

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-graduação em Saneamento,
Meio Ambiente e Recursos Hídricos

**INFLUÊNCIA DO SEDIMENTO NO PROCESSO
DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO POR
NITRIFICAÇÃO/DESNITRIFICAÇÃO EM
LAGOAS DE POLIMENTO**

Valéria Antônia Justino Rodrigues

Belo Horizonte
2016

Valéria Antônia Justino Rodrigues

**INFLUÊNCIA DO SEDIMENTO NO PROCESSO DE
REMOÇÃO DE NITROGÊNIO POR
NITRIFICAÇÃO/DESNITRIFICAÇÃO EM LAGOAS DE
POLIMENTO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para obtenção do título de Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Saneamento

Linha de pesquisa: Tratamento de Águas Residuárias

Orientador: Marcos von Sperling

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2016

R696i

Rodrigues, Valéria Antônia Justino.

Influência do sedimento no processo de remoção de nitrogênio por nitrificação/desnitrificação em lagoas de polimento [manuscrito] Valéria Antônia Justino Rodrigues. - 2016.

xiv, 178 f., enc.: il.

Orientador: Marcos von Sperling.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 162-178.

Bibliografia: f. 143-161.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Saneamento - Teses. 3. Lagoas - Teses. 4. Nitrificação - Teses. 5. Lagos - Sedimentos - Teses. I. Von Sperling, Marcos. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 628(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos
Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo Horizonte - BRASIL
Telefax: 55 (31) 3409-1882 - posgrad@desa.ufmg.br
<http://www.smarh.eng.ufmg.br>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Influência do sedimento no processo de remoção de nitrogênio por
nitrificação/desnitrificação em lagoas de polimento.

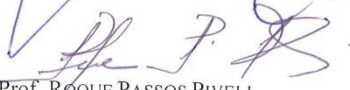
VALÉRIA ANTÔNIA JUSTINO RODRIGUES

Tese defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:


Prof. MARCOS VON SPERLING - Orientador


Prof. CESAR ROSSAS MOTA FILHO


Profª JULIANA CALÁBRIA DE ARAÚJO


Prof. ROQUE PASSOS PIVELI


Profª REJANE HELENA RIBEIRO DA COSTA

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Versão Final aprovada por

Prof. Nilo de Oliveira Nascimento
Coordenador

Prof. Marcos von Sperling
Orientador

Belo Horizonte, 12 de fevereiro de 2016.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado força de continuar, mesmo nos dias de cansaço devido às viagens semanais de Januária a Belo Horizonte. À Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) pela estrutura e oportunidade de realizar o doutorado. Aos órgãos de fomento (CAPES, CNPq, FAPEMIG e UNESCO-IHE) pelo apoio financeiro que possibilitou a compra de reagentes, montagem de experimentos, disponibilidade de veículo para coleta de amostras e pagamentos de bolsas para os pesquisadores envolvidos no desenvolvimento da tese. Agradeço aos professores do DESA (Mônica, Miriam, Camila, Sílvia, Marcos, Eduardo, Léo Heller, Carlos Chernicharo, Cesar, Juliana, Liséte e Matos) pelos ensinamentos passados nas disciplinas cursadas e em reuniões durante o tempo em que estive na UFMG. À professora Juliana, Cintia e Érica pela amizade e a imensa ajuda com as análises de PCR em tempo real.

Agradeço em especial ao meu orientador prof. Marcos von Sperling pela amizade, ensinamentos e cordialidade em todos os momentos que compartilhamos em reuniões e discussões dos dados obtidos na fase experimental da tese. Agradeço novamente ao prof. Marcos e ao prof. Jean-Luc Vasel, pela oportunidade concedida de realizar o doutorado “sanduíche” na Universidade de Liège, na Bélgica, que me possibilitou crescimento profissional e pessoal. Aos professores Rafael, Cesar e Juliana por participarem da banca de qualificação e contribuírem com seus conselhos e sugestões para a elaboração final da tese. Gostaria de ressaltar a importância do prof. Rafael como membro da banca de qualificação devido aos ensinamentos obtidos durante a minha vida acadêmica e profissional na UFV. Agradeço as valiosas sugestões e correções dos professores Cesar, Juliana, Rejane e Roque que participaram como membros internos e externos da banca de defesa da tese.

Aos estudantes de iniciação científica que contribuíram para a obtenção de dados experimentais, principalmente ao Leandro e a Letícia, que são exemplos de dedicação, disponibilidade em ajudar e interesse de aprender. Gostaria de agradecer ao sr. Raimundo, Júlio, Mirna, Lucilaine, Cassiano, Cláudia, Iara, Dayse e aos estagiários que, com amizade, ensinamentos, cursos, competência e organização, contribuíram para a execução e produção dos dados experimentais nos laboratórios e pela obtenção de

documentos necessários. Em especial à Suzane Inácio pelo suporte administrativo fundamental em nossas pesquisas, além do carinho e da amizade. Aos colegas que tive a oportunidade de conhecer e conviver durante esses quatro anos de doutorado e em especial aos amigos: Fernanda, Lívia, Sara, Delmo, Misael, Marcela, Júlia, Aline, Renata, Bruna, Mateus, Guilherme, Aracele, Thiago, Daniel, Elias, André e Gabriel que estiveram presentes em vários momentos.

Agradeço também à minha mãe que sempre se mostrou amorosa e compreendeu as minhas ausências nos momentos de dedicação ao doutorado. Ao meu pai pela proteção, mesmo não estando presente me guiou e confortou nos momentos mais difíceis. Agradeço ao meu noivo Pedro que foi companheiro em vários momentos durante a execução da tese. Às minhas irmãs Xanda, Luciana e Kelly pelos momentos de descontração e apoio. Agradeço ao meu afilhado Heitor e a minha sobrinha Valentina, que trouxeram momentos de alegria e pureza para minha vida. À Ívila, minha enteada, que com sua ternura e amizade me ajudou nos experimentos e encantou com seu jeito especial de ser. À Jane Bruna e a Telma pela amizade e conversas descontraídas em Januária. À Ana Paula e ao André pela amizade e risadas no tempo de república nos anos de 2013 até 2015 em BH. Enfim, ao tempo que passei em Belo Horizonte, que me deixou muito feliz e a todos aqueles que de uma forma ou de outra fizeram parte de mais esta conquista.

RESUMO

Lagoas de polimento são usadas como unidades de pós-tratamento dos efluentes de reatores UASB. Essa técnica é bastante eficiente na remoção de matéria orgânica, patógenos e, dependendo das condições operacionais, podem remover nitrogênio. Porém, na literatura, há muita controvérsia sobre os mecanismos de remoção de nitrogênio (volatilização, assimilação, sedimentação e nitrificação/desnitrificação) que ocorrem em lagoas. Alguns pesquisadores reportaram sobre a importância do lodo (ambientes aeróbio, anóxico e anaeróbio) enquanto outros relataram sobre a assimilação algal. O objetivo desse trabalho foi avaliar o papel do lodo no processo de remoção de nitrogênio em lagoas de polimento. Para tanto, foram realizados experimentos com avaliação da influência do lodo, ensaios laboratoriais para determinar a taxa de remoção experimental e teórica (modelo de Monod), além da quantificação dos genes de bactérias do ciclo do nitrogênio e avaliação das condições de mistura e estratificação em duas lagoas de polimento, tratando efluente de reator UASB. Uma das lagoas tinha lodo acumulado ao longo de seus 10 anos de operação, ao passo que a outra lagoa teve o lodo removido pouco antes dos experimentos. Com o estudo, foi observado que a lagoa com lodo (L1), mesmo com 40% do volume preenchido (menor TDH), apresentou desempenho semelhante ao da lagoa sem lodo (L2) para as variáveis DQO, DBO, SST e SSV e foram significativamente diferentes em relação aos compostos nitrogenados (amônio, nitrato e nitrito). Ambas lagoas apresentaram alto potencial de remoção de nitrato (3,23 e 3,03 g/m².d) após a aplicação de 30 g N-NO₃⁻/m³. Porém, os valores de CD não conduziram a um ajuste bom em relação as variáveis temperatura, oxigênio, alcalinidade, matéria orgânica e amônio ou nitrato devido a sensibilidade deste termo aos valores médios encontrados pelo modelo usado ($CD_{\text{nitrificação}} = -0,497$ e $CD_{\text{desnitrificação}} = -0,207$). As bactérias do ciclo do nitrogênio diminuíram do topo para o fundo da lagoa com lodo e não apresentaram grandes diferenças nas camadas da lagoa sem lodo. Os ciclos de mistura diários que levaram OD e nutrientes ao fundo e a estratificação das lagoas em algumas horas da madrugada até o início da manhã (condições de anaerobiose em toda a lagoa) permitiram a atividade de diferentes grupos de bactérias do ciclo do nitrogênio. Com o estudo observou-se que a remoção de nitrogênio nas lagoas investigadas ocorreu de forma intensa devido à alta atividade fotossintética das algas na coluna líquida até onde a radiação solar pode chegar (30 cm) e por meio da nitrificação e desnitrificação simultânea no sedimento, além da participação de outros mecanismos do ciclo do nitrogênio no processo de remoção.

PALAVRAS CHAVE: Atividade bacteriana; Lagoas de polimento; Desnitrificação; Nitrificação; Núcleo de Sedimento; Estratificação.

ABSTRACT

Polishing ponds are used as post-treatment units for effluents from UASB reactors. This technique is very efficient in removing organic matter, pathogens and, depending on operating conditions, can remove nitrogen. However, there is much controversy in the literature regarding removal mechanisms (volatilization, assimilation, sedimentation and nitrification/denitrification) that occur in ponds. Some researchers have reported on the importance of the sludge layers (aerobic, anoxic and anaerobic layers), while others reported about algal assimilation. The aim of this study was to evaluate the sludge role in the nitrogen removal process in polishing ponds. For this, experiments were carried out to evaluate the influence of sludge, to determine the experimental and theoretical (based on the Monod model) nitrogen removal rates, the quantification of the genes of nitrogen cycle bacteria and evaluation of mixing conditions and stratification in two ponds treating UASB reactor effluent. One of the ponds had accumulated sludge throughout its 10 years of operation, while the other had the sludge removed just before the experiments. It was observed that the pond with sludge, even with 40% of the volume filled (lower HRT), presented a performance similar to the pond without sludge for the variables COD, BOD, TSS and VSS and were significantly different in relation to nitrogenous compounds (ammonium, nitrate and nitrite). Both lagoons had high nitrate removal potential (3.23 and 3.03 g/m².d) after the application of 30 g N-NO₃⁻/m³. However, CD values did not lead to a good adjustment in relation to temperature, oxygen, alkalinity, organic matter and ammonium or nitrate due to the sensitivity of this term to the mean values found by the model used ($CD_{\text{nitrification}} = -0.497$ and $CD_{\text{denitrification}} = -0.207$). The abundance of bacteria decreased from the top to the bottom of the pond with sludge and showed no major differences in layers of the ponds without sludge. The ponds presented different mixing cycles, with the occurrence of anaerobic environments in some hours of the dawn until the early morning. The daily mixing cycles supply DO and nutrients that are carried to the bottom and stratification of the lagoons from dawn to early morning (anaerobic conditions throughout the ponds) allowed the activity of different groups of bacteria in the nitrogen cycle. With the study, it was observed that nitrogen removal in the investigated ponds occurred intensely due to the high photosynthetic activity of algae in the liquid column until where the solar radiation can reach (30 cm) and by nitrification and simultaneous denitrification in the sediment, besides the participation of other mechanisms of the nitrogen cycle in the removal process.

KEYWORDS: Bacterial activity; Polishing ponds; Denitrification; Nitrification; Sediment core; Stratification.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS.....	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	XVI
1. INTRODUÇÃO	1
2. JUSTIFICATIVA	3
3. OBJETIVOS	4
3.1 GERAL.....	4
3.2 ESPECÍFICOS	4
4. REVISÃO DE LITERATURA	5
4.1 LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO	5
4.2 TRATAMENTO DE EFLUENTE DOMÉSTICO EM LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO	8
4.3 ESTRATIFICAÇÃO E MISTURA DAS MASSAS DE ÁGUA EM LAGOAS	11
4.4 LODO ACUMULADO EM LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO	14
4.5 REMOÇÃO DE NITROGÊNIO EM LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO	15
4.5.1 IMPORTÂNCIA DA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS	15
4.5.2 MECANISMOS DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO EM LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO	17
4.6 CICLO MICROBIANO DO NITROGÊNIO	22
4.6.1 AMONIFICAÇÃO	24
4.6.2 NITRIFICAÇÃO	25
4.6.3 DESNITRIFICAÇÃO	26
4.6.4 OXIDAÇÃO ANAERÓBIA DA AMÔNIA – PROCESSO ANAMMOX	28
4.7 MODELAGEM DOS PROCESSOS DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO	30
4.8 FATORES QUE INTERFEREM NA NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO EM LAGOAS	36
4.8.1 OXIGÊNIO DISSOLVIDO	36
4.8.2 TEMPERATURA.....	37
4.8.3 ALCALINIDADE TOTAL	38
4.8.4 PH.....	38
4.8.5 RELAÇÃO CARBONO/NITROGÊNIO	39
4.9 O PAPEL DO SEDIMENTO NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO	39
4.10 ANÁLISE CRÍTICA DA LITERATURA	43
5. HIPÓTESES E PREMISSAS	44
6. MATERIAL E MÉTODOS	46
6.1 LOCAL DE ESTUDO	46
6.2 DESCRIÇÃO DO SISTEMA (REATOR UASB/LAGOAS DE POLIMENTO)	47
6.3 COLETA DE AMOSTRAS E MONITORAMENTO DO SISTEMA	48
6.3.1 AMOSTRAS DE EFLUENTE NO SISTEMA.....	49
6.3.2 AMOSTRAS DO PERFIL VERTICAL DA LAGOA – EFLUENTE E SEDIMENTO.....	49
6.3.2.1 COLETA DE AMOSTRAS DO PERFIL DAS LAGOAS	50
6.3.2.2 EQUIPAMENTO PARA COLETA DE AMOSTRAS DO PERFIL VERTICAL DAS LAGOAS...	50
6.3.2.3 COLETA DE AMOSTRAS DO PERFIL VERTICAL DAS LAGOAS.....	50
6.3.2.4 SEPARAÇÃO DAS CAMADAS DO SEDIMENTO	51
6.3.3 PROGRAMA DE MONITORAMENTO - VARIÁVEIS FÍSICAS, QUÍMICAS E MICROBIOLÓGICAS.....	52
6.4 BATIMETRIA DAS LAGOAS DE POLIMENTO	54
6.5 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL EM CAMPO.....	56

6.5.1	COMPARAÇÃO DE DESEMPENHO ENTRE AS LAGOAS DE POLIMENTO COM E SEM LODO	56
6.5.2	AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE DESNITRIFICAÇÃO ENTRE AS LAGOAS DE POLIMENTO COM E SEM LODO	57
6.5.3	PERFIL DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD), TEMPERATURA (T), POTENCIAL REDOX (POR) E PH	58
6.5.4	RADIAÇÃO FOTOSSINTÉTICA ATIVA (RFA)	60
6.6	DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL EM LABORATÓRIO	60
6.6.1	ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS	60
6.6.1.1	PCR EM TEMPO REAL	61
6.6.1.2	EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE DNA GENÔMICO	62
6.6.1.3	AMPLIFICAÇÃO DE GENES ESPECÍFICOS	62
6.6.1.4	PROCEDIMENTO ANALÍTICO	63
6.6.1.5	QUANTIFICAÇÃO DE BACTÉRIAS TOTAIS E DO CICLO DO NITROGÊNIO	63
6.6.2	DEMANDA DE OXIGÊNIO PELOS MICRO-ORGANISMOS AUTOTRÓFICOS NO SEDIMENTO	64
6.6.2.1	PREPARO DA AMOSTRA, SATURAÇÃO DE OD E ALCANCE DO ESTADO ENDÓGENO	65
6.6.2.2	RESPIRAÇÃO AUTOTRÓFICA NITRIFICANTE E ENDÓGENA	65
6.7	AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO EM AMOSTRAS INDEFORMADAS ("SEDIMENT CORE")	66
6.7.1	ENSAIO DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO	66
6.7.2	BALANÇO DE MASSA	67
6.7.3	TAXA DE CONSUMO DE AMÔNIO E TAXA DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO OXIDADO EXPERIMENTAIS	68
6.7.4	TAXAS E COEFICIENTES DE MEIA SATURAÇÃO ($R_{MAX(N)}$, $R_{MAX(D)}$, K_{N-NH4} E K_{N-NOx})	69
6.7.5	EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	70
6.8	ESTIMATIVA DAS TAXAS DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO EM LAGOAS UTILIZANDO DADOS HISTÓRICOS DE MONITORAMENTO	70
6.9	ANÁLISE ESTATÍSTICA	71
7.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
7.1	FASE INTRODUTÓRIA	72
7.1.1	AVALIAÇÃO GERAL DA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO NAS LAGOAS DE POLIMENTO DO CEPTS DURANTE 10 ANOS DE MONITORAMENTO	72
7.1.2	BATIMETRIA DAS LAGOAS DE POLIMENTO	78
7.2	FASE EXPERIMENTAL	80
7.2.1	CONTRIBUIÇÃO DO SEDIMENTO NO DESEMPENHO DAS LAGOAS DE POLIMENTO ..	80
7.2.2	REMOÇÃO POTENCIAL DE NITRATO NAS LAGOAS DE POLIMENTO COM E SEM SEDIMENTO	91
7.2.3	PERFIL VERTICAL DAS VARIÁVEIS FÍSICAS E QUÍMICAS AO LONGO DA CAMADA LÍQUIDA (EFLUENTE) E DO SEDIMENTO DAS LAGOAS	95
7.2.4	VARIAÇÃO DE OD, T, POR E PH NA SUPERFÍCIE E NA INTERFACE LÍQUIDO-SEDIMENTO	99
7.2.5	QUANTIFICAÇÃO DAS BACTÉRIAS ENVOLVIDAS NO CICLO DO NITROGÊNIO NO EFLUENTE (CAMADA LÍQUIDA) E NO SEDIMENTO DAS LAGOAS	106
7.2.5.1	INFLUÊNCIA DA ESTAÇÃO DO ANO NA ABUNDÂNCIA DE BACTÉRIAS	109
7.2.5.2	INFLUÊNCIA DO LODO ACUMULADO NA ABUNDÂNCIA DE BACTÉRIAS	113
7.2.5.3	VARIAÇÃO NA ABUNDÂNCIA DE BACTÉRIAS COM A PROFUNDIDADE	115
7.2.6	REMOÇÃO DE NITROGÊNIO VIA NITRIFICAÇÃO/DESNITRIFICAÇÃO EM ESCALA LABORATORIAL (SEDIMENT CORE)	118
7.2.7	SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO NAS LAGOAS DE POLIMENTO DO CEPTS	127
8.	CONCLUSÕES	133

9. RECOMENDAÇÕES	136
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	138
APÊNDICE A: Exemplo de curva padrão obtida na análise de PCR em tempo real e cálculo para quantificação das bactérias.....	156
APÊNDICE B: Fotos do monitoramento das variáveis pH, OD, T e POR em duas profundidades (2 cm da superfície e na interface líquido-sedimento).....	157
APÊNDICE C: Cálculo do volume total e dos volumes de cada camada das lagoas de polimento com e sem lodo.	158
APÊNDICE D: Experimento respirométrico – Laboratório de Físico-química (DESA/UFMG).	159
APÊNDICE E: Testes estatísticos referentes aos dados obtidos durante a avaliação de desempenho das lagoas de polimento com e sem lodo.	159
APÊNDICE F: Cálculos – Ensaio potencial de remoção de nitrato nas lagoas do CePTS.	161
APÊNDICE G: Variação temporal de amônio e nitrogênio oxidado em amostras de efluente (camada líquida) dos tubos de ensaio numerados de 1 a 7.....	165
APÊNDICE H: Balanço de massa – Nitrificação e desnitrificação – Experimento “Sediment core”.	166
APÊNDICE I: Cálculo das taxas de remoção de amônio e de nitrogênio oxidado experimental.	168
APÊNDICE J: Coeficientes cinéticos $\mu_{\max(n)}$, k_{N-NH_4} , $\mu_{\max(d)}$ e k_{N-NO_2-3} obtidos a partir dos dados experimentais de amônio e nitrogênio oxidado no experimento “sediment core”..	170
APÊNDICE L: Cálculo das taxas de remoção de amônio (r_n) e de nitrogênio oxidado (r_d) por meio das equações propostas por Keffala.	172

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1: Distribuição das técnicas de tratamento de efluente doméstico adotadas nos países Brasil, Chile, Colômbia, Guatemala, Republica Dominicana e México.	9
Figura 4.2: Diagrama de um sistema constituído por um reator UASB seguido por três lagoas de polimento em série.....	10
Figura 4.3: Distribuição das estações de tratamento de efluente (ETE) de acordo com a vazão afluyente em todas as ETES (a) e dentro da menor faixa observada - 0 a 25 L/s (b).....	11
Figura 4.4: Dinâmica de estratificação e mistura em lagoas de estabilização.	12
Figura 4.5: Ciclo sazonal de estratificação e mistura das massas de água e perfil típico de estratificação térmica em lagos e lagoas.	13
Figura 4.6: Padrão de estratificação térmica em lago tropical (lago Dom Helvécio). ...	14
Figura 4.7: Mecanismos de transformação e remoção de nitrogênio em lagoas de estabilização.....	18
Figura 4.8: Etapas dos processos biológicos envolvidos no ciclo do nitrogênio.....	24
Figura 4.9: Esquema das etapas e enzimas envolvidas no processo de desnitrificação.	28
Figura 4.10: Representação das rotas de transformação de nitrogênio em lagoas de estabilização considerados por Mayo (2013) em estudos de modelagem matemática.	31
Figura 6.1: Unidades experimentais de tratamento do CePTS/UFGM localizadas nas dependências da ETE-Arrudas/COPASA.	47
Figura 6.2: Reator UASB e lagoas de polimento (1 e 2) - CePTS/UFGM/COPASA. ...	47
Figura 6.3: Estrutura física atual da Lagoa de polimento 2 (a) e da Lagoa de polimento 3 com filtro grosseiro (b) após reforma em 2014 no CePTS/UFGM/COPASA.	48
Figura 6.4: Coletor utilizado para amostragem de efluente das lagoas de polimento..	49
Figura 6.5: Componentes do tubo de coleta (a) utilizado nas lagoas de Bertrix e equipamento, construído conforme modelo apresentado na Figura 6.5 a, que foi utilizado para a coleta de amostra de perfil das lagoas estabilização do CePTS (b)....	50
Figura 6.6: Coletas de sedimento em 8 pontos definidos na batimetria da primeira lagoa de polimento do CePTS (LP1).....	51
Figura 6.7: Amostras do líquido e sedimento coletadas ao longo do perfil vertical da primeira lagoa de polimento (a) e amostras separadas em quatro camadas (b).....	51
FIGURA 6.8: Separação das amostras do perfil vertical coletadas nos oito pontos da primeira lagoa de polimento.	52
Figura 6.9: Equipamento usado para a medição da altura do lodo e esquema representativo das hastes milimetradas e do disco perfurado.....	55
Figura 6.10: Batimetria das lagoas de polimento realizada a pé com demarcação por piqueteamento.	56
Figura 6.11: Configuração do sistema de tratamento estudado e a posição dos pontos de coletas do efluente.....	57
Figura 6.12: Sistema coletor de amostras ao longo de 24 horas (a) e representação das frações (seis amostras) para os turnos madrugada, manhã, tarde e noite (b).	58
Figura 6.13: Sonda multiparamétrica YSI 600 XLM usada para obtenção dos dados (OD, T, POR e pH) e os pontos de amostragem na lagoa de polimento.	59
Figura 6.14: Amostragem de OD, T, POR e pH com as sondas multiparamétricas YSI 600 XLM no meio da primeira lagoa polimento.	59
Figura 6.15: Equipamento utilizado para leitura de RFA – Sensores (UVA, UVB e	

RFA) e registrador de dados (a) e os sensores para medição de UVA, UVB e RFA na saída da primeira lagoa de polimento (b e c).....	60
Figura 6.16: Aparato experimental utilizado no teste respirométrico com lodo da primeira lagoa de polimento.	65
Figura 6.17: Amostras do perfil vertical da lagoa (a) e experimento para avaliação do potencial de nitrificação/desnitrificação em lagoas montado no laboratório (b).....	67
Figura 7.1: Concentração de nitrogênio total (NT) na entrada e na saída das lagoas de polimento 1 e 2 do CePTS, operando em série.	75
Figura 7.2: Relação entre a eficiência de remoção de amônio (%) e a temperatura na lagoa de polimento 1 do CePTS.	76
Figura 7.3: Relação entre a eficiência de remoção de amônio (%) e o pH na lagoa de polimento 1 do CePTS.	76
Figura 7.4: Concentração de nitrato medido no efluente das lagoas de polimento L1 e L2 do CePTS operando em série.	77
Figura 7.5: Resultados do estudo batimétrico das lagoas L1 e L2 após 10 anos de operação (a) e após 11 anos de operação (b).	78
Figura 7.6: Aspecto visual em relação as florações de algas e macrófitas observado durante a batimetria nas lagoas de polimento L1 (a), L2 (b) e L3 (c).	80
Figura 7.7: Box Plot dos dados de vazão afluyente (n = 47) ao reator UASB e TDH (n = 41) das lagoas de polimento do CePTS. O TDH em L1 foi calculado descontando o volume do lodo, ou seja, computando apenas o volume ocupado pelo líquido (lagoas operadas em paralelo).....	81
Figura 7.8: Box Plot dos valores de oxigênio dissolvido (OD) nas lagoas de polimento	83
Figura 7.9: Box Plot dos valores de potencial redox (POR) ao longo do sistema com as lagoas operando em paralelo.....	83
Figura 7.10: Box Plot dos valores de condutividade elétrica (CE) ao longo do sistema com as lagoas operando em paralelo.	84
Figura 7.11: Box Plot dos valores de pH ao longo do sistema com as lagoas operando em paralelo.....	85
Figura 7.12: Box Plot dos valores de SST ao longo do sistema com as lagoas operando em paralelo.....	85
Figura 7.13: Box Plot da eficiência de remoção de matéria bruta orgânica em termos de DQO do sistema com as lagoas operando em paralelo.....	86
Figura 7.14: Box Plot da eficiência de remoção de matéria orgânica bruta em termos de DBO do sistema com as lagoas operando em paralelo.	86
Figura 7.15: Concentração de matéria orgânica solúvel (DQO e DBO) nas lagoas de polimento operando em paralelo.	87
Figura 7.16: Box Plot da concentração de alcalinidade total ao longo do sistema com as lagoas operando em paralelo.....	88
Figura 7.17: Concentração média de compostos nitrogenados ao longo do sistema de tratamento, no período em que as duas lagoas operaram em paralelo.....	89
Figura 7.18: Box Plot da concentração de NTK ao longo do sistema de tratamento com as lagoas operando em paralelo.....	90
Figura 7.19: Box Plot da concentração de N-NH_4^+ ao longo do sistema de tratamento com as lagoas operando em paralelo.....	90
Figura 7.20: Box Plot da concentração de N-NO_3^- nas lagoas de polimento operando em paralelo.....	91
Figura 7.21: Local de preparação e (a) e aplicação (b) da massa de nitrato de sódio	

antes de ser direcionado para as lagoas.....	92
Figura 7.22: Concentração de nitrogênio (N-NO_3^-) na saída das lagoas de polimento ao longo do tempo, após a aplicação do pulso de nitrato.....	93
Figura 7.23: Massa acumulada de nitrogênio (N-NO_3^-) na saída das lagoas de polimento ao longo do tempo, após a aplicação do pulso de nitrato.	94
Figura 7.24: Concentração média de matéria orgânica carbonácea (COT) nas quatro camadas (de 1 para 4 = do topo para o fundo) das lagoas de polimento L1 (com lodo) e L2 (sem lodo).	96
Figura 7.25: Concentração média de amônio, nitrato e nitrito nas quatro camadas (de 1 para 4 = do topo para o fundo) das lagoas de polimento L1 (com lodo) e L2 (sem lodo).	97
Figura 7.26: Concentração média de alcalinidade total nas quatro camadas (de 1 para 4 = do topo para o fundo) das lagoas de polimento L1 (com lodo) e L2 (sem lodo).	98
Figura 7.27: Variação da concentração de sólidos (totais e voláteis) nas quatro camadas (de 1 para 4 = do topo para o fundo) das lagoas de polimento L1 (com lodo) e L2 (sem lodo).	99
Figura 7.28: Variação de temperatura na superfície e no fundo da segunda lagoa de polimento (L2).	100
Figura 7.29: Perfis de T e OD na superfície e no fundo da lagoa de polimento (L1) durante 2 dias e 5 horas (valores medidos entre os dias 23 e 25/06/14).	100
Figura 7.30: Relação entre densidade e temperatura na água pura (as retas verticais azuis indicam a faixa de temperatura observadas nas lagoas de polimento do CePTS e a respectiva variação de densidade).....	101
Figura 7.31: Incidência de radiação solar nas profundidades de 5 e 10 cm abaixo do nível d'água na lagoa de polimento L1.	102
Figura 7.32: Perfis de POR e OD na superfície e no fundo da lagoa de polimento L1 durante 2 dias e 5 horas (valores medidos entre os dias 23 e 25/06/14).	103
Figura 7.33: Perfis de POR e pH na superfície e no fundo da lagoa de polimento L1 durante 2 dias e 5 horas (valores medidos entre os dias 23 e 25/06/14).	104
Figura 7.34: Estatística descritiva dos dados de gradiente térmico por período sazonal nas lagoas L1 e L2.	105
Figura 7.35: Abundância de genes de bactérias do ciclo do nitrogênio e bactérias totais na lagoa com lodo (L1) no mês de junho de 2014.	107
Figura 7.36: Relação da formação de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ em função do pH proposta por von Sperling com base diagrama de Anthonisen.	109
Figura 7.37: Percentual das populações de bactérias desnitrificantes em relação ao total de bactérias do ciclo do nitrogênio e em relação às bactérias totais nas amostras das quatro camadas lagoa com lodo em Junho/14 e Janeiro/15.	110
Figura 7.38: Percentual de bactérias NOB em relação ao total de bactérias do ciclo do nitrogênio nas amostras das quatro camadas lagoa com lodo.	111
Figura 7.39: Percentual de bactérias AOB e anammox em relação ao total de bactérias do ciclo do nitrogênio nas amostras das quatro camadas lagoa com lodo.	112
Figura 7.40: Abundância de genes de bactérias totais e do ciclo do nitrogênio e bactérias totais na lagoa com lodo (L1) Coleta Janeiro/2015.	113
Figura 7.41: Abundância de genes de bactérias totais e do ciclo do nitrogênio e bactérias totais na lagoa sem lodo (L2) – Coleta Janeiro/2015.	113
Figura 7.42: Abundância de organismos de bactérias nitrificantes, anammox, desnitrificantes e bactérias totais na lagoa com lodo (L1).	116
Figura 7.43: Abundância de organismos de bactérias nitrificantes, anammox,	

desnitrificantes e bactérias totais na lagoa sem lodo (L2).	116
Figura 7.44: Ensaio realizado sem cobertura dos tubos com papel alumínio (a), tubo após o teste com cobertura parcial com papel alumínio (b) e ensaio realizado com todos os tubos cobertos com papel alumínio para evitar o crescimento das algas (c).	119
Figura 7.45: Variação temporal de perda de nitrogênio amoniacal no tubo de ensaio 8.	120
Figura 7.46: Variação temporal de formação de nitrogênio oxidado no tubo de ensaio 8.	120
Figura 7.47: Diagrama de dispersão das taxas de nitrificação estimadas por meio da equação baseada no modelo de Monod e observadas experimentalmente, com inclinação da reta de 45° indicativa de ajuste perfeito.	124
Figura 7.48: Diagrama de dispersão das taxas de desnitrificação estimadas por meio da equação baseada no modelo de Monod e observadas experimentalmente, com inclinação da reta de 45° indicativa de ajuste perfeito.	125
Figura 7.49: Variação do consumo de oxigênio sem inibidor da nitrificação ao longo do tempo em amostras de sedimento após a adição de cloreto de amônio (25 N-NH_4^+ mg/L).	126
Figura 7.50: Consumo de oxigênio ao longo do tempo sem e com inibidor de nitrificação após a aplicação de cloreto de amônio (25 N-NH_4^+ mg/L).	126
Figura 7.51: Simulação da taxa de transformações de nitrogênio (r_a e r_s) na primeira lagoa de polimento com base nos dados históricos de monitoramento.	128
Figura 7.52: Simulação da taxa de transformação de nitrogênio (r_r) na primeira lagoa de polimento com base nos dados históricos de monitoramento.	130
Figura 7.53: Simulação da taxa de transformação de nitrogênio (r_m) na primeira lagoa de polimento com base nos dados históricos de monitoramento.	131
Figura 7.54: Simulação das taxas de transformação de nitrogênio (r_n e r_d) na primeira lagoa de polimento com base nos dados históricos de monitoramento.	132
Figura A.1: Curva padrão obtida pelo equipamento de análise de PCR em tempo real (laboratório de microbiologia – DESA/UFMG).	156
Figura I.1: Variação temporal de nitrogênio oxidado removido no tubo de ensaio 8.	169
Figura J.1: Correlação entre $1/\text{N-NH}_4^+$ e $1/r_n$ para o processo de nitrificação – tubo 8.	171
Figura J.2: Correlação entre $1/\text{N-NO}_{2-3}^-$ e $1/r_d$ para o processo de desnitrificação – tubo 8.	171

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Composição típica do efluente sanitário bruto e tratado em reator UASB e lagoa de polimento.....	7
Tabela 4.2: Estado de oxidação do nitrogênio em diferentes compostos nitrogenados.....	22
Tabela 4.3: Processos essenciais e exemplos de procariontes no ciclo do nitrogênio.....	23
Tabela 6.1: Programa de monitoramento dos parâmetros físicos, químicos e microbiológicos do sistema UASB seguido de Lagoas de polimento.....	53
Tabela 6.2: Iniciadores específicos utilizados nas análises de biologia molecular.....	62
Tabela 6.3: Modelos matemáticos dos processos de transformação de nitrogênio e descrição das taxas, coeficientes e constantes das equações.....	70
Tabela 7.1: Resumo das modificações ocorridas nas lagoas de polimento durante 10 anos de pesquisa no CePTS.....	72
Tabela 7.2: Estatística descritiva dos dados de vazão e TDH das lagoas L1 e L2 (CePTS).....	73
Tabela 7.3: Dados de acúmulo de lodo nas lagoas de polimento para a primeira e segunda batimetria.....	78
Tabela 7.4: Resultados medianos das variáveis físicas e químicas (desvio padrão) avaliadas no sistema de tratamento no período em que as duas lagoas operaram em paralelo.....	82
Tabela 7.5: Eficiência de remoção média das variáveis físicas e químicas – reator UASB e lagoas de polimento em paralelo.....	82
Tabela 7.6: Valores de potencial redox (POR) correspondente às reações bioquímicas em tratamento de água residuárias.....	103
Tabela 7.7: Balanço de massa das formas de nitrogênio (amônio e nitrogênio oxidado) em cada tubo contendo efluente e sedimento.....	121
Tabela 7.8: Taxas de remoção de amônio (consumido), produção (residual) e remoção de nitrogênio oxidado (removido) em cada tubo contendo efluente e sedimento.....	122
Tabela E.1: Comparação do desempenho entre as lagoas com e sem lodo - teste não paramétrico de Wilcoxon ao nível de 5% de significância para os valores de concentração...	159
Tabela E.2: Comparação da eficiência entre as lagoas com e sem lodo - teste não paramétrico de Wilcoxon ao nível de 5% de significância para os valores de eficiência percentual.....	160
Tabela F.1: – Resultados obtidos na lagoa com lodo operada em paralelo ($Q = 18,9 \text{ m}^3/\text{d}$, $\text{TDH} = 5,7$, $C = 30 \text{ g N-NO}_3^-/\text{m}^3$ e $M_{(\text{NaNO}_3)} = 25 \text{ kg}$).....	161
Tabela F.2: – Resultados obtidos na lagoa sem lodo operada em paralelo ($Q = 18,9 \text{ m}^3/\text{d}$, $\text{TDH} = 6,2$, $C = 30 \text{ g N-NO}_3^-/\text{m}^3$ e $M_{(\text{NaNO}_3)} = 25 \text{ kg}$).....	161
Tabela H.1: Variação da massa de nitrogênio amoniacal após cinco dias de monitoramento (sediment core).....	166
Tabela H.2: Variação da massa de nitrogênio oxidado após cinco dias de monitoramento (sediment core).....	166
Tabela H.3: Variação da massa de nitrogênio amoniacal no tubo 8 após cinco dias de monitoramento (sediment core).....	166
Tabela H.4: Variação da massa de nitrogênio oxidado no tubo 8 após cinco dias de monitoramento (sediment core).....	166
Tabela H.5: Variação da massa de nitrogênio total no tubo 8 após cinco dias de monitoramento (sediment core).....	167
Tabela I.1: Taxa de remoção de amônio experimental calculada com base nos gráficos	

de variação de N-NH_4^+ com o tempo e na equação $r(\text{N-NH}_4^+) = (a.V)/A$.	168
Tabela I.2: Taxa de produção de nitrogênio oxidado experimental calculada com base nos gráficos de variação de N-NO_x com o tempo e na equação $r(\text{N-NO}_{2-3}) = (a.V)/A$.	168
Tabela I.3: Taxa de remoção de nitrogênio oxidado experimental calculada com base nos gráficos de variação de N-NO_x com o tempo e na equação $r(\text{N-NO}_{2-3}) = (a.V)/A$.	168
Tabela J.1: Coeficientes cinéticos ($\mu_{\max(n)}$, $k_{\text{N-NH}_4}$, $\mu_{\max(d)}$ e $k_{\text{N-NO}_{2-3}}$) para o processo de nitrificação e desnitrificação.	170
Tabela J.2: Concentração média, taxa de consumo, $1/\text{N-NH}_4^+$ e $1/r_n$ para o processo de nitrificação no tubo 8.	170
Tabela J.3: Concentração média, taxa de remoção, $1/\text{N-NO}_{2-3}$ e $1/r_d$ para o processo de desnitrificação no tubo 8.	171
Tabela L.1: Variáveis físicas e químicas médias mensuradas no sobrenadante dos tubos numerados de 1 a 8.	172
Tabela L.2: Concentração média, taxa de remoção de amônio observado e estimado e os termos da equação de ajuste $CD = \{1 - [\sum(O_{\text{obs}} - O_{\text{est}})^2 / \sum(O_{\text{obs}} - O_{\text{obsm}})^2]\}$ para o processo de nitrificação.	172
Tabela L.3: Concentração média, taxa de remoção de nitrogênio oxidado observado e estimado e os termos da equação de ajuste $CD = \{1 - [\sum(O_{\text{obs}} - O_{\text{est}})^2 / \sum(O_{\text{obs}} - O_{\text{obsm}})^2]\}$ para o processo de desnitrificação.	172

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- Anammox:** *Anaerobic Ammonium Oxidation* ou oxidação anaeróbia da amônia.
- AOB:** *Ammonium Oxidizing Bacteria* ou bactérias oxidadoras de amônia.
- ATU:** Aliltioureia.
- CD:** Coeficiente de Determinação.
- CePTS:** Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento.
- COPASA:** Companhia de Saneamento de Minas Gerais.
- EDTA:** Etilenoaminotetraacetato de sódio diidratado $\{[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{CH}_2\text{COONa}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$.
- FBP:** Filtro biológico percolador.
- FISH:** *Fluorescence in Situ Hybridization* ou hibridação *in situ* fluorescente.
- MPN:** *Most Probable Number* ou número mais provável.
- NOB:** *Nitrite Oxidizing Bacteria* ou bactérias oxidadoras de nitrito.
- PBS:** *Phosphate Buffer Saline* ou tampão fosfato salino.
- PCR:** *Polymerase Chain Reaction* ou reação em cadeia da polimerase.
- RPM:** Rotações Por Minuto.
- RFA:** Radiação Fotossinteticamente Ativa.
- Taq:** *Thermoaquaticus*.
- TAS:** Taxa de Aplicação Superficial.
- TDH:** Tempo de Detenção Hidráulica.
- UASB:** *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* ou reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente.
- $r_{\text{max}(\text{n})}$:** Taxa de nitrificação.
- $r_{\text{max}(\text{d})}$:** Taxa de desnitrificação.
- K_n :** Constante de meia saturação para o processo de nitrificação.
- K_d :** Coeficiente de meia saturação para o processo de desnitrificação.
- Sediment core:** Tubos para coleta de amostras indeformadas de lodo além de serem usados em experimentos de respirometria e avaliação da remoção de remoção de poluentes sob condições controladas.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, observa-se grande preocupação em relação à qualidade e à disponibilidade de água no Brasil, principalmente, após a crise hídrica no ano de 2014. A escassez de água, o controle da poluição e a necessidade de preservar esse recurso têm sido constantemente abordados nos meios de comunicação. Embora o uso racional da água ainda seja a melhor opção, o controle da poluição é uma medida importante na preservação dos mananciais. Uma forma de diminuir a poluição é a remoção eficiente dos constituintes indesejáveis da água como, por exemplo, matéria orgânica, patógenos, metais pesados, fósforo e nitrogênio, por meio do tratamento de efluentes. Outra forma de reduzir a pressão nos recursos hídricos é o reúso do efluente para usos menos nobres ou, dependendo das características da água residuária, sua aplicação na agricultura, que demanda grande volume de água (LEITE *et al.*, 2009; SOUSA *et al.*, 2012).

