biomassa heterotrófica*: Os organismos morrem e uma certa quantidade de material é considerada não biodegradável, integrando a fração X_p . A fração restante é constituída de substrato lentamente biodegradável (X_s). O nitrogênio orgânico associado com X_s se torna disponível como nitrogênio orgânico particulado. Nenhuma perda de DQO é considerada.
- *Amonificação de nitrogênio orgânico solúvel*: nitrogênio orgânico solúvel biodegradável é convertido em amônia em processo de primeira-ordem mediado pelos micro-organismos heterotróficos ativos.
- *Hidrólise de compostos orgânicos adsorvidos*: substrato lentamente biodegradável (X_s) da massa de lodo é quebrada fora da célula, produzindo substrato rapidamente biodegradável (S_s) disponível para crescimento celular. O processo é modelado a partir da cinética de reação da superfície e ocorre somente sob condições aeróbias e anaeróbias. A taxa de hidrólise é reduzida sob condições anóxicas e comparada com as condições aeróbias pelo fator η_h (<1). A taxa é de primeira ordem com respeito à biomassa heterotrófica, sendo saturada quando a quantidade de X_s retida se torna maior que a proporção de biomassa.
- *Hidrólise de nitrogênio orgânico adsorvido*: Nitrogênio orgânico particulado biodegradável é quebrado em nitrogênio orgânico solúvel em uma taxa definida pela reação de hidrólise, como definida para compostos orgânicos adsorvidos.

4.1.2. Restrições do Modelo

Certo número de simplificações deve ser feito na elaboração do modelo do sistema de tratamento de efluentes. Alguns estão associados ao sistema físico em si, enquanto outros relacionam-se com o modelamento matemático. O número de tais restrições relacionados com o modelo IAWQ está listado por Henze et al. (1987) e resumido nos seguintes tópicos:

- O sistema opera à temperatura constante. Para permitir variações na temperatura, a equação de Arrhenius pode ser utilizada para ajustar os parâmetros do modelo em certas regiões;

- pH é constante e próximo do valor neutro. A inclusão de alcalinidade no modelo permite a detecção de problemas relacionados com o seu controle;
- As características da natureza da matéria orgânica não são alteradas durante o processo, ou seja, mudanças nas características do efluente não podem ser contempladas pelo modelo;
- Não são considerados os efeitos da limitação de nitrogênio, fósforo e outros nutrientes inorgânicos. Assim, deve-se providenciar condições ótimas de nutrientes inorgânicos para crescimento balanceado;
- Os fatores de correção para desnitrificação estão fixos e constantes para um dado efluente, não se alterando;
- A biomassa heterotrófica é homogênea e não sofre mudanças na diversidade das espécies com o tempo. Isto significa que os efeitos do gradiente de concentração do substrato, configuração do reator etc, na sedimentação do lodo, não é considerada;
- O aprisionamento da matéria orgânica particulada na biomassa é considerado instantâneo;
- A hidrólise da matéria orgânica e do nitrogênio orgânico ocorre simultaneamente com taxas iguais.

4.1.3. Parâmetros do Modelo

A Tabela 6 apresenta os parâmetros utilizados no modelo bem como os valores experimentalmente comprovados em temperaturas diferentes:

Tabela 6. Valores dos parâmetros do modelo ASM1 em pH neutro

Modelo dos Parâmetros IAWQ	Símbolo	Unidade	20°C	10°C	Literatura
<i>Parâmetros Estequiométricos</i>					
Produção heterotrófica	Y_H	g de DQO da célula formada (g DQO oxidada) ⁻¹	0,67	0,67	0,38 – 0,75
Produção autotrófica	Y_A	g de DQO da célula formada (g N oxidado) ⁻¹	0,24	0,24	0,07 – 0,28
Fração do produto particulado produzido pela biomassa	f_P	Sem dimensão	0,08	0,08	-
Massa de N/massa DQO em biomassa	i_{XB}	g N (g DQO) ⁻¹ em biomassa	0,086	0,086	-
Massa N/massa DQO em produtos da biomassa	i_{XP}	g N (g DQO) ⁻¹ em massa endógena	0,06	0,06	-
<i>Parâmetros Cinéticos</i>					
Taxa máxima de crescimento heterotrófico	μ_H	dia ⁻¹	6,0	3,0	0,6 – 13,2
Taxa de decaimento heterotrófico	b_H	dia ⁻¹	0,62	0,20	0,05 – 1,6
Coefficiente de meia-saturação (cms) para heterotróficos	K_S	g DQO m ⁻³	20	20	5 – 225
cms de oxigênio para heterotróficos	$K_{O,H}$	g O ₂ m ⁻³	0,20	0,20	0,01 – 0,20

Continuação da Tabela 6

cms de nitrato para desnitrificadores heterotróficos	K_{NO}	$g NO_3^- N m^{-3}$	0,50	0,50	0,1 – 0,5
Taxa máxima de crescimento específico para autotróficos	μ_A	dia^{-1}	0,80	0,30	0,2 – 1,0
Taxa de decaimento autotróficos	b_A	dia^{-1}	0,20	0,10	0,05 – 0,2
cms de oxigênio para autotróficos	$K_{O,A}$	$g O_2 m^{-3}$	0,4	0,4	0,4 – 2,0
cms de amônia para autotróficos	K_{NH}	$g NH_3^- N m^{-3}$	1,0	1,0	-
Fator de correção para crescimento anóxico de heterotróficos	η_g	Sem dimensão	0,8	0,8	0,6 – 1,0
Taxa de amonificação	k_a	$m^3 (g DQO dia)^{-1}$	0,08	0,04	-
Taxa de hidrólise específica máxima	k_h	$g DQO dificilmente biodegradável (g DQO dia)^{-1}$	3,0	1,0	-
cms de hidrólise de substratos facilmente biodegradáveis	K_X	$g DQO dificilmente biodegradável$	0,03	0,01	-
Fator de correção para hidrólise anóxica	η_h	Sem dimensão	0,4	0,4	-

Adaptado de Jeppsson, 1996

4.2. Equação de Monod

Monod propôs uma equação empírica derivada a partir de estudos de cultura pura de bactérias, onde μ expressa a taxa máxima de crescimento. Esta expressão é compatível com o modelo de reação enzimática de Michaelis-Menten (1913).

A equação cinética de Monod é bastante utilizada para modelagem de nitrificação e desnitrificação em lodos ativados. A equação de Monod descreve a cinética de crescimento biológico para as bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*. Para a nitrificação, a equação se encontra da seguinte forma:

$$\mu = \mu' \frac{S}{K_s + S}$$

Onde

μ = taxa de crescimento específico de micro-organismos nitrificantes, d^{-1}

μ' = taxa máxima de crescimento específico de micro-organismos, d^{-1}

K_s = coeficiente de meia-saturação ou meia-velocidade, mg/L

S = concentração de amônia, mg/L

A desnitrificação é modelada seguindo a mesma equação, porém com distintos parâmetros:

$$\mu_D = \mu_0' \frac{D}{K_D + D}$$

Onde

μ_D = taxa de crescimento específico de desnitrificadoras, d^{-1}

μ_0' = taxa máxima de crescimento específico de desnitrificadoras, d^{-1}

D = concentração de nitratos, em mgN/L

K_D = coeficiente de meia saturação, mg/L

Através da equação de Monod, torna-se possível a determinação do crescimento específico de micro-organismos de nitrificação e desnitrificação (μ), sendo possível o acompanhamento da eficiência do sistema através deste parâmetro.

A dedução da equação de Monod foi obtida através da investigação de diferentes fases de crescimento de culturas puras de bactéria em sistemas de batelada. A taxa de crescimento é bastante dependente das condições ambientais para os organismos.

A equação de Monod foi desenvolvida para experimentos conduzidos com cultura pura de bactérias crescendo com um único substrato. Assim, descrever o tratamento de águas residuárias através desta equação, o qual contém diversos parâmetros (pH, DQO ou DBO, OD, etc), torna-se inviável (Jeppsson, 1996).