Um sistema de tratamento de efluentes adequado deve ter baixo custo, simplicidade operacional, boa eficiência e garantir a sustentabilidade ambiental (SOUSA *et al.*, 2012; SHAH *et al.*, 2014). Entretanto, determinadas técnicas com remoção eficiente de poluentes, como nitrogênio e fósforo, são bastante sofisticadas e podem implicar em altos custos, sendo impraticável em cidades de pequeno porte (WOOD *et al.*, 2015). Os sistemas naturais e não mecanizados apresentam menor custo de implantação e operação e podem ser utilizados em países em desenvolvimento, principalmente os de clima quente (SHAH *et al.*, 2014). Os alagados construídos (wetlands), as rampas de escoamento superficial e as lagoas de estabilização são exemplos de sistemas naturais largamente utilizados (RAN *et al.*, 2004; OLIVEIRA; VON SPERLING, 2011; SHAH *et al.*, 2014). No Brasil, que apresenta clima tropical favorável, o sistema mais adotado são as lagoas de estabilização (NOYOLA *et al.*, 2012).

Picot *et al.* (2009) afirmaram que as lagoas são amplamente reconhecidas pela sua alta capacidade na remoção de patógenos e poluentes orgânicos, no entanto, até o início dos anos 2000 pouca atenção foi dada ao seu potencial de remoção de nitrogênio. Em lagoas, a conversão e remoção de nitrogênio ocorre por meio de vários mecanismos, sendo esses denominados por assimilação (algas e bactérias), mineralização, sedimentação, volatilização da amônia, nitrificação e desnitrificação (MAYO; MUTUMBA, 2005; CRAGGS, 2005; PICOT *et al.*, 2009). Nos últimos anos, diversas pesquisas têm sido realizadas para compreender melhor estes mecanismos e até o momento não há um consenso sobre o papel de cada um deles (PICOT *et al.*, 2009; CAMARGO VALERO, *et al.*, 2010a; CAMARGO

VALERO, *et al.*, 2010b; KEFFALA *et al.*, 2011; ASSUNÇÃO; VON SPERLING, 2012; MAYO, 2013, RODRIGUES *et al.*, 2015).

Na literatura há muita controvérsia em relação a qual dos mecanismos é o mais importante no processo de remoção de nitrogênio. Alguns pesquisadores afirmaram que a volatilização da amônia explica grande parte da remoção de nitrogênio (KING, 1978; VAN DER STEEN *et al.*, 1998), enquanto outros relataram que este processo responde apenas por uma pequena fração (FERRARA; AVCI, 1982; CAMARGO VALERO; MARA, 2007; ASSUNÇÃO; VON SPERLING, 2012). Nurdogan e Oswald (1995) bem como Garcia *et al.* (2000) e El Hafiane e El Hamouri (2005), que investigaram lagoas de alta taxa, afirmaram que as perdas de amônia são, principalmente, atribuídas aos processos de assimilação pela biomassa (algas e bactérias) e volatilização.

Outros pesquisadores, como Zimmo *et al.* (2003), Gonzalez *et al.* (2008) e Picot *et al.*, (2009), têm mostrado que a nitrificação é um processo importante na rota de conversão de nitrogênio e, conseqüentemente, na remoção por desnitrificação. Estudos em uma lagoa facultativa primária (SENZIA *et al.*, 2002) e em lagoas em escala piloto em série (ZIMMO *et al.*, 2004) mostraram que a sedimentação e a desnitrificação foram as principais rotas responsáveis pela remoção de nitrogênio. Por outro lado, alguns pesquisadores, com base na baixa concentração de nitrato no efluente de lagoas, sugeriram que a nitrificação não ocorreu e o processo tem papel irrelevante na remoção de nitrogênio (REED, 1985; CAMARGO VALERO; MARA, 2007). Porém, a baixa concentração de nitrato no efluente poderia indicar remoção de amônia por nitrificação e desnitrificação simultânea ou por outros mecanismos, por exemplo, processo anammox.

Picot *et al.* (2009) mostraram que as concentrações de nitrato podem atingir valores significativos em lagoas de maturação. Ademais, Mayo (2013) verificou que a desnitrificação foi o principal mecanismo de remoção em lagoas de maturação na Tanzânia quando as condições de absorção de amônio pelas algas não eram favoráveis. As algas concorrem pelo mesmo substrato com as bactérias nitrificantes na coluna líquida e como no sedimento há pouca disponibilidade de luz a nitrificação é maior nesse ambiente (KEFFALA *et al.*, 2011). Porém, há poucos estudos que corroboram com esses pesquisadores, visto que a maioria foram realizados em sedimentos de lagos e represas e no compartimento líquido das lagoas. Ademais, os sedimentos de sistemas de tratamento de efluente sanitário são pouco pesquisados, especialmente, das lagoas de estabilização.

Diante das lacunas observadas na literatura, o presente projeto de pesquisa teve como propósito avaliar o processo de nitrificação/desnitrificação, assim como o papel do sedimento na remoção de nitrogênio por essa via. O estudo foi realizado no sistema composto por reator UASB seguido de duas lagoas de polimento do CePTS/UFMG/Copasa, em Belo Horizonte - MG. Para tanto, foram conduzidos (a) ensaios em campo com aplicação de um pulso de nitrato na entrada de duas lagoas de polimento rasas, operadas em paralelo, uma com lodo acumulado após cerca de 10 anos de operação e a outra com o lodo removido; (b) ensaios em bancada com amostras de lodo (“sediment core”) extraídas da lagoa, para determinar a taxa de conversão (nitrificação) e remoção de nitrogênio (desnitrificação) e estimar os coeficientes cinéticos ($r_{\max(n)}$, $r_{\max(d)}$, K_n e K_d) por meio do balanço de massa e equações baseadas na cinética de Monod propostas por Keffala *et al.* (2011) e (c) estimativa da abundância das bactérias do ciclo do nitrogênio e das bactérias totais em quatro camadas ao longo da profundidade das duas lagoas pelo método de PCR em tempo real.

2. JUSTIFICATIVA

Com a necessidade de se aumentar a cobertura de saneamento no Brasil há grande demanda por sistemas de custo mais baixo e com operação simples, porém, eficientes na remoção da carga poluidora. As lagoas de estabilização são alternativas apropriadas para a realidade brasileira e para os países em desenvolvimento, pois apresentam boa remoção de matéria orgânica e patógenos. Além disso, se operadas em condições adequadas e específicas, podem ter bom desempenho quanto à remoção de nitrogênio. Nesse sentido, diversos estudos têm sido realizados para avaliar a remoção de nitrogênio, no entanto, ainda existem lacunas na literatura e esse processo não se encontra totalmente elucidado. Essas questões ainda não solucionadas geram muitas divergências na literatura científica sobre qual mecanismo de remoção é o mais importante. Ademais, a maior parte dos pesquisadores leva em conta somente o compartimento líquido das lagoas e a importância do sedimento tem sido em parte apresentada na literatura mais recente. Acredita-se que o material bentônico, estratificado em função da concentração de oxigênio, tenha contribuição na rota de conversão e remoção do nitrogênio em lagoas. Vários processos podem ocorrer no sedimento desse sistema como, por exemplo, a nitrificação e desnitrificação simultânea. Enquanto o primeiro ocorre na interface entre a água e o sedimento (zona aeróbia), o processo de redução de NO_3^- a N_2 acontece nas camadas inferiores a essa (zona anóxica). Nessas regiões do sedimento estão presentes vários grupos de micro-organismos que são responsáveis pelas reações do nitrogênio e a presença das espécies bacterianas depende das condições oferecidas no meio. Outro fator importante pode ser a atividade das bactérias anammox no meio anaeróbio, que também removem

nitrogênio amoniacal de forma direta a N_2 . Diante disso, o estudo foi realizado para investigar a remoção de nitrogênio e o papel do sedimento no processo de nitrificação e desnitrificação em duas lagoas de polimento. Com a pesquisa, espera-se obter maior conhecimento do papel do sedimento no processo de remoção de nitrogênio, contribuindo para esclarecer parte das questões ainda pendentes na literatura. Ademais, a pesquisa permitirá mais informações sobre as lagoas de estabilização uma vez que grande parte dos estudos são realizados com sistemas de lodos ativados. Mesmo que no Brasil as lagoas de estabilização sejam bastante utilizadas, Heller (2015) relatou que, segundo dados do Plano Nacional de Saneamento Básico de 2013, apenas 39,7% da população têm acesso apropriado a esgotamento sanitário. Diante disso, há expectativa de que o trabalho possa contribuir para a escolha das lagoas de polimento como alternativa de pós tratamento de esgoto (após reator UASB) em municípios de pequeno porte que ainda não possuem ETE e com limitações de recursos financeiros e humanos.

3. OBJETIVOS

3.1 Geral

Investigar a remoção de nitrogênio e o papel do sedimento no processo de nitrificação e desnitrificação em duas lagoas de polimento rasas.

3.2 Específicos

- Avaliar a influência do sedimento na eficiência de remoção dos parâmetros DQO, DBO, SST, SSV, $N-NO_2^-$, $N-NO_3^-$, $N-NH_4^+$, NTK, OD e alcalinidade total (AT), por meio da comparação entre duas lagoas de polimento, com e sem sedimento, operadas em paralelo e recebendo a mesma carga e vazão.
- Analisar a influência das variáveis ambientais temperatura (T), oxigênio dissolvido (OD), potencial redox (POR) e pH ao longo do tempo (horas) e da profundidade (superfície e interface líquido-sedimento) no processo de remoção de nitrogênio.
- Determinar a concentração de compostos nitrogenados ($N-NO_2^-$, $N-NO_3^-$, $N-NH_4^+$), matéria orgânica (COT), sólidos (SST e SSV) e alcalinidade total (AT) em quatro camadas ao longo da profundidade do líquido e do sedimento das lagoas de polimento (com e sem lodo).
- Analisar o potencial de retirada de $N-NO_3^-$ em duas lagoas de polimento (com e sem sedimento), operadas em paralelo, por meio da injeção em pulso de nitrato.

- Determinar a abundância de genes das bactérias envolvidas no ciclo do nitrogênio em quatro camadas ao longo da profundidade das lagoas de polimento (com e sem lodo).
- Estimar a taxa de remoção de nitrogênio pelo processo de nitrificação e desnitrificação e determinar os coeficientes cinéticos ($r_{\max(n)}$, $r_{\max(d)}$, K_n e K_d) em escala laboratorial, de acordo com a metodologia proposta por Keffala *et al.* (2011).
- Determinar a taxa de conversão e remoção de compostos nitrogenados (nitrato, N-amoniaco e N-orgânico) por diferentes processos (assimilação, sedimentação, regeneração, mineralização, volatilização, nitrificação e desnitrificação) utilizando equações matemáticas propostas na literatura e dados de monitoramento da primeira lagoa de polimento ao longo de 10 anos de monitoramento.

4. REVISÃO DE LITERATURA

4.1 Lagoas de estabilização

As lagoas de estabilização constituem uma das formas mais simples de tratamento de efluente sanitário, apresentando diversas variantes com diferentes níveis, simplicidade operacional e requisitos de área (VON SPERLING, 2002). Esses sistemas têm inúmeras vantagens, que incluem a redução de poluentes sem adição de produtos químicos; o baixo custo de construção, operação e manutenção; a baixa sensibilidade a choques hidráulicos e cargas orgânicas; a necessidade mínima ou nenhuma de equipamentos mecânicos para o seu funcionamento e a baixa ou nula exigência energética (MAYO, 1995; SHILTON; WALMSLEY, 2005; ISOSAARI *et al.*, 2010). Como desvantagem citam-se os elevados requisitos de área, a variação de desempenho com as condições climáticas e a eventual necessidade de remoção das algas do efluente para o cumprimento de determinados padrões de lançamento (sólidos e matéria orgânica).

O processo de tratamento em lagoas se baseia na passagem da água residuária por um período de tempo suficiente para que ocorra a remoção de substâncias indesejáveis. Esses sistemas são comumente utilizados para o tratamento de efluentes domésticos, industriais e/ou agrícolas (TADESSE *et al.*, 2004; ZIMMO *et al.*, 2005; MAYO, 2013) com o objetivo da redução de matéria orgânica (MAYO, 1995, ZIMMO *et al.*, 2005), patógenos (VON SPERLING *et al.*, 2008; DIAS *et al.*, 2014) e nutrientes (ROCKNE *et al.*, 2006; ALAHMADY *et al.*, 2013).

As lagoas de estabilização são conhecidas em relação ao processo de tratamento, que pode ser aeróbio, anaeróbio ou facultativo. Além dessas existem as lagoas de maturação, que são utilizadas como unidade final do tratamento. Conceitualmente, o termo “lagoas de estabilização” se refere a unidades destinadas a estabilizar ou oxidar a matéria orgânica por meio do tratamento biológico. Esse termo não se aplica muito bem às lagoas de maturação, porém na literatura as mesmas são classificadas como lagoas de estabilização (VON SPERLING, 2002; RIOS, 2007; JORDÃO; PESSOA, 2011).

Nas lagoas facultativas e aeróbias a taxa de aplicação superficial define a quantidade de oxigênio requerida para estabilização da matéria orgânica. As lagoas facultativas necessitam de grandes áreas, uma vez que o oxigênio é fornecido por meio da atividade algal. No caso das lagoas anaeróbias aplica-se alta carga orgânica para garantir a anaerobiose e, diferentemente, das facultativas, a área superficial é menor e a profundidade maior. As lagoas aeradas (aerada facultativa ou mistura completa) demandam menor área e volume, no entanto, por serem mecanizadas exigem maiores custos de operação (requisitos energéticos) em comparação com as lagoas facultativas e anaeróbias, que são consideradas sistemas naturais.

O termo facultativo advém do fato de existirem nessas lagoas dois ambientes, um aeróbio na superfície e outro anaeróbio no fundo. Nessas lagoas são estabelecidas a relação de mutualismo entre algas e bactérias, sendo a fotossíntese a principal fonte de oxigênio para oxidação da matéria orgânica. Em contrapartida, a decomposição da matéria orgânica produz dióxido de carbono (CO_2) e nutrientes mineralizados que são utilizados pelas algas para síntese celular. A produção de oxigênio pela fotossíntese durante o dia deve ser maior que a respiração das algas à noite e das bactérias a fim de manter a oxigenação do líquido.

Em ambientes naturais, o crescimento desordenado de algas pode conduzir a efeitos negativos à saúde humana e ao meio ambiente. Nos sistemas de lagoas elas contribuem com a oxigenação do meio e remoção de nutrientes. Porém, as concentrações de sólidos em suspensão e DBO aumentam no efluente em função da fixação de carbono, nitrogênio e fósforo durante o crescimento das algas (CAMARGO VALERO *et al.*, 2009). Com isso, deve-se retirar periodicamente as algas e instalar filtros grosseiros no final do tratamento para garantir a qualidade do efluente dentro dos limites de lançamento usuais (MIDDLEBROOKS *et al.*, 2005). Em relação a retenção de sólidos, os filtros grosseiros desempenham papel semelhante aos decantadores secundários em sistemas de lodos ativados, ou seja, retenção de algas nos filtros e retenção de lodo biológico no decantador.

As lagoas de polimento são unidades bastante parecidas com as lagoas de maturação, porém, com algumas particularidades. Enquanto o objetivo principal das lagoas de maturação é a eliminação de patógenos, nas lagoas de polimento ocorre remoção adicional de DBO e nutrientes. Camargo Valero e Mara (2007) comentaram que as lagoas de maturação são projetadas para fornecer condições favoráveis para o crescimento de algas (lagoas rasas, baixas cargas orgânicas e maior tempo de retenção).

No Brasil, o termo “polimento” refere-se às lagoas de pós-tratamento de efluentes de reatores UASB, distinguindo-as das demais formas de lagoas que tratam efluente bruto ou advindo de outras lagoas (CAVALCANTI *et al.*, 2001). Os reatores UASB são unidades compactas com elevada concentração de organismos anaeróbios, reduzido tempo de detenção hidráulica (cerca de 8 h) e intenso contato efluente/biomassa (CHERNICHARO, 2007).

Na Tabela. 4.1 são mostradas a composição típica do efluente bruto e após tratamento em reator UASB e em lagoa de polimento.

Tabela 4.1: Composição típica do efluente sanitário bruto e tratado em reator UASB e lagoa de polimento.

Variáveis	Unidade	Efluente bruto	Reator UASB	Lagoa de polimento
DQO	mg/L	500-800	150-200	60-120
DBO	mg/L	200-350	50-100	30-50
SST	mg/L	300-400	60-120	40-80
NTK	mg/L	35-50	30-45	10-40
Fósforo	mg/L	6-10	6-10	5-8
Coliformes fecais	NMP/100 mL	10 ⁷ -10 ⁹	10 ⁶ -10 ⁸	10 ² -10 ⁴
Ovos de helmintos	Nº/L	10-200	5-50	~ 0
pH	-	7-8	6,8-7,2	7,5-9,0
Sól. Sedimentáveis	mL/L	10-20	1-2	~ 0,1

Fonte: CALVALCANTI *et al.* (2001).

Pode-se observar que ocorreu alta remoção de matéria orgânica, sólidos, patógenos e nitrogênio no tratamento do efluente sanitário bruto no sistema UASB/lagoas de polimento. Dias *et al.* (2014) observaram resultados semelhantes aos reportados por Cavalcanti quando avaliaram o desempenho do reator UASB seguido de lagoas de polimento do CePTS. O sistema apresentou remoção de DQO e DBO de 80% e 75%, respectivamente. A concentração de sólidos diminuiu bastante no sistema, provavelmente devido à presença de filtros grosseiros que retém grande parte dos SST no efluente. A remoção de ovos de helmintos foi alta e o decaimento de coliformes termotolerantes situou-se próximo a quatro unidades logarítmicas. O pH apresentou-se maior nessas lagoas em função da intensa atividade das algas.

Nas lagoas de polimento em série estudadas por Dias *et al.* (2014) a concentração de NTK foi reduzida pela metade, ou seja, redução de 32 mg/L para 16 mg/L. A maior remoção foi de nitrogênio amoniacal que apresentou remoção global em torno de 60%. Embora a remoção de nitrogênio seja complexa, as lagoas apresentaram bom desempenho nesse quesito, que pode estar relacionado com as condições ambientais (pH, temperatura, OD) e com a profundidade do sistema. Lagoas rasas, mesmo com menor volume, podem alcançar melhores remoção de nitrogênio (CHIATTI; VON SPERLING, 2012).

A complexidade da remoção de nitrogênio pode ser melhor explicada pela diversidade de micro-organismos com exigências específicas (ex. disponibilidade de oxigênio) que estão envolvidos no processo. Camargo Valero *et al.* (2010b) realizaram um estudo em escala piloto para descrever os processos de remoção de nitrogênio em lagoas de maturação utilizando nitrogênio marcado ($^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ e $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$) e microbiologia molecular. Nesse estudo, os mecanismos de remoção que mais removeram nitrogênio foram assimilação pelas algas e nitrificação/desnitrificação simultânea.

De forma geral, o desempenho das lagoas pode estar relacionado a diversos fatores, desde as condições climáticas até a configuração geométrica do sistema e a própria qualidade do afluente (VON SPERLING, 2002). Os fatores externos climáticos são relacionados à ação dos ventos, temperatura, radiação solar, precipitações pluviométricas e a evaporação, que são mais difíceis de serem contornados em comparação com a geometria, que é um parâmetro de projeto. Entre os diversos poluentes presentes no afluente, a remoção de nitrogênio parece ser o mais complexo entre os diferentes processos de retirada de poluentes (MATHAVA; JIH-GAW, 2010).

4.2 Tratamento de efluente doméstico em lagoas de estabilização

Atualmente, existem diversos sistemas de tratamento de efluente que podem ser utilizados e a escolha da técnica deve levar em conta os aspectos como a disponibilidade de área, o destino final do efluente tratado e a eficiência requerida do sistema para esse fim, o atendimento da legislação e os custos de implantação e operação (MUGA; MIHELICIC, 2008).

Noyola *et al.* (2012) avaliaram 2734 estações de águas residuárias em seis países da América Latina e do Caribe (Brasil, Chile, Colômbia, Guatemala, República Dominicana e México) e verificaram que o tratamento mais utilizado foi o de lagoas de estabilização e em segundo lugar lodos ativados. No Brasil, os reatores UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) aparecem como segunda tecnologia mais adotada no lugar de lodos ativados. As lagoas de

estabilização e o reator UASB, em comparação com lodos ativados, têm necessidades de baixa energia, resultando na redução de custos operacionais. A distribuição das técnicas mais utilizadas nos seis países estudados por Noyola e seus colaboradores é mostrada na Figura 4.1.

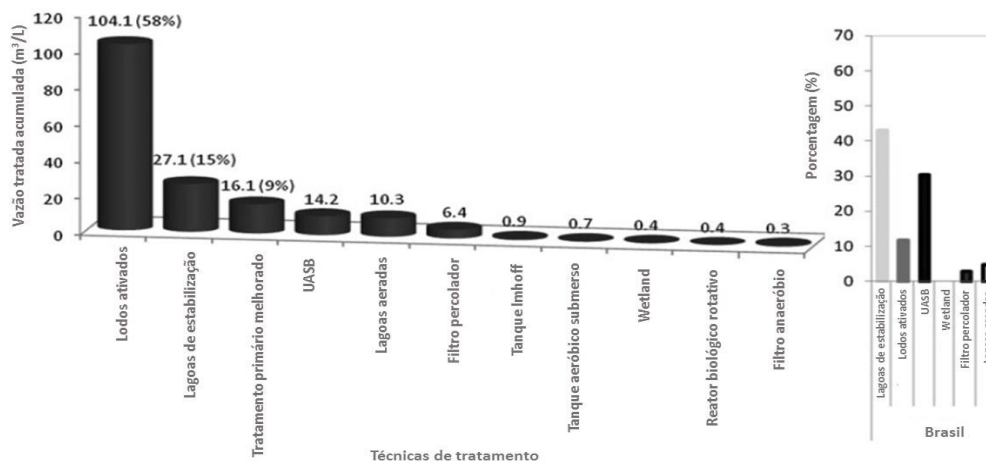


Figura 4.1: Distribuição das técnicas de tratamento de efluente doméstico adotadas nos países Brasil, Chile, Colômbia, Guatemala, Republica Dominicana e México.

Fonte: Adaptado de NOYOLA *et al.* (2012).

Acredita-se que a adoção das lagoas de estabilização nesses países seja devida à sua simplicidade e o baixo custo operacional. Ademais, as lagoas são robustas e representam ótima opção para os países tropicais, já que o clima é favorável para as reações biológicas que ocorrem neste sistema (MAYO, 1995). Embora sejam amplamente utilizadas em climas tropicais, a sua aplicação em clima temperado não é incomum (ROCKNE; BREZONIK, 2006; MAYO, 2013). Em clima frio as águas residuárias são aplicadas com cargas orgânicas muito baixas (< 60 kg DBO/ha.dia) e TDH longos (FALESCHINI *et al.*, 2012).

Um dos inconvenientes das lagoas é a exigência de grandes áreas para sua implantação, podendo inviabilizar seu uso em locais de alto adensamento populacional (ISOSAARI *et al.*, 2010; VERA *et al.*, 2013). Uma forma de contornar tal problema seria a utilização de tratamentos anaeróbios como pré-tratamento das lagoas (KHAN *et al.*, 2011). Lagoas de estabilização e reator UASB têm necessidades nulas de energia, resultando em custos operacionais reduzidos (NOYOLA *et al.*, 2012).

A combinação de reatores UASB com lagoas é uma técnica muito interessante sob o ponto de vista econômico e ambiental, especialmente em regiões de clima quente (VON SPERLING; CHERNICHARO, 2005). Os reatores UASB são sistemas anaeróbios compactos que necessitam de pequenas áreas para sua construção, no entanto, apresentam limitação em

relação à qualidade do efluente tratado que pode ser alcançado com o uso de lagoas após esse sistema. Cavalcanti *et al.* (2001) argumentaram que o efluente anaeróbico pode ser lançado diretamente em lagoas de polimento em série ou com chicanas, sem problemas de sobrecarga orgânica na primeira lagoa da série ou no compartimento inicial da lagoa chicaneada.

Noyola *et al.* (2012) verificaram que a adoção dos reatores UASB ganhou, em 20 anos, posição importante no tratamento de efluente doméstico nos países da América Latina e do Caribe. No Brasil, entretanto, a aplicabilidade do sistema se deu apenas na última década. Na literatura existem vários estudos disponíveis que relatam sobre o desempenho do sistema UASB + Lagoas (VON SPERLING *et al.*, 2003; VON SPERLING; MASCARENHAS 2005; EL-SHAFAI *et al.*, 2007; OLIVEIRA; VON SPERLING, 2011; WALIA *et al.*, 2011; DIAS *et al.*, 2014). Na Figura 4.2 é mostrado um esquema de lagoas de estabilização utilizadas como pós-tratamento de efluentes de reatores UASB.

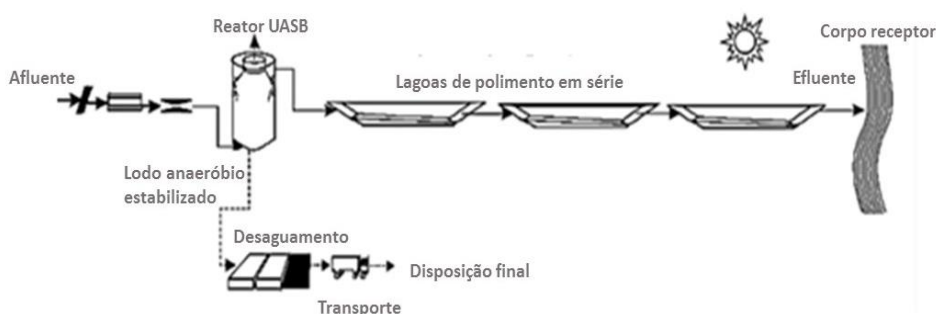


Figura 4.2: Diagrama de um sistema constituído por um reator UASB seguido por três lagoas de polimento em série.

Fonte: VON SPERLING *et al.* (2005).

Von Sperling *et al.* (2005) relataram que a configuração UASB seguido de lagoas é bastante viável, visto que os reatores removem em torno de 70% da matéria orgânica e as lagoas desempenham um polimento adicional no efluente, incluindo a remoção de patógenos. As lagoas ainda podem, em condições ideais de temperatura e pH, remover amônia e fósforo.

A maioria dos sistemas de tratamento no Brasil foram construídos para pequenas vazões afluente (< 25 L/s), o que pode justificar o uso de sistemas com maior simplicidade operacional e mais econômicos (NOYOLA *et al.*, 2012). Além disso, 35 % das estações de tratamento brasileiras estão enquadradas em sistemas com vazão < 5 L/s. Oliveira e von Sperling (2011) também relataram que as lagoas de estabilização são mais adotadas em comunidades pequenas. Na Figura 4.3 é mostrado o número de estações de tratamento de efluente doméstico distribuídas com a vazão efluente.

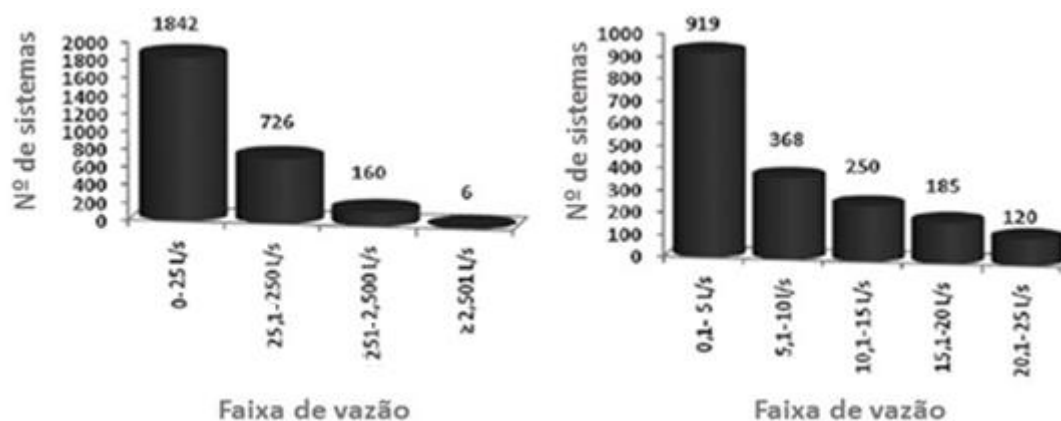


Figura 4.3: Distribuição das estações de tratamento de efluente (ETE) de acordo com a vazão afluyente em todas as ETEs (a) e dentro da menor faixa observada - 0 a 25 L/s (b).

Fonte: Adaptado de NOYOLA *et al.* (2012).

As lagoas de estabilização com o uso de filtros de pedra podem apresentar desempenho similar aos sistemas de lodos ativados em relação à remoção de sólidos nos decantadores secundários (MARA, 2006). Os filtros removem a biomassa produzida na fase de tratamento biológico (bactérias no caso de lodos ativados e algas no caso de lagoas de estabilização). No caso da retirada de nitrogênio em lagoas, unidades de remoção de sólidos complementariam a remoção devido à absorção de íon amônio/nitrato pelas algas. Camargo Valero e Mara (2007) reportaram que sob condições ambientais e operacionais adequadas para a produtividade primária as algas foram responsáveis pela maior parte da remoção de íon amônio em lagoas de maturação em escala piloto localizadas na cidade de Bradford no norte da Inglaterra.

4.3 Estratificação e mistura das massas de água em lagoas

A estratificação térmica ocorre geralmente em lagos e lagoas naturais com profundidades maiores que 5 metros (ADDY; GREEN, 1997), porém, devido à turbidez em lagoas de estabilização esse fenômeno pode ocorrer em sistemas com menor profundidade, principalmente, no verão (UKPONG *et al.*, 2006). As partículas de sólidos (turbidez) diminuem a transferência de calor ao longo da profundidade da lagoa deixando as águas mais profundas com menor temperatura em comparação a superfície. A mistura das massas de água e a estratificação térmica são fenômenos naturais que ocorrem em função do resfriamento ou aumento da temperatura do ar, respectivamente, que é transferido a água. No entanto, tanto a temperatura como o vento podem interferir na dinâmica de mistura e estratificação em lagoas (Figura 4.4).

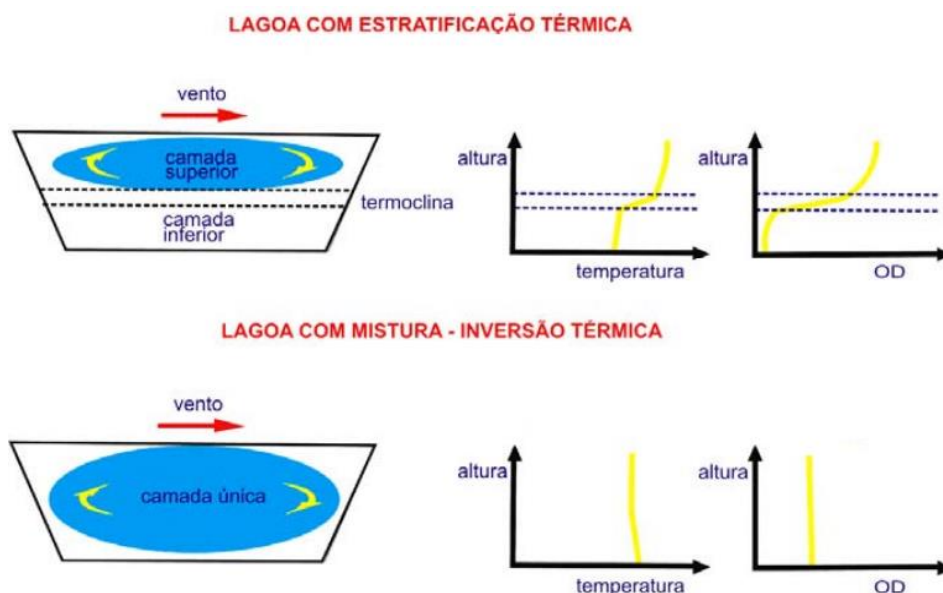


Figura 4.4: Dinâmica de estratificação e mistura em lagoas de estabilização.

Fonte: Adaptado de VON SPERLING (2002).

Sweeney *et al.* (2005) afirmaram que ventos fracos ($\geq 1,5$ m/s) quebram parcialmente a estratificação e sugeriram a inclusão dessa variável em modelos que simulam a transferência de energia para o movimento das massas de água em lagoas maiores. Abis e Mara (2006), ao estudarem lagoas pequenas (33,6, 40,6 e 39,5 m²) no Reino Unido, concluíram que o principal fator para a quebra da estratificação foi a queda da temperatura do ar, afirmando que o fluxo de entrada e a velocidade do vento não tiveram impacto tão significativo como o perfil térmico.

A incidência da energia térmica disponível nas camadas superficiais das lagoas de estabilização associada ao efeito da atenuação da luz solar faz com que a temperatura não seja bem distribuída ao longo da profundidade da lagoa (Figura 4.5). Esse fenômeno faz com que a temperatura da água na superfície da lagoa seja superior em relação às camadas mais profundas, gerando assim um gradiente de temperatura ao longo da profundidade (CHOWDHURY *et al.*, 2014).

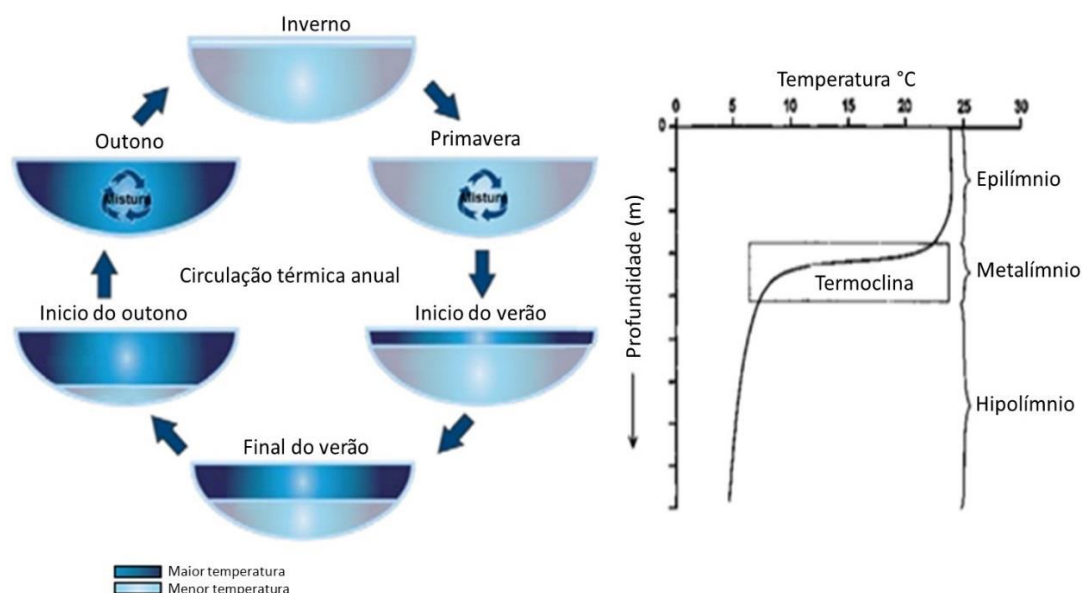


Figura 4.5: Ciclo sazonal de estratificação e mistura das massas de água e perfil típico de estratificação térmica em lagos e lagoas.

Fonte: Adaptado de CHOWDHURY *et al.* (2014).

Em países de clima temperado, a estratificação torna-se maior devido à maior intensidade e duração da luz solar nos meses mais quentes. A dificuldade de mistura entre as camadas com diferentes densidades, onde a menor sobrepõe a maior, conduz a duas regiões bem definidas, denominadas epilímnio e hipolímnio. À medida que a estratificação aumenta o contraste na temperatura da água entre o epilímnio e hipolímnio tende a tornar-se mais pronunciado e a posição da termoclina tende a subir aumentando a proporção do hipolímnio.

No outono, geralmente, ocorre a inversão térmica, ou seja, o ar se torna mais frio e consequentemente a temperatura da água diminui na superfície tornando-se mais densa. Embora, no Brasil, as estações do ano não são bem definidas o comportamento em relação a estratificação e a mistura das massas acontecem de forma similar aos países temperados. Na Figura 4.6 é mostrado o padrão de estratificação em um lago tropical (lago Dom Helvécio) localizado nos limites do Parque Estadual do Rio Doce, na região leste do estado de Minas Gerais.

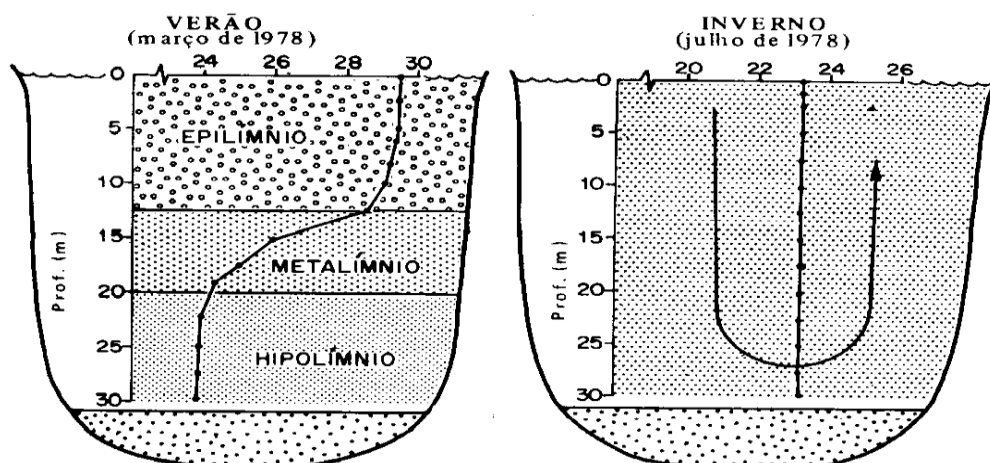


Figura 4.6: Padrão de estratificação térmica em lago tropical (lago Dom Helvécio).

Fonte: ESTEVES e BARBIERI (2011).

Ao contrário de lagos de clima tropical, no inverno de regiões temperadas há formação de uma camada de gelo menos densa na superfície e abaixo dessa a água permanece no estado líquido (fenômeno natural que garante a vida animal e vegetal). Na primavera, em regiões de clima frio, ocorre recirculação das massas de água, pois a temperatura da superfície água aumenta até 4°C (densidade máxima) tornando-se mais densa que no fundo (CHOWDHURY *et al.*, 2014). A estratificação (temperatura e oxigênio) da coluna líquida provoca diminuição do volume útil da lagoa (menor TDH) que afeta a eficiência de tratamento (TORRES *et al.*, 2000; KELLNER; PIRES, 2002). Ademais, a variação de OD ocorre também devido ao metabolismo biológico, que alterna entre a produção diurna (fotossíntese) e a respiração noturna dos organismos presentes na lagoa (SCHÄFER *et al.*, 1980).

A oxigenação da água por meio da atividade fotossintética das lagoas facultativa aumenta à medida que radiação solar aumenta. Os níveis de radiação fotossinteticamente ativa (RFA) variam com as estações do ano e com a hora do dia sendo maior no verão ao meio-dia. Sendo assim, o epilímnio é mais rico em oxigênio que no fundo (hipolímnio) (DOR *et al.*, 1993). No epilímnio de lagos e lagoas a concentração de oxigênio se encontra acima de 7 mg/L enquanto no hipolímnio é inferior a 3 mg/L (CHOWDHURY *et al.*, 2014). A recirculação das massas de água leva oxigênio e nutrientes para o interior da lagoa. Entre os gases dissolvidos, o oxigênio é um dos mais importantes para a dinâmica e caracterização de ecossistemas aquáticos (WETZEL, 1981).

4.4 Lodo acumulado em lagoas de estabilização

Parte do material insolúvel em lagoas segue com o efluente e a outra parte sedimenta no fundo formando o lodo. Com isso, as lagoas podem ser divididas em dois compartimentos:

coluna líquida e camada de lodo, que é formado pela deposição de partículas de sólidos e algas mortas ao longo do tratamento. O lodo é constituído por compostos inorgânicos, compostos orgânicos, micro-organismos e subprodutos da atividade microbiológica (GONÇALVES, 1999). A degradação da matéria orgânica ocorre tanto na parte líquida como no lodo, que se torna mineralizado ao longo do tempo.

Em lagoas facultativas, a taxa de lodo acumulado varia entre 0,03 a 0,08 m³/hab.ano (VON SPERLING, 2002). Os reatores UASB com tratamento eficiente reduzem a concentração de material particulado lançado nas lagoas de polimento e, dessa maneira, o acúmulo de lodo ocorre lentamente, com prazo da ordem de 20 anos (VON SPERLING *et al.*, 2003). No entanto, não é somente o tempo gasto para o lodo preencher o volume da lagoa que deve ser levado em consideração para o gerenciamento do lodo, há também implicações inerentes à sua distribuição espacial. A formação irregular do banco de lodo poderá ter impacto significativo no comportamento hidráulico da lagoa e como consequência diminuir o desempenho do tratamento (PEÑA *et al.*, 2000).

Sabe-se que existe estreita relação entre a qualidade do efluente de lagoas e o lodo acumulado, seja pela possível saída de sólidos provenientes do material sedimentado com o efluente, seja pela perda de volume útil da lagoa, com diminuição do tempo de detenção hidráulica (TDH) real e eventual implicação na eficiência do tratamento. Porém, há estudos que relatam sobre a importância do lodo na remoção de poluentes, como, por exemplo, nitrogênio (NAMÈCHE *et al.*, 1997; CHABIR *et al.*, 2000; CAMARGO VALERO *et al.*, 2010a; KEFFALA *et al.*, 2011). Além disso, com a digestão anaeróbia no sedimento pode ocorrer trocas de materiais solubilizados com a coluna líquida da lagoa. Namèche *et al.* (1997) comentaram que o amônio, produto da degradação do nitrogênio orgânico no sedimento, pode ser difundido através da interface líquido-sedimento por diferença de concentração (gradiente) dessa variável no lodo e na camada líquida.

4.5 Remoção de nitrogênio em lagoas de estabilização

4.5.1 Importância da remoção de nitrogênio em águas residuárias

O nitrogênio é um parâmetro químico de qualidade da água cujos constituintes responsáveis pela sua presença encontram-se na forma de sólidos em suspensão e sólidos dissolvidos. Sua origem pode ser natural (proteínas, clorofila e vários outros compostos biológicos) ou antropogênica, por meio dos efluentes domésticos, despejos industriais, excrementos de animais e fertilizantes. Esse elemento é essencial para os seres vivos, pois ele participa da

composição de aminoácidos, que compõem as proteínas; e também dos nucleotídeos, que compõem os ácidos nucleicos. Pelo fato de fazerem parte dos organismos vivos, salienta-se que a sua disponibilidade biológica é fundamental para o crescimento de algas e bactérias que removem poluentes de águas poluídas e para plantas de interesse agrícola. Por outro lado, a remoção de nitrogênio é um aspecto importante a ser considerado em sistemas de tratamento de efluente, por ser um elemento que causa diversos danos ao meio ambiente e à saúde dos seres vivos.

Além do nitrogênio, os efluentes domésticos contêm fósforo que, junto aos compostos nitrogenados, favorecem o crescimento excessivo de plantas aquáticas, tanto planctônicas quanto aderidas, em níveis que podem causar interferências aos usos desejáveis do corpo d'água, podendo levar à ocorrência do processo de eutrofização de lagos, represas e estuários (VON SPERLING, 2005). A amônia é um composto inorgânico responsável por uma série de problemas ambientais, dentre os quais a degradação da qualidade do ar, a geração de odores, alterações climáticas, a acidificação do solo e principalmente a eutrofização dos corpos hídricos (AUSTIN *et al.*, 2013). O nitrogênio inorgânico também pode apresentar-se na forma de íons nitrito (NO_2^-) o qual é instável e é rapidamente convertido em íon nitrato (NO_3^-). Formas de nitrogênio podem ser liberadas para a atmosfera como óxido nítrico (NO) e óxido nitroso (N_2O). Esses gases contribuem para o efeito estufa e causam mudanças climatológicas no ambiente (AUSTIN *et al.*, 2013; SULLIVAN *et al.*, 2014)

O lançamento de formas reduzidas de nitrogênio em corpos d'água implica no consumo de oxigênio dissolvido (OD) do meio aquático devido, principalmente, ao processo de nitrificação, que demanda um consumo aproximado de 4,5 kg de oxigênio para cada 1 kg de amônia oxidada no corpo receptor. A demanda de oxigênio para oxidação da matéria orgânica e compostos nitrogenados pode levar a valores de concentrações prejudiciais à sobrevivência de espécies de peixes. Bastos *et al.* (2003) relataram que concentrações de OD entre 2 e 4 mg/L causam a morte dos peixes mais exigentes e quando os valores de OD encontram-se inferiores a 2 mg/L pode ser letal à maioria das espécies, dependendo do tempo de exposição.

Ademais, as formas de nitrogênio apresentam diferentes níveis de toxicidade, levando em conta a tolerância em espécies de peixes. Os níveis letais para os compostos nitrogenados são: amônia total entre 0,6 e 2,0 mg/L, nitrito $> 0,5$ mg/L e nitrato $> 5,0$ mg/L (BASTOS *et al.*, 2003). Além disso, a amônia livre é tóxica para os organismos aquáticos, especialmente para as espécies de maior porte em concentrações relativamente baixas (0,5 mg/L) (BARNES; BLISS, 1983). O nitrato, devido à sua particularidade em associar-se à molécula de

hemoglobina no sítio ocupado pelo oxigênio, pode causar metahemoglobinemia (doença do bebê azul) se ingerido em concentrações elevadas.

O tratamento adequado dos efluentes tem como objetivo reduzir a poluição dos corpos d'água para atender os padrões de lançamento definidos na legislação e proteger os recursos hídricos. Em abril de 2008, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) modificou os limites estabelecidos pela Resolução Conama 357/2005, tornando os padrões de lançamento menos restritivos. Essa Resolução, que definia 20 mg/L como limite máximo de lançamento para nitrogênio amoniacal, deixou de ser aplicável como regulador da qualidade de efluentes oriundos de sistemas de tratamento de esgotos. No entanto, por meio da Resolução Conama 430/2011, que alterou e complementou as Resoluções Conamas 357/2005 e 397/2008, o limite de 20 mg/L continuou exigido para as águas residuárias industriais. A modificação descrita pela atual legislação do Conama sobre o padrão de lançamento de nitrogênio amoniacal em função do tipo de efluente causa entendimentos errôneos sobre os danos ambientais (BRASIL, 2011), podendo dar a impressão de que o N-NH_4^+ lançado por uma indústria é poluente (padrão de 20 mg/L) e o N-NH_4^+ lançado por um sistema de tratamento de esgotos sanitários é inofensivo (sem padrão).

4.5.2 Mecanismos de remoção de nitrogênio em lagoas de estabilização

Muitos são os mecanismos de remoção de nitrogênio que ocorrem em lagoas de estabilização e devido à sua complexidade ainda não se sabe qual deles é predominante (FERRARA; AVCI, 1982; PANO; MIDDLEBROOKS, 1982; MAYO; MUTUMBA, 2005; GRAGGS, 2005; PICOT *et al.*, 2009; RODRIGUES *et al.*, 2015). Para remoção do nitrogênio em efluentes agropecuários e agroindustriais pode-se utilizar, basicamente, processos físicos, químicos e biológicos (BELLI FILHO *et al.*, 2001; KUNZ *et al.*, 2009; VIVAN *et al.*, 2010). Em lagoas, as transformações de nitrogênio ocorrem tanto por processos físicos (ex. volatilização) quanto por bioquímicos (ex. nitrificação e desnitrificação), conforme mostrado na Figura 4.7.

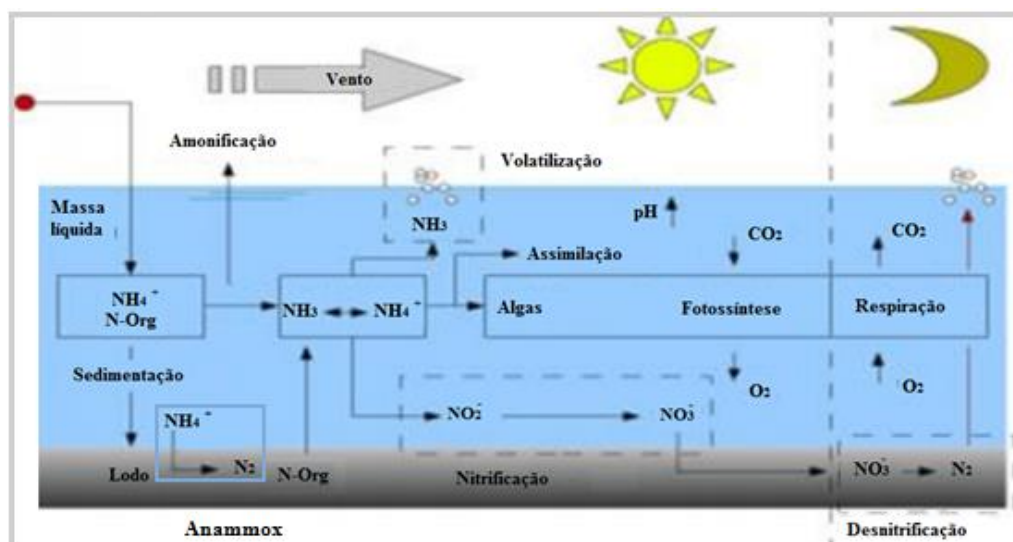


Figura 4.7: Mecanismos de transformação e remoção de nitrogênio em lagoas de estabilização.

Fonte: Adaptado de PATRICK *et al.* (1997).

De forma geral, a remoção biológica do nitrogênio em lagoas de estabilização se dá de forma semelhante ao que acontece em ambientais naturais (ciclo do nitrogênio), porém em condições controladas, de forma a aperfeiçoar o mecanismo e retirar do sistema os poluentes indesejáveis (CIUDAD *et al.*, 2005; CAMARGO VALERO *et al.*, 2010a).

Pano e Middlebrooks (1982) ressaltaram que a remoção de N amoniacal e NTK em lagoas aeradas ocorriam por volatilização da amônia, sedimentação da fração orgânica insolúvel, assimilação pela biomassa e nitrificação/desnitrificação biológica. Alguns pesquisadores comentam que tais processos ocorrem simultaneamente ou prevalecem uma rota sobre outra em função das características do afluente, das condições climáticas do local, da configuração e geometria do sistema (FERRARA; AVCI, 1982; PANO; MIDDLEBROOKS, 1982; REED, 1985; SENZIA *et al.*, 2002, CHIATTI, VON SPERLING, 2012).

Reed (1985), Silva *et al.* (1995) e Soares *et al.* (1996) creditavam a volatilização da amônia como sendo a principal via de remoção em condições elevadas de pH e temperatura. Em pH igual a 7,5 menos que 1% nitrogênio amoniacal se encontra na forma de amônia livre. A medida que o pH se eleva o equilíbrio entre o íon amônio e amônia livre tende a deslocar-se em direção à formação de NH_3 (ASLAN; KAPDAN, 2006). A saída de amônia para atmosfera depende do pH, temperatura, carga hidráulica e condições de mistura da lagoa. Maiores valores de pH afetam a constante de equilíbrio entre as formas iônica (NH_4^+) e livre (NH_3), enquanto as condições de mistura afetam a magnitude do coeficiente de transferência de

massa. A temperatura afeta tanto a constante de equilíbrio como o coeficiente de transferência de massa (PANO; MIDDLEBROOKS, 1982).

Por outro lado, Camargo Valero *et al.* (2010a) relataram que os altos valores de pH alcançados em lagoa como consequência do crescimento de algas e da intensa realização da fotossíntese não necessariamente favorecem a volatilização da amônia. Camargo Valero e Mara (2007) observaram, em testes com campânula de captura da amônia (temperatura de 17,1 °C e pH = 10,1), que a volatilização foi insignificante em lagoas de maturação. Várias pesquisas (ZIMMO *et al.*, 2003; CAMARGO VALERO *et al.*, 2010a; CAMARGO VALERO *et al.*, 2010b; ASSUNÇÃO; VON SPERLING, 2012) têm demonstrado que outros mecanismos são mais eficientes que a volatilização.

Assunção e von Sperling (2012) estudaram três lagoas de polimento em série e observaram que a volatilização não foi predominante, encontrando cerca de 3% de remoção segundo esse mecanismo. Esse resultado foi similar aos relatados por Zimmo *et al.* (2003) e Camargo Valero e Mara (2007), que encontraram valores entre 1,5 a 3,8% e média de 3%, respectivamente. Ademais, Picot *et al.* (2009) realizaram estudos com um sistema de lagoas na França e também observaram que a volatilização não foi a rota mais relevante para a remoção de amônia, mesmo quando o pH e a temperatura eram favoráveis.

A remoção de nitrogênio em lagoas também ocorre com a assimilação de íon amônio e nitrato pelas algas e macrófitas e posterior retirada desses organismos do meio líquido. Esse mecanismo de absorção não é específico de algas e macrófitas, as bactérias também utilizam nitrogênio para formação de sua biomassa, sendo esse processo conhecido como assimilação biológica. Bassin *et al.* (2012), analisando reatores sequenciais nitrificantes em batelada com diferentes níveis de salinidade observaram perdas de nitrogênio da ordem de 12 a 14%, dos quais 5 a 8% podem ter sido utilizados no crescimento da biomassa. A absorção de nitrogênio pelas bactérias é menor em comparação com a assimilação das algas. Arceivala (1981) com base na composição da massa celular observou que as algas são compostas de 6 a 12% de nitrogênio em peso seco.

Senzia *et al.* (2002) relataram que algas e bactérias têm maior preferência pelo íon amônio em comparação com o nitrato, sendo que esse último é consumido quando o primeiro não está disponível. A assimilação do íon amônio requer menor energia pela biomassa, uma vez que já se encontra no estado de oxidação (-3) utilizado dentro das células. Quando a forma oxidada de nitrogênio é utilizada deve ocorrer redução ao estado de oxidação (-3) do amônio pois, o processo requer elétrons e fonte de energia (RITTMAN & MC CARTY, 2001).

Camargo Valero *et al.* (2010b) ao realizarem experimentos com N marcado em lagoas observaram que o $^{15}\text{NH}_4$ foi primeiramente absorvido pelas algas e, posteriormente, encontrado no lodo de fundo em até 53,2% de ^{15}N . Mesmo que as algas tenham preferência pelo íon amônio, Camargo Valero e Mara constataram que o processo de nitrificação foi mascarado por absorção simultânea de nitrato pelas algas. Por outro lado, há pesquisadores que acreditam que a baixa concentração de nitrato esteja mais associada ao processo de desnitrificação que por assimilação de nitrato (ZIMMO *et al.*, 2004; PICOT *et al.*, 2005; STRANG; WAREHAM 2006; PICOT *et al.*, 2009, CAMARGO VALERO *et al.*, 2010b).

Ferrara e Avci (1982), Reed (1985) e Craggs (2005) reportaram que o nitrogênio orgânico advindo do afluente somado à biomassa (micro-organismos e algas mortas) que sedimenta no lodo também contribui para diminuir a concentração de nitrogênio no efluente. Resultados de experimentos com nitrogênio ^{15}N marcado mostraram que a absorção biológica e a retenção de nitrogênio no material bentônico foram aproximadamente 32% de remoção (ASKEMAS *et al.*, 2004). Camargo Valero *et al.* (2009), ao estudarem duas lagoas de maturação em série na Inglaterra, observaram que a taxa de sedimentação de nitrogênio variou entre 0,273 e 2,868 kg N/ha.d. Esse valor é baixo comparado a carga aplicada por unidade de área em lagoas de clima tropical.

Pesquisadores também acreditam que a nitrificação e a desnitrificação participam de forma predominante no processo e desempenham um papel importante na remoção de nitrogênio (PICOT *et al.*, 2009; KEFFALA *et al.*, 2011; MAYO, 2013; RODRIGUES *et al.*, 2015). No entanto, a nitrificação envolve apenas processos de conversão de nitrogênio sem a retirada do elemento do meio líquido. A remoção de nitrogênio propriamente dita ocorre com a desnitrificação e/ou pela oxidação anaeróbia do amônio (anammox), ou seja, pela saída desse elemento químico na forma gasosa (ex. N_2). Tanto a desnitrificação como o processo anammox prevalecem em condições anaeróbias, porém, a matéria orgânica inibe a atividade das últimas e favorece a atividade das primeiras. Chamchoi *et al.* (2007) investigando simultaneamente a ocorrência de reação anammox e desnitrificação em reatores do tipo UASB, observaram que concentrações de DQO acima de 300 mg/L são capazes de inibir totalmente a reação anammox.

Picot *et al.* (2005) mostraram que as concentrações de nitrato podem chegar a valores significativos em lagoas de maturação com grandes variações na concentração de íon amônio. Assunção e von Sperling (2012) suspeitaram que a baixa concentração de nitrato foi relacionada com a desnitrificação, uma vez que a volatilização foi baixa. Nas lagoas foi observada alta concentração de oxigênio para a nitrificação e amônio suficiente para a

assimilação da biomassa. O acúmulo de nitrogênio oxidado poderia ser esperado no efluente se as condições ambientais e de operação fossem menos favoráveis para o crescimento de algas e para o desempenho do processo de desnitrificação (CAMARGO VALERO *et al.*; 2010b). As lagoas de polimento situadas em unidades finais de sistema em série podem apresentar maiores valores de nitrogênio oxidado no efluente, visto que recebem menor carga orgânica. De fato, um estudo de caso relatado por Lai e Lam (1997) com oito lagoas em série na Austrália durante o outono e inverno mostrou um incremento de nitrato e nitrito em amostras de efluente das lagoas finais desse sistema.

Por outro lado, Assunção e von Sperling (2012) também associaram os valores baixos de nitrito e nitrato na saída das lagoas de polimento como nitrificação insuficiente, mesmo em concentrações de oxigênio suficientes para ocorrência do processo. A princípio, os pesquisadores sugeriram que a presença de amônia livre poderia estar inibindo o processo de nitrificação nas lagoas. A faixa de pH que as lagoas apresentaram em função da atividade das algas favorecem a formação de amônia livre que inibem, principalmente, as bactérias do grupo NOB. Anthonisen *et al.* (1976) relataram que a faixa de concentração de amônia livre que causa inibição da atividade dos micro-organismos nitrificantes é de 10 a 150 mg/L para o gênero *Nitrosomonas* e de 0,1 a 1,0 mg/L para o gênero *Nitrobacter*.

Embora ainda não haja consenso sobre qual mecanismo é o mais importante, muitos estudos demonstram a eficiência das lagoas de maturação/polimento na remoção de nitrogênio. Dias *et al.* (2014) encontraram valores de 56% de remoção em média, ao analisar os dados de concentração de nitrogênio obtidos durante 10 anos de operação. As unidades estudadas foram as mesmas avaliadas por Assunção e von Sperling (2012) e são as mesmas utilizadas no presente estudo (embora tenha havido mudanças nas configurações das unidades).

Camargo Valero *et al.* (2010b) realizaram experimentos conjuntos com traçadores de isótopos ¹⁵N e análises microbiológicas em condições de baixa atividade de algas para avaliar a dinâmica das formas inorgânicas de nitrogênio e determinar a importância do processo de nitrificação/desnitrificação em lagoas na Inglaterra. Os autores concluíram que em condições ambientais desfavoráveis para o crescimento de algas (inverno e início da primavera), o nitrogênio amoniacal foi transformado em formas oxidadas e, em seguida, removido por desnitrificação. Por outro lado, quando as condições ambientais eram favoráveis, o nitrogênio amoniacal foi absorvido preferencialmente pelas algas e em menor percentual removido por nitrificação/desnitrificação. No verão a atividade microbiológica foi maior devido ao aumento da temperatura, porém, as algas também foram favorecidas assimilando mais amônio que é o substrato das bactérias nitrificantes.

Alguns estudos ressaltaram a importância da assimilação de nitrogênio pelas algas e sua sedimentação no fundo das lagoas (FERRARA; AVCI, 1982; YAMAMOTO *et al.*, 2009), enquanto outros relataram sobre a atividade microbiológica das bactérias nitrificantes e desnitrificantes (ADRIANARISON *et al.*, 2006; CAMARGO VALERO *et al.*, 2010b; KEFFALA *et al.*, 2011; MAYO, 2013, RODRIGUES *et al.*, 2015) como rotas predominantes da remoção de nitrogênio em sistemas de lagoas. Outro mecanismo importante na retirada de nitrogênio é a reação anammox. Apesar dos avanços nos estudos acerca do processo anammox, há poucos estudos que investigaram a real participação desses organismos em sistemas de tratamento de efluentes. Em resumo, nos estudos mais recentes há evidências que a volatilização não é relevante, porém, ainda é difícil afirmar quais mecanismos (anammox, assimilação, sedimentação ou nitrificação/desnitrificação) contribuem efetivamente da remoção desse nutriente.

Ademais, a maioria das pesquisas realizadas para entender os principais mecanismos de remoção de nitrogênio foram baseados nas medições de frações de nitrogênio (orgânica, amônio, nitritos e nitratos) em amostras de efluente coletadas na entrada e na saída das lagoas. Nas lagoas ocorrem variações no perfil vertical ao longo do dia e da profundidade devido a mistura das massas de água. Avaliações de amostras do perfil juntamente com a investigação de bactérias do ciclo do nitrogênio poderiam auxiliar na elucidação dos mecanismos de remoção. Além disso, estudos que se baseiam na utilização de isótopos estáveis de nitrogênio (^{15}N) possibilitam maior compreensão do processo. Os isótopos são bastante utilizados em estudos que avaliam o comportamento do nitrogênio em ecossistemas aquáticos e recentemente em unidades de tratamento de águas residuárias (CAMARGO VALERO *et al.*, 2010b).

4.6 Ciclo microbiano do nitrogênio

Conforme relatado anteriormente, o nitrogênio é um elemento químico essencial aos seres vivos, por participar da constituição de moléculas orgânicas como proteínas e ácidos nucleicos. No ambiente, o nitrogênio pode sofrer uma variedade de oxidações e reduções que produzem compostos com estados de oxidação variando de +5 a -3 (Tabela 4.2).

Tabela 4.2: Estado de oxidação do nitrogênio em diferentes compostos nitrogenados.

Composto nitrogenado	Fórmula	Estado de oxidação
Íon amônio	NH_4^+	-3
Gás dinitrogênio	$\text{N}_{2(\text{g})}$	0
Óxido nitroso	$\text{N}_2\text{O}_{(\text{g})}$	+1
Óxido nítrico	$\text{NO}_{(\text{g})}$	+2
Nitrito	NO_2^-	+3
Dióxido de nitrogênio	$\text{NO}_{2(\text{g})}$	+4

Nitrato	NO_3^-	+5
---------	-----------------	----

(g) gás.

Fonte: Adaptado de JETTEN *et al.* (2009).

As transformações de uma forma de nitrogênio em outra são realizadas por meio da atividade microbiológica que ocorre dentro de faixas específicas de potencial redox em ambientes aeróbios, anóxicos ou anaeróbios. Embora as bactérias nitrificantes sejam aeróbias, a amônia também pode ser catabolizada em condições anóxicas por meio da reação anammox. Em geral, os maiores rendimentos energéticos dos processos aeróbios levam a um crescimento e reprodução mais acelerados que os anaeróbios. As reações redox são realizadas de diferentes maneiras por distintos micro-organismos que estão apresentados em parte na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Processos essenciais e exemplos de procariontes no ciclo do nitrogênio.

Processos	Exemplos de micro-organismos
Amonificação ($\text{N-orgânico} \rightarrow \text{NH}_4^+$)	<i>Bacillus</i> , <i>Clostridium</i> , <i>Proteus</i> , <i>Pseudomonas</i> , <i>Streptomyces</i>
Nitrificação ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$)	
-Nitritaço ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^-$)	<i>Nitrosomonas</i> , <i>Nitrospira</i> , <i>Nitrosococcus</i> , <i>Nitrosolobus</i>
-Nitrataço ($\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$)	<i>Nitrobacter</i> , <i>Nitrospira</i> , <i>Nitrospina</i> , <i>Nitrococcus</i>
Desnitrificação ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$)	<i>Bacillus</i> , <i>Paracoccus</i> , <i>Pseudomonas</i> , <i>Bradyrhizobium</i>
Anammox ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$)	<i>Brocadia</i> , <i>Kuenenia</i> , <i>Jettenia</i> , <i>Anammoxoglobus</i> , <i>Scalindua</i>

Fonte: Adaptado de MADIGAN *et al.* (2010).

O nitrogênio gasoso (N_2) é a forma mais estável e abundante na atmosfera, representando cerca de 78%. Porém é um gás quimicamente inerte e apenas alguns micro-organismos procariotos (p. ex. bactéria e cianobactéria) são capazes de utilizá-lo como fonte celular através da fixação biológica (etapa 7 da Figura 5.9). Esse processo é favorecido em ambientes com pouca disponibilidade de nitrogênio e parece não ser relevante em sistemas de tratamento de águas residuárias (KADLEC; WALLACE 2009; KAMPSCHREUR *et al.*, 2009). Na Figura 4.8 são apresentadas as etapas do processo biológico envolvidos no ciclo do nitrogênio.

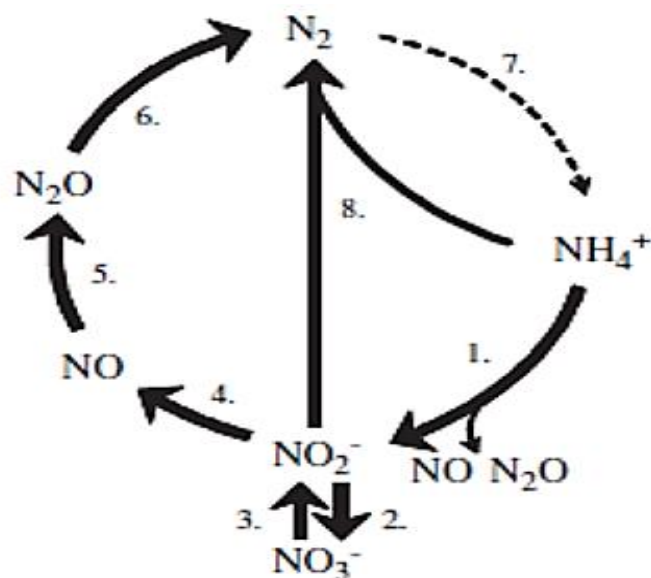


Figura 4.8: Etapas dos processos biológicos envolvidos no ciclo do nitrogênio.

Oxidação aeróbia do íon amônio (AOA e AOB autotróficas e heterotróficas); (2) oxidação aeróbia de nitrito (NOB); (3) redução de nitrato a nitrito (micro-organismos desnitrificantes); (4) redução de nitrito a óxido nítrico (AOB e desnitrificantes); (5) redução de óxido nítrico a óxido nitroso (desnitrificantes); (6) redução de óxido nitroso a dinitrogênio gasoso (desnitrificantes); (7) fixação de dinitrogênio gasoso (não relevante na maioria dos sistemas de tratamento de águas residuárias); (8) oxidação anaeróbia de amônio a nitrito e nitrogênio gasoso (anammox). Nitrificação completa compreende as etapas 1 e 2. Desnitrificação completa compreende as etapas 3 a 6. Alguns micro-organismos são capazes de reduzir nitrito a íon amônio (redução dissimilatória de nitrato ou nitrito a amônio).

Fonte: KAMPSCHREUR *et al.* (2009).

As reações microbiológicas do ciclo do nitrogênio de maior interesse em sistemas de tratamento acontecem através dos processos: amonificação, nitrificação, desnitrificação e, recentemente, a oxidação anaeróbia da amônia (anammox) (STROUS *et al.*, 1998; EGLI *et al.*, 2003; FUJII *et al.*, 2002; PYNAERT *et al.*, 2003). Estes mecanismos microbiológicos foram descritos em maiores detalhes nos itens subsequentes.

4.6.1 Amonificação

A amonificação ou mineralização de compostos orgânicos nitrogenados ocorre por meio das reações sucessivas de aminação e amonificação, que são processadas por micro-organismos heterotróficos que utilizam o substrato orgânico como fonte de energia. A redução de N-orgânico à N-amoniacal é mostrada a seguir nas reações 1, 2, 3 e 4.

Redução de N-orgânico em N-amoniacal:

Compostos nitrogenados orgânicos $\rightarrow$ $R-NH_2 + CO_2$ 1

$R-NH_2 + H_2O \rightarrow NH_3 + R-OH$ 2



Por meio da ação de peptidases extracelulares, micro-organismos heterotróficos promovem a quebra de proteínas, liberando peptídeos e aminoácidos. Esses compostos produzidos são transportados para o interior das células microbianas, onde ocorre a formação do íon amônio e compostos intermediários (ex. aldeídos) que são empregados no metabolismo energético dos decompositores. Nos micro-organismos aeróbios o processo ocorre por meio do ciclo dos ácidos tricarboxílicos e nos anaeróbios por meio da desaminação e fermentação. A molécula de uréia, presente nos resíduos animais, contém nitrogênio na forma orgânica e sua mineralização ocorre por hidrólise, catalisada pela enzima uréase, produzindo o íon amônio (NH_4^+). Em resumo, a amonificação é o processo de oxidação do N-orgânico em amônia ionizada (NH_4^+) que dependendo do pH do meio pode ser encontrada na forma de amônia não ionizada (NH_3) (BOTHE *et al.*, 2007). Em valores de pH menores que 9, a maior parte do nitrogênio reduzido está na forma de NH_4^+ .

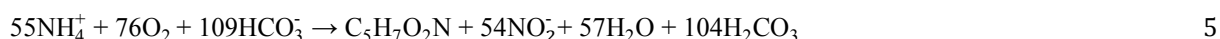
4.6.2 Nitrificação

A nitrificação é um processo que envolve a oxidação do íon amônio (NH_4^+) até nitrato (NO_3^-) sob condições estritamente aeróbias. Esse processo é conduzido em duas etapas sequenciais de oxidação por dois grupos microbianos distintos: AOB (Ammonium Oxidizing Bacteria) e NOB (Nitrite Oxidizing Bacteria). As bactérias nitrificantes são organismos de vida livre, encontrados no solo e na água, entrando nos sistemas de tratamento com as águas residuárias. Ambos os grupos são aeróbios e de metabolismo quimiolitotrófico, obtendo energia para atividade celular a partir da oxidação de compostos químicos (AOB a partir da oxidação da amônia, NOB a partir da oxidação de nitrito) e carbono para síntese celular a partir de uma fonte inorgânica, no caso CO_2 na forma de alcalinidade bicarbonato (HCO_3^-) (GRAAF *et al.*, 1995).

Algumas espécies do grupo NOB apresentam crescimento mixotrófico, sendo capazes de utilizar compostos orgânicos como fonte de carbono (DAIMS *et al.*, 2001). As bactérias do grupo AOA (Ammonia Oxidizing Archaea) também podem se desenvolver a partir da oxidação aeróbia da amônia a nitrito utilizando CO_2 como única fonte de carbono como ocorre com as nitrificantes. Em controvérsia com a literatura, Bai *et al.* (2012), estudaram seis sistemas tratamento de águas residuárias e observaram a presença de genes de AOA em maior abundância que os genes de AOB, o que pode ser um indicativo de que AOA tem

contribuição importante na oxidação de amônia. Em geral, o processo de nitrificação biológica ocorre segundo as equações estequiométricas referentes aos dois processos de conversão denominados nitrificação (oxidação de amônia a nitrito) nitratação (oxidação de nitrito a nitrato). As reações 5, 6 e 7 envolvidas na nitrificação biológica da amônia são mostradas a seguir.

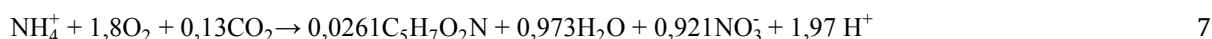
- Oxidação do íon amônio em nitrito por bactérias do grupo AOB:



- Oxidação do nitrito em nitrato por bactérias do grupo NOB:



- Equação estequiométrica global para a completa oxidação do íon amônio a nitrato incluindo a síntese celular:



Devido à quantidade de energia relativamente pequena obtida a partir da oxidação de NH_4^+ e NO_2^- , as bactérias nitrificantes se reproduzem lentamente. Dessa maneira, o crescimento global desses micro-organismos (gramas de células produzidas por mol de substrato oxidado) é relativamente baixo (JETTEN, 2008; MADIGAN *et al.*, 2010). Para *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* o rendimento de biomassa é de 0,15 e 0,02 mg de células/mg N- NH_4^+ oxidado, respectivamente (AHN, 2006). As bactérias dos gêneros *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira* e *Nitrosolobus* e dos gêneros *Nitrobacter*, *Nitrospira*, *Nitrococcus* são representantes de micro-organismos oxidadores de amônia e nitrito, respectivamente. Ambos gêneros são encontrados em muitos ambientes como solos, efluentes, águas doce e marinha (AHN, 2006; MADIGAN *et al.*, 2010).

4.6.3 Desnitrificação

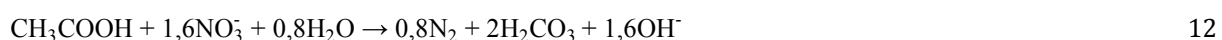
O processo de retorno do nitrogênio para a atmosfera é denominado desnitrificação. A reação ocorre utilizando nitrogênio inorgânico como aceptores finais de elétrons e uma ampla variedade de compostos orgânicos como doadores de elétrons, como exemplo: metanol, acetato, glicose e etanol (AHN, 2006). Embora existam desnitrificantes autotróficas, a maioria são bactérias aeróbias facultativas heterotróficas que utilizam compostos orgânicos, inclusive aqueles encontrados em águas residuárias, para obtenção de energia e fonte de carbono. A desnitrificação consiste em uma reação de redução realizada sob condições limitadas de O_2 ou mesmo anóxicas, sendo, portanto, uma forma de respiração. O processo de desnitrificação

heterotrófico ocorre em quatro etapas que estão mostradas nas reações 8, 9, 10, 11 e 12 a seguir.

- Redução de NO_3^- a N_2 por bactérias desnitrificantes heterotróficas:



- Equação estequiométrica global para a completa redução de NO_3^- a N_2 :



As bactérias desnitrificantes são representadas por um grupo bastante diverso distribuídas em mais de 50 gêneros (ENWALL *et al.*, 2005) e o processo também já foi observado em bactérias do grupo NOB. Várias espécies de *Nitrobacter* são capazes de utilizar NO_3^- comoceptor final de elétrons sob condições anóxicas e desnitrificar (SCHMIDT *et al.*, 2003). Ademais, algumas espécies de *Nitrosomonas* (grupo AOB) podem nitrificar e desnitrificar simultaneamente em condições óxicas ou anóxicas, liberando N_2O ou N_2 como produto final. A bactéria *Nitrosomonas eutropha* pode realizar a nitrificação ou realizar a desnitrificação utilizando H_2 como doador de elétrons e NO_2^- comoceptor final e a bactéria *Nitrosomonas europea* é capaz de realizar a desnitrificação até N_2O . Alguns micro-organismos aquéias halofílicas do gênero *Halobacterium* também são capazes de desnitrificar (RITTMAN & MC CARTY, 2001).

A desnitrificação é uma etapa importante do ciclo do nitrogênio em que o NO_3^- e o NO_2^- são reduzidos a produtos gasosos (NO , N_2O e N_2) (PHILIPPOT *et al.*, 2007; HAYATSU *et al.*, 2008; MADIGAN *et al.*, 2010). Algumas bactérias realizam a desnitrificação de forma completa como, por exemplo, *Paracoccus denitrificans* e *Pseudomonas stutzeri*. Outras, entretanto, realizam apenas a primeira etapa do processo (redução do NO_3^- a NO_2^-), como é o caso da bactéria *Escherichia coli* (BOTHE *et al.*, 2007; JETTEN *et al.*, 2009; MADIGAN *et al.*, 2010). De forma geral, essas reações são mediadas por várias enzimas redutases envolvidas na cadeia respiratória da desnitrificação, incluindo nitrato redutase (*nar* ou *nap*), nitrito redutase (*nirS* ou *nirK*), óxido nítrico redutase (*norB*) e óxido nitroso redutase (*nosZ*), conforme mostrado na Figura 4.9.

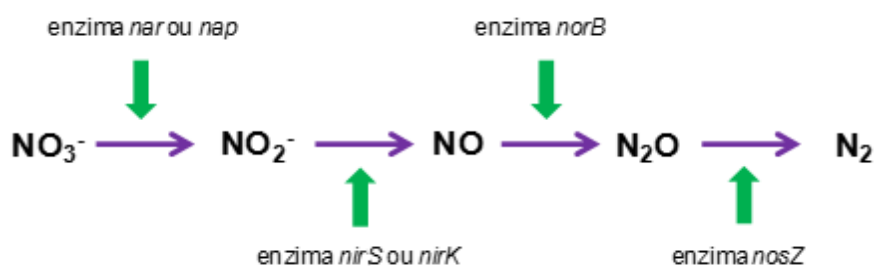


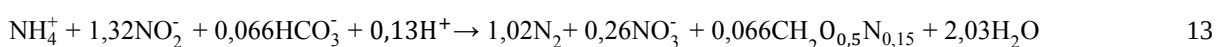
Figura 4.9: Esquema das etapas e enzimas envolvidas no processo de desnitrificação.