4.3. Efeito da Temperatura

Estudos desenvolvidos por Tremier et al. (2005) concluíram que a taxa de crescimento (μ_m), a taxa de hidrólise (K_h) e o coeficiente de respiração endógena (b) variam significativamente com a temperatura. Os valores, inicialmente, aumentam com a temperatura, começando a decair a partir de 40°C (Figuras 6 a 8). As figuras 6 a 8 representam a modelagem no que se refere à evolução da taxa de crescimento (μ_m), da taxa de hidrólise (K_h) e da constante de morte (b), em função da temperatura.

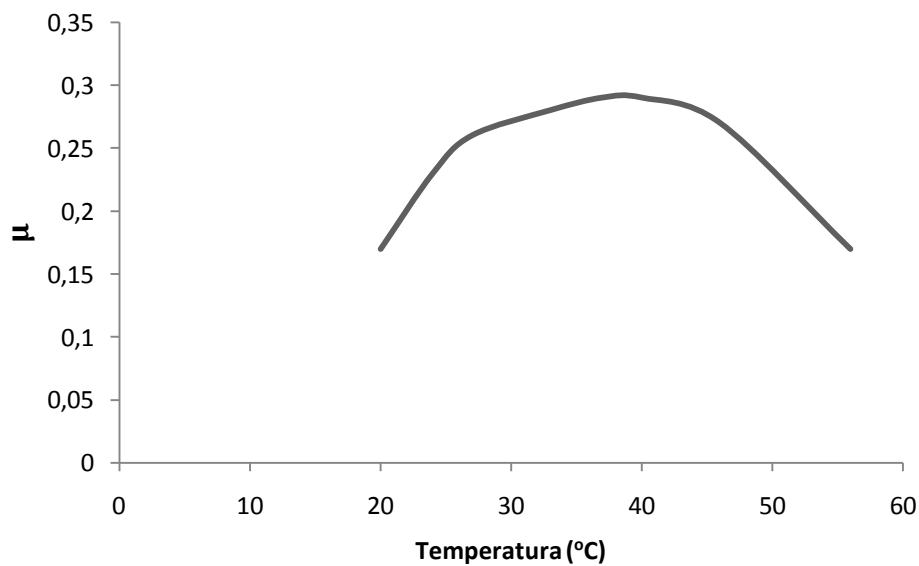


Figura 6: Efeito da velocidade de crescimento do lodo ativado com a temperatura

Adaptado de Tremier et al. (2005).

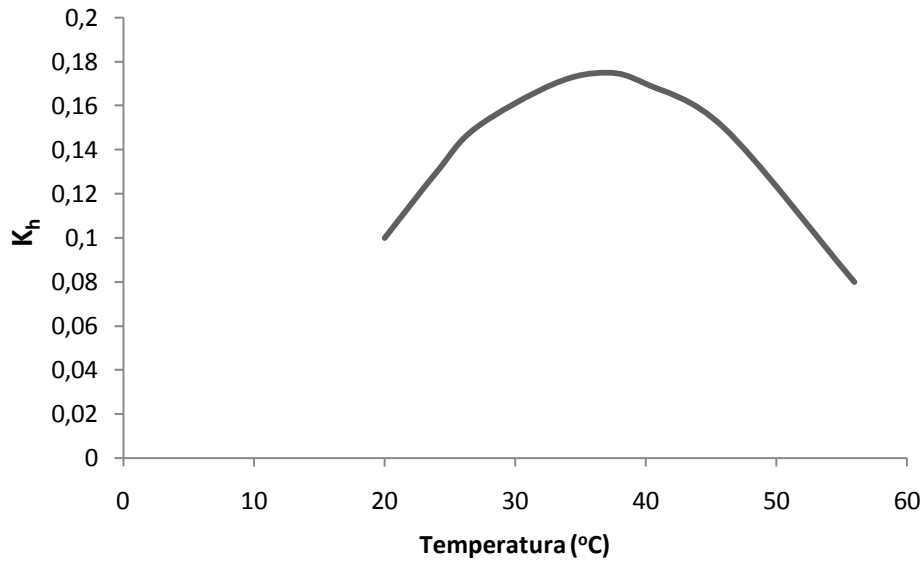


Figura 7: Efeito da taxa de hidrólise com a temperatura

Adaptado de Tremier et al. (2005)