A redução de nitrato a nitrito é catalisada pelas enzimas *nar* ou *nap* que não são exclusivas da desnitrificação (JONES *et al.*, 1980). A redução do nitrito a óxido nítrico, mediada pela enzima nitrito redutase, é um processo chave da desnitrificação. Essa etapa possui duas enzimas equivalentes e, no entanto, as desnitrificantes possuem apenas uma delas. Por esse motivo os genes *nirK* e *nirS* têm sido amplamente utilizados em estudos sobre a diversidade e quantificação de bactérias desnitrificantes (PHILIPPOT *et al.*, 2007; KATSUYAMA, *et al.*, 2010; YOSHIDA *et al.*, 2010). A última etapa do processo (redução de óxido nitroso a N_2) catalisada pela enzima óxido nitroso redutase é codificada pelo gene *nosZ* e algumas bactérias desnitrificantes não possuem essa enzima sendo incapazes de realizar a redução completa até N_2 . A redução incompleta pode liberar para atmosfera NO e N_2O que são poluentes atmosféricos que contribuem para o aquecimento global e para a destruição da camada de ozônio (PHILIPPOT *et al.*, 2007; HAYATSU *et al.*, 2008; INABA *et al.*, 2009).

4.6.4 Oxidação anaeróbia da amônia – processo anammox

Até a década de 90 apenas processos aeróbios eram discutidos para a oxidação da amônia. Entretanto, Mulder *et al.* (1995) observaram o consumo de íon amônio em um reator desnitrificante de leiteo fluidizado tratando efluente de uma companhia de produção de fermento em Delft (Holanda). Esse processo foi denominado anammox (Anaerobic Ammonium Oxidation) e ocorre por bactérias com crescimento muito lento pertencentes ao filo *Planctomycetes*. Essas bactérias utilizam CO_2 como fonte de carbono, amônia como doador de elétrons e nitrito comoceptor final de elétrons (VAN DER STAR *et al.*, 2007; HARHANGI *et al.*, 2012). A reação 13 a seguir representa o processo anammox.

- Oxidação de NH_4^+ a N_2 pelo processo anammox:



A reação anammox é um caminho metabólico diferente da nitrificação/desnitrificação pois, combina a oxidação do íon amônio com a redução do nitrito para formação de nitrogênio gasoso em uma única etapa encurtando o processo (VAN DE GRAAF *et al.*, 1996). O

processo anammox é mais sustentável que a nitrificação/desnitrificação devido a conversão direta do íon amônio a nitrogênio gasoso sem passar pela oxidação nitrito (STROUS *et al.*, 1997). Ao contrário da reação anammox, a nitrificação e a desnitrificação simultânea são consideradas pouco sustentáveis pois, não satisfazem os requisitos de baixo custo energético com baixa produção de lodo. O modo de crescimento autotrófico das bactérias anammox, juntamente com a necessidade de manutenção celular em decorrência do crescimento lento resulta em uma estequiometria com baixa produção de biomassa por mol de amônia consumida (STROUS *et al.*, 1998).

Por ser uma alternativa às técnicas convencionais de remoção biológica de nitrogênio, o processo anammox vem sendo estudado nas últimas duas décadas e sua aplicabilidade em escala plena tem sido observada em diversos países nos últimos anos (LACKNER *et al.*, 2014). Esse processo é viável para a remoção de nitrogênio em águas residuárias, principalmente, aquelas com elevada concentração de amônia e pouca disponibilidade de matéria orgânica, porém, sua aplicação exige controle operacional de pH, OD, T e nitrito devido ao baixo crescimento da biomassa (ZHANG *et al.*, 2008; SCHEEREN *et al.*, 2011; GAO; TAO, 2011).

Embora, as bactérias anammox foram encontradas em efluentes e sistemas naturais elas ainda não foram isoladas em culturas puras, sendo detectadas por meio de métodos moleculares (STROUS *et al.*, 1999; ENGSTRÖM *et al.*, 2005). Tais métodos têm revelado a presença significativa de populações de anammox, distribuídas dentro dos gêneros: *Brocadia*, *Anammoxoglobus*, *Kuenenia* e *Jettenia* em sistemas de tratamento de efluente sanitário (HARHANGI *et al.*, 2012). Por outro lado, pesquisas que avaliam a aplicabilidade do processo anammox para o tratamento de efluentes anaeróbios contendo matéria orgânica e menor concentração de nitrogênio (alta relação C/N) são raras na literatura e necessitam de maiores investigações (LEAL, 2015).

No mundo já há sistemas de tratamento em escala plena que adotam o processo anammox (ALI *et al.*, 2015). No Brasil, o estudo e a aplicação real do processo anammox é recente e considerado como desafio para o tratamento de efluentes (águas residuárias, agropecuárias e agroindustriais), devido à dificuldade de se obter biomassa anammox em volumes maiores e estável por longo período (LEAL, 2015).

4.7 Modelagem dos processos de remoção de nitrogênio

Muitos dos modelos sobre remoção de nitrogênio apresentados na literatura se baseiam na equação de Monod (FRITZ *et al.*, 1979; FERRARA; AVCI, 1982; COLOMER; RICO, 1993; SENZIA *et al.*, 2002; MAYO, 2013). Monod conquistou o Prêmio Nobel em 1942 e por mais de 60 anos o modelo tem sido um dos mais utilizados em microbiologia (MONOD, 1949; KOVÁROVÁ-KOVAR; EGLI, 1998). Esse modelo é utilizado para descrever a cinética do crescimento microbiano, relacionando a taxa máxima de crescimento específica, a constante de saturação e a taxa de rendimento (Equação 5.1). No caso da cinética que envolve a atividade microbiológica, estes parâmetros podem ser usados como critérios de biodegradabilidade dos poluentes orgânicos (BLOK, 1994).

$$\mu_s = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (5.1)$$

Onde: μ_s = taxa de crescimento específico (d^{-1}), $\mu_{\max}$ = taxa específica máxima de utilização do substrato (mg/L.d), S = concentração do substrato (mg/L), K_s = constante de meia saturação (mg/L).

Quando múltiplos substratos são limitantes, a equação de Monod pode ser estendida com vistas a considerar a influência de cada substrato na taxa de crescimento microbiano. Nesses casos, a taxa de crescimento específico pode ser descrita com uma expressão multiplicativa de Monod, dada pela Equação 5.2 (BAE, RITTMANN, 1995).

$$\mu_s = \mu_{\max} \frac{S_1}{K_{s1} + S_1} \frac{S_2}{K_{s2} + S_2} \quad (5.2)$$

De acordo com Bae e Rittmann (1995), quando outros tipos substratos são limitantes a um determinado processo de remoção, a equação de Monod pode ser usada considerando a influência de cada substrato na taxa de crescimento microbiano. E nos casos de inibição por algum componente, introduz-se um termo, que utiliza no numerador, o coeficiente de velocidade cinética no lugar do substrato inibidor multiplicado aos demais substratos considerados. Na Equação 5.3 é mostrado a introdução de um terceiro termo multiplicativo na Equação 5.2, mostrada acima, para representar o caso de inibição por algum componente.

$$\mu_s = \mu_{\max} \frac{S_1}{K_{s1} + S_1} \frac{S_2}{K_{s2} + S_2} \frac{KI}{KI + I} \quad (5.3)$$

Onde: I = concentração do componente inibidor (mg/L), KI = constante de meia saturação associada ao inibidor I (mg/L).

As condições ambientais como, por exemplo, temperatura e pH, afetam a síntese microbiana e podem ser também consideradas como fatores multiplicativos da equação de Monod (Equação 5.4).

$$\mu_s = \mu_{\max} \frac{S_1}{K_{S1} + S_1} \frac{S_2}{K_{S2} + S_2} \frac{KI}{KI + I} C_T C_{pH} \quad (5.4)$$

Onde: C_T e C_{pH} são termos referentes ao efeito da temperatura e do pH na taxa de crescimento específico.

A modelagem matemática pode descrever de forma dinâmica a capacidade de um sistema de tratamento degradar um determinado material de natureza orgânica e as interações entre os elementos bioquímicos do processo (SUNARSIH *et al.*, 2014). Senzia *et al.* (2002) realizaram a complementação dos modelos propostos em pesquisas anteriores incluindo a desnitrificação omitida por Fritz *et al.* (1979) e a nitrificação considerada na época como insignificante por Ferrara e Avci (1982). Assim como Senzia *et al.* (2002), Mayo (2013) estudou a remoção de nitrogênio em lagoas por meio da modelagem matemática e propôs alguns modelos referentes aos mecanismos envolvidos nesse processo.

A variação de nitrogênio (orgânico, amoniacal e nitrato) com o tempo pode ser calculada por meio das taxas de remoção que utilizam valores de concentrações e vazões na entrada e na saída do sistema. As taxas de remoção de nitrogênio em lagoas conforme mostradas na Figura 4.10 são baseadas em medições de nitrogênio orgânico, amoniacal e oxidado na entrada e saída do sistema (SENZIA *et al.*, 2002, MAYO, 2013, MAYO; HANAI, 2014).

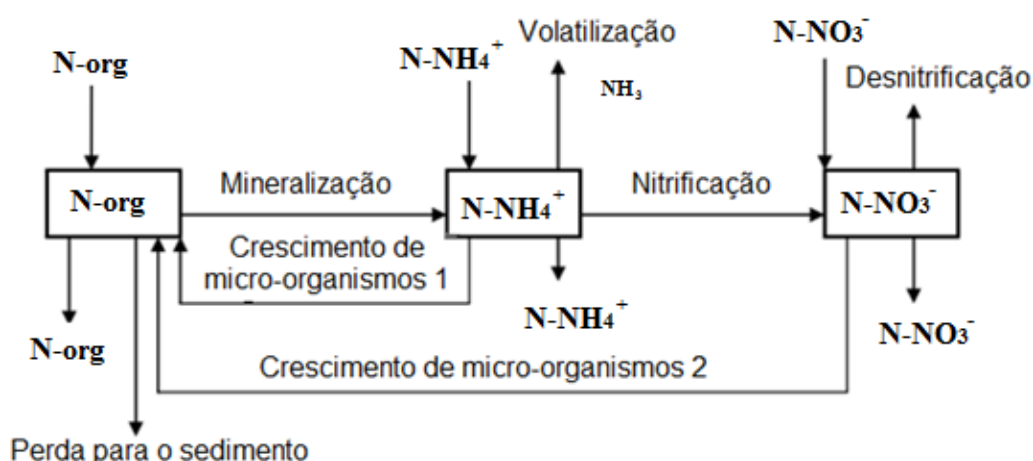


Figura 4.10: Representação das rotas de transformação de nitrogênio em lagoas de estabilização considerados por Mayo (2013) em estudos de modelagem matemática.

Teoricamente os valores de nitrogênio em lagoas podem ser determinados através do balanço de massa conforme as entradas e saídas de nitrogênio apresentadas na Figura 5.10. Embora

lagoas possuem dois compartimentos (líquido e sedimento) com características diferentes, no esquema proposto por Mayo foi considerado apenas o compartimento líquido (efluente). Por meio dessas rotas, Mayo (2013) calculou a variação de nitrogênio utilizando as Equações. 5.5, 5.6 e 5.7, que mostram o fluxo de entrada e saída de cada fração nitrogenada levando em consideração as transformações do nitrogênio no sistema. A nitrificação, a desnitrificação e a perda líquida de nitrogênio orgânico foram simplificadas para evitar a complexidade do modelo.

$$\frac{d(N-org)}{dt} = \frac{Q_i}{V}(N - org) - \frac{Q_e}{V}(N - org) - r_m - r_s + r_1 + r_2 \quad (5.5)$$

$$\frac{d(N-NH_3)}{dt} = \frac{Q_i}{V}(N - NH_4^+) - \frac{Q_e}{V}(N - NH_4^+) - r_1 + r_m - r_v - r_n \quad (5.6)$$

$$\frac{d(N-NO_3)}{dt} = \frac{Q_i}{V}(N - NO_3^-) - \frac{Q_e}{V}(N - NO_3^-) + r_n - r_2 - r_d \quad (5.7)$$

Onde: Q_i = vazão afluente (m^3/d), Q_e = vazão efluente (m^3/d), V = volume da lagoa (m^3), $N-org$ = concentração de nitrogênio orgânico (mg/L), $N-NH_4^+$ = concentração de nitrogênio amoniacal (mg/L), $N-NO_3^-$ = concentração de nitrogênio amoniacal (mg/L), r_m = taxa de mineralização (mg/L.d), r_s = taxa de sedimentação (mg/L.d), r_1 = taxa de assimilação de amônia pelos micro-organismos (mg/L.d), r_2 = assimilação de nitrato pelos micro-organismos (mg/L.d), r_v = taxa de volatilização da amônia (mg/L.d), r_n = taxa de nitrificação (mg/L.d), r_d = taxa de desnitrificação (mg/L.d).

A taxa de mineralização (r_m) pode ser calculada por meio da cinética de primeira ordem (Equação 5.8) pois, refere-se à transformação do N-orgânico em N-amoniacal por meio da degradação biológica (DI TORO *et al.*, 1971). Senzia *et al.* (2002), ao contrário do modelo apresentado por Colomer e Rico (1993), introduziu na equação o N-orgânico total e não somente a fração solúvel, apresentando uma inovação para modelos do processo de mineralização.

$$r_m = bT[N - org] \quad (5.8)$$

Onde: r_m = taxa de mineralização (mg/L.d), b = coeficiente de mineralização ($d^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$), T = temperatura ($^\circ C$), $N-org$ = concentração de nitrogênio orgânico (mg/L).

Parte do nitrogênio amoniacal produzido é assimilado pela biomassa (r_a) e a outra parte é excretada para o meio externo, ficando novamente disponível para outros processos. Conforme comentado anteriormente, a amônia aumenta sua concentração em maiores valores

de pH e por meio da volatilização essa forma de nitrogênio pode escapar da fase líquida para a atmosfera em função das condições de mistura, temperatura e pressão. Considerando que na atmosfera a concentração de NH_3 é zero, a taxa de transferência de amônia (r_v) pode ser descrita pela Equação 5.9 (ZIMMO *et al.*, 2003).

$$r_v = \frac{KT(N - \text{NH}_{3(g)})}{d} \quad (5.9)$$

Onde: r_v = taxa de volatilização (mg/L.d), KT = coeficiente de transferência de massa na fase líquida (d^{-1}), $N - \text{NH}_{3(g)}$ = concentração de amônia (mg/L), d = profundidade (m).

Embora o coeficiente de transferência de massa (KT) depende somente da temperatura (Equação 5.10) (STRATTON, 1968; STRATTON, 1969), a concentração de amônio varia com o pH e a temperatura (Equação 5.11).

$$k_T = 0,0566e^{(0,13(T-20))} \quad (5.10)$$

Onde: T = temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

$$N - \text{NH}_{3(g)} = \frac{N - \text{NH}_4^+}{1 + 10^{(10,5 - 0,03T - \text{pH})}} \quad (5.11)$$

Onde: $N - \text{NH}_{3(g)}$ = concentração de amônia (mg/L), $N - \text{NH}_4^+$ = concentração de amônio (mg/L), T = temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

De acordo com Gray (2005), algas e bactérias são capazes de assimilar o mesmo nutriente e coexistirem em uma relação simbiótica na qual as bactérias fornecem CO_2 para as algas em troca do oxigênio dissolvido liberado por meio da fotossíntese. Alguns estudos já demonstraram que esses organismos preferem amônio e o consumo de nitrato só ocorre quando o amônio foi completamente utilizado (FRITZ *et al.*, 1979; MAESTRINI *et al.*, 1986; SHIN; POLPRASERT, 1988; KADLEC; KNIGHT, 1996). Senzia *et al.* (2002), Mayo (2013) e Mayo e Hanai (2014) desenvolveram modelos para calcular a assimilação microbológica utilizando dois fatores de preferências (P_1 e P_2) em relação ao NH_4^+ e NO_3^- (Equações. 5.12 e 5.13). Entretanto, Keffala *et al.* (2011) relataram que a massa de nitrogênio necessária para síntese da biomassa de bactérias é bastante pequena e pode ser desconsiderada nos modelos matemáticos dos processos de nitrificação e desnitrificação.

$$r_1 = \left(\mu_{max20} \theta^{(T-20)} \frac{N - \text{NH}_4^+}{K_{\text{NH}_4^+} + N - \text{NH}_4^+} \right) (N - org) P_1 \quad (5.12)$$

$$r_2 = \left(\mu_{max20} \theta^{(T-20)} \frac{N-NO_3^-}{K_{NO_3^-} + N-NO_3^-} \right) (N - org) P_2 \quad (5.13)$$

Onde: r_1 e r_2 = taxa de crescimento bacteriano (mg/L.d), μ_{max20} = taxa de crescimento máximo bacteriano a 20°C (d⁻¹), θ = constante de Arrhenius, $k_{NH_4^+}$ = constante de meia saturação do íon amônio (mg/L), $k_{NO_3^-}$ = constante de meia saturação do nitrato (mg/L), $N-NH_4^+$ = concentração de amônio (mg/L), $N-NO_3^-$ = concentração de nitrato (mg/L), $N-org$ = concentração de nitrogênio orgânico (mg/L), P_1 e P_2 são os fatores de preferência por amônio e nitrato, respectivamente.

A taxa de assimilação de nitrogênio pela biomassa algal depende da espécie, por exemplo, algas *Chlorella vulgaris* absorvem 0,512% enquanto as algas *Scenedesmus obliquus* absorvem 0,621% (RUIZ-MARIN *et al.*, 2010). A quantidade de amônio ou nitrato requerida para a produção de uma nova biomassa fica bloqueada para outros processos no sistema e somente retorna ao sistema após a morte do organismo (FERRARA; AVCI, 1982). Parte dessa biomassa será depositada no lodo após a sedimentação de algas mortas e bactérias. A taxa de nitrogênio que se encontra no sedimento foi modelada por Mayo pela Equação 5.14, que depende da concentração de nitrogênio orgânico.

$$r_s = R_1 [N - org] \quad (5.14)$$

Onde: r_s = taxa de sedimentação (mg/L.d), R_1 = constante de sedimentação (d⁻¹), $N-org$ = concentração de nitrogênio orgânico (mg/L).

A taxa de nitrificação (r_n) é regulada pelo crescimento das bactérias nitrificantes quimioautotróficas, que depende do pH, da temperatura e da concentração de amônio e oxigênio dissolvido (Equação 5.15).

$$r_n = \frac{U_n}{Y_n} \left(\frac{N-NH_4^+}{K_1 + N-NH_4^+} \right) \left(\frac{OD}{K_2 + OD} \right) C_T C_{pH} \quad (5.15)$$

Onde: r_n = taxa de nitrificação (mg/L.d), U_n = taxa máxima de crescimento (d⁻¹), Y_n = coeficiente de rendimento, K_1 = constante de meia saturação para o amônio (mg/L), $N-NH_4^+$ = concentração de amônio (mg/L), OD = concentração de oxigênio dissolvido (mg/L), K_2 = constante de meia saturação para o oxigênio dissolvido (mg/L), C_T e C_{pH} são termos de ajuste da equação descritos em função da temperatura e do pH.

Downing (1966) relatou o pH como um fator limitante para o crescimento das bactérias *Nitrosomonas*. Nos valores de $pH \geq 7,2$ nenhuma inibição significativa ocorre devido à volatilização da amônia livre e, portanto, tem-se $C_{pH} = 1,0$. Quando o pH cai para valores menores que 7,2 a existência de amônia livre inibe o crescimento de bactérias nitrificantes. Nesse caso tem-se $C_{pH} = 1 - 0,833(7,2 - pH)$. A temperatura também influencia a taxa de

nitrificação e a correção do modelo foi realizada com a adição do termo $C_T = e^{\alpha(T-T_0)}$ onde a temperatura de referência T_0 é igual a 15°C e α refere-se a constante empírica com valor de 0,098/°C. A constante de meia saturação para as *Nitrosomonas* é descrita como $K_1 = 10^{(0,051(T-1,58))}$ (DOWNING, 1966; SENZIA *et al.*, 2002).

As bactérias desnitrificantes são menos sensíveis a condições adversas ou tóxicas no afluente que as nitrificantes. A eficiência da desnitrificação pode diminuir em condições de alta relação NTK/DBO pois a presença de matéria orgânica é necessária para o crescimento das bactérias heterotróficas desnitrificantes. Basicamente, a taxa de desnitrificação em lagoas (r_d) depende da temperatura e da concentração de nitrato no sistema (Equação 5.16).

$$r_d = R_{2(20)} \theta^{(T-20)} (N - NO_3^-) \quad (5.16)$$

Onde: r_d = taxa de desnitrificação (mg/L.d), $R_{2(20)}$ = constante de desnitrificação (d^{-1}), θ = constante de Arrhenius (1,02 a 1,09), T = temperatura (°C), $N-NO_3^-$ = concentração de nitrato (mg/L).

A desnitrificação pode ocorrer na zona do sedimento ou durante a noite em toda extensão da lagoa, quando o oxigênio dissolvido é praticamente consumido pela respiração de algas e bactérias. Keffala *et al.* (2011) observaram que o sedimento apresenta condições bastante favoráveis para que ocorra tanto a nitrificação como a desnitrificação. Os autores propuseram um modelo baseado em variáveis que alteram esses mecanismos e com o estudo verificaram que o sedimento apresentou contribuição na taxa global de remoção de nitrogênio em lagoas. Além disso, concluíram que a metodologia usada no ensaio pode ser utilizada em países de clima quente como, por exemplo, o Brasil. No entanto, os pesquisadores relataram que os resultados obtidos pelo estudo devem ser validados por métodos mais precisos, como técnicas isotópicas (nitrogênio marcado). Os modelos propostos por Keffala *et al.* (2011) para o cálculo da taxa de remoção de nitrogênio por nitrificação e desnitrificação no sedimento estão apresentadas nas Equações. 5.17 e 5.18.

$$r_{ns} = r_{\max(n)} \left(\frac{N-NH_4}{K_{NH_4} + N-NH_4} \right) \left(\frac{O_2}{K_{O_2} + O_2} \right) \left(\frac{AT}{K_{AT} + AT} \right) K_T^{(T-20)} \quad (5.17)$$

$$r_{ds} = r_{\max(d)} \left(\frac{N-NO_3}{K_{NO_3} + N-NO_3} \right) \left(\frac{DQO}{K_{DQO} + DQO} \right) \left(\frac{AT}{K_{AT} + AT} \right) \left(\frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + O_2} \right) K_T^{(T-20)} \quad (5.18)$$

Onde: r_{ns} = taxa de nitrificação (gN-NH₄/m².dia), r_{ds} = taxa de desnitrificação (gN-N/m².dia), $r_{\max(n)}$ = taxa de nitrificação máxima (gN-NH₄/m².dia), $r_{\max(d)}$ = taxa de desnitrificação

máxima ($\text{gN-N/m}^2\cdot\text{dia}$), k_{NH_4} = constante de meia saturação para nitrogênio amoniacal (mg/L), k_{O_2} = constante de meia saturação para oxigênio (mg/L), k_{AT} = constante de meia saturação para alcalinidade total (mg/L), k_T = constante de meia saturação para temperatura, k_{DQO} = constante de meia saturação para demanda química de oxigênio (mg/L) e k_{NO_3} = constante de meia saturação para nitrogênio oxidado ($\text{mgN-NO}_3/\text{L}$).

Como a nitrificação e a desnitrificação são os mecanismos de remoção de nitrogênio de maior interesse nessa pesquisa, os fatores que interferem esses processos serão melhores detalhados no item 6.8.

4.8 Fatores que interferem na nitrificação e desnitrificação em lagoas

A remoção de nitrogênio pode ser afetada pelas variáveis ambientais: pH, temperatura e oxigênio dissolvido além de matéria orgânica, amônio, nitrato e alcalinidade total (EGLI *et al.*, 2003; KEFFALA *et al.*, 2011; ASSUNÇÃO; VON SPERLING, 2013). Outra característica que pode influenciar o processo é a profundidade da lagoa. Chiatti e von Sperling (2012) ao estudarem quatro lagoas de polimento com profundidades de 0,4 m (fase 1) e 0,8 m (fase 2), verificaram que a menor profundidade contribuiu mais para a eficiência de remoção de nitrogênio, mesmo com menor volume. A mesma conclusão foi reportada por Ruggeri Jr *et al.* (2009) quando realizaram um estudo em duas lagoas de maturação no Brasil, uma com profundidade de 0,5 m e outra com profundidade de 1,0 m.

4.8.1 Oxigênio dissolvido

Em lagoas não mecanizadas, a oxigenação das águas na superfície ocorre por difusão e/ou pela presença de plantas (ex. algas) que realizam fotossíntese em função da incidência de radiação solar. Nas partes mais profundas praticamente não ocorre fotossíntese e a transferência do OD produzido nas regiões superficiais para manutenção de condições aeróbias no fundo da lagoa é baixa. A oxigenação em camadas mais profundas da lagoa pode ocorrer com a mistura das massas de água em função da temperatura que causa diferença na densidade da água (CHOWDHURY *et al.*, 2014). Menores temperaturas promovem aumento da densidade.

O oxigênio dissolvido é uma variável limitante para a nitrificação e desnitrificação, enquanto a primeira depende de oxigênio a segunda é desfavorecida pela presença desse elemento (NOGUEIRA *et al.*, 1998; RUIZ *et al.*, 2003). De acordo com Henze *et al.* (1987) são consumidos cerca de 4,57 mgO_2 para cada 1 mg N-NH_4 oxidado a N-NO_3 , ao contrário da desnitrificação que “recupera” parte do oxigênio utilizado na nitrificação (2,86 $\text{mgO}_2/\text{mgN-NO}_3$ consumido). Surampalli *et al.* (1997) relataram que a nitrificação é reduzida drasticamente e pode ser totalmente interrompida quando o OD está próximo de zero. As bactérias

oxidadoras de NO_2^- são mais sensíveis a limitações de oxigênio que as oxidadoras de NH_4^+ , uma vez que o grupo NOB (Nitrite Oxidizing Bacteria) têm maior afinidade pelo oxigênio que o grupo AOB (Ammonium Oxidizing Bacteria) (HANAKI *et al.*, 1990; SCHRAMM *et al.*, 1999). Entre as linhagens de NOB, os gêneros tipicamente encontrados são *Nitrospira* e *Nitrobacter*, sendo que o primeiro é o predominante em sistemas de tratamento de águas residuárias.

A baixa disponibilidade de OD pode resultar em acúmulo de nitrito no sistema e impactar o crescimento dos gêneros *Nitrospira* e *Nitrobacter*. O primeiro gênero é K-estrategista e está bem adaptado a baixas concentrações de nitrito e oxigênio, enquanto o segundo é r-estrategistas e, por isso, somente se proliferam em altas concentrações de nitrito e oxigênio (SCHRAMM *et al.*, 1999). Ruiz *et al.* (2003) ao estudarem a influência da concentração de OD na nitrificação relataram que ocorreu acúmulo de nitrito quando os valores de OD se encontraram entre 0,7 a 1,4 mg O_2/L . Bae *et al.* (2002) observaram inibição e redução do consumo de nitrito e amônio, respectivamente, quando a concentração de OD foi menor que 0,5 mg O_2/L . Por outro lado, a desnitrificação pode atingir eficiência ótima quando as concentrações de OD se encontram próximas a zero, ou seja, valores entre 0,15 a 0,35 mg/L (GRADY *et al.*, 1980; GÓMEZ *et al.*, 2002; SATTAYATEWA *et al.*, 2010).

4.8.2 Temperatura

A temperatura para nitrificação varia entre 15 e 35°C (SHAMMAS, 1986) porém, a faixa ótima encontra-se entre 28 e 32°C (GERARDI, 2006). A taxa de nitrificação cai drasticamente em valores menores que 15°C e reduz a 50% a 12°C (WILD JR *et al.*, 1971). Bishop *et al.* (1976) observou que 84% do nitrogênio total foi removido no verão e somente 75% no inverno. Acima de 20°C os impactos na nitrificação estão mais associados a outros fatores como a quantidade de substratos limitantes (p. ex. N-NH_4^+ , O_2) do que com a temperatura. Randall e Buth (1984) demonstraram que a 10°C tanto a formação de nitrito ou nitrato são fortemente inibidas, porém, o efeito inibidor foi maior para *Nitrobacter* do que para a *Nitrosomonas*. Em climas tropicais (maior temperatura) a nitrificação é rápida e a cinética da nitrificação pode ser comandada pela nitratação.

Amatya *et al.* (2009) observaram que a temperatura tem um grande efeito no processo de desnitrificação ao estudar, em escala laboratorial, amostras de água subterrânea nas temperaturas de 10 a 30°C com intervalos entre 2°C. Os pesquisadores utilizaram dois reatores biológicos de polietileno com leito filtrante e taxa de filtração variando entre 5,3 a 52,6 m/dia. A desnitrificação foi mais sensível em temperaturas acima de 16 °C e a eficiência

de remoção foi maior na temperatura de 30 °C (76,9% de remoção de nitrato). Gilbert *et al.* (2008) relataram que a temperatura ótima para a desnitrificação varia entre 25 e 35 °C.

4.8.3 Alcalinidade total

A conversão de amônio em nitrato consome alcalinidade na forma de bicarbonato e carbonato inorgânico que são nutrientes para bactérias autotróficas nitrificantes (CHEN *et al.*, 2006). Durante a nitrificação ocorre consumo de 7,14 mg de alcalinidade bicarbonato (expressa como CaCO_3) para 1 mg de nitrogênio oxidado (TIMMONS *et al.*, 2002). A maior parte de CaCO_3 é utilizada para neutralizar os íons de hidrogênio (H^+) produzidos na reação de nitrificação e uma pequena parte do carbono inorgânico é incorporado à biomassa (GRADY; LIM, 1980, BAIKUN; SHANNON, 2007). Nessas condições, diminui-se a capacidade de tamponamento do efluente e o pH decresce. Segundo Jenkins *et al.* (1993), o meio fica mais ácido quando os valores de alcalinidade se encontram abaixo de 40 mg/L de CaCO_3 (zona de instabilidade). Por outro lado, na desnitrificação há consumo de íons H^+ e, assim, a alcalinidade do meio se eleva em 3,57 g CaCO_3 /g N- NO_3 consumido (BAIKUN; SHANNON, 2007) repondo parte da alcalinidade que foi utilizada na desnitrificação.

4.8.4 pH

A remoção de CO_2 ocorre pela assimilação das algas em decorrência da atividade fotossintética. As algas consomem o CO_2 extraído da degradação biológica e dos carbonatos e bicarbonatos dissolvidos na água elevando o pH do meio e alterando a alcalinidade da lagoa durante o dia. Esse processo continua até atingir um pH inibidor da atividade fotossintética e as condições de equilíbrio sejam novamente restabelecidas. O pH, desta forma, segue um ciclo diário, aumentando com a fotossíntese até um máximo em torno de 10 e diminuindo nos períodos noturnos, quando também predominam a respiração das algas. Segundo Von Sperling (2005) o pH na lagoa também varia ao longo da profundidade.

O consumo de CO_2 remove acidez carbônica do meio líquido (2 meq/mmol) elevando o pH do líquido. Ao contrário, a dessorção de NH_3 equivalente a redução de 1 meq/mmol de alcalinidade promove aumento de 1 meq/mmol da acidez, reduzindo o pH. No efluente sanitário, o pH mantém-se próximo à neutralidade graças à alcalinidade do meio. Nos valores de pH acima de 6,6, o NH_4^+ começa a converter para a forma NH_3 volátil sendo que as duas formas terão concentrações iguais em pH = 9,2. Quando o pH se encontra acima de 12 a amônia se encontra na forma de NH_3 (EMERSON *et al.*, 1975; REED, 1985). O pH ótimo situa-se entre 6,5 a 8,5 e 7,0 a 8,0 para nitrificação e desnitrificação, respectivamente

(HENZE *et al.*, 1987; WANG *et al.*, 2009). Em $\text{pH} < 6,5$ a nitrificação praticamente deixa de ocorrer devido a sensibilidade das bactérias (JIMÉNEZ *et al.*, 2012).

4.8.5 Relação carbono/nitrogênio

A relação C/N ótima que leva o máximo de conversão de todos os compostos de nitrogênio a N_2 sem concorrência de outros heterotróficos é igual a 3,74 (CHIU; CHUNG, 2003). Peng *et al.* (2007) reportaram que na relação DQO/N entre 4 e 15 ocorreu desnitrificação completa ou satisfatória. Outros relataram que o valor mínimo dessa relação se situou entre 3,4 e 4,0 (KUJAWA; KLAPWIJK, 1999). Em alguns sistemas de tratamento biológico (Filtro Biológico Percolador), no qual o carbono orgânico foi representado pela DBO, razões de DBO/NTK entre 5 e 10 parecem ser favoráveis ao processo de nitrificação (ALMEIDA, 2012).

Relações DBO/NTK baixas inibem a ação das bactérias, pois em situações com maior disponibilidade de matéria orgânica, as bactérias heterotróficas prevalecem em relação as autotróficas nitrificantes na competição por O_2 (OKABE *et al.*, 1995; SATOH *et al.*, 2000; CHEN *et al.*, 2006). Segundo alguns autores, o destino do íon amônio depende da relação C/NH_4^+ . Numa razão crítica, as bactérias heterotróficas podem consumir todo o nitrogênio mineral presente por assimilação. As bactérias heterotróficas, com crescimento mais rápido, localizam-se em camadas mais próximas à superfície, onde a concentração de substratos é maior, enquanto as bactérias nitrificantes, de crescimento lento, tendem a localizar-se mais profundamente (MALONE; PFEIFFER, 2006). Esse comportamento é observado em biofilmes que são estruturas formadas por bactérias aderidas em uma superfície formada por uma matriz composta por substâncias poliméricas extracelulares. Os biofilmes retêm os nutrientes necessários para o crescimento microbiano, funciona como uma barreira protetora entre as bactérias e seu ambiente e ajudam impedir o descolamento das células em sistemas de fluxo de corrente (MADIGAN *et al.*, 2010).

4.9 O papel do sedimento na remoção de nitrogênio

Em lagoas são observados dois compartimentos diferentes em relação ao tipo de biomassa presente. A parte líquida possui micro-organismos dispersos no meio e o lodo de fundo apresenta-se como um aglomerado microbiano parecido com os biofilmes aderidos. O primeiro compartimento é bastante estudado e a maioria dos trabalhos disponíveis avalia os mecanismos de conversão e remoção de N na parte líquida, desconsiderando a zona de sedimentos. Na parte líquida é comum observar baixos valores nitrato no efluente e esse fato é

relatado na literatura como nitrificação insignificante. Porém, alguns pesquisadores têm observado que a nitrificação contribui para remoção de nitrogênio e o sedimento tem um papel importante no processo (PICOT *et al.*, 2009; ARAUJO *et al.*; 2010; KEFFALA *et al.*, 2011; ASSUNÇÃO; VON SPERLING, 2012; RODRIGUES *et al.*, 2015).

Keffala *et al.* (2011), ao estudarem um sistema de lagoas da Bélgica (WST Bertrix), observaram que o sedimento contribuiu para a remoção de nitrogênio via nitrificação e desnitrificação. Eles observaram a ocorrência da desnitrificação no sedimento comparando os resultados analíticos com a perda de nitrogênio no balanço de massa. Os pesquisadores verificaram também que grande parte do nitrogênio amoniacal foi removida, sendo a pequena parcela restante mensurada como nitrogênio oxidado. Inicialmente, os autores inferiram sobre a volatilização da amônia e a adsorção de compostos nitrogenados pela biomassa no sedimento. Porém, estas hipóteses foram refutadas com a realização do experimento com núcleos de sedimentação (“sediment core”).

Outro estudo realizado por Yamamoto *et al.* (2009) mostrou que a camada de interface entre a água e o sedimento aumentou significativamente a capacidade de nitrificação, pois representou um importante sítio de absorção de oxigênio com atividade biológica. Zimmo *et al.* (2004) observaram maior taxa de nitrificação em amostras de efluentes incubadas com sedimento em comparação com amostras contendo apenas efluente. Gresikowski *et al.* (1996) reportaram que o compartimento de lodo representa o local de troca de materiais degradados em seu interior com a coluna líquida e as partículas suspensas têm função de superfície para aderência de bactérias, bem como a disponibilidade de nutrientes.

Keffala *et al.* (2011) reportaram que a quantidade de bactérias nitrificantes e desnitrificantes no sistema está associada com os sólidos suspensos, que estão presentes em maior quantidade no sedimento do que na coluna líquida da lagoa. A fração orgânica dos sólidos são degradados em substâncias solúveis (ex. íon amônio) que são disponibilizados no meio como alimento para as bactérias (ADMIRAAL; BOTERMANS, 1989; STEHR *et al.*, 1995). O íon amônio não utilizado pela microbiota no sedimento pode ser difundindo para coluna líquida em função do gradiente de concentração e fica disponível para o crescimento de algas e bactérias na coluna líquida. Essa contribuição de íon amônio (regenerado) pelo sedimento não é muito expressiva em lagoas sendo os valores relatados na literatura entre 0 e 0,15 gN/m.d) (FRITZ *et al.*, 1979; SENZIA *et al.*, 2002; PICOT *et al.*, 2009; MAYO; HANAI, 2014).

A matéria orgânica solúvel representa um fator que pode inibir, indiretamente, a nitrificação, embora seja essencial para a desnitrificação. De acordo com Keffala *et al.* (2011) a influência da matéria orgânica para a nitrificação parece estar associada aos valores de DBO₅ e NTK. Maiores relações DBO/NTK favorecem a predominância da biomassa heterotrófica devido a maior taxa de crescimento específico (maior síntese biológica) que por sua vez inibe a atividade dos micro-organismos nitrificantes.

A nitrificação geralmente ocorre na camada aeróbica, enquanto desnitrificação é produzida em locais com concentração muito baixa de oxigênio (Jensen *et al.*, 1993). A heterogeneidade do sedimento (zonas aeróbicas e anaeróbicas) causada pelo gradiente vertical de oxigênio permite que ocorram esses dois processos opostos. Essa diferença de concentração é mantida pela absorção de oxigênio na interface água-sedimento através da difusão molecular. A presença de oxigênio no perfil vertical da lagoa depende da sua concentração na água e da taxa de consumo pelo sedimento. Geralmente, as condições aeróbicas não excedam 3 cm dos depósitos sedimentares (HALL, 1986). Com a estratificação, é observada variação de potencial redox, o que torna o sedimento um local importante em termos de atividade bacteriana, tanto para a nitrificação e desnitrificação quanto para outros processos de decomposição (NAMÈCHE *et al.*, 1997; CHABIR *et al.*, 2000).

Além do gradiente de oxigênio, observa-se também variação do conteúdo de água, matéria orgânica, nitrogênio e fósforo no perfil do sedimento. Esse fato foi observado por Namèche *et al.* (1997) no estudo com lagoas aeradas e de estabilização da Bélgica (Bertrix). Os autores constataram que existia variação ao longo do perfil devido às atividades das bactérias e à disponibilidade de oxigênio em cada camada. Nas lagoas de Bertrix a concentração de nitrogênio e carbono orgânico diminuía com a profundidade do sedimento ao passo que a DQO solúvel, íon amônio e fosfato aumentaram na água intersticial indicando que ocorreu mineralização e solubilização. Esses processos parecem ser bastantes intensos na camada superficial do sedimento. Já a variação de nitrato apresenta comportamento diferente, pois sua concentração diminuiu bastante até a profundidade de 2 cm, com menor variação entre 2 e 4 cm. De acordo com Namèche *et al.* (1997) essa variação de nitrato poderia ser explicada pela desnitrificação.

Outro fato observado por Namèche *et al.* (1997) foi aumento gradual do íon amônio até 6 cm de profundidade e seu consumo em regiões logo abaixo (6-10 cm). Acredita-se que o íon amônio formado é consumido pelas bactérias oxidadoras de amônia nas zonas mais profundas após sua difusão entre a interface líquido-sedimento. Os dados encontrados pelos

pesquisadores podem remeter à ideia sobre a nitrificação na camada superficial e, possivelmente, desnitrificação na camada anóxica pelas bactérias desnitrificantes ou por outros grupos de bactérias com a mesma função na remoção de nitrogênio como, por exemplo, anammox.

Uma investigação com FISH e NPM realizada por Araujo *et al.* (2010) em amostras de sedimento das lagoas de polimento do CePTS não indicou a presença de bactérias AOB e anammox. Nas amostras de sedimento a ausência de AOB poderia estar relacionada com a concentração de OD próxima a 0 mg/L. Os pesquisadores observaram alta remoção de amônio e baixa concentração de nitrito e nitrato no efluente o que implicaria em nitrificação reduzida. Pelo método NMP (número mais provável) verificou-se que as bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* não foram identificadas. Os pesquisadores reportaram que a ausência de anammox estava relacionada com a baixa concentração de NO_2^- e NO_3^- no efluente (esse grupo de bactérias utilizam NO_2^- como aceptor de elétrons para oxidar amônia a N_2) ou as bactérias poderiam estar presentes, mas, abaixo do limite de detecção do método utilizado (cerca 10^3 e 10^4 cells/ml).

Apesar dos resultados de FISH, os genes 16S rDNA de bactérias anammox foram amplificados a partir de amostras do sedimento das lagoas estudadas por Araújo *et al.* (2010). Análise de PCR com os primers Pla46rc e Amx667r (específico para organismos anammox) confirmou a presença de anammox em amostras de sedimentos das três lagoas de polimento. Esse resultado sugeriu que a reação anammox possa ser um fenômeno comum em estações de tratamento que deve ser melhor investigado juntamente com as bactérias nitrificantes e desnitrificantes. Os resultados da PCR sugerem que anammox bactérias estavam presentes no reator UASB antes de entrar nas lagoas de polimento.

Da mesma forma que Araújo *et al.* (2010) não detectou as bactérias anammox por FISH, Camargo Valero *et al.* (2010a) não observou a presença desses organismos no lodo de lagoas de maturação utilizando a técnica de PCR (*Polymerase Chain Reaction*). Por outro lado, Camargo Valero *et al.* (2010b) observaram que a nitrificação seguida de desnitrificação é um processo permanente nas lagoas de maturação e que o processo de absorção biológica, principalmente pelas algas, depende das condições ambientais. Os pesquisadores verificaram ainda, por teste de biologia molecular (PCR) que o processo de desnitrificação foi favorecido pelas bactérias oxidadoras de amônia ou pelas aquéias, além das bactérias oxidadoras de nitrito. Estudos da presença de genes de *Archaea* envolvidos na oxidação da amônia assim como isolamento de outras aquéias marinhas nitrificantes têm revelado que *Crenarchaeota*

marinhos desempenham papel mais dominante que as bactérias nitrificantes no ciclo do nitrogênio em oceanos (MADIGAN *et al.*, 2010).

A presença de bactérias anammox infere que serão necessários métodos de quantificação mais precisos e com menor limite de detecção no efluente e sedimento das lagoas. A volatilização foi descartada pois, tem contribuição ínfima na rota de remoção de nitrogênio nas lagoas de polimento do CePTS (ASSUNÇÃO; VON SPERLING, 2012). Por outro lado, reforça-se a hipótese que outros processos como, a absorção de íon amônio/nitrato pelas algas e macrófitas e/ou nitrificação seguida de desnitrificação parecem ser os mecanismos predominantes em lagoas.

4.10 Análise crítica da literatura

Diversas pesquisas têm-se dedicado aos estudos com remoção de nitrogênio e a maioria deles relataram que não há um consenso global sobre os mecanismos que ocorrem em lagoas de estabilização. Outro fato refere-se à complexidade dos mecanismos envolvidos que dificulta o entendimento e a importância dos processos. Muitos pesquisadores analisam somente dados de entrada e saída dos sistemas por meio de coletas pontuais do efluente no líquido e não consideram a dinâmica que ocorre no perfil vertical ao longo do tempo. Parece que a remoção de nitrogênio não pode ser analisada de forma estática uma vez que fatores hidrodinâmicos assim como a interação das condições ambientais com a microbiota interferem no processo. Embora poucos estudos avaliam a relação hidrodinâmica com a presença de bactérias do ciclo do nitrogênio, pesquisas recentes com técnicas de identificação e estimativa dos grupos de bactérias do ciclo do nitrogênio com as variáveis de qualidade da água têm sido realizadas em sistemas de tratamento de efluente sanitário.

A existência de outros grupos microbianos envolvidos na oxidação de amônio nos mais variados ambientes, tais como aquéias oxidadoras de amônia (AOA) e anammox tem sido comprovada na literatura. Porém, não se sabe a quantidade de organismos necessários para que a remoção seja eficiente ou que sirva de parâmetro para avaliação das condições de funcionamento dos sistemas de tratamento. Por outro lado, a correlação dos processos de remoção por meio do desempenho, isótopos de nitrogênio, modelagem matemática e biologia molecular são objetos de estudos e visam entender melhor a remoção de nitrogênio. Em estudos de modelagem matemática, a desnitrificação não é calculada de forma adequada pois, leva em conta a concentração de nitrato remanescente no sistema que são baixos e não representam a concentração real de nitrogênio que foi oxidado e removido por esse processo (desnitrificação).

Na literatura há relatos de pesquisadores sobre a assimilação com posterior sedimentação além da nitrificação e desnitrificação simultânea como processos predominantes na remoção de nitrogênio. Por outro lado, observou-se que as conclusões sobre a supremacia dos processos variam de acordo com as condições climatológicas do local uma vez que nos países situados no hemisfério norte a nitrificação/desnitrificação foi maior que a assimilação da biomassa/ sedimentação e nos países de clima quente ocorreu o contrário. Ademais, as características do efluente em termos de OD, NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- e a configuração do sistema também são importantes para a seleção de espécies microbianas e a predominância de um processo sobre o outro. A remoção de amônio parece ser o fator chave para o entendimento do processo de remoção de nitrogênio e depende desses fatores supracitados além da temperatura, pH, relação C/N e substâncias tóxicas que inibem a atividade das bactérias nitrificantes. Nesse sentido, vários aspectos sobre as interações microbiológicas e o processo de remoção de nitrogênio ainda precisam ser investigados a fundo. Acredita-se que estudos que envolvam nitrogênio marcado com medições ao longo do tempo e da profundidade para avaliar os processos parciais de remoção combinados com microbiologia molecular possam esclarecer melhor os mecanismos de conversão e remoção ainda não compreendidos na literatura.

5. HIPÓTESES E PREMISSAS

H₁ – O sedimento acumulado ao longo do tempo contribui para a remoção global de nitrogênio em lagoas de polimento devido à presença de micro-organismos do ciclo do nitrogênio.

Premissa básica: *A presença do sedimento reduz o volume útil das lagoas e, consequentemente, o TDH, o que pode levar à diminuição da eficiência do sistema em relação à remoção de poluentes. No entanto, a sedimentação de partículas (sólidos orgânicos) ricos em micro-organismos e a variabilidade do perfil do lodo em relação ao gradiente de oxigênio permitem a ocorrência de reações bioquímicas de degradação que favorecem os processos de nitrificação e desnitrificação simultânea, além da remoção de nitrogênio pelas bactérias anammox.*

H₂ – A remoção de nitrogênio na coluna líquida e no sedimento sofre influência da estratificação e mistura da massa líquida nas lagoas de polimento.

Premissa básica: *A radiação solar, com o associado aumento da temperatura, intensifica a atividade das algas, que aumentam a disponibilidade de oxigênio e o pH das lagoas. A*

concentração de oxigênio, que diminui do topo para o fundo da lagoa, torna o meio variável em relação ao potencial redox, que é importante para a ocorrência de diversos processos de remoção biológica. Devido à baixa profundidade das lagoas de polimento e à mistura das massas de água, o oxigênio chega até a camada de interface líquido/sedimento permitindo o aparecimento de zonas aeróbias, anóxicas e anaeróbias, essenciais às rotas de conversão e remoção de nitrogênio e ao desenvolvimento de bactérias específicas de cada etapa do processo, além do crescimento de outros grupos bacterianos que auxiliam nesses processos.

H₃ – O sedimento possui maior número de organismos nitrificantes na interface sedimento/água (zona aeróbia) e desnitrificantes na camada anóxica em comparação com a coluna líquida.

Premissa básica: O sedimento é um local propício ao crescimento de bactérias e à ocorrência de diversos tipos de reações como, por exemplo, a remoção de nitrogênio. Esses processos ocorrem devido ao acúmulo de sólidos (sedimentação da biomassa) e à estratificação do sedimento em regiões com variação da concentração de oxigênio dissolvido (ambiente redutor ou oxidante). A presença de oxigênio na interface líquido/sedimento permite a atividade das bactérias nitrificantes que se encontram distribuídas em poucos milímetros de lodo, porém, em maior abundância (número de organismos/volume) em comparação com a camada líquida da lagoa. Da mesma forma, a redução da concentração de oxigênio no perfil do sedimento favorece o desenvolvimento das bactérias desnitrificantes, em maior número de organismos que na coluna líquida.

H₄ – As lagoas de polimento rasas apresentam bom desempenho para remover nitrogênio, sendo esse processo influenciado pelas condições climáticas (período seco e chuvoso) ao longo do ano e pela intensidade de radiação solar que varia ao longo do dia.

Premissa básica: A remoção de nitrogênio ocorre de forma intensa em lagoas de polimento rasas; primeiro, pela atividade das algas, segundo pela suficiente concentração de oxigênio para o fenômeno da nitrificação, terceiro pela mistura das massas de água, que leva oxigênio para locais não oxigenados no fundo, e quarto pela capacidade de desnitrificação graças ao ambiente oxidante/redutor presente no sedimento. Na superfície da lagoa, a atividade das algas é grande que remove nitrogênio por assimilação e no fundo acredita-se que a nitrificação/desnitrificação seja maior devido à menor disponibilidade de luz para a fotossíntese. O aumento da temperatura contribui para a maior atividade biológica e, ao mesmo tempo, favorece o crescimento das algas que assimilam íon amônio, diminuindo a

contribuição relativa do processo de nitrificação e desnitrificação para a remoção de nitrogênio. Essa condição faz com que haja menor disponibilidade de substrato para as reações de nitrificação e, conseqüentemente, diminui a desnitrificação. Outro fato que diminui a concentração de substratos para os processos de remoção de nitrogênio é a diluição do efluente devido a ocorrência de chuvas.

H₅ – A nitrificação é menor que a desnitrificação no sedimento, porém, em função da abundância das bactérias, ambos os processos são maiores no lodo em comparação com a camada líquida.

Premissa básica: *As taxas de nitrificação e desnitrificação são mais altas no lodo devido ao maior número de bactérias responsáveis por esses processos. Entretanto, no lodo, as desnitrificantes são mais abundantes em comparação com as nitrificantes que apresentam crescimento mais lento e são mais sensíveis a efeitos adversos. Esse fato, juntamente com o maior volume da camada anaeróbia, promove maior taxa de desnitrificação no lodo em comparação com a nitrificação. Ademais, as bactérias nitrificantes e desnitrificantes apresentam atividades em ambientes aeróbio e anaeróbio, respectivamente, e são influenciadas pelas variáveis físicas e químicas, tais como temperatura, oxigênio, alcalinidade, matéria orgânica, além da disponibilidade de substrato (íon amônio ou nitrato). A presença das diferentes características físicas e químicas no perfil vertical das lagoas em função da hidrodinâmica gera um ambiente favorável para o crescimento de diferentes grupos bactérias responsáveis pelos processos de conversão e remoção de nitrogênio.*

6. MATERIAL E MÉTODOS

6.1 Local de estudo

Os estudos realizados pelo grupo de pesquisa da UFMG, na área de tratamento de efluente sanitário, são desenvolvidos nas unidades experimentais do Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento (CePTS). Esses sistemas experimentais foram construídos nas dependências da Estação de Tratamento de Efluente da COPASA (ETE-Arrudas) que se localiza entre os municípios de Belo Horizonte e Sabará em Minas Gerais (coordenadas geográficas: latitude 617.600 S e longitude 7.799.400 W). No local tem diversos reatores UASB, filtros biológicos percoladores, sistemas alagados construídos de escoamento horizontal e vertical, além das lagoas de polimento que foram objeto do presente estudo. Na Figura 6.1 é mostrado o arranjo das unidades experimentais do CePTS nas dependências da ETE-Arrudas.



Figura 6.1: Unidades experimentais de tratamento do CePTS/UFGM/COPASA localizadas nas dependências da ETE-Arrudas/COPASA.

Fonte: Adaptado do GOOGLE EARTH (2013).

O estudo sobre a remoção de nitrogênio foi realizado nas duas primeiras lagoas de polimento do CePTS (número 2 da Figura 6.1) que recebem efluente do reator UASB (número 1 da Figura 6.1).

6.2 Descrição do sistema (reator UASB/lagoas de polimento)

O sistema foi construído em 2001 e era originalmente composto por reator UASB e quatro lagoas de polimento em série. O reator UASB tem volume de $14,2 \text{ m}^3$, diâmetro de 2,0 m e altura de 4,5 m e as lagoas têm 25,0 m de comprimento por 5,25 m de largura (dimensões de fundo) e talude com inclinação de 45° . O TDH teórico das lagoas (L1 e L2) varia entre 2,5 e 6,2 d. Na Figura 6.2 são mostrados o reator UASB e as lagoas de polimento 1 e 2 (configuração atual – ano de 2015).



Figura 6.2: Reator UASB e lagoas de polimento (1 e 2) - CePTS/UFGM/COPASA.

As lagoas de polimento foram projetadas para atender uma população de 250 habitantes e receber pequena parte de efluente da ETE-Arrudas, que corresponde a vazão de $40 \text{ m}^3/\text{d}$. O

efluente, antes de ser direcionado para as lagoas, passa por tratamento preliminar (pertencente à ETE Arrudas), composto por grade grossa, grade fina mecanizada, desarenador com remoção mecânica do material sedimentado e por um reator UASB que remove parte da matéria orgânica.

O projeto das lagoas apresenta flexibilidade operacional, permitindo que todas as unidades trabalhem em série, em paralelo ou com qualquer outra combinação, além de poderem operar com diferentes profundidades e vazões. Ademais, entre as lagoas de polimento há um desnível, de forma que a primeira se situa em uma cota mais elevada, com aproximadamente 10 cm acima da segunda. Esse desnível tem como objetivo facilitar o escoamento de efluente de uma lagoa para a outra.

As atividades de pesquisa no CePTS se iniciaram em agosto de 2002 e, posteriormente, o sistema recebeu algumas modificações físicas e operacionais, passando a operar em 2005 com filtros grosseiros de fluxo subsuperficial na terça parte final da terceira e da quarta lagoas e em 2007 com apenas três lagoas em série, sendo que a terceira lagoa ainda continuou com filtro grosso e a quarta lagoa foi transformada em sistemas alagados construídos. Em 2014, as lagoas passaram por novas reformas, sendo colocadas chicanas na segunda lagoa (Figura 6.3 a), e a terceira lagoa foi totalmente transformada em filtro grosso (Figura 6.3 b).



Figura 6.3: Estrutura física atual da Lagoa de polimento 2 (a) e da Lagoa de polimento 3 com filtro grosso (b) após reforma em 2014 no CePTS/UFMG/COPASA.

6.3 Coleta de amostras e monitoramento do sistema

Para a presente pesquisa, o monitoramento do sistema foi realizado durante dois anos, sendo uma parte em campo e a outra parte em laboratório. No campo foram realizados a comparação de desempenho e o teste de aplicação do pulso de nitrato para avaliar o potencial de

desnitrificação nas lagoas com e sem lodo (primeira e segunda lagoa). Em laboratório foi realizado o ensaio “sediment core” para avaliar o papel do sedimento, extraído da primeira lagoa, e determinar a taxa de remoção de nitrogênio por nitrificação e desnitrificação e o teste respirométrico do lodo (OD ao longo do tempo). A coleta de amostras do efluente e do perfil efluente/sedimento estão descritos nos itens 6.3.1 e 6.3.2, respectivamente, e o programa de monitoramento das variáveis físicas, químicas e microbiológicas está descrito no item 6.3.3.

6.3.1 Amostras de efluente no sistema

A coleta de efluente foi realizada semanalmente na entrada e na saída do sistema, na parte da manhã (das 9 as 12 hs), com amostragens simples no efluente bruto e no reator UASB e amostragens em coluna na entrada das lagoas (na parte de dentro da lagoa). A amostragem em coluna foi realizada por meio de um tubo de PVC de 75 mm de diâmetro, com tampa cega e uma válvula de retenção na parte inferior. Na Figura 6.4 é mostrado o tubo de PVC que foi utilizado para coletas de amostras em coluna nas lagoas de polimento.



Figura 6.4: Coletor utilizado para amostragem de efluente das lagoas de polimento.

Durante a coleta, a amostra da coluna vertical da lagoa foi armazenada no tubo de PVC devido ao fechamento da válvula de retenção que foi acionada ao entrar em contato com o efluente e fechado com o peso do líquido impedindo sua saída pela extremidade inferior. As amostras foram refrigeradas a 4°C e preservadas conforme procedimento descrito no Guia Nacional de Coletas e Preservação de Amostras (CETESB, 2011) até o momento de análise no laboratório.

6.3.2 Amostras do perfil vertical da lagoa – Efluente e sedimento

A coleta de amostras do perfil foi realizada, trimestralmente, com um amostrador apropriado em diferentes pontos com o objetivo de se ter uma amostra representativa do efluente (parte líquida) e do sedimento (lodo). Cada ponto foi definido previamente de acordo com a

batimetria da lagoa (item 7.1.2). A amostragem do perfil da lagoa foi descrita em maiores detalhes nos itens subsequentes.

6.3.2.1 Coleta de amostras do perfil das lagoas

As coletas de efluente e do sedimento foram realizadas por um dispositivo construído no modelo do amostrador “sediment core” desenvolvido por Chabir *et al.* (2000) e Keffala *et al.* (2011). Esta técnica permite obter amostras indeformadas que representam o perfil vertical da lagoa com as mesmas características de deposição das camadas de lodo.

6.3.2.2 Equipamento para coleta de amostras do perfil vertical das lagoas

O equipamento utilizado para amostragem do perfil vertical da lagoa consiste em um tubo de acrílico com 60 cm de comprimento, 4,5 cm de diâmetro, fechado em uma extremidade com uma tampa rosqueada e na outra extremidade com uma rolha de silicone (Figura 6.5 a e b).

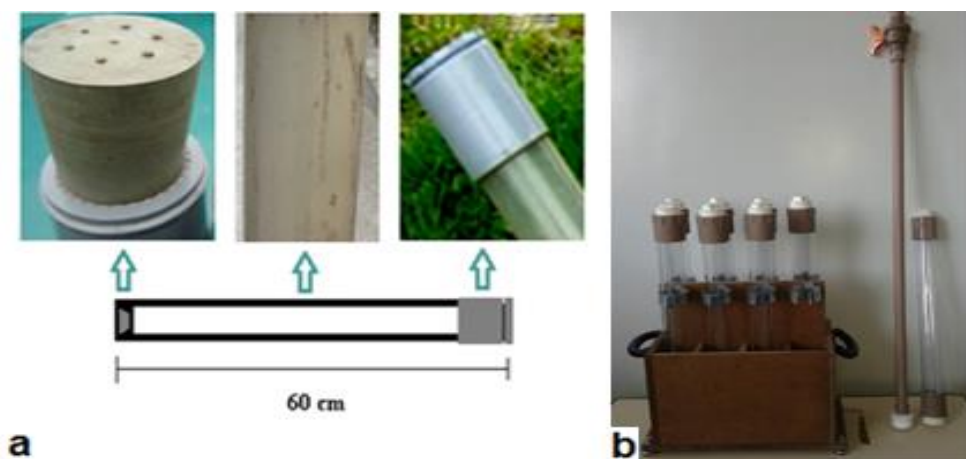


Figura 6.5: Componentes do tubo de coleta (a) utilizado nas lagoas de Bertrix e equipamento, construído conforme modelo apresentado na Figura 6.5 a, que foi utilizado para a coleta de amostra de perfil das lagoas estabilização do CePTS (b).

6.3.2.3 Coleta de amostras do perfil vertical das lagoas

A amostragem foi feita por meio da perfuração em diferentes pontos da lagoa observando as variações de altura do lodo. Os pontos foram escolhidos com base na batimetria da lagoa com lodo realizada no ano de 2013. Na segunda lagoa, o lodo foi totalmente retirado para realizar o teste de desempenho entre as duas lagoas. Por esse motivo as amostras da segunda lagoa (sem lodo) foram retiradas na mesma posição dos pontos marcados na batimetria da primeira lagoa (com lodo). Na Figura 6.6 são mostradas a coleta de amostra em um dos pontos escolhidos na primeira lagoa e a localização dos demais pontos de acordo com a batimetria da lagoa com lodo.

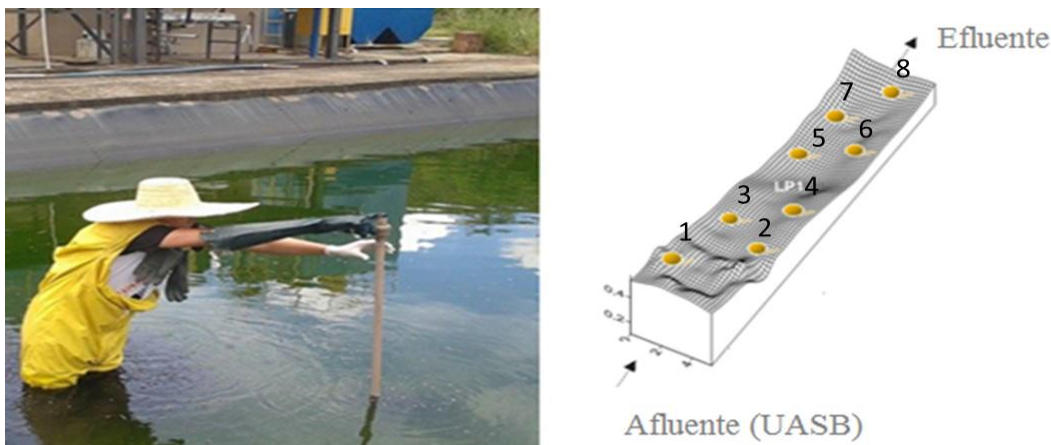


Figura 6.6: Coletas de sedimento em 8 pontos definidos na batimetria da primeira lagoa de polimento do CePTS (LP1).

O método de amostragem consistiu em perfurar verticalmente a lagoa até o fundo (solo ou geomembrana) até o preenchimento do tubo coletor com efluente e sedimento. Posteriormente, a amostra foi retirada verticalmente para cima e fechada ainda dentro da lagoa na extremidade inferior do coletor com uma rolha de borracha para evitar o escoamento da amostra pelo tubo. As amostras foram levadas dentro do tubo de coleta até o laboratório (Figura 6.7 a) para realização do procedimento de retirada do efluente e da separação do sedimento nas camadas aeróbia, anóxica e anaeróbia, perfazendo quatro partes ((Figura 6.7 b).

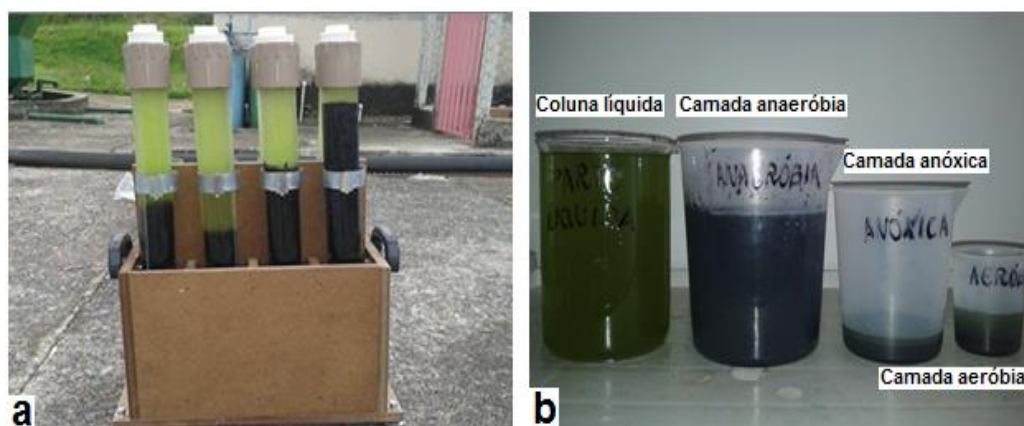


Figura 6.7: Amostras do líquido e sedimento coletadas ao longo do perfil vertical da primeira lagoa de polimento (a) e amostras separadas em quatro camadas (b).

6.3.2.4 Separação das camadas do sedimento

Os sedimentos presentes em lagoas variam com a profundidade e ao longo do comprimento da mesma. Para uniformizar o perfil vertical do lodo foi realizada a separação das amostras de acordo com a metodologia proposta por Keffala *et al.* (2011). Esse procedimento consistiu em retirar primeiramente o efluente da lagoa (parte líquida) e em seguida as camadas do sedimento em função do perfil de OD descrito na metodologia (Figura 6.8).

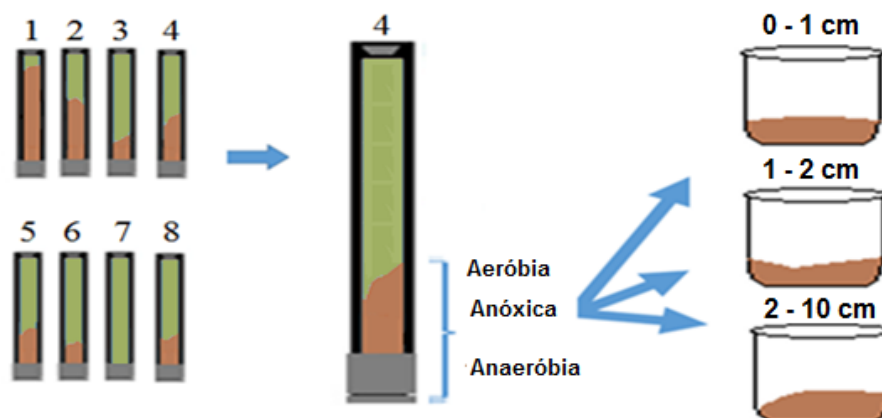


FIGURA 6.8: Separação das amostras do perfil vertical coletadas nos oito pontos da primeira lagoa de polimento.

Pelo motivo de não se ter nos laboratórios da UFMG uma microsonda para medir a concentração de OD no sedimento das lagoas do CePTS, foram considerados os volumes definidos por Keffala *et al.* (2011) para lagoas de maturação do sistema de tratamento de Bertrix (Bélgica). Os volumes de cada fração de sedimento foram 10, 20 e 150 mL para as camadas aeróbia, anóxica e anaeróbia, respectivamente. Esses volumes de sedimento correspondem a altura de 0,625; 1,250 e 9,375 cm (diâmetro = 0,045 m, área = 0,0016 m³) do tubo “sediment core”. O mesmo procedimento de coleta foi utilizado para as análises físicas, químicas e microbiológicas do perfil da lagoa (efluente e sedimento) e para o ensaio de mensuração da taxa de remoção de nitrogênio (nitrificação/desnitrificação) no lodo. No ensaio para determinação dos coeficientes cinéticos e da taxa de remoção de nitrogênio (“sediment core”), a coluna líquida foi substituída por efluente oriundo do reator UASB com adição de massa conhecida de nitrogênio amoniacal.

6.3.3 Programa de monitoramento - Variáveis físicas, químicas e microbiológicas

Nas amostras de efluente coletadas na entrada e na saída do sistema UASB + lagoas de polimento (amostras simples e em coluna) foram medidas as variáveis físicas e químicas: oxigênio dissolvido (OD), temperatura (T), potencial redox (POR), condutividade elétrica (CE) e pH, em campo; e DQO (total e filtrada), DBO₅ (total e filtrada), alcalinidade total (AT), sólidos suspensos (SST), sólidos voláteis (SSV) e série nitrogenada (N-Total, NTK, N-NH₄⁺, N-NO₃⁻ e N-NO₂⁻), em laboratório.

Nas amostras do efluente e do sedimento (camadas aeróbia, anóxica e anaeróbia) coletadas pelo método “sediment core” nas lagoas foram realizadas a quantificação de bactérias totais e bactérias envolvidas no ciclo do nitrogênio por PCR em tempo real. Uma parte das amostras do sedimento foram analisadas as variáveis SV e ST e a outra parte foi centrifugada a 5000

RPM durante 10 minutos para mensurar carbono orgânico total (COT) e série nitrogenada (N-Total, NTK, N-NH_4^+ , N-NO_3^- e N-NO_2^-) no líquido intersticial. As variáveis analisadas no líquido intersticial também foram mensuradas no efluente da lagoa.

As análises de DBO_5 foram realizadas quinzenalmente e os demais parâmetros semanalmente, exceto as análises das amostras coletadas pelo método “sediment core”, que foram mensuradas em cinco amostragens (bimestrais) e as bactérias totais e do ciclo do nitrogênio, que foram quantificadas em duas coletas, sendo uma coleta exploratória na lagoa com lodo e, posteriormente, outra coleta nas lagoas com e sem lodo. Na Tabela 6.1 é apresentado o programa de monitoramento do sistema.

Tabela 6.1: Programa de monitoramento dos parâmetros físicos, químicos e microbiológicos do sistema UASB seguido de Lagoas de polimento.

Coleta	Amostras	Tipo de amostragem	Variáveis analisadas em campo	Variáveis analisadas em laboratório
Semanal	Efluente Bruto	Simples	OD, POR, pH, CE, T	SST, SSV, AT, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , NTK, DQO (total e solúvel), SST, SSV
	UASB	Simples		
	Lagoa com lodo	Coluna		
	Lagoa sem lodo	Coluna		
Quinzenal	Efluente Bruto	Simples	-	DBO_5 (total e solúvel)
	UASB	Simples		
	Lagoa com lodo	Coluna		
	Lagoa sem lodo	Coluna		
Bimestral	Perfil das lagoas: parte líquida, sedimento e água intersticial	Sediment core	-	ST, SV, DQO, COT, NT, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-
Duas coletas*	Perfil das lagoas: parte líquida e sedimento	Sediment core	-	Bactérias totais, AOB, NOB (gêneros <i>Nitrospira</i> e <i>Nitrobacter</i>), desnitrificantes e anammox

*Uma das coletas foi realizada somente na lagoa de polimento com lodo (análise exploratória) para avaliar a abundância das bactérias do ciclo do nitrogênio e a outra foi realizada nas duas lagoas com objetivo de comparar os grupos bacterianos (bactérias do ciclo do nitrogênio e bactérias totais) em cada camada (líquida e lodo aeróbio, anóxico e anaeróbio).

Os procedimentos analíticos de mensuração das variáveis físicas e químicas foram de acordo com as metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA/AWWA/WEF, 2012), exceto para a quantificação de bactérias totais, nitrificantes e desnitrificantes, que foram realizadas conforme o procedimento do laboratório de microbiologia da UFMG (item 6.6.1) e utilizando os números x, y e z conforme descrito

por Geets *et al.* (2007). A figura da curva padrão e a equação da reta com os valores de x e y estão mostrados no APÊNDICE A. Os dados de COT mensurados nas diferentes camadas da primeira e segunda lagoas de polimento foram obtidos por meio do equipamento marca Shimadzu e modelo TOC-V CPN.

Além dos resultados obtidos neste estudo, foi utilizado o banco de dados do monitoramento da série nitrogenada (N-Total, NTK, N-NH_4^+ , N-NO_3^- e N-NO_2^-) no sistema UASB + lagoas de polimento durante dez anos de operação para calcular a taxa de remoção de nitrogênio pelos diferentes mecanismos observados em lagoas de estabilização (assimilação biológica, sedimentação, regeneração, mineralização, volatilização, nitrificação e desnitrificação) por meio de modelos matemáticos utilizados por Senzia *et al.* (2002) e Picot *et al.* (2009).

6.4 Batimetria das lagoas de polimento

Foram realizados dois levantamentos batimétricos. O primeiro ocorreu no mês de maio de 2012, logo após 10 anos de operação das lagoas de polimento e aproximadamente 9 anos após o início da operação da lagoa de polimento com o filtro de pedra. O segundo levantamento batimétrico ocorreu no mês de fevereiro de 2013, aproximadamente 11 anos após o início de operação das lagoas. Para a localização geográfica de cada ponto utilizou-se o método de piqueteamento proposto por Gonçalves (1999).

O equipamento utilizado para realizar o levantamento batimétrico (Figura 6.9) consistiu de duas hastes milimétricas, uma externa e outra interna, e dois discos de vinil, com diâmetro de 30 cm, colados e perfurados em toda sua extensão. O equipamento foi semelhante ao utilizado por Passos *et al.* (2013) durante o levantamento batimétrico das lagoas facultativas do aeroporto de Confins em Belo Horizonte.



Figura 6.9: Equipamento usado para a medição da altura do lodo e esquema representativo das hastes milimetradas e do disco perfurado.

Fonte: Adaptado de GONÇALVES (1999).

No primeiro ensaio batimétrico os pontos foram demarcados ao longo do comprimento das lagoas, distanciados de 1,0 em 1,0 metro, e ao longo da largura foram marcados 10 pontos a cada 0,5 m. Dessa forma, foram realizadas 23 seções batimétricas, totalizando 230 pontos para cada lagoa e na terceira lagoa de polimento foram amostrados 150 pontos (menor comprimento devido à presença do filtro grosseiro). No total foram amostrados 610 pontos no sistema, com uma média de 1 ponto para cada $0,7 \text{ m}^2$. No segundo ensaio batimétrico adotou-se um espaçamento maior entre os pontos amostrados, conduzindo a uma amostragem menor, totalizando 126 (1,3 pontos por m^2) na primeira lagoa e 107 (1,5 pontos por m^2) na segunda lagoa e na terceira lagoa não foi realizado levantamento batimétrico uma vez que essa lagoa foi totalmente transformada em filtro grosseiro. O maior espaçamento entre os pontos foi devido à semelhança com os dados obtidos no primeiro monitoramento. Na Figura 6.10 é mostrada a coleta das alturas do lodo para o levantamento batimétrico da lagoa de polimento 1.



Figura 6.10: Batimetria das lagoas de polimento realizada a pé com demarcação por piqueteamento.

Para a realização da batimetria, o nível d'água foi rebaixado até uma altura que permitiu o acesso interno dentro das lagoas. As medições foram realizadas percorrendo a área interna da lagoa a pé, pois as dimensões do sistema não permitiram que se utilizasse barco ou equipamento semelhante. No entanto, o caminho foi percorrido de maneira a não causar distúrbio da camada de lodo onde a leitura de altura do lodo estava sendo realizada. Com os pontos amostrados em cada lagoa foram realizadas interpolações utilizando o software Golden Surfer 10 (versão de demonstração), através do modelo da função de base radial. Dentre os modelos disponíveis no software, a função de base radial produziu resultados de suavizações melhores e mais próximos do perfil da camada de lodo. O volume do lodo acumulado foi calculado por esse mesmo programa segundo o modelo da regra de trapézio.

6.5 Desenvolvimento experimental em campo

6.5.1 Comparação de desempenho entre as lagoas de polimento com e sem lodo

A comparação de desempenho entre a primeira e a segunda lagoa de polimento, aqui denominadas lagoa com lodo (L1) e lagoa sem lodo (L2), respectivamente, foi realizada nos meses de maio a novembro de 2013. A lagoa com lodo foi avaliada com o sedimento acumulado após 11 anos de operação do sistema e a lagoa sem lodo foi avaliada após a remoção total do sedimento antes do início do monitoramento. Para se obter as condições de estabilidade do sistema o monitoramento foi iniciado após uma semana da retirada do lodo que correspondeu ao TDH da lagoa ($TDH_{teórico} \sim 7$ dias). As lagoas foram operadas em paralelo com a mesma vazão e carga orgânica advinda do UASB. Na Figura 6.11 é mostrada a configuração operacional do sistema e os pontos de amostragem do efluente.

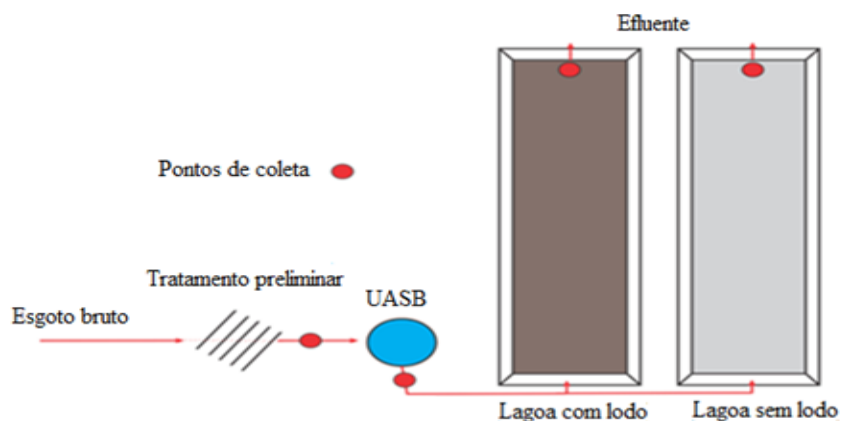


Figura 6.11: Configuração do sistema de tratamento estudado e a posição dos pontos de coletas do efluente.

As variáveis físicas e químicas avaliadas no monitoramento do sistema foram: DQO (total e filtrada), DBO₅ (total e filtrada), compostos nitrogenados (N-Total, NTK, N-NH₄⁺, N-NO₃⁻ e N-NO₂⁻), alcalinidade total (AT), sólidos (SST e SSV), pH, oxigênio dissolvido (OD), potencial redox (POR), temperatura (T) e condutividade elétrica (CE).

6.5.2 Avaliação do potencial de desnitrificação entre as lagoas de polimento com e sem lodo

O potencial de desnitrificação foi avaliado simultaneamente nas lagoas com lodo e sem lodo. O teste foi realizado por meio do monitoramento de N-NO₃⁻ na saída do sistema após a aplicação de uma massa de 25 kg de nitrato de sódio (3,3 kg N-NO₃⁻), representativa da concentração de 30 mg N-NO₃⁻/L (12,95% N), em cada lagoa. A massa de nitrato de sódio foi totalmente diluída em uma caixa (reservatório) de 1000 L que direcionou esse volume de efluente para as lagoas. As coletas de amostras foram realizadas de 60 em 60 minutos durante 24 horas (Figura 6.12 a), no período de 18 dias em dezembro/2013. Esse período correspondeu, aproximadamente, a três vezes o tempo de detenção hidráulica (TDH) médio das lagoas, considerando o volume total ocupado pelo compartimento líquido (desconsiderando a camada de lodo na primeira lagoa). O sal (nitrato de sódio) foi aplicado durante 1 h e 45 min.

As 24 amostras foram separadas em grupos de seis, compreendendo quatro amostras compostas representando os períodos da madrugada (1:00 a 6:00h), manhã (7:00 a 12:00h), tarde (13:00 a 18:00h) e noite (19:00 a 24:00h) (Figura 6.12 b). As lagoas foram operadas em paralelo e cada uma recebeu a vazão de 20 m³/d durante o período de teste (metade da vazão recebida pelo reator UASB). Como o efluente do reator UASB praticamente não contém nitrato, foi considerado que a única fonte de nitrato foi a massa adicionada no instante inicial do teste (considerou-se que todo o nitrato presente na lagoa foi devido à aplicação do sal).