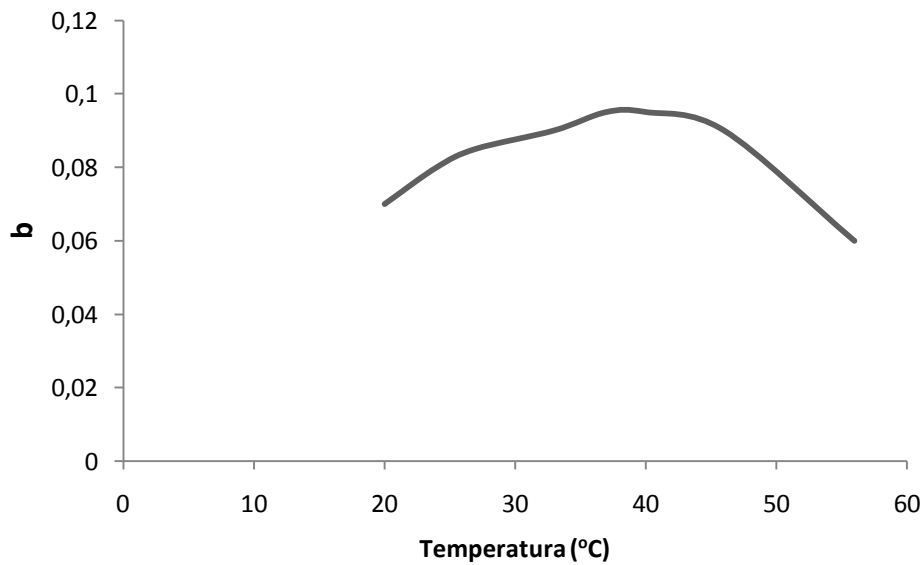


Figura 8: Efeito da cinética de morte do lodo com a temperatura

Adaptado de Tremier et al. (2005)

O comportamento dos parâmetros com a temperatura descreve todos os grupos típicos de micro-organismos. Assim, a temperatura mínima corresponde aos organismos psicrófilos, a temperatura ótima, aos micro-organismos mesófilos, e a temperatura máxima, aos termófilos (Bailey e Ollis, 1986).

4.4. Respirometria Aplicada a Lodos Ativados

O método respirométrico foi relatado pela primeira vez em estudos com lodos ativados por Jenkins (1960) e Montgomery (1967). O procedimento para medir a taxa de respiração é bastante simples e a aplicação muito extensa (Andreottola et al., 2005).

Como biomassa ou concentração de substrato é difícil de medir, reações biológicas podem ser estudadas através de métodos respirométricos pelo monitoramento da TCO (Taxa de Consumo de Oxigênio), instantânea e pelo conhecimento da produção de biomassa (Tremier et al., 2005).

A TCO é conveniente para determinação da taxa de crescimento de bactérias *Nitrossomonas* e *Nitrobacter* (Abreu et al., 2000), determinação das características de biodegradabilidade dos afluentes e da atividade biológica do sistema (Andreottola et al., 2005), e para determinação de toxicidade, pois o lançamento de cargas tóxicas resulta em diminuição da TCO (Fernandes, 2001).

O teste de TCO emprega as variações da taxa de respiração do lodo relacionado com o tipo de substrato (matéria orgânica facilmente ou dificilmente biodegradável, compostos tóxicos), do tipo de lodo ativado, e da velocidade de degradação da biomassa (Andreottola et al., 2005).