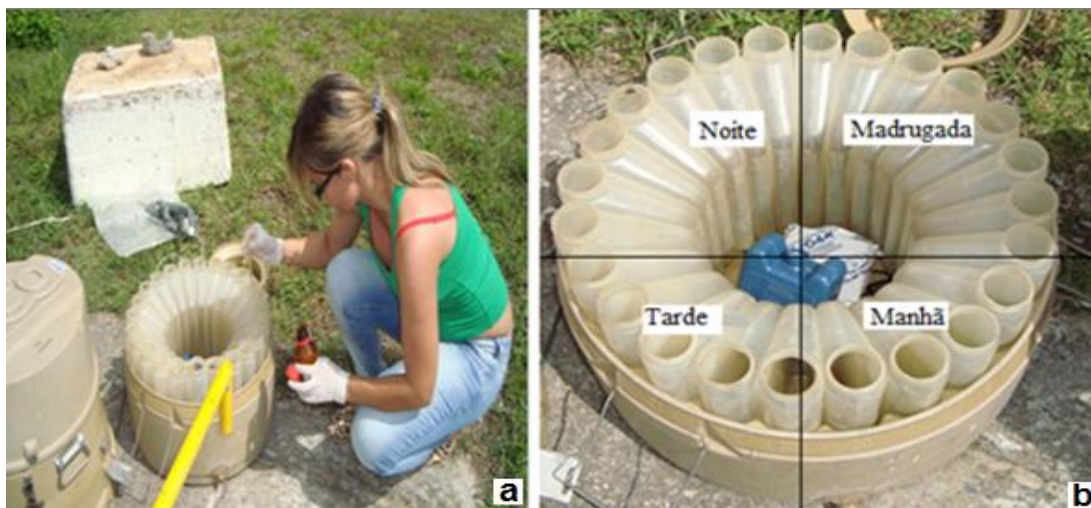


Figura 6.12: Sistema coletor de amostras ao longo de 24 horas (a) e representação das frações (seis amostras) para os turnos madrugada, manhã, tarde e noite (b).

As amostras foram preservadas com a adição de cloreto de mercúrio (HgCl_2) no campo, filtradas em membranas com porosidade de 1,6 e 0,45 μm em laboratório e refrigeradas em câmara fria a 4°C antes do procedimento analítico de determinação de nitrato. O nitrato (NO_3^-) foi mensurado em um cromatógrafo de íons marca Metrohm, modelo 850 Profissional IC do laboratório de análises instrumentais da UFMG. Os valores de nitrato (NO_3^-) foram transformados em nitrogênio (N-NO_3^-) para facilitar a discussão dos dados. A solução de cloreto de mercúrio (HgCl_2) foi utilizada para bloquear a atividade microbológica e o preparo das amostras foi de acordo com os procedimentos de uso do equipamento de análise (IC Metrohm).

6.5.3 Perfil de oxigênio dissolvido (OD), temperatura (T), potencial redox (POR) e pH

O perfil de OD, T, POR e pH ao longo do tempo foi monitorado em duas profundidades diferentes da lagoa de polimento. As medições foram obtidas por meio de uma sonda multiparamétrica YSI 600 XLM que armazena os dados ao longo das amostragens. As profundidades escolhidas foram pouco abaixo da superfície da lâmina d'água (2 cm) e na interface entre o lodo e a coluna d'água. O equipamento para amostragem do perfil de OD, T, POR e pH e pontos de posicionamento das sondas são mostrados na Figura 6.13.

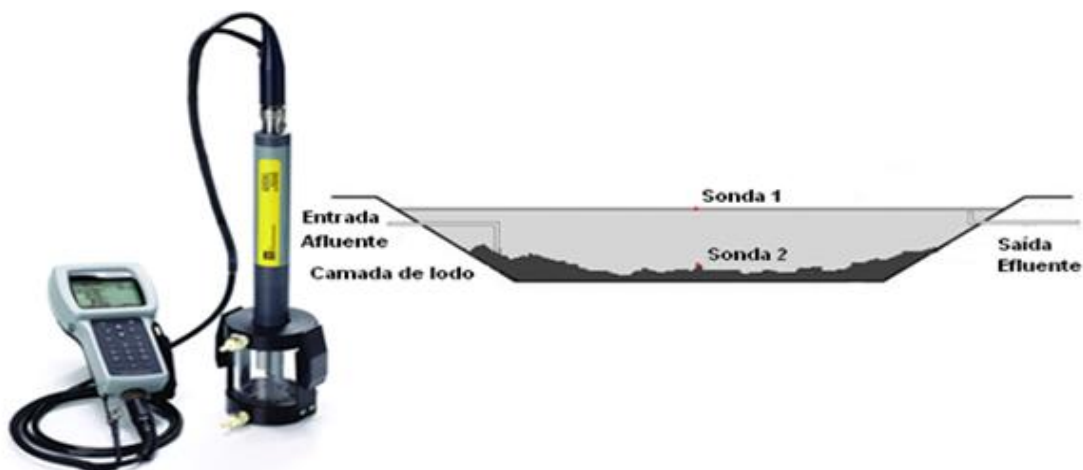


Figura 6.13: Sonda multiparamétrica YSI 600 XLM usada para obtenção dos dados (OD, T, POR e pH) e os pontos de amostragem na lagoa de polimento.

As sondas foram colocadas na metade do comprimento da lagoa, isto é, a uma distância de 14 m da entrada. A posição da sonda no fundo foi definida por meio da medição da altura do lodo após uma coleta de amostra indeformada (“sediment core”) antes de inserir o equipamento na lagoa. As alturas foram aproximadamente 0,30 m na interface lodo/coluna líquida e 0,70 m da superfície até o fundo. As amostragens foram realizadas nos meses de junho de 2014 durante cinco dias consecutivos. Na Figura 6.14 é mostrada a introdução das sondas na primeira lagoa de polimento. As fotos referentes à instalação do equipamento (cavelete e sondas) para o monitoramento do perfil (OD, T, POR e pH) na primeira lagoa de polimento encontram-se no APÊNDICE B.



Figura 6.14: Amostragem de OD, T, POR e pH com as sondas multiparamétricas YSI 600 XLM no meio da primeira lagoa polimento.

6.5.4 Radiação fotossintética ativa (RFA)

Em lagoas de estabilização (sistemas naturais), a oxigenação das águas ocorre, principalmente, devido à presença de algas que realizam fotossíntese em função da incidência de radiação solar. Dentre os comprimentos de onda que correspondem o espectro de luz solar, a faixa do visível (400 a 700 nm) é a que mais ativa as moléculas de clorofila. Para algas e macrofitas a taxa de fotossíntese na coluna d'água está diretamente relacionada com a profundidade de penetração da luz na água. O conhecimento dos valores de RFA (Radiação Fotossinteticamente Ativa) nos dá referência da atividade fotossintética na lagoa e, conseqüentemente, da produção de oxigênio, que é um elemento importante para a nitrificação. Para tanto, utilizou-se um sensor de RFA acoplado em uma base de nivelamento de altura interligado em um equipamento DATAHOG 2 para registro de dados. A base foi colocada na lagoa com o sensor em duas profundidades 5 cm e 10 cm abaixo da lâmina d'água. O período de monitoramento foi de uma semana nos meses de julho de 2015. O dispositivo com o sensor de RFA foi colocado na saída da lagoa para evitar o sombreamento no local de coleta de dados. A quantidade de radiação solar que chegou ao sensor foi gravada e os dados obtidos foram transferidos para um computador. Na Figura 6.15 são mostrados o equipamento utilizado para leitura de RFA (a) e o momento de medição dentro da primeira lagoa de polimento (b e c).

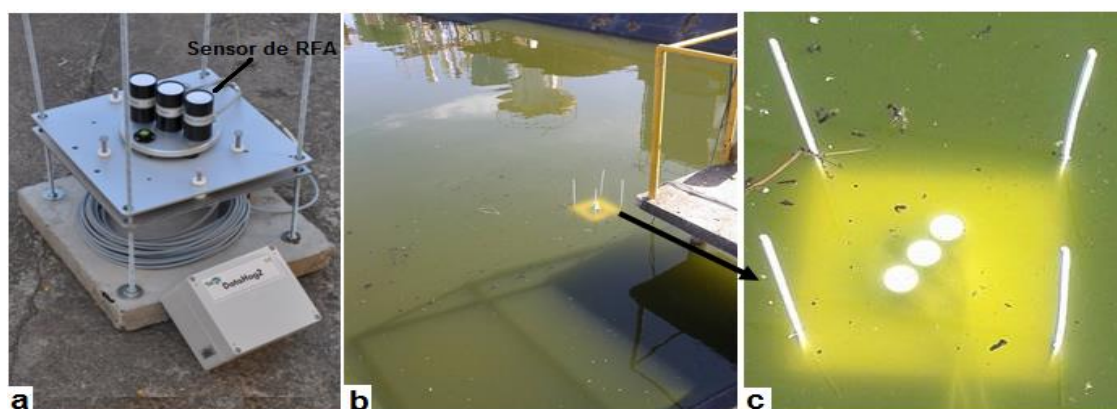


Figura 6.15: Equipamento utilizado para leitura de RFA – Sensores (UVA, UVB e RFA) e registrador de dados (a) e os sensores para medição de UVA, UVB e RFA na saída da primeira lagoa de polimento (b e c).

6.6 Desenvolvimento experimental em laboratório

6.6.1 Análises microbiológicas

As bactérias foram investigadas por meio da técnica de PCR em tempo real (*Polymerase Chain Reaction*) no efluente e nas camadas do sedimento da primeira lagoa. Para tanto, foram coletadas amostras de lodo em oito pontos diferentes (item 6.3.2.3), selecionados de acordo

com a segunda batimetria (item 6.4). As amostras de lodo foram retiradas, separadas e homogeneizadas em quatro frações que correspondem à coluna líquida e às três camadas de sedimento (aeróbia, anóxica e anaeróbia) conforme item 6.3.2.4. A quantificação das bactérias foi realizada em quatro amostras compostas pelo lodo presente nos oito pontos de coletas do perfil. Cada amostra foi representativa da coluna líquida (efluente) e das camadas aeróbia, anóxica e anaeróbia do lodo.

Os grupos de micro-organismos selecionados para investigação foram bactérias totais (Domínio *Bacteria*), bactérias oxidadoras de amônia (AOB), bactérias oxidadoras de nitrito (NOB) dos gêneros *Nitrobacter* e *Nitrospira*, bactérias desnitrificantes e bactérias anammox. Cabe ressaltar que, no caso das desnitrificantes, foram quantificadas cópias do gene *nosZ*, envolvido na redução do N_2O a N_2 .

6.6.1.1 PCR em tempo real

A análise de PCR em tempo real se baseia no princípio da reação em cadeia da polimerase para multiplicar os ácidos nucleicos e quantificar o DNA obtido. O princípio da técnica consiste na quantificação dos fragmentos de DNA (*amplicons*) à medida que vão sendo sintetizados nas reações. O diferencial desta técnica para a PCR convencional é a presença de um corante fluorescente de DNA, denominado *SYBR Green I*, nos reagentes da reação. Após a adição do DNA da amostra desconhecida, moléculas do *SYBR Green I* ligam-se imediatamente as duplas-fitas iniciais. Durante a PCR, a enzima *Taq* DNA polimerase amplifica a sequência do DNA-alvo e a cada fita-dupla de DNA recém-sintetizada se liga ao corante. Conforme a reação progride, mais *amplicons* são gerados e o resultado é um aumento na intensidade da fluorescência proporcional à quantidade de DNA sintetizado pela PCR. Quanto mais alto o número de cópias iniciais do DNA-alvo, mais rápido será observado o aumento significativo na fluorescência.

A reação em cadeia de polimerização em tempo real combina a metodologia de PCR convencional com um mecanismo de detecção e quantificação por fluorescência. Essa metodologia permite que os processos de amplificação, detecção e quantificação de DNA sejam realizadas em uma única etapa, agilizando a obtenção de resultados e diminuindo o risco de contaminação da amostra e dando maior precisão (HEID *et al.*, 1996). Dessa forma, a técnica permite quantificar grupos diversos de micro-organismos em amostras de efluente e na massa de sedimentos, sobretudo de anammox, foco dos recentes estudos em lagoas.

6.6.1.2 Extração e purificação de DNA genômico

As extrações de DNA total das amostras de biomassa coletadas foram feitas de acordo com o protocolo descrito por Egli *et al.* (2003), que se baseia na extração com soluções de fenol e clorofórmio. O DNA total foi extraído a partir 0,2 g de biomassa congelada. Após pesar a biomassa em microtubos (2 mL), adicionou-se tampão TEN (0,1M de NaCl, 10 mM de Tris-HCl e 1 mM de EDTA pH 8,0) e micropérolas de vidro, levando-os ao microdesmembrador (tipo *bead-beater*) para rompimento das células microbianas.

O sobrenadante foi separado dos debris celulares em outro microtubo para prosseguimento das etapas de extração de ácidos nucleicos com soluções contendo fenol, clorofórmio e álcool isoamílico. Os ácidos nucleicos foram precipitados com isopropanol e acetato e preservados a -20°C. As amostras de DNA foram purificadas com o kit *Wizard DNA Clean-Up System* (Promega), conforme as instruções do fabricante e preservadas a -20°C. Cerca de 1,5 µL de cada extração foi aplicado em espectrofotômetro de ácidos nucleicos (Nanodrop, Thermocientific) para medição da massa de DNA.

6.6.1.3 Amplificação de genes específicos

A amplificação das amostras da lagoa de polimento foi realizada por meio de seis biomarcadores diferentes para detecção e/ou quantificação de micro-organismo (Tabela 6.2).

Tabela 6.2: Iniciadores específicos utilizados nas análises de biologia molecular.

Gene-alvo	Grupo	Iniciadores	Sequência	T(°C)*	Referência
RNAr 16S, região V8	Bactérias Totais	1055F 1392R	ATGGCTGTCGTCA GCT ACGGGCGGTGTGT AC	53	Ferris <i>et al.</i> (1996)
Enzima amônia monooxigenase (amoA)	AOB	amoA-1F amoA-2R	GGGGTTTCTACTG GTGG CCCCTCKGSAAAG CCTTCTTC	57	Rotthauwe <i>et al.</i> (1997)
RNAr 16S	<i>Nitrobacter</i> sp.	Nitro-1198f Nitro-1423r	ACCCCTAGCAAAT CTCAAAAAACCG CTTCACCCCAGTCG CTGACC	58	Graham <i>et al.</i> (2007)
RNAr 16S	<i>Nitrospira</i> sp.	NTSPAf NTSPAr	CGCAACCCCTGCTT TCAGT CGTTATCCTGGGC AGTCCTT	60	Kindaichi <i>et al.</i> (2006)
RNAr 16S	Anammox	Pla46F- Amx667R	GGATTAGGCATGC AAGTC ACCAGAAGTTCCA CTCTC	56	Neef <i>et al.</i> (1998) Van der Star <i>et al.</i> (2007)
Enzima óxido nitroso redutase	Desnitrificantes	NosZ F NosZ1622R	CGYTGTTCMTCGA CAGCC AG CGSACCTTSTTGCC STYGCG	55	Enwall <i>et al.</i> (2005)

*Temperatura de anelamento.

Fonte: MAC CONELL (2014).

Quatro dos biomarcadores utilizados são específicos para o gene RNAr 16S. O terceiro, quarto e quinto marcadores delimitam, respectivamente, regiões de RNAr 16S específicas para as bactérias do gênero *Nitrospira* e *Nitrobacter* e para as bactérias anammox (DEBRANGE; BARDIN, 1995; DIONISI *et al.*, 2002; VAN DER STAR *et al.*, 2007). Para o estudo de AOB e desnitrificantes, optou-se por utilizar como biomarcadores os genes relacionados com a síntese de enzimas essenciais no metabolismo de cada grupo microbiano. No caso de AOB, o gene-alvo foi o *amoA*, que codifica a subunidade α da enzima amônia monooxigenase, uma enzima ligada à membrana celular que catalisa a primeira etapa de oxidação da amônia (ROTTHAWE *et al.*, 1997). No caso de desnitrificantes, como se trata de um grupo extremamente diverso de bactérias não relacionadas filogeneticamente, distribuídas em diferentes gêneros, não existe marcador de RNAr 16S. Neste caso, o gene-alvo foi o *nosZ*, que codifica a síntese da enzima óxido nitroso redutase, responsável pela redução de N_2O a N_2 no processo de desnitrificação (ENWALL *et al.*, 2005).

6.6.1.4 Procedimento analítico

As reações de PCR em tempo real foram realizadas em triplicata para cada amostra, para os controles-negativos e para cada diluição da curva-padrão de DNA. O mix utilizado foi o Maxima™ SYBR Green/ ROX q PCR Master Mix 2X (Fermentas). Em cada poço da microplaca, utilizada para leitura das amplificações de DNA no equipamento, adicionou-se 18,0 μ L de mix e 2,0 μ L de DNA (em torno de 5,0 ng/ μ L) de cada amostra.

O programa de reação de PCR consistiu em 40 ciclos de desnaturação por 1 minuto (94 °C), anelamento dos iniciadores por 1 minuto (temperatura de acordo com o par, conforme especificado na Tabela 6.2) e extensão por 1 minuto (72 °C). O teste finaliza-se com a elaboração da curva de melting ou de dissociação, que é útil para checar a pureza dos produtos amplificados, o que é confirmado quando se aparece apenas um pico no gráfico. Esta etapa consistiu de 15 segundos a 95 °C, 1 minuto a 60 °C, 30 segundos a 95 °C e 15 segundos a 60 °C.

6.6.1.5 Quantificação de bactérias totais e do ciclo do nitrogênio

A quantificação dos micro-organismos presentes nas diluições-padrão foi determinada em número de cópias considerando-se a Equação 6.1 (WHELAN *et al.*, 2003) e, posteriormente, calculadas levando em consideração a massa de sólidos voláteis (número de cópias/massa de STV) presentes nas amostras coletadas nas lagoas.

$$\text{Cópias de DNA} = \frac{6,02 \times 10^{23} \text{ (cópias/mol)} \times \text{massa de } \textit{amplicon} \text{ (ng)}}{\text{tamanho do } \textit{amplicon} \text{ (pb)} \times 6,6 \times 10^{11} \text{ (ng.bp)/mol}} \quad (6.1)$$

A massa de *amplicons* específicos (z) de cada grupo microbiano foi determinada pelo valor de x presente na equação da reta $y = ax + b$ obtida a partir de uma curva-padrão de DNA (plasmídeo recombinante contendo o fragmento de interesse). Os cálculos referentes aos valores de z e do nº de cópias estão mostrados no APÊNDICE A. Os termos da equação são: a interpolação com o eixo y (b), a inclinação da reta (a) e o número do ciclo no qual a fluorescência gerada dentro de uma reação cruza a linha threshold ($y = C_T$). O C_T refere-se ao limiar de fluorescência traçado dentro da fase exponencial de todas as curvas de amplificação. Ademais, nos ciclos iniciais de PCR, há uma pequena alteração no sinal de fluorescência que define a linha Baseline para o gráfico de amplificação. Um aumento na fluorescência acima do Baseline indica a detecção de alvo acumulado. Tanto os plasmídeos, assim como as curvas-padrão e a metodologia das reações de PCR foram preparadas conforme descrito por Mac Connell (2014).

Para melhor entendimento, na etapa de discussão (item 7.7) os resultados foram apresentados como Nº de organismos/massa de STV e Nº de organismos/volume. O volume foi calculado com base na área de fundo da lagoa (m^2) e na profundidade (m) de cada camada onde foram quantificadas as bactérias. O cálculo do volume total e dos volumes de cada camada das lagoas de polimento com e sem lodo estão apresentados no APÊNDICE C.

6.6.2 Demanda de oxigênio pelos micro-organismos autotróficos no sedimento

A demanda de oxigênio pelos micro-organismos autotróficos no sedimento foi determinada por meio do teste respirométrico, com e sem interrupção da atividade microbiológica nitrificante. As metodologias utilizadas foram adaptadas de Chabir *et al.* (1998) e do protocolo de respirometria da UFSC baseado no método proposto por Schmidell (2001) e adaptado por Thans (2005). O lodo foi coletado e reconstituído de acordo com a metodologia descrita no item 6.3.2.

O teste foi realizado por meio da leitura da concentração de OD ao longo do tempo (medições realizadas a cada 2 min). O sistema de mensuração era composto por bomba peristáltica (1), tubo de coleta de amostra indeformada (2), aerador de aquário (3) e uma sonda multiparamétrica YSI 600 XLM com sensor de oxigênio dissolvido ótico (4). No APÊNDICE D está apresentada a foto do aparato experimental para o teste respirométrico do lodo, cuja ilustração encontra-se apresentada na Figura 6.16.

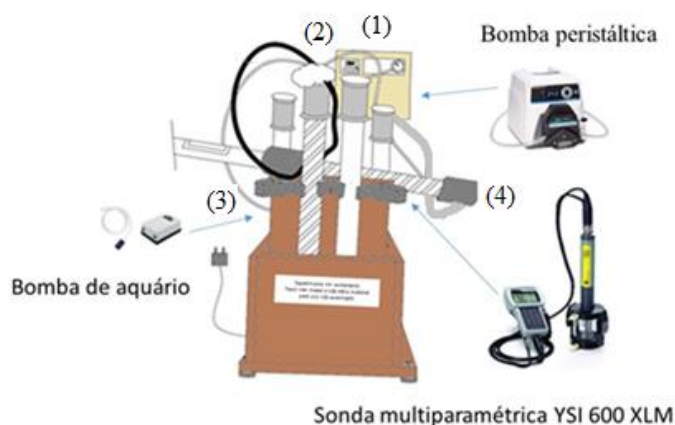


Figura 6.16: Aparato experimental utilizado no teste respirométrico com lodo da primeira lagoa de polimento.

O teste foi realizado na temperatura ambiente ($\sim 25 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$) com pH próximo de 7,2 e consistiu em duas etapas conforme descritos nos itens subsequentes.

6.6.2.1 Preparo da amostra, saturação de OD e alcance do estado endógeno

As amostras de lodo foram separadas conforme descrito no item 6.3.2.4. Cada volume de lodo (camadas aeróbia, anóxica e anaeróbia) foi lavado com água destilada para retirar o excesso de material orgânico e colocado no tubo acoplado à sonda multiparamétrica. Sobre as camadas de lodo foi adicionado, cuidadosamente, 1 L de água de diluição (água destilada e nutrientes para análise de DBO) sem substrato nitrogenado. Os nutrientes correspondem a 1 mL de tampão fosfato, cloreto de cálcio, sulfato de magnésio e cloreto férrico para cada 1 L de água destilada. O tubo foi vedado na extremidade superior com algodão fixado com fita crepe, para evitar consumo de OD externo e mantido sob baixa recirculação (0,004 L/s) para evitar movimentação do lodo e mistura das camadas. Após esse procedimento, a aeração foi ligada e mantida até a saturação de OD. A partir do momento que atingiu a saturação, a aeração foi desligada, a recirculação mantida e os valores de OD monitorados até alcançarem valores constantes ($\sim 0 \text{ mg/L}$) indicando que todo substrato remanescente após a lavagem do lodo foi consumido. Após esse procedimento, a aeração foi retomada até atingir novamente a saturação e desligada para medir o consumo de OD pelas bactérias sem nenhuma fonte de substrato. Quando a concentração de oxigênio dissolvido no tubo coletor diminuiu até valores próximos de zero e não variou mais, o estado endógeno foi alcançado.

6.6.2.2 Respiração autotrófica nitrificante e endógena

Após o alcance do estado endógeno, a aeração foi retomada até atingir novamente a saturação de OD. Para medir a respiração autotrófica nitrificante foi adicionada uma massa de 0,025 g de N-NH_4 ao tubo. Imediatamente após a aplicação da massa de amônio a aeração foi desligada. Essa massa de cloreto de amônio foi representativa da concentração de 25 mg/L de

nitrogênio amoniacal (0,025 g em 1 L de água de diluição). Esta etapa foi conduzida até o momento que a concentração de OD atingiu valores próximos de zero e não variou mais. A concentração de amônio foi medida por meio da análise titulométrica no final do teste. A variação do consumo de oxigênio com o tempo representou a nitrificação acrescida da respiração endógena. Para medir a taxa de consumo endógeno foi realizado um teste com a inibição das bactérias nitrificantes utilizando alitiourea (ATU) na concentração de 30 mg/L, conforme sugerido no protocolo de respirometria da UFSC. A concentração de OD que foi consumida para remover parte do amônio aplicado correspondeu à diferença entre o consumo de OD total e o endógeno.

6.7 Avaliação do potencial de nitrificação e desnitrificação em amostras indeformadas (“sediment core”)

O ensaio “sediment core” permite determinar a taxa de conversão de amônio e remoção de nitrogênio oxidado por meio de modelos matemáticos que levam em consideração as variáveis físicas e químicas que interferem nos processos de nitrificação e desnitrificação. Ademais, o ensaio “sediment core” foi realizado com sucesso por Keffala *et al.* (2011) em lagoas de clima temperado (Bélgica) e pode ser reproduzido para as condições de clima tropical (Brasil) para avaliar o papel do sedimento nos processos de remoção de nitrogênio.

6.7.1 Ensaio de nitrificação e desnitrificação

A amostragem do perfil da lagoa (Figura 6.17 a) e a reconstituição das camadas do lodo foram realizadas de acordo com o procedimento descrito no item 6.3.2. Para substituir o volume líquido (efluente da lagoa) nos tubos foram coletados 5,6 L de efluente do reator UASB, uma vez que se refere ao mesmo afluente que as lagoas recebem em escala real. Esse volume corresponde ao valor total que foi adicionado em cada tubo ($0,6 \text{ L} \times 8 \text{ tubos} = 4,8 \text{ L}$) acrescido da alíquota de reposição diária ($0,05 \times 5 \text{ dias} = 0,25 \text{ L}$) e do volume gasto para análises preliminares do efluente. As concentrações de DQO e N-NH_4^+ foram medidas no efluente do UASB para calcular a relação DQO/N e a massa de cloreto de amônio adicional. Com o volume restante do efluente do UASB foi preparada uma solução de teste com a mistura de uma massa adicional de cloreto de amônio com o objetivo de se obter a concentração final de 30 mg N-NH_4^+ /L.

Os oito tubos foram mantidos sob aeração, 10 cm abaixo da lâmina d’água para simular a oxigenação da água pelas algas na lagoa, e controle de pH na faixa entre 7,2 e 8,5 durante cinco dias com adição de solução de carbonato de sódio. Esperou-se 4 horas para estabilização das condições de funcionamento no sistema (aclimação), conforme

metodologia descrita por Keffala. Após esse tempo foi realizada a leitura de pH, temperatura (T) e oxigênio dissolvido (OD) e a coleta, em cada tubo, de 50 mL de amostra para análise de DQO, N-NH_4^+ , N-NO_2^- e N-NO_3^- com o objetivo de medir as condições iniciais após a aclimação (to). Para avaliar a taxa de nitrificação e desnitrificação na camada líquida foi realizado um experimento com amostras de efluente do UASB com adição de massa de nitrogênio amoniacal sem as camadas do sedimento (teste controle).

O monitoramento das variáveis físicas e químicas (pH, T, OD, DQO, N-NH_4^+ , N-NO_2^- e N-NO_3^-) foi realizado a cada 24 horas com a retirada de 50 mL de amostra e posterior adição de solução de teste até o nível d'água (50 mL acrescido do volume perdido por evaporação). A diferença entre as alturas do nível d'água e do nível do líquido no tubo antes da coleta de amostra foi medida para calcular o volume perdido por evaporação. A solução de cloreto de mercúrio (HgCl_2) foi adicionada em cada amostra coletada para bloquear a atividade microbiológica antes das análises de N-NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- e DQO (1 gota/50 mL de amostra). As amostras foram analisadas nos laboratórios, físico-química e instrumental, do DESA-UFMG. A taxa de nitrogênio oxidado perdida por desnitrificação foi determinada por meio do balanço de massa no sistema. Os tubos de acrílico foram cobertos com papel alumínio para evitar o crescimento de perifíton, organismos aderidos ao tubo como, por exemplo, algas e macrófitas (Figura 6.17 b).

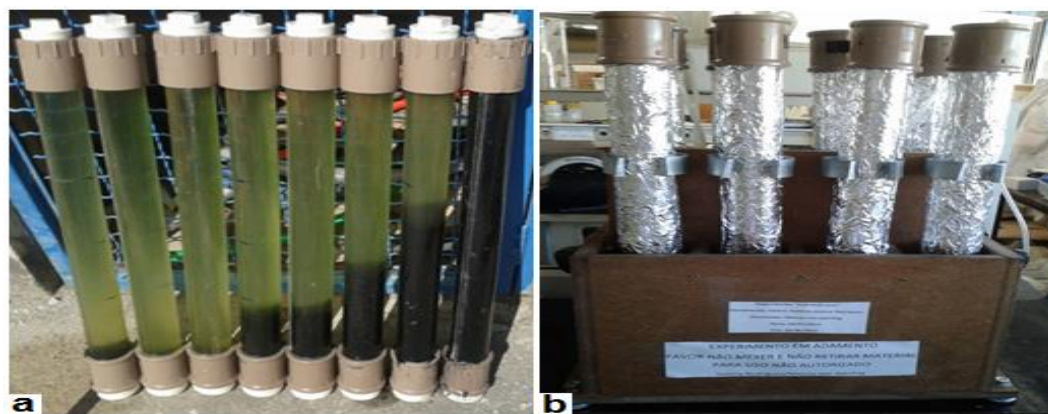


Figura 6.17: Amostras do perfil vertical da lagoa (a) e experimento para avaliação do potencial de nitrificação/desnitrificação em lagoas montado no laboratório (b).

6.7.2 Balanço de massa

As massas de amônio consumido e de nitrato formado nos cinco dias de monitoramento foram calculadas por meio do balanço de massa de nitrogênio que entrou e saiu do sistema experimental (“sediment core”). Para determinar a massa perdida que foi considerada como desnitrificação, considerou-se que a assimilação pela biomassa bacteriana foi insignificante e

a concentração de nitrogênio orgânico no efluente teste foi desprezível, ou seja, o nitrogênio total representou a soma de amônio, nitrato e nitrito. O cálculo utilizado para determinar as massas consumida ou formada é mostrado na Equação 6.2 (KEFFALA *et al.*, 2011).

- Massa consumida de nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+) ou formada de nitrogênio oxidado (N-NO_x^-):

$$M_{\text{N-NH}_4 \text{ consumida ou N-NO}_x \text{ formada}} = M_{\text{N-NH}_4 \text{ ou N-NO}_x \text{ esperada}} - M_{\text{N-NH}_4 \text{ ou N-NO}_x \text{ observada}} \quad 6.2$$

Sendo que:

$$M_{\text{N-NH}_4 \text{ ou N-NO}_x \text{ esperada}} = M_{\text{N-NH}_4 \text{ ou N-NO}_x \text{ inicial}} - M_{\text{N-NH}_4 \text{ ou N-NO}_x \text{ amostra}}$$

$$M_{\text{N-NH}_4 \text{ ou N-NO}_x \text{ inicial}} = C_{\text{N-NH}_4 \text{ ou N-NO}_x \text{ inicial}} * V_{\text{N-NH}_4 \text{ ou N-NO}_x \text{ inicial}}$$

$$M_{\text{N-NH}_4 \text{ ou N-NO}_x \text{ amostra}} = \sum C_{\text{N-NH}_4 \text{ ou N-NO}_x \text{ amostra}} * V_{\text{amostra}}$$

$$M_{\text{N-NH}_4 \text{ ou N-NO}_x \text{ observada}} = C_{\text{N-NH}_4 \text{ ou N-NO}_x \text{ observada}} * V_{\text{final}}$$

Com: M_{esperada} = massa esperada de nitrogênio amoniacal ou oxidado após 5 dias (mg), $M_{\text{observada}}$ = massa observada residual de de nitrogênio amoniacal ou oxidado no 5º dia (mg), M_{inicial} = massa de nitrogênio amoniacal ou oxidado no início do experimento, M_{amostra} = massa total de nitrogênio amoniacal ou oxidado tirada durante os 5 dias de experimento (mg), C_{inicial} = concentração inicial de nitrogênio amoniacal ou oxidado (mg/L), C = concentração observada de nitrogênio amoniacal ou oxidado (mg/L), C_{amostra} = concentração de nitrogênio amoniacal ou oxidado da amostra tirada durante os 5 dias (do 1º ao 5º dia) (mg/L), V_{inicial} = volume inicial no tubo (mL), V_{final} = volume final no tubo (mL), V_{amostra} = volume da amostra tirada (mL).

- Massa perdida na forma de nitrogênio total (NT):

A massa removida (considerada como desnitrificação) foi calculada pela diferença entre a massa de nitrogênio total inicial e a massa de nitrogênio total remanescente no sistema durante os cinco dias de experimento. (Equação 6.3). A massa de nitrogênio total (NT) correspondeu à soma das massas de N-NH_4^+ com N-NO_x presentes no sistema.

$$M_{\text{NT perdida}} = M_{\text{NT inicial}} - M_{\text{NT final}} \quad 6.3$$

$$M_{\text{NT inicial}} = M_{\text{N-NH}_4 \text{ inicial}} + M_{\text{N-NO}_x \text{ inicial}}$$

$$M_{\text{N-NH}_4 \text{ ou N-NO}_x \text{ inicial}} = C_{\text{N-NH}_4 \text{ ou N-NO}_x \text{ inicial}} * V_{\text{inicial}}$$

$$M_{\text{NT final}} = [C_{\text{N-NH}_4 \text{ observada}} + C_{\text{N-NO}_x \text{ observada}}] * V_{\text{final}}$$

Com: M_{perdida} = massa removida de nitrogênio total após 5 dias (mg), M_{final} = massa remanescente de nitrogênio total após 5 dias (mg), M_{inicial} = massa de nitrogênio total no 1º dia.

6.7.3 Taxa de consumo de amônio e taxa de remoção de nitrogênio oxidado experimentais

As taxas experimentais de remoção de nitrogênio amoniacal e oxidado foram calculadas com base no coeficiente angular (a) obtido nas equações de variação da concentração de N-NH_4^+ e

N-NO_x com tempo nos 8 tubos. Ademais, foram utilizadas a área do tubo e o volume medido após 4 horas de teste (to). O consumo de nitrogênio amoniacal foi considerado como nitrificação e a remoção de nitrogênio oxidado como desnitrificação. A Equação 6.4 foi utilizada para calcular a taxa remoção de N-NH₄⁺ e N-NO_x experimental conforme estudo realizado por Keffala *et al.* (2011).

$$r(N - NH_4^+) \text{ ou } r(N - NO_x) = \frac{a.V}{A} \quad (6.4)$$

Onde: $r(N-NH_4^+ \text{ ou } N-NO_x)$ = taxa de consumo de nitrogênio amoniacal ou nitrogênio oxidado formado ou removido (g/m².d), a = coeficiente angular (mg/L.d); V = volume do sobrenadante no tempo inicial (to) (L), A = área do tubo (m²).

A taxa experimental da nitrificação pode ser obtida por meio do consumo de N-NH₄⁺ ou pela formação de N-NO₂₋₃⁻. A taxa experimental da desnitrificação foi obtida por meio da remoção de N-NO_x⁻ cujos valores de nitrogênio removidos do sistema foram determinados pelo balanço de massa.

6.7.4 Taxas e coeficientes de meia saturação ($r_{max(n)}$, $r_{max(d)}$, k_{N-NH4} e k_{N-NOx})

As taxas e os coeficientes de meia saturação foram obtidos por meio da equação de Monod utilizando as taxas de remoção de amônio e remoção de nitrogênio oxidado (g/m².d) e a concentração média de N-NH₄⁺ e N-NO_x⁻ (g/m³) obtidos durante cinco dias de teste. Os valores das taxas e das constantes de meia saturação foram substituídos nas Equações 5.17 e 5.18, propostas por Keffala *et al.* (2011), apresentadas no item 4.7 da revisão de literatura.

O ajuste dos dados experimentais ao modelo matemático para estimativa da taxa de remoção de nitrogênio (nitrificação e desnitrificação) pelo sedimento foi realizado por meio do coeficiente de determinação CD (Equação 6.5) sugerido por von Sperling (2007). Os valores do índice (CD) variam entre - ∞ e + 1. Valores iguais a 1 indicam que o modelo explicou 100% da variância dos dados experimentais. Valores iguais a zero indicam que o modelo conduz a um ajuste equivalente ao modelo composto por uma reta horizontal que passa pelo valor médio dos pontos observados. Valores negativos indicam que o modelo conduz a um ajuste pior em comparação ao modelo composto por uma reta que passa pela média dos pontos observados.

$$CD = 1 - \frac{\sum(O_{obs} - O_{est})^2}{\sum(O_{obs} - O_{obsm})^2} \quad (6.5)$$

Onde: CD = coeficiente de determinação, O_{est} = valores estimados, O_{obs} = resultados observados, O_{obsm} = média dos resultados observados, n = número de observações.

6.7.5 Equipamentos e procedimentos analíticos

O pH foi medido em um pHmetro da marca Hach, modelo PH3. Os valores de OD e T foram medidos em um oxímetro com sensor infravermelho, marca Hach e modelo HQ430d. Os valores de alcalinidade total foram obtidos por meio de análise titulométrica conforme metodologia do Standard Methods. As concentrações de DQO e N-NH_4^+ foram medidas em um espectrofotômetro da Hach modelo DR2800 conforme a metodologia descrita pelo Standard Methods e pelo procedimento 10031 da Hach (Salicylate Method), respectivamente. As concentrações de NO_2^- e NO_3^- foram obtidas por meio da leitura em um cromatográfico de íons marca Dionex, modelo ICS1000 do laboratório de análises instrumentais da UFMG.

6.8 Estimativa das taxas de remoção de nitrogênio em lagoas utilizando dados históricos de monitoramento

Nessa etapa foram utilizados os dados históricos do banco de monitoramento do sistema (UASB + lagoas de polimento) para calcular as taxas referentes aos processos de transformação de nitrogênio (conversão e remoção). O monitoramento completo das frações de nitrogênio não foi realizado desde o início da operação do sistema e correspondeu apenas aos meses de dez/2006 a fev/2009 (ASSUNÇÃO, 2009).

Os mecanismos de assimilação biológica, sedimentação, regeneração, mineralização, volatilização, nitrificação e desnitrificação foram calculados somente para a primeira lagoa de polimento do CePTS uma vez que a segunda lagoa teve o lodo totalmente retirado antes do teste para determinar as taxas e os coeficientes cinéticos do processo de nitrificação e desnitrificação para o sedimento. O cálculo das taxas de remoção foi realizado com equações e coeficientes cinéticos adotados da literatura. Essas equações foram modeladas para calcular a taxa global de remoção de nitrogênio, ou seja, sem identificar se o processo ocorreu na camada líquida (efluente) ou no sedimento. Deve-se destacar que não foi utilizado um modelo dinâmico do sistema com integração numérica das equações diferenciais e sim o cálculo estimado das taxas referentes aos mecanismos assimilação, volatilização, sedimentação, regeneração, mineralização, nitrificação e desnitrificação.

Na Tabela 6.3 foram apresentados os modelos matemáticos utilizados para calcular as taxas referentes aos processos de transformação e remoção de nitrogênio na primeira lagoa de polimento do CePTS.

Tabela 6.3: Modelos matemáticos dos processos de transformação de nitrogênio e descrição das taxas, coeficientes e constantes das equações.