Estudos direcionados à legitimação do método respirométrico aplicado para determinação de toxicidade em lodos ativados foram desenvolvidos por Fernandes (2001), Ricco et al. (2004), Cokgor et al. (2007), sendo veredito unívoco a eficácia da técnica respirométrica na detecção de compostos tóxicos em lodos ativados.

Os respirogramas são representações gráficas da concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo de medição, cujo comportamento permite indicar como a biomassa responde à presença do substrato e algum composto tóxico (Ferreira, 2002). O cálculo é bastante simples:

$$TCO = \frac{OD_{inicial} - OD_{final}}{T_{final} - T_{inicial}}$$

Onde OD representa a concentração de oxigênio dissolvido (mg/L) e t é o tempo (h). A unidade da TCO é $\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

A Figura 9 apresenta o comportamento típico da concentração de oxigênio dissolvido com o tempo, em lodos ativados, na presença de um íon metálico.

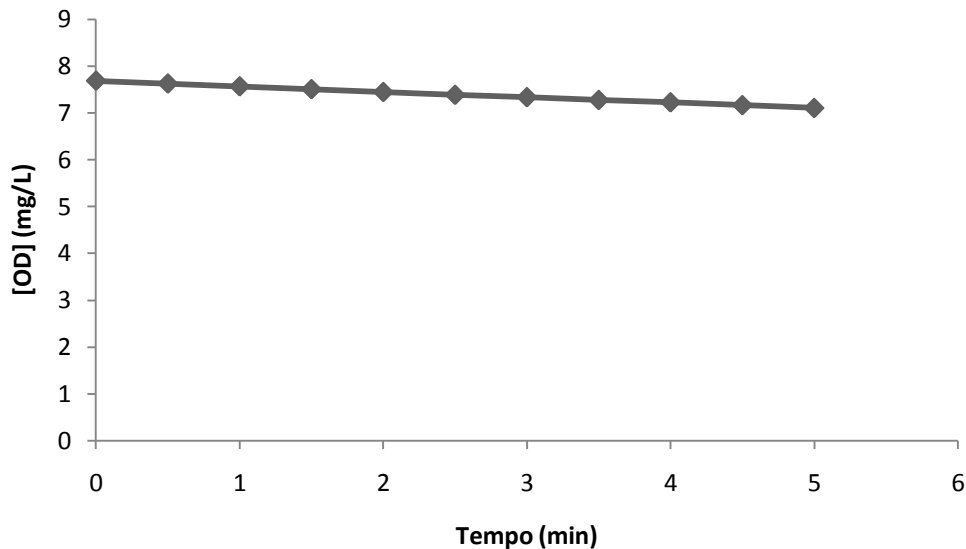


Figura 9: Comportamento típico da concentração de oxigênio dissolvido com o tempo em lodos ativados; efluente de indústria alimentícia; $[Cu^{2+}] = 10 \text{ mg/L}$; Apêndice 1.2.1

A TCO obtida na Fig. 9 é de $6,96 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$. O valor é baixo devido à presença de óleos e graxas e composto intoxicante em concentrações elevadas no efluente. Em lodos de estações de tratamento de esgotos, o valor da TCO é maior, podendo alcançar $70 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (Apêndice 1.3).

O valor da TCO difere consideravelmente de uma indústria para outra, variando de acordo com a quantidade disponível de alimentos, nutrientes, micronutrientes e fatores físicos.

Como a toxicidade afeta a estrutura e a atividade celular, uma diminuição na densidade das bactérias ativas no lodo ativado pode ocorrer. Com a menor densidade de bactérias ativas, menos quantidade de oxigênio dissolvido é consumido e há diminuição da redução de DBO. Assim, a Taxa Específica de Consumo de Oxigênio (TCOe) é utilizada para quantificar a taxa de respiração pelos micro-organismos do lodo ativado (Gerard, 2006; Henriques e Love, 2007).

A Taxa Específica de Consumo de Oxigênio (TCOe) pode ser utilizada como indicador de toxicidade através da inibição da atividade respiratória (Henriques e Love, 2007).