Processos	Taxas de transformações (r)
-----------	-----------------------------

Assimilação de amônia	$r_a = f a^{(T-20)} \frac{[N - NH_4^+]}{K + [N - NH_4^+]} [N - org]$ $f = 0,09 \text{ (d}^{-1}\text{) taxa de crescimento máximo da biomassa.}$ $a = 1,07 \text{ coeficiente de temperatura para assimilação.}$ $K = 18 \text{ mg/L coeficiente de meia saturação para absorção de amônio.}$
Volatilização da amônia	$r_v = \frac{30 \times 10^{-3}}{H} e^{0,13(T-20)} e^{1,57(pH-8,5)} [N - NH_4^+]$ $H = \text{altura do líquido (m).}$
Sedimentação	$r_s = d[N - org]$ $d = 0,014 \text{ (d}^{-1}\text{) coeficiente de sedimentação}$
Regeneração do lodo	$r_r = 10 \times 0,9 \times 1,07^{(T-20)} \frac{Dm}{H}$ $Dm = \text{N-org em atividade no lodo (mg/cm}^2\text{).}$
Mineralização	$r_m = bT[N - org]$ $b = 0,001 \text{ coeficiente de mineralização (d}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}\text{).}$ $T = \text{temperatura (}^\circ\text{C).}$
Nitrificação	$r_n = g \frac{[N - NH_4^+]}{10^{0,051(T-1,58)} + [N - NH_4^+]} \frac{[OD]}{0,5 + [OD]} e^{h(T-15)} (1 - 0,833(7,2 - pH))$ $g = 0,966 \text{ (d}^{-1}\text{) taxa de crescimento de nitrificantes à 15 }^\circ\text{C.}$
Desnitrificação	$r_d = km^{(T-25)} [N - NO_3^-]$ $K = 0,3 \text{ (d}^{-1}\text{) taxa de desnitrificação a 25 }^\circ\text{C.}$ $m = 1,25 \text{ coeficiente de temperatura.}$

Fonte: Adaptado de SENZIA *et al.* (2002) e PICOT *et al.* (2009).

Os valores de Dm foram obtidos por meio do nitrogênio orgânico multiplicado pela concentração de sólidos voláteis, sendo essas variáveis mensuradas nas amostras de sedimento da primeira lagoa de polimento do CePTS. As taxas de conversão e remoção de nitrogênio (g/m².d) na primeira lagoa do CePTS foram calculadas com base nos dados históricos e por meio das equações mostradas na Tabela 6.3 multiplicadas pelas alturas da lamina d'água. É importante ressaltar que foi utilizado no modelo de simulação da taxa de nitrificação o termo (1 – 0,833*(7,2 – pH)) no lugar de $\rho \cdot 1/\gamma$ que levam em consideração a concentração (ρ) e o coeficiente de produção de bactérias nitrificantes (γ). Esses dois últimos dados não constavam no banco de dados referentes ao monitoramento do sistema.

6.9 Análise estatística

Os dados de monitoramento, assim como a comparação entre as concentrações e eficiências obtidas no sistema estudado (reator UASB e lagoas de polimento 1 e 2), foram apresentados em Box Plot ou tabelas (análise estatística descritiva). Inicialmente procedeu-se à análise dos dados utilizando o teste de Lilliefors (para qualquer valor de n) seguido da definição das amostras como paramétricas (teste de médias) ou não paramétricas (dados não ajustados à distribuição normal). Para amostras paramétricas realizou-se a análise de variância (Anova) e se as diferenças fossem observadas aplicou-se o teste de médias (Tukey). No caso de amostras não paramétricas utilizou-se o teste Wilcoxon de acordo com o tamanho da amostra para amostras dependentes. Todos os resultados foram avaliados ao nível de 5% de significância. A relação de tendência (aumento ou queda) dos dados de nitrogênio do experimento

“sediment core” ao longo do tempo foram avaliados por meio de regressão linear simples. Os testes foram realizados por meio do programa Portable Statistica 8 e do Excel (Microsoft 2008).

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão foram apresentados em duas etapas, sendo essas denominadas de fase introdutória e fase experimental. A primeira fase (item 7.1) foi realizada para conhecer o funcionamento geral das lagoas durante 10 anos de funcionamento (item 7.1.1) e para obter dados importantes para execução dos testes experimentais (item 7.1.2). A segunda fase (7.2) referiu-se à apresentação e discussão dos dados obtidos no presente estudo. Para o fechamento das discussões foi apresentado as taxas de transformação de nitrogênio com base nos dados históricos de monitoramento e modelos matemáticos da literatura com o objetivo de se obter maior entendimento dos processos de conversão e remoção que poderiam ocorrer nas lagoas do CePTS (item 7.3).

7.1 Fase introdutória

7.1.1 Avaliação geral da remoção de nitrogênio nas lagoas de polimento do CePTS durante 10 anos de monitoramento

Por se tratar de uma unidade experimental, as lagoas de polimento do CePTS passaram por vários arranjos entre os anos de 2002 a 2013. O TDH, a vazão afluyente, a profundidade e as configurações em série e/ou paralelo foram as principais características alteradas nesse período. Na Tabela 7.1 são apresentadas as modificações que o sistema foi submetido ao longo dos 10 anos de operação.

Tabela 7.1: Resumo das modificações ocorridas nas lagoas de polimento durante 10 anos de pesquisa no CePTS.

Período	Arranjo	Vazão m ³ /d	TDH (d)	Profundidade (m)	Referência
Maio a Dez/2002	L1+L2+L3+L4	40 (todas as unidades)	L1=2,5	L1=0,65	von Sperling (2003)
			L2=2,4	L2=0,55	
			L3=1,4	L3=0,40	
			L4=1,4	L4=0,40	

Jan a Jun/2003	L1+L2//L3+L4	20 (todas as unidades)	L1=6,2 L2=6,2 L3=2,9 L4=2,9	L1=0,80 L2=0,80 L3=0,40 L4=0,40	von Sperling (2003)
Jul/2003 a Dez/2005	L1+L2+L3- F2//L4-F2	L1=40 L2=40 L3-F3=10 L4-F4=10	L1=3,1 L2=3,1 L3-F1=4,2 L4-F2=4,2	L1=0,8 L2=0,8 L3-F1=0,4 L4-F2=0,4	Andrada (2005)
Jan/2007 a Maio/2009	L1+L2+L3-F3	30 (todas as unidades)	L1=4,3 L2=4,3 L3=1,5 F1=0,6	L1=0,8 L2=0,8 L3=0,6 F1=0,6	Assunção (2009)
Jul/2012 a Fev/2013	L1+L2+L3-F3	30 (todas as unidades)	L1=4,9 L2=4,3 L3=1,5 F1=0,6	L1=0,9 L2=0,8 L3=0,6 F1=0,6	Possmoser- Nascimento <i>et al.</i> (2014)

L1, L2, L3 e L4 (primeira, segunda, terceira e quarta lagoa, respectivamente); F1 e F2 (filtro de pedra 1 e 2, respectivamente – britas de diâmetro diferentes). Os sinais + e // indicam sistema em série e em paralelo, respectivamente.

As lagoas funcionaram com profundidades menores que 1,0 m e para manter o escoamento de uma lagoa para outra as alturas de L2 e L3 foram sempre menores que em L1. Diferentes profundidades alteram o volume e consequentemente o TDH que resultam em diferentes comportamentos da comunidade microbiana nas lagoas. De acordo com von Sperling e Oliveira (2010), TDH muito curto pode impedir a geração significativa de biomassa algal que diminui a interação com bactérias (menor oxigenação da água) e se for muito longo pode resultar num crescimento exagerado de algas, causando elevação do pH na superfície (consumo de CO₂) e menor eficiência na remoção de patógenos (maior turbidez e menor radiação).

De acordo com von Sperling (2002), a taxa de aplicação superficial (TAS), carga orgânica por unidade de área, está relacionada com a atividade das algas e o balanço entre produção e consumo de oxigênio. Von Sperling e Oliveira (2010) observaram que a redução no TDH diminuiu as algas dos gêneros *Scenedesmus* e *Cryptomonas* devido ao aumento da TAS, além do desaparecimento de *Closterium*. Por outro lado, os pesquisadores observaram acréscimo da concentração média de *Chlamydomonas*, *Trachelomonas*, *Phacus*, *Euglena*, *Micractinium*, *Chlorogonium* e *Mallomonas* com o aumento do TAS. Na Tabela 7.2 encontra-se a estatística descritiva dos dados de vazão, TDH e TAS (DBO total e SST) referente ao monitoramento dessas variáveis durante os 10 anos de operação das lagoas de polimento do CePTS.

Tabela 7.2: Estatística descritiva dos dados de vazão e TDH das lagoas L1 e L2 (CePTS).

Estatística	Vazão (m ³ /d)	TDH (d)		DBOt (kg/ha.d)		SST (kg/ha.d)	
		L1	L2	L1	L2	L1	L2
Núm dados	258	256	256	179	184	83	86
Mínimo	9	1,5	1,5	3,3	4,6	26	8,0

Máximo	82	13,9	13,9	1453	1891	854	418
Média	33	4,3	4,2	183	142	146	136
Mediana	31	4,2	4,1	111	82	107	122
Média geométrica	32	4,0	3,8	119	88	112	108
Desvio padrão	12	1,7	1,8	200	187	129	87
Coef. Var.	0,37	0,40	0,42	1,09	1,32	0,89	0,64

O reator UASB contribuiu com a remoção média de 62% da DBO diminuindo a carga orgânica afluenta a lagoa. Na entrada da primeira lagoa (L1) a carga orgânica foi praticamente associada aos sólidos advindos do reator UASB (54% do total da DBO) que corresponde a 2,44 kg/d ($C_{\text{média}} = 74 \text{ g/m}^3$ e $Q_{\text{média}} = 33 \text{ m}^3/\text{d}$). Parte do material particulado acumulou-se no fundo dessa lagoa e parte sofreu degradação biológica, diminuindo a carga na segunda lagoa (L2). Embora tenha ocorrido sedimentação de partículas, as diferenças entre os valores de sólidos nas duas lagoas foram pequenas, visto que houve contribuição de massa devido ao maior crescimento de algas em L2. De forma geral, observou-se grande variabilidade nos dados de monitoramento dos sólidos que se deve ao crescimento e à retirada periódica de plantas (algas e macrófitas) nas lagoas e esporadicamente a perda de sólidos no reator UASB.

A matéria orgânica carbonácea solúvel diminuiu à medida que o efluente passou por cada lagoa alterando a relação C/N. Um aumento nos valores dessa relação pode resultar em decréscimo da nitrificação e maior eficiência na desnitrificação (MAGDALENA *et al.*, 2011). A relação $\text{DBO}_{\text{solúvel}}/\text{NTK}$, considerando os dados médios do período analisado, foi de 0,57 e 0,77 na primeira e na segunda lagoa, respectivamente. Callado e Foresti (2002) relataram que a relação C/N varia de acordo com a fonte de carbono utilizada. Esses pesquisadores verificaram desnitrificação completa com as seguintes relações: 0,93 para o metanol, 0,83 para etanol e 0,59 para metano. Como grande parte da carga orgânica foi removida no reator UASB a relação C/N tornou-se mais baixa que no esgoto bruto.

O monitoramento completo das frações de nitrogênio não foi realizado desde o início da operação das lagoas e correspondeu aos meses de dez/2006 a fev/2009 (ASSUNÇÃO, 2009). Nesse período, a taxa média de aplicação superficial (TAS) de nitrogênio total (NT) que as lagoas L1 e L2 receberam foram de 5,75 e 4,57 g/ha.d, respectivamente (L1: 39 g/m^3 , L2: 31 g/m^3 , $33 \text{ m}^3/\text{d}$, 224 m^2). Desse total, as formas de nitrogênio predominantes no afluenta das lagoas (saída do UASB) foram N-NH_4^+ e N-orgânico com concentração média de 30 e 8 mg/L, respectivamente. Ademais, a concentração de amônio aumentou de 26 (efluente bruto) para 30 mg/L ao passar pelo reator UASB. Normalmente, as concentrações de nitrogênio amoniacal tendem a aumentar aproximadamente 30% após o pré-tratamento em etapa

anaeróbia (ALMEIDA, 2012). Os valores de NT encontrados na entrada e saída das lagoas L1 e L2 estão mostrados na Figura 7.1.

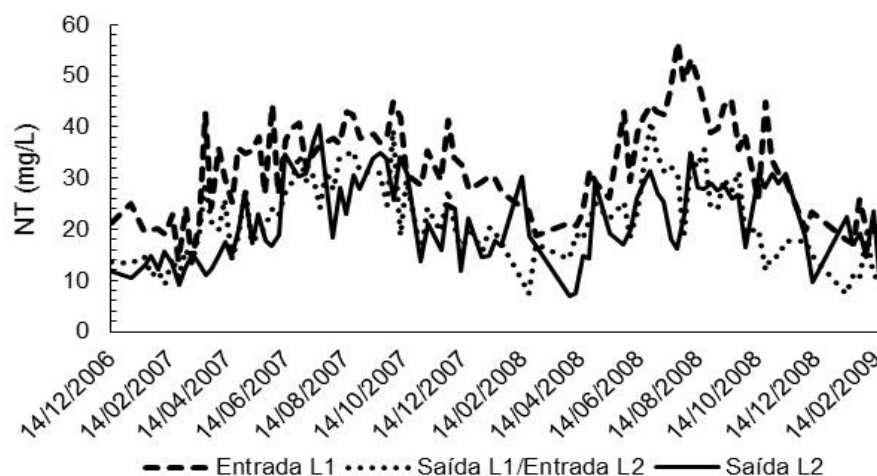


Figura 7.1: Concentração de nitrogênio total (NT) na entrada e na saída das lagoas de polimento 1 e 2 do CePTS, operando em série.

Nos meses de abril a agosto foi observado aumento da concentração de NT (inverno seco) e nos meses de outubro a fevereiro ocorreu uma queda (verão chuvoso). As lagoas apresentaram remoção de NT entre 20 e 30% e a eficiência global (L1+L2+L3-F1) em torno de 60%, sendo a maior parte removida como nitrogênio amoniacal. Esta eficiência está dentro da faixa típica de sistemas com lagoas, que varia entre 20 a 80% (ROCKNE; BREZONIK, 2006; ISOSAARI *et al.*, 2010). Mesmo em condições diferentes, a eficiência de remoção das lagoas não sofreu grandes alterações durante o ano. Uma explicação para tal fato foi devido a interferência dos fatores concentração (maior no inverno) e temperatura (maior no verão) sob a atividade biológica das bactérias.

A concentração de amônio no efluente das lagoas foi inferior em períodos onde a temperatura e o pH eram mais elevados, indicando maior remoção. A relação entre a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal com a temperatura e o pH foram mostradas nas Figuras 7.2 e 7.3, respectivamente. Essas relações foram mostradas somente para a primeira lagoa uma vez que os resultados apresentaram comportamento similar na segunda lagoa.

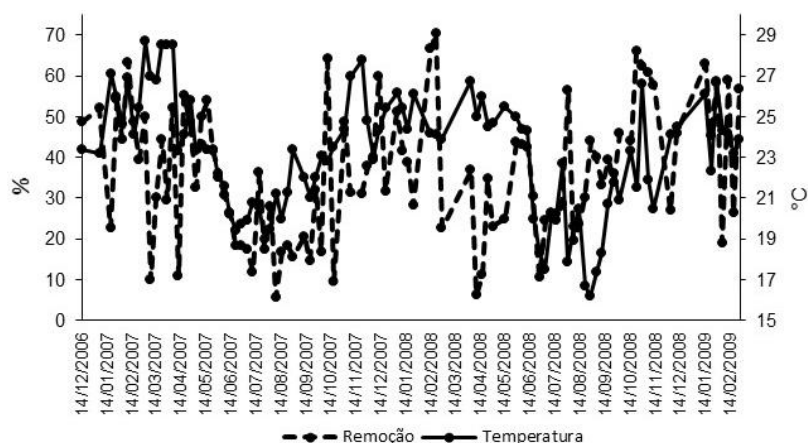


Figura 7.2: Relação entre a eficiência de remoção de amônio (%) e a temperatura na lagoa de polimento 1 do CePTS.

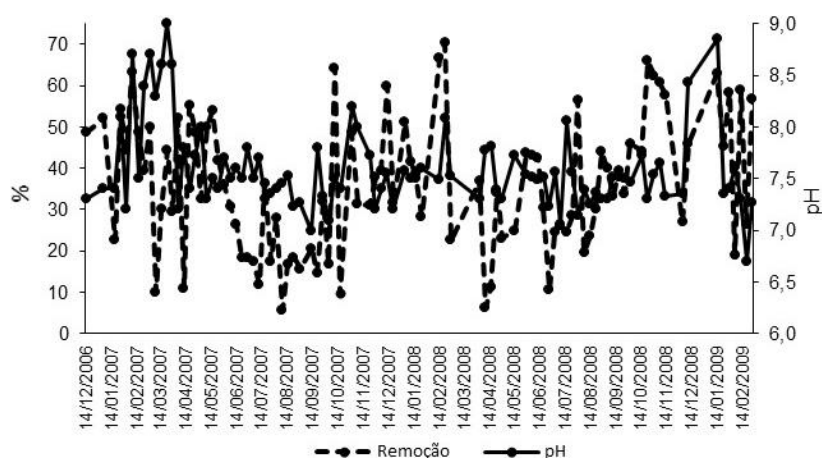


Figura 7.3: Relação entre a eficiência de remoção de amônio (%) e o pH na lagoa de polimento 1 do CePTS.

Uma hipótese para o aumento da remoção de amônia foi a absorção de nitrogênio pelas algas na coluna líquida. A maior temperatura na lagoa ocorreu nos meses com maior incidência de radiação solar que também fornece mais energia para fotossíntese e como resposta o pH aumentou devido à retirada da acidez carbônica (CO_2) da água pelas algas. Mesmo em condições de pH e temperatura mais altos a volatilização da amônia foi descartada, pois Assunção e von Sperling (2012), da mesma forma que Camargo Valero e Mara (2007), verificaram que a remoção por esse mecanismo foi baixa. Embora não se tenha evidências concretas, acredita-se que parte do nitrogênio amoniacal pode ter sido removido por nitrificação e desnitrificação no sedimento e parte por assimilação algal na coluna líquida das lagoas.

Nas lagoas, foi observado oxigênio em concentrações suficientes para a nitrificação e para a atividade das bactérias heterotróficas. Nas lagoas não foram observados valores altos de nitrato, sendo no máximo iguais a 1,1 mg $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$ para L1 e 2,4 mg $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$ para L2. Na

Figura 7.4 são mostrados os valores de nitrato medidos na primeira lagoa (L1) e na segunda lagoa (L2).

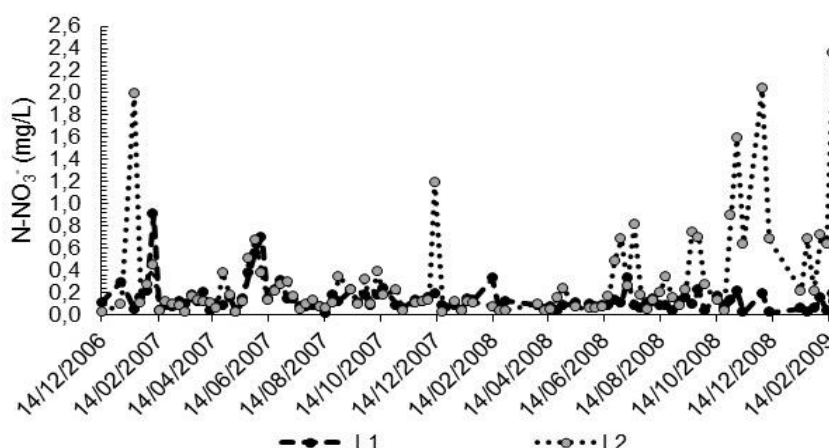


Figura 7.4: Concentração de nitrato medido no efluente das lagoas de polimento L1 e L2 do CePTS operando em série.

A pequena fração de nitrogênio oxidado (nitrito e nitrato) observada na saída das lagoas pode representar um valor residual da desnitrificação. Essa hipótese foi levantada devido à maior preferência das algas por amônio e pela presença dessa forma de nitrogênio no efluente da lagoa (amônio não removido), o que não implicaria a necessidade de absorção de nitrato pelas algas. Para explicar as transformações de nitrogênio, Camargo Valero *et al.* (2010b) realizaram experimentos com nitrogênio marcado por meio da aplicação de pulsos de amônio ($^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$) e nitrito ($\text{Na}^{15}\text{NO}_2$) em lagoas de maturação da Inglaterra e verificaram que a oxidação de amônio em nitrito e nitrato foi a via de transformação preferida, seguida por assimilação biológica. Os pesquisadores mostraram que a nitrificação pode ser considerada como um passo intermediário de remoção em lagoas que é mascarado pela desnitrificação simultânea, em condições de baixa atividade de algas.

A supremacia relativa do processo de nitrificação e desnitrificação sobre absorção biológica (principalmente de algas) depende da atividade fitoplanctônica, que utiliza o mesmo substrato da nitrificação (amônio). Camargo Valero *et al.* (2010b) por meio do balanço de massa de nitrogênio observaram que 30% do ^{15}N ficaram acumulados no lodo e apenas 1,5% na massa líquida da lagoa. O lodo representa um reservatório de nitrogênio orgânico que pode ser degradado e o material solúvel (ex. amônio) disponibilizado para a coluna líquida ou utilizado pela microbiota local. Keffala *et al.* (2011) relataram que no sedimento as condições são propícias para remoção biológica de nitrogênio em termos de disponibilidade de nutrientes (produtos da degradação), maior número de bactérias do ciclo do nitrogênio (maior teor de SSV) e diferentes condições em termos de OD, POR e pH.

7.1.2 Batimetria das lagoas de polimento

As batimetrias foram realizadas com o objetivo de avaliar o perfil de lodo acumulado (quantidade e distribuição) desde o início da operação das lagoas e para determinar o local de coleta de amostras de sedimento para os testes e análises laboratoriais. Na Figura 7.5 foram apresentadas as batimetrias da primeira e segunda lagoa que são objeto de estudo dessa pesquisa. Maiores detalhes sobre a batimetria das lagoas encontram-se em Possmoser-Nascimento (2014) no banco de dissertações da UFMG.

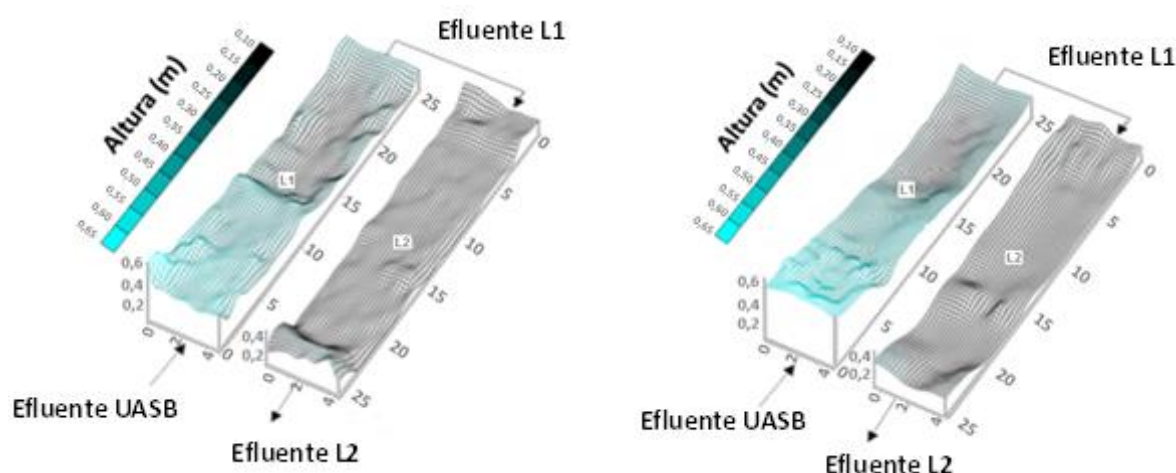


Figura 7.5: Resultados do estudo batimétrico das lagoas L1 e L2 após 10 anos de operação (a) e após 11 anos de operação (b).

Fonte: POSSMOSER-NASCIMENTO (2014).

Em ambas batimetrias foi observada maior distribuição do lodo próximo aos dispositivos de entrada e saída de cada lagoa. Passos *et al.* (2012), investigando a distribuição de lodo em uma lagoa facultativa do aeroporto de Confins em Belo Horizonte/MG, observou o mesmo comportamento, porém o maior acúmulo foi em uma das laterais e estava relacionado com a distribuição irregular do afluente pelas duas tubulações de entrada. O lodo se acumulou mais na parte que recebeu maior fração afluente. A distribuição irregular com grande acúmulo na entrada da lagoa com possível afloramento pode acarretar problemas com a qualidade do tratamento devido ao arraste de partículas com o efluente, além da necessidade de retirada do lodo antes do tempo previsto no projeto. Os dados da contribuição per capita, da altura média, do volume ocupado, do acúmulo de lodo ao ano e do tempo de operação obtidos na primeira e na segunda batimetria das lagoas de polimento podem ser observados na Tabela 7.3.

Tabela 7.3: Dados de acúmulo de lodo nas lagoas de polimento para a primeira e segunda batimetria.

	Primeira batimetria		Segunda batimetria	
	L1	L2	L1	L2
Altura média do lodo (m)	0,27	0,06	0,34	0,08

Volume do lodo (m ³)	37,6	6,90	42,6	8,90
Fração do volume total ocupado* (%)	35,1	6,50	39,8	8,30
Acúmulo (cm/ano)	2,44	0,45	2,58	0,54
Contribuição per capita (L/hab.d)	0,051	0,009	0,058	0,012
Contribuição per capita (m ³ /hab.ano)	0,019	0,003	0,02	0,004
Tempo de operação (anos)	10,0	10,0	10,8	10,8

*Valores calculados para uma profundidade média de 0,70 m.

Fonte: POSSMOSER-NASCIMENTO (2014).

O valor encontrado para contribuição per capita na primeira lagoa foi de 0,051 e 0,058 L/hab.d após 10,0 e 10,8 anos de operação, respectivamente. Esses resultados foram semelhantes aos dados observados em lagoas de polimento com menor tempo de operação. Castro Filho *et al.* (2005) e Brito *et al.* (1999) encontraram 0,05 L/hab.d para uma lagoa de polimento em operação há sete anos e 0,11 L/hab.d para uma lagoa de polimento experimental chicaneada com dois anos de operação. Na segunda lagoa a contribuição per capita foi de 0,009 e 0,012 L/hab.d após 10 e 10,8 anos de operação, respectivamente. Percebe-se que o acúmulo de lodo nas lagoas apresenta tendência natural de aumentar ao longo do tempo mas depende da vazão, da quantidade de sólidos e/ou da retenção de partículas nas unidades de pré-tratamento.

Além dos sólidos advindos com efluente do UASB foi observado nas lagoas a presença de macrófitas do tipo *Lemna*, porém em maiores quantidades na segunda lagoa. As macrófitas foram introduzidas para ocasionar um sombreamento e contribuir para o decaimento de algas. Apesar das macrófitas terem sido totalmente removidas das lagoas há alguns anos é frequente o seu ressurgimento. Ademais, nas lagoas foram observadas florações de algas, principalmente na segunda e terceira lagoa. Com isso, foi colocado um filtro de pedras na terceira lagoa do sistema para retenção de sólidos e garantia da qualidade final do efluente antes do lançamento no corpo receptor. Na Figura 7.6 foi mostrado a situação das lagoas em relação as florações de algas e presença de macrófitas no dia da coleta dos dados batimétricos.

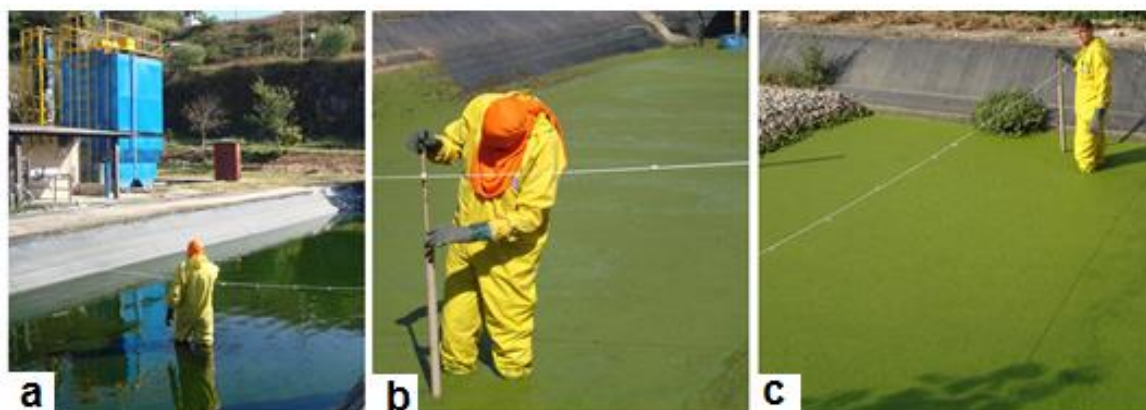


Figura 7.6: Aspecto visual em relação as florações de algas e macrófitas observado durante a batimetria nas lagoas de polimento L1 (a), L2 (b) e L3 (c).

O percentual do volume total ocupado até maio de 2012 foi aproximadamente 35% em L1 e 7% em L2. Na segunda batimetria, em fevereiro de 2013, o volume total ocupado foi 40 e 8% para L1 e L2, respectivamente. Após 11 anos de operação, não foram observadas grandes zonas de afloramentos de lodo, mesmo com a restrição de operação da primeira lagoa com uma lâmina inferior a 60 cm e o lodo na entrada já ter ocupado alturas semelhantes a essa. Em L2 a remoção do lodo deve ocorrer em torno de 20 anos ou mais, tomando o cuidado para não exceder 50% do volume total. Tal estimativa está em concordância com von Sperling *et al.* (2003). O único local em que o lodo se encontrou mais próximo da superfície foi na entrada da primeira lagoa.

As implicações do volume de lodo acumulado em lagoas estão relacionadas com a perda de desempenho devido à redução do TDH. Por outro lado, a presença do lodo pode ser importante para se obter um ambiente favorável para as atividades associadas à remoção de nitrogênio. De acordo com Namèche *et al.* (1997), Chabir *et al.* (2000), Picot *et al.* (2009) e Keffala *et al.* (2011), o lodo acumulado no fundo de lagoas pode exercer grande influência na remoção de nitrogênio devido à formação de camadas com variação em relação à concentração de OD e ao potencial redox (POR), que são importantes para o desenvolvimento de grupos de bactérias responsáveis pelo processo.

7.2 Fase experimental

7.2.1 Contribuição do sedimento no desempenho das lagoas de polimento

A interferência do lodo no desempenho foi avaliada por meio do monitoramento de parâmetros físicos e químicos de qualidade de água nas lagoas de polimento (com e sem lodo) operadas em paralelo e recebendo a mesma carga afluente. Antes do início do experimento, o lodo da segunda lagoa foi totalmente retirado e o volume preenchido novamente com efluente do reator UASB. Para promover as condições de estabilização, a coleta de amostras foi realizada após uma semana, que corresponde aproximadamente ao TDH teórico da lagoa. O monitoramento foi realizado durante sete meses (maio a novembro de 2013), incluindo os períodos seco e chuvoso. Nesta etapa, a primeira e a segunda lagoa foram denominadas L1 (com lodo) e L2 (sem lodo), respectivamente.

A vazão mediana efluente do reator UASB foi de 37,8 m³/d, valor similar à vazão de projeto do reator UASB (40 m³/d). As lagoas nessa fase receberam vazão mediana de 18,9 m³/d em cada uma, equivalente à metade do valor recebido pelo reator UASB. Os valores de TDH

mediano das lagoas foram 5,7 d para a lagoa com lodo e 6,2 d para a lagoa sem lodo. De acordo com a segunda batimetria, a lagoa com lodo estava com 40% do seu volume útil ocupado pelo sedimento. Nessas condições, o TDH do líquido foi menor ($5,7 \times (1-0,40) = 3,42$ d), o que pode implicar em possível perda de eficiência do sistema. Na Figura 7.7 são mostradas as variações da vazão afluyente e do TDH das lagoas de polimento (considerando no cálculo de TDH o volume ocupado pelo lodo).

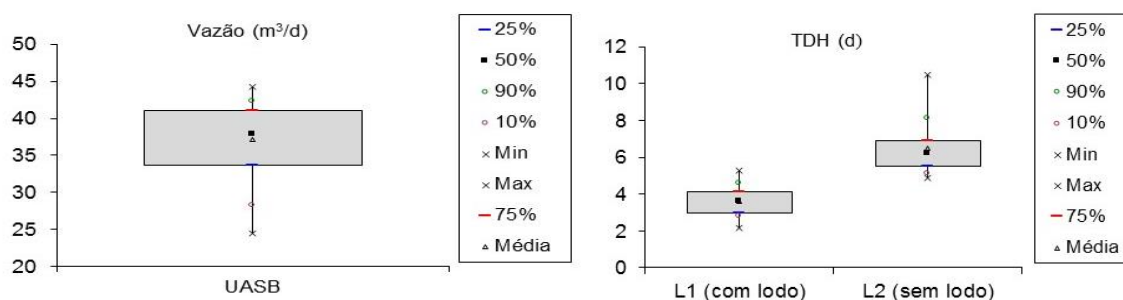


Figura 7.7: Box Plot dos dados de vazão afluyente (n = 47) ao reator UASB e TDH (n = 41) das lagoas de polimento do CePTS. O TDH em L1 foi calculado descontando o volume do lodo, ou seja, computando apenas o volume ocupado pelo líquido (lagoas operadas em paralelo).

Conforme exposto anteriormente, as lagoas foram construídas com um desnível entre elas, ou seja, a lagoa com lodo encontra-se 10 cm mais elevada que a lagoa sem lodo. Devido a essa diferença de cota entre as duas lagoas não foi possível manter o valor definido para a altura da lâmina d'água durante o teste de desempenho (0,70 m). Com isso, a profundidade média de operação de ambas as lagoas foi ligeiramente diferente, ou seja, de 0,71 e 0,74 m para as lagoas com e sem lodo, respectivamente. Esses valores foram próximo a altura máxima adotada para as lagoas durante os 10 anos de monitoramento (0,8 m).

Dias *et al.* (2014) verificaram que as lagoas de polimento do CePTS trabalharam durante os 10 anos de operação com profundidade entre 0,4 a 0,8 m, o que causou grande variação de TDH. Porém, os pesquisadores observaram que o desempenho na remoção da maioria dos constituintes foi acima de 50%, principalmente, quando as lagoas operaram com profundidades menores. Mara (2003) comentou que mesmo baixos valores de TDH são suficientes para remoção de matéria orgânica.

Na Tabela 7.4 são apresentados os valores medianos das variáveis físicas e químicas ao longo do sistema, bem como os valores significativamente diferentes entre as duas lagoas, segundo o teste não paramétrico de Wilcoxon ao nível de 5% de significância. Os resultados referentes a análise estatística estão apresentados na Tabela E.1 no APÊNDICE E.

Tabela 7.4: Resultados medianos das variáveis físicas e químicas (desvio padrão) avaliadas no sistema de tratamento no período em que as duas lagoas operaram em paralelo.

Parâmetro	N. dados	Efluente bruto	UASB	L1 (com lodo)	L2 (sem Lodo)
OD (mg/L)	48	-	-	6,0(2,7)	6,1(3,0)
POR (mV)	50	-130(94)	-103(62)	<u>32</u> (36)	<u>43</u> (41)
pH	41	7,1(0,3)	6,9(0,2)	<u>7,4</u> (0,4)	<u>7,5</u> (0,3)
CE (µS/cm)	44	785(117)	755(39)	738(39)	710(35)
Temperatura (°C)	50	23,6(1,2)	23,4(1,3)	21,1(2,0)	21,5(1,8)
DQO total (mg/L)	45	603(228)	213(56)	239(74)	220(67)
DQO solúvel (mg/L)	9	-	-	73(56)	70(53)
DBO total (mg/L)	20	161(81)	70(15)	67(20)	55(25)
DBO solúvel (mg/L)	9	-	-	21(9)	26(8)
SST (mg/L)	52	203(108)	49(21)	92(33)	91(31)
SSV (mg/L)	52	178(89)	40(19)	86(31)	84(29)
Alcalinidade total (mg/L)	42	-	281(38)	<u>246</u> (23)	<u>234</u> (18)
NTK (mg/L)	51	41(12)	39(6,1)	<u>32</u> (6,3)	<u>31</u> (6,3)
N. amoniacal (mg/L)	46	34(11)	37(4,8)	<u>28</u> (7,4)	<u>23</u> (6,3)
Nitrito (mg/L)*	36	ND	ND	ND	ND
Nitrato (mg/L)*	32	0,49(0,53)	0,72(0,50)	<u>0,72</u> (0,63)	<u>0,89</u> (0,57)

Valores sublinhados: valor significativamente diferente entre as lagoas de polimento (valor de $p < 0,05$).

*Limite de detecção do equipamento IC METROHN: 0,05 mg/L. ND = Não Detectável.

Na Tabela 7.5 é apresentada a eficiência das lagoas em termos da remoção de matéria orgânica, sólidos e dos compostos nitrogenados, assim como os valores significativamente diferentes, segundo o teste não paramétrico de Wilcoxon ao nível de 5% de significância. Os resultados referentes aos testes estatísticos estão apresentados na Tabela E.2 no APÊNDICE E.

Tabela 7.5: Eficiência de remoção média das variáveis físicas e químicas – reator UASB e lagoas de polimento em paralelo.

Parâmetro	N. Dados	Reator UASB	L1 (com lodo)	L2 (sem lodo)
DQO total (%)	45	54	-13	-6,5
DBO total (%)	20	56	10	20
SST (%)	52	70	-79	-84
SSV (%)	52	69	-105	-113
NTK (%)	51	-4,6	<u>20</u>	<u>23</u>
N. amoniacal (%)	46	-35	<u>21</u>	<u>28</u>
Nitrito (%)	36	-28	1,9	1,3
Nitrato (%)	32	2,6	<u>-48</u>	<u>-116</u>

Valores sublinhados: valor significativamente diferente entre as lagoas de polimento (valor de $p < 0,05$).

As concentrações medianas de oxigênio (OD) e de potencial redox (POR) foram 6,0 mg/L e 32 mV para a lagoa com lodo e 6,1 mg/L e 43 mV para a lagoa sem lodo (Tabela 7.4). Embora, esses parâmetros apresentaram uma tendência de aumento e queda correlacionadas só foram encontradas diferenças significativas para os valores de POR ao nível de 5%. Nas

Figuras 7.8 e 7.9 são mostradas as variações dos valores de oxigênio dissolvido (OD) nas duas lagoas e potencial redox (POR) ao longo do sistema.

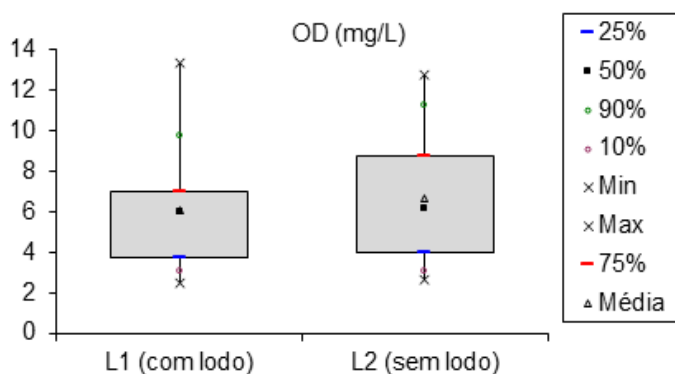


Figura 7.8: Box Plot dos valores de oxigênio dissolvido (OD) nas lagoas de polimento operadas em paralelo.

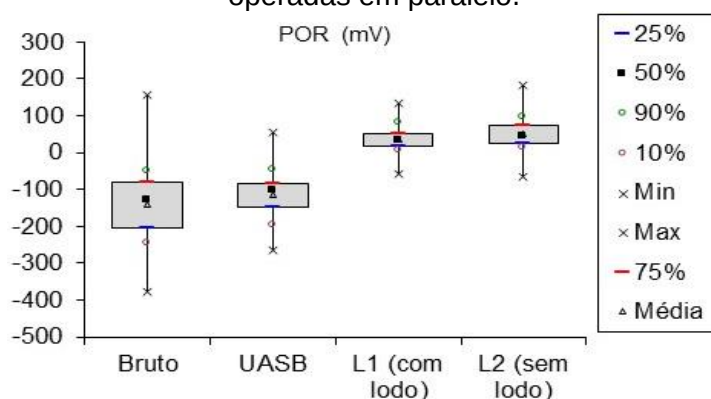


Figura 7.9: Box Plot dos valores de potencial redox (POR) ao longo do sistema com as lagoas operando em paralelo.

Tanto no efluente bruto como no efluente do reator UASB foram observados ambientes com características mais reduzidas em termos POR que favorecem o crescimento de bactérias anaeróbias e arqueias metanogênicas. Valores abaixo de -50 mV em águas residuárias ou lodos favorecem a degradação de compostos orgânicos mediados pelos íons sulfatos que ocorrem na ausência de oxigênio. Nas lagoas, esses valores foram maiores devido ao ambiente oxidante proporcionado pela oxigenação da água (atividade fotossintética). Porém, as medições de OD e POR foram realizadas, em campo, em amostras compostas do perfil líquido das lagoas e conforme será apresentado no item 7.6 ocorreu variação ao longo da profundidade na qual são observados ambientes anaeróbios e aeróbios com diferentes valores de potencial redox. Essa variabilidade ao longo da profundidade juntamente com a quantificação de bactérias do ciclo do nitrogênio ajuda na compreensão dos diferentes mecanismos de remoção de nitrogênio presentes em lagoas.

Íons presentes nos efluentes são responsáveis pela condutividade elétrica (CE) nas águas residuárias além de interferir na concentração de oxigênio (maior CE menor OD no líquido). Nas lagoas do CePTS não foram observadas diferenças significativas de condutividade elétrica, sendo os valores medianos iguais a 738 e 710 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para a L1 e L2, respectivamente. Como as lagoas receberam mesma carga orgânica as variações, em termos numéricos, podem estar relacionadas com a troca de materiais inorgânicos dissolvidos entre a camada de interface líquido-sedimento. Ademais, observou-se que a maior variabilidade dos resultados foram no efluente bruto. Na Figura 7.10 são mostrados os valores de CE ao longo do sistema.

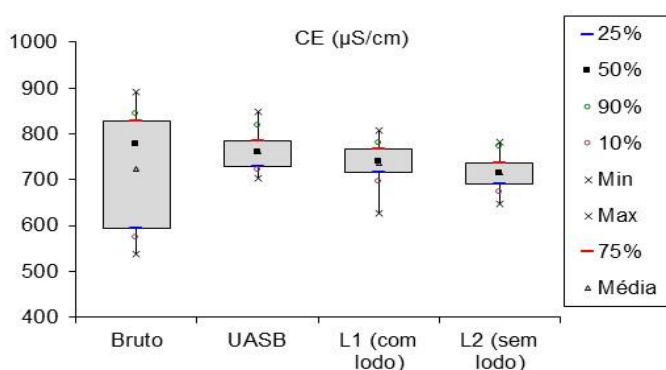


Figura 7.10: Box Plot dos valores de condutividade elétrica (CE) ao longo do sistema com as lagoas operando em paralelo.

Em relação ao pH observaram-se diferenças significativas entre as lagoas L1 e L2. Embora, a diferença em termos numéricos não foi grande, o resultado estatístico deve ser considerado pois, esses valores são apresentados em escala logarítmica. Os valores de pH atingiram valores acima de 8,0, indicando a alta atividade fotossintética. Ademais, pH acima de 8,0 favorece a formação de amônia livre no sistema. Porém, a maior parte dos resultados de pH foram abaixo desse valor. Na Figura 7.11 são mostrados os valores de pH ao longo do sistema.

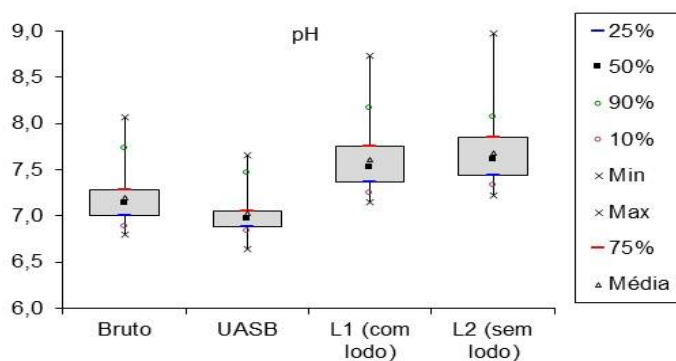


Figura 7.11: Box Plot dos valores de pH ao longo do sistema com as lagoas operando em paralelo.

De forma geral, acredita-se que a diferença de POR nas duas lagoas esteja associada à demanda de oxigênio dissolvido pelas bactérias presentes no lodo, além do consumo requerido para a oxidação de compostos inorgânicos, o que também foi relatado para lagoas da Bélgica por Namèche *et al.* (1997). No entanto, não houve diferença significativa de OD entre as lagoas devido à alta atividade fotossintética. Já os valores de pH podem estar relacionados com a atividade metabólica das algas (consumo de gás carbônico) nas duas lagoas durante o dia. Uma possível explicação para a diferença significativa de pH entre as lagoas (menor valor na lagoa com lodo) pode ser devido aos íons H^+ que foram liberados com o processo de nitrificação no sedimento e compartilhados entre a camada de interface líquido/sedimento.

A presença de sólidos suspensos indicou a presença de algas no efluente das lagoas, principalmente, na saída desses sistemas. Conforme relatado, as algas assimilam amônio e nitrato presentes no efluente, sendo esse mecanismo uma rota de remoção de nitrogênio importante em lagoas. Na Figura 7.12 são mostradas as concentrações de SST ao longo do sistema de tratamento.

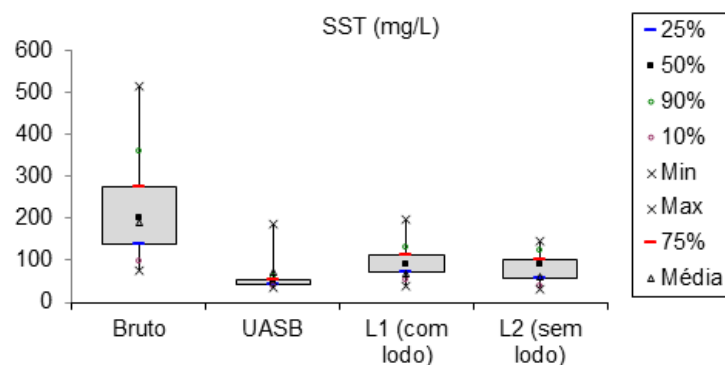


Figura 7.12: Box Plot dos valores de SST ao longo do sistema com as lagoas operando em paralelo.

A remoção de SST ocorreu praticamente no reator UASB (70%) e as lagoas apresentaram eficiências negativas para remoção de sólidos no sistema, principalmente, em função da produção de biomassa algal. As lagoas de polimento acumulam material no fundo ao longo do tempo devido a sedimentação das algas mortas e bactérias que crescem no sistema e dos sólidos em suspensão, a partir do efluente, (BOUZA-DEAÑO; SALAS-RODRÍGUEZ, 2013).

A sedimentação de algas é menos comum na entrada da lagoa devido à turbidez causada pelos sólidos, advindos do reator UASB, que diminuem a radiação na coluna d'água. Na saída, a

turbidez da água está relacionada com a presença de algas no perfil da lagoa e não somente com sólidos suspensos. Catunda *et al.* (2000) comentaram que à medida que se afasta da entrada da lagoa a sedimentação de sólidos provenientes do reator anaeróbio diminui, predominando a sedimentação de algas. A explicação para a eficiência negativa de SST foi realmente a presença de algas e macrófitas e não a ineficiência das lagoas na remoção de sólidos. Ademais, a eficiência de remoção de sólidos voláteis foi similar ao comportamento observado para os sólidos suspensos, ambas predominantemente negativas. Nas Figuras 7.13 e 7.14 são mostrados o percentual de remoção de matéria orgânica bruta em termos de DQO e DBO ao longo do sistema de tratamento.

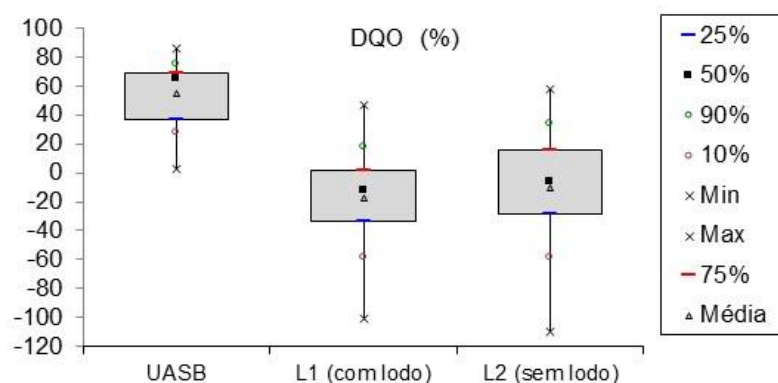


Figura 7.13: Box Plot da eficiência de remoção de matéria orgânica bruta em termos de DQO do sistema com as lagoas operando em paralelo.

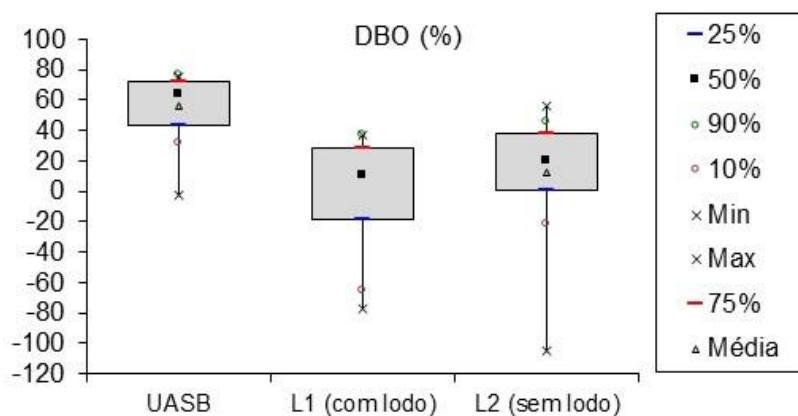


Figura 7.14: Box Plot da eficiência de remoção de matéria orgânica bruta em termos de DBO do sistema com as lagoas operando em paralelo.

A remoção de matéria orgânica no reator UASB foi pouco abaixo do percentual reportado na literatura, que varia entre 60 e 70% (VON SPERLING; CHERNICHARO, 2005). Em média foram observados remoção de 54% para DQO e 56% para DBO em termos de matéria orgânica bruta no reator UASB. Mesmo com a remoção de sólidos no UASB que diminuiu a carga orgânica afluyente em cada lagoa foram observadas eficiências de DQO_{total} e DBO_{total} negativas. Esse fato foi relacionado à configuração das lagoas em paralelo pois, resultados de

monitoramento das duas lagoas em série mostraram melhor remoção de matéria orgânica (75% DQO e 80% DBO) em comparação com essas lagoas em paralelo. Além disso, a coleta de amostras ocorreu somente nas duas primeiras lagoas, desconsiderando a terceira lagoa que apresenta um filtro de pedra na terça parte final. Esse resultado mostrou a importância da retenção de sólidos em sistemas com lagoas devido ao crescimento de algas.

Ao considerarmos a matéria orgânica solúvel pode-se observar, na lagoa com lodo, maior concentração de DQO ao contrário da DBO que foi menor (valores medianos). A fração orgânica biodegradável foi de 29% e 37% nas lagoas com e sem lodo respectivamente. O maior valor de DQO na lagoa com lodo pode ser devido a troca de material solubilizado (produtos de degradação) entre lodo e a camada líquida. Namèche *et al.* (1997) relataram que ocorrem trocas constantes de substâncias orgânicas e inorgânicas entre a camada de interface sedimento-efluente e a coluna d'água. Na Figura 7.15 são mostrados os valores de DQO e DBO solúveis nas lagoas.

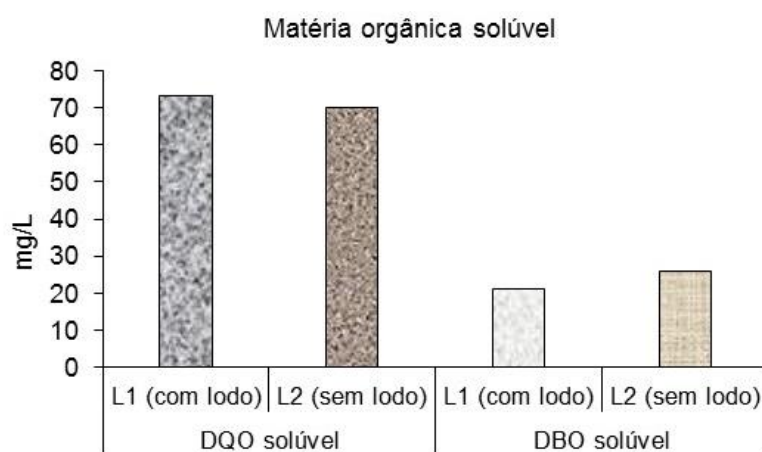


Figura 7.15: Concentração de matéria orgânica solúvel (DQO e DBO) nas lagoas de polimento operando em paralelo.

As variações de alcalinidade podem estar relacionadas com muitos mecanismos que ocorrem na lagoa como, por exemplo, assimilação de CO_2 pelas algas, o que causa aumento do pH. Outra explicação pode estar relacionada à nitrificação que consome alcalinidade e à desnitrificação, que libera parte da alcalinidade consumida na nitrificação. Na Figura 7.16 são mostradas as variações de concentração de alcalinidade total ao longo do sistema.

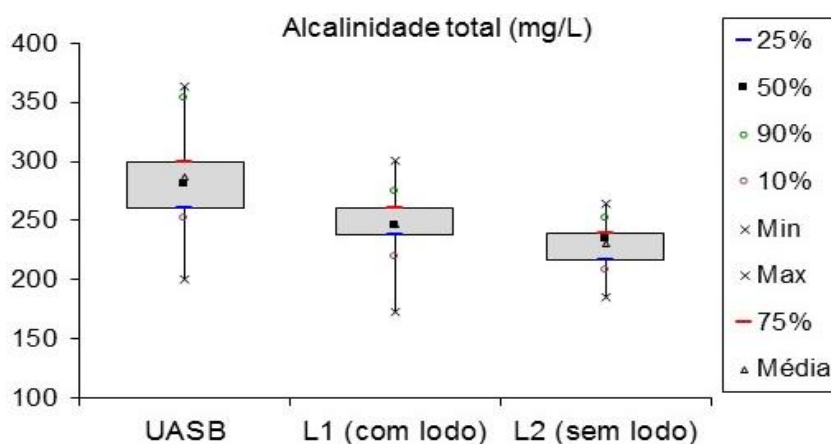


Figura 7.16: Box Plot da concentração de alcalinidade total ao longo do sistema com as lagoas operando em paralelo.

Embora, numericamente próximos os valores de alcalinidade observados nas lagoas foram estatisticamente diferentes. Supondo que todo o amônio removido nas lagoas foi por nitrificação e desnitrificação simultânea temos que a oxidação de 1 mg/L de N-amoniaco gera um consumo de alcalinidade de 7,1 mg/L e recupera metade (3,5 mg/L) para cada 1 mg/L de N-nitrato formado. Os resultados de alcalinidade total apresentados na Tabela 7.4 parecem indicar que todo N-amoniaco foi nitrificado e desnitrificado. Na lagoa L1, o N-amoniaco caiu de 37 para 28 mg/L, ou seja, pode ter havido uma nitrificação de 9 mg/L, o que geraria um consumo de alcalinidade de $9 \times 3,5 = 32$ mg/L. Na lagoa L2, observou-se que o N-amoniaco caiu de 37 para 23 mg/L, ou seja, 14 mg/L, o que geraria um consumo de alcalinidade de $14 \times 3,5 = 49$ mg/L. Esses resultados estão próximos do consumo mediano de alcalinidade total mensurado em cada lagoa, ou seja, 35 mg/L (281-246) para a L1 e 47 mg/L (281-234) para a L2. Como a assimilação biológica não pode ser descartada e há evidências de outros mecanismos que também participam da remoção de amônio, uma hipótese seria que nas lagoas ocorre entrada de amônio por meio da degradação de nitrogênio orgânico sedimentado e acumulado no lodo além daquele que entra com o afluente.

No efluente doméstico bruto há maiores concentrações de nitrogênio orgânico e amoniaco que as formas oxidadas. As formas orgânica e amoniaco diminuem ao longo do sistema por conversão em outras formas de nitrogênio ou por remoção propriamente dita, por exemplo, volatilização e desnitrificação. Na Figura 7.17 são mostradas as concentrações médias de compostos nitrogenados ao longo do sistema de tratamento.

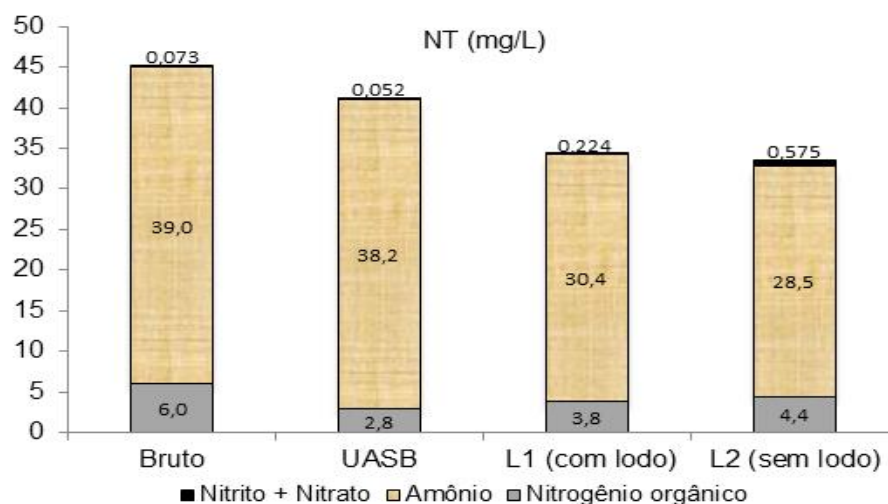


Figura 7.17: Concentração média de compostos nitrogenados ao longo do sistema de tratamento, no período em que as duas lagoas operaram em paralelo.

Parte do nitrogênio orgânico advindo do efluente bruto foi convertida em amônia no reator UASB uma vez que amonificação pode ocorrer em ambiente anaeróbico. As concentrações de nitrogênio oxidado foram praticamente insignificantes nos efluentes bruto e do UASB e nas lagoas as concentrações aumentaram pouco. Nas lagoas observou-se uma queda em termos de nitrogênio amoniacal associado a um baixo valor de nitrato que, possivelmente, indicaria nitrificação e desnitrificação simultânea. Essa constatação não excluiu outras formas de conversão e remoção de nitrogênio que serão mostradas por meio de simulação matemática no item 7.3.

As eficiências média de remoção de NTK e N-NH_4^+ foram significativamente diferentes entre as lagoas, sendo maior em L1. Cada lagoa removeu em torno de 20% para NTK e entre 20 e 30% para amônio. Assunção e von Sperling (2012) e Dias *et al.* (2014) relataram que as lagoas de polimento do CePTS removem cerca de 60% do amônio quando são operadas com três lagoas em série. No reator UASB não foi observado remoção de NTK e amônio e sim contribuição de 3,0 mg/L de N-NH_4^+ . Nas lagoas, a maior fração de nitrogênio presente na variável NTK foi de origem amoniacal (28 mg/L em L1 e 23 mg/L em L2). Do valor total de NTK, somente 4 e 8 mg/L correspondem à concentração mediana de nitrogênio orgânico em L1 e L2, respectivamente. Nas Figuras 7.18 e 7.19 são mostradas as variações dos valores de concentração de NTK e N-NH_4^+ ao longo do sistema.

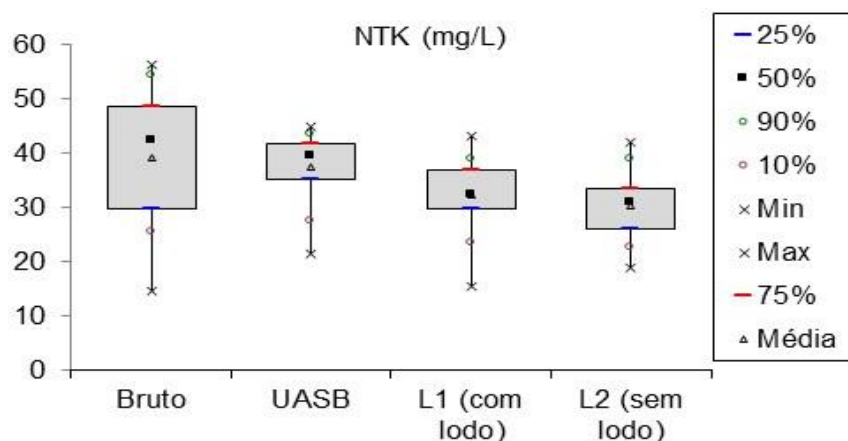


Figura 7.18: Box Plot da concentração de NTK ao longo do sistema de tratamento com as lagoas operando em paralelo.

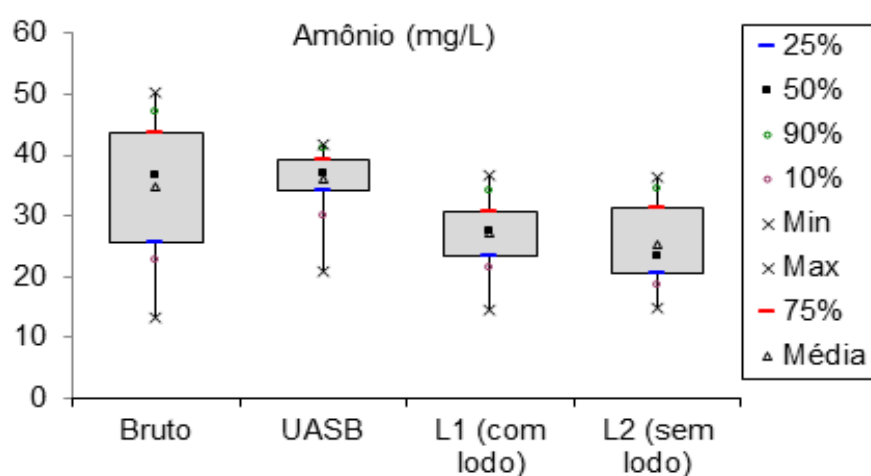


Figura 7.19: Box Plot da concentração de N-NH_4^+ ao longo do sistema de tratamento com as lagoas operando em paralelo.

Partindo do princípio que ambas lagoas receberam mesma carga orgânica do reator UASB e mesmo que o residual em cada lagoa foi bastante baixo, os resultados significativamente diferentes de nitrato na lagoa com lodo relacionados com a presença do sedimento. Os valores de N-NO_3^- foram similares, porém, um pouco menor na lagoa com lodo, indicando que houve remoção de nitrogênio por nitrificação e desnitrificação simultânea no sedimento somada à atividade algal na coluna d'água. Conforme relatado anteriormente, no lodo pode ser encontrado maior abundância de bactérias do ciclo do nitrogênio devido a formação de ambiente estratificado em relação à concentração de oxigênio enquanto na coluna líquida a atividade fotossintética é intensa. A estimativa da quantidade de bactérias em cada camada da lagoa foi apresentada no item 7.2.5. Na Figura 7.20 são mostradas as variações de concentração de nitrato nas lagoas com e sem lodo.

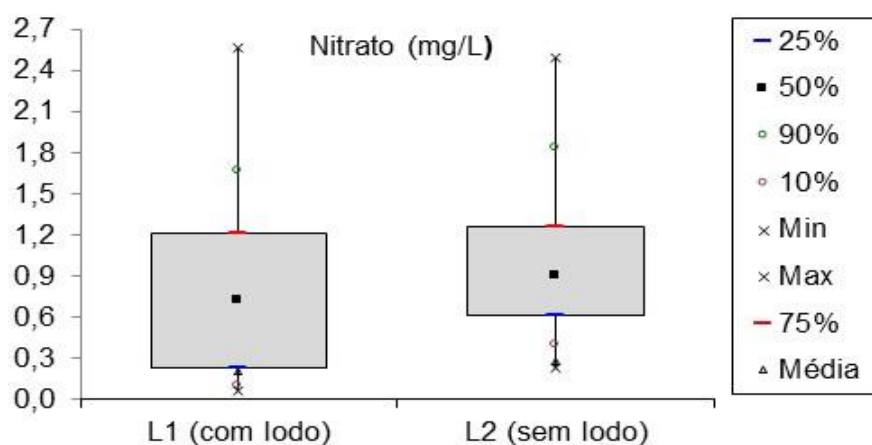


Figura 7.20: Box Plot da concentração de N-NO_3^- nas lagoas de polimento operando em paralelo.

Senzia *et al.* (2002) e Adrianarison *et al.* (2006) alegaram que as baixas concentrações de nitrito e nitrato no efluente de lagoas de estabilização não indicariam que a nitrificação foi irrelevante, como afirmaram Pano e Middlebrooks (1982). Como a concentração do íon amônio na saída das lagoas parece ser suficiente para assimilação da biomassa ($> 15 \text{ mg/L}$) a hipótese de absorção de nitrato pelas algas pode não ocorrer, uma vez que estas têm preferência pelo íon amônio. Ademais, Mayo (2013) relatou que a assimilação não indicaria necessariamente remoção de nitrogênio total do sistema e sim conversão da forma iônica em orgânica na biomassa em comparação com processos no qual o nitrogênio é retirado do sistema na forma gasosa (desnitrificação, volatilização). Para que ocorra remoção do nitrogênio que foi incorporado pela biomassa algal é necessário a retirada das algas do sistema (medida operacional) ou após a sedimentação desses organismos o nitrogênio orgânico seja liberado ao meio e convertido em outros processos dentro da lagoa.

7.2.2 Remoção potencial de nitrato nas lagoas de polimento com e sem sedimento

Conforme relatado anteriormente, a concentração de nitrato na saída das lagoas de polimento do CePTS foi sempre baixa em comparação com a quantidade de nitrogênio total removida. Assunção e von Sperling (2012) mediram a concentração de nitrogênio total na entrada (39 mg/L) e na saída (30 mg/L) da primeira lagoa do CePTS operadas em série e verificaram que a remoção média foi de 23%. Esse percentual de remoção equivale a $12,1 \text{ kg/ha.d}$ ($30 \text{ m}^3/\text{d}$, 224 m^2). Do total removido apenas 3,7% representou a conversão de amônio em nitrato ($0,45 \text{ kg/ha.d}$). Mayo (2013) relatou que muitos estudos relacionaram a baixa concentração de nitrato com a nitrificação insignificante mesmo em sistemas de lagoas com alta concentração de OD e tempo de detenção longo, ou seja, removem primeiro a matéria orgânica carbonácea e depois oxidam amônia.

O amônio, além de ser substrato para nitrificação, é a fonte inorgânica de nitrogênio preferencialmente utilizada pelos micro-organismos, uma vez que já se encontra no estado de oxidação (-3) utilizado dentro das células. Contudo, quando o N-NH_4^+ não está disponível para síntese, muitos micro-organismos podem utilizar, como alternativa, formas oxidadas de nitrogênio, tais como N-NO_3^- e N-NO_2^- . Quando uma forma oxidada de nitrogênio é utilizada, os micro-organismos devem reduzi-lo ao estado de oxidação (-3) do íon NH_4^+ , processo que requer elétrons e fonte de energia (RITTMAN & MC CARTY, 2001). Nas lagoas do CePTS a concentração de nitrogênio amoniacal na entrada parece ser suficiente para os processos que ocorrem no sistema, uma vez que no efluente final da terceira lagoa observou-se valor residual (média histórica de $11 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{L}$). Esse fato infere que, mesmo sob condições de assimilação predominante, há amônio disponível para outros mecanismos de conversão e remoção que utilizam esse substrato. Acredita-se que parte do amônio foi transformada em nitrato e posteriormente em nitrogênio gasoso, porém, não se sabe o percentual desse valor, já que no efluente foi observado apenas o residual dos processos.

Pelos dados históricos, sabe-se que a nitrificação participa da remoção de amônio em lagoas mas, não há evidências que a desnitrificação esteja ocorrendo nas lagoas do CePTS. Para verificar o potencial de remoção de nitrato aplicou-se uma massa em pulso de NaNO_3 representativa da concentração inicial de $30 \text{ g N-NO}_3^-/\text{m}^3$ nas lagoas com lodo e sem lodo. Na Figura 7.21 é mostrado o local de preparação e aplicação do nitrato de sódio nas lagoas.



Figura 7.21: Local de preparação e (a) e aplicação (b) da massa de nitrato de sódio antes de ser direcionado para as lagoas.

A massa de nitrogênio aplicada foi de $3,30 \text{ kg}$ para a lagoa com lodo (volume de $110,05 \text{ m}^3$) e $3,37 \text{ kg}$ para a lagoa sem lodo (volume de $112,48 \text{ m}^3$). A diferença entre os volumes de cada lagoa foi causada pelo maior valor da altura da lâmina d'água na lagoa sem lodo devido ao desnível do terreno. A massa de nitrato de sódio ($12,95\% \text{ N}$) aplicado em cada lagoa foi 25

kg. Antes da aplicação, foi necessário diluir a massa de nitrato de sódio em uma caixa com capacidade de 1000 L de efluente do UASB para se obter a concentração desejada ($30 \text{ g N-NO}_3^-/\text{m}^3$) em cada lagoa.

O experimento foi realizado nas duas lagoas de polimento, operadas em paralelo, recebendo a mesma vazão e carga afluente. As lagoas já se encontravam em paralelo há sete meses, porém, a deposição de partículas na lagoa que teve o lodo removido (L2) foi irrelevante. Nesse período foi estimado um acréscimo de lodo de 0,76 cm considerando a taxa média de acúmulo de 2,58 cm/ano obtida por Possmoser-Nascimento *et al.* (2013) para o mesmo sistema operando em série. A taxa anual de lodo acumulado obtida para as lagoas operando em paralelo foi menor que o valor reportado por Possmoser-Nascimento *et al.* (2013) em função da menor vazão utilizada no cálculo. Os resultados experimentais do teste de aplicação do pulso de nitrato nas lagoas com e sem lodo estão apresentados no APÊNDICE F.

O efluente do UASB misturado com a massa de nitrato de sódio foi direcionado na entrada das lagoas e gastou 105 minutos para escoar totalmente. A vazão afluente média foi $18,9 \text{ m}^3/\text{d}$ e o monitoramento foi realizado durante 18 dias, que correspondem a três vezes o TDH médio aproximado de cada lagoa. A vazão excedente devido aplicação de sal em cada lagoa durante o tempo de 105 minutos foi $0,0095 \text{ m}^3/\text{min}$. Os valores de TDH reais medianos nas duas lagoas foram de 5,7 d para a lagoa com lodo (sem descontar o volume ocupado pelo lodo) e 6,2 d para a lagoa sem lodo. Na Figura 7.22 é mostrada a variação da concentração de nitrogênio (N-NO_3^-) efluente com tempo após a adição do pulso de nitrato.

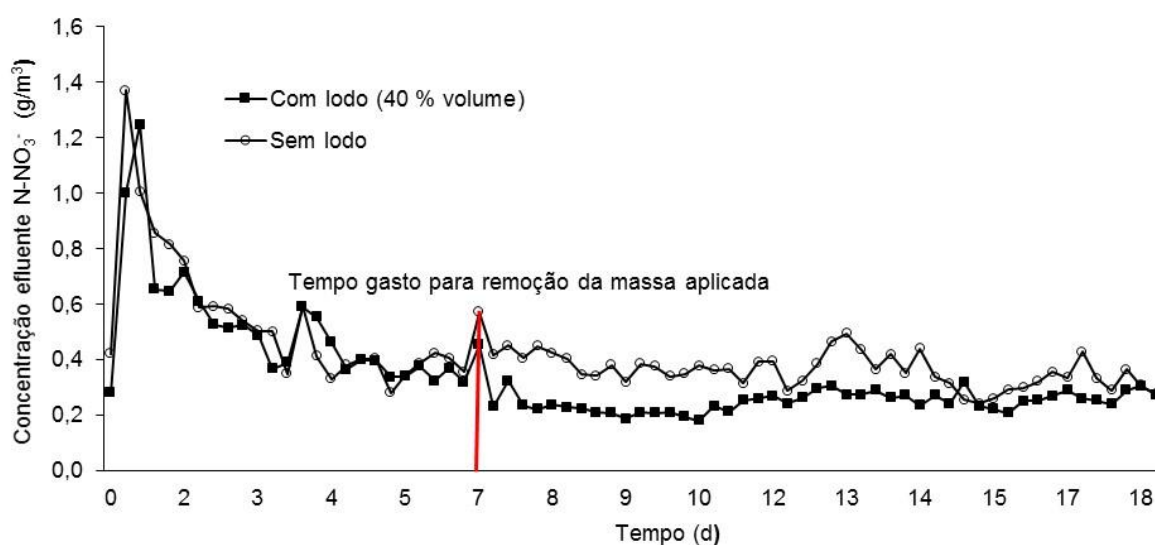


Figura 7.22: Concentração de nitrogênio (N-NO_3^-) na saída das lagoas de polimento ao longo do tempo, após a aplicação do pulso de nitrato.

O maior valor de concentração de nitrato foi observado nas primeiras 24 horas do teste. A massa de N-NO_3^- aplicada foi praticamente removida em 6,8 dias, que corresponde aproximadamente ao valor de TDH das lagoas. Nesse período foram removidas as massas de 3,18 e 3,17 kg de N-NO_3^- das lagoas com e sem lodo, respectivamente, sendo esses próximos à massa aplicada (3,24 kg de N-NO_3^-). Após este período ocorreu uma pequena remoção de N-NO_3^- e os valores se aproximaram dos resultados encontrados nas lagoas de polimento em sua operação rotineira, ou seja, valores históricos médios de 0,22 mg/L na lagoa com lodo e 0,35 mg/L na lagoa sem lodo. Estes valores podem ser considerados como valores de *background*. Na Figura 7.23 é mostrada a massa acumulada de N-NO_3^- nas lagoas.

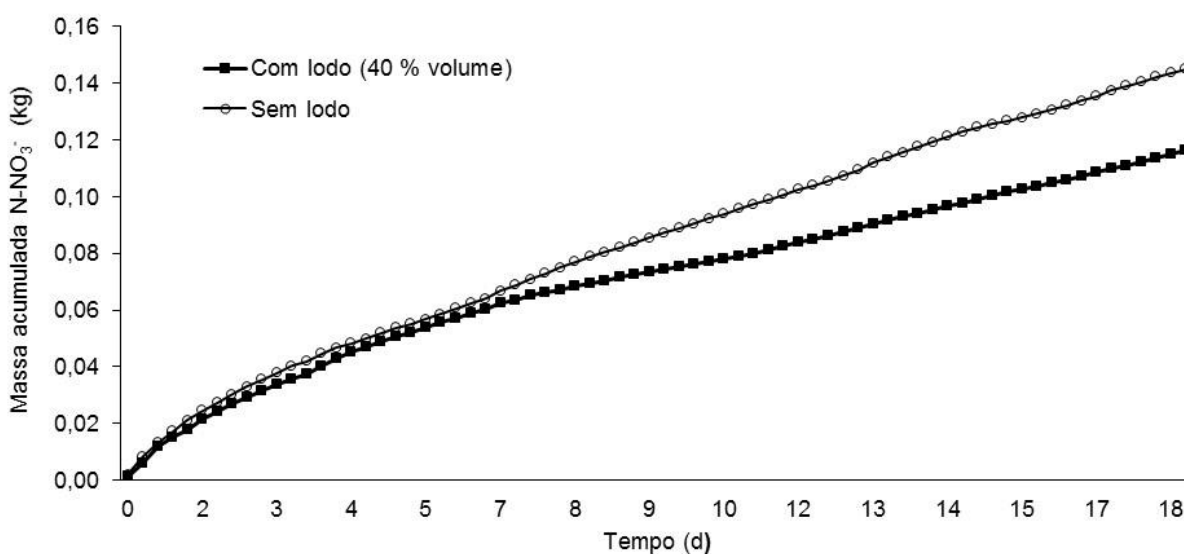


Figura 7.23: Massa acumulada de nitrogênio (N-NO_3^-) na saída das lagoas de polimento ao longo do tempo, após a aplicação do pulso de nitrato.

As taxas de aplicação (TAS) e remoção (TRS) superficial de nitrato foram 3,23 e 3,03 $\text{g/m}^2.\text{d}$ para a lagoa com lodo e 3,29 e 3,09 $\text{g/m}^2.\text{d}$ para a lagoa sem lodo, considerando as áreas de 155 e 152 m^2 , respectivamente. Observou-se que sobrou apenas um residual do total de nitrato aplicado nas lagoas. Esse resultado é observado nos valores rotineiros de monitoramento das lagoas durante os 10 anos de operação. Com isso, foi verificado que parte do nitrato é perdido no sistema e como a concentração de amônia é suficiente para assimilação da biomassa, principalmente de algas, o nitrato aplicado foi removido por desnitrificação. A remoção por esse processo pode ter sido ainda maior pois, não foi considerada a nitrificação da amônia veiculada pelo afluente após a adição do pulso de nitrato. Porém, mesmo que as concentrações de N-NH_4^+ e oxigênio (durante o dia) na primeira lagoa sejam suficientes para que a nitrificação se torne mais efetiva, observou-se que os valores de N-NO_3^- são sempre menores que 1 mg/L.

A perda da massa de nitrato aplicada em pulso, foi similar nas duas lagoas visto que o valor de remoção diário de N-NO_3^- foi praticamente o mesmo, ou seja, 0,47 kg/d para as lagoas com e sem lodo, respectivamente. A eficiência de remoção durante 6,8 dias foi 98,1% para a lagoa com lodo e 97,8% para a lagoa sem lodo. Esse resultado foi maior que o percentual encontrado por Mayo (2013). O pesquisador encontrou 89,1% de remoção ao estudar uma lagoa de maturação terciária com TDH = 7,6 d e TRS = 0,37 g/m².d (0,527 kg/d e 1425 m²). A alta remoção na lagoa com lodo não era esperada pois, o desempenho diminui devido ao volume de lodo ocupado que o reduz o TDH e, consequentemente, a eficiência do sistema. Apesar da redução do TDH em L1, o desempenho similar nas duas lagoas e esse resultado mostrou que o sedimento tem papel importante e corrobora com os relatos apresentados na literatura. Ademais pode-se observar na Figura 7.22 que as concentrações de nitrato no efluente da lagoa com lodo foram inferiores aos da lagoa sem lodo após o tempo considerado para a remoção do nitrato aplicado (6,8 d).

A remoção de N-NO_3^- nas lagoas pode estar relacionada com o perfil de oxigenação durante o dia e a noite. Observa-se, que a lagoa fica praticamente anaeróbia ou anóxica durante algumas horas da noite e com alta concentração de oxigênio grande parte do dia (resultados mostrados no item 7.2.4). Segundo Keffala *et al.* (2011), na camada imediatamente abaixo da interface líquido-sedimento há bactérias desnitrificantes em maiores quantidades que na camada líquida da lagoa. Este fato explicaria o desempenho similar encontrado nas duas lagoas, pois o sedimento contribuiu para que a lagoa não perdesse a eficiência, mesmo com 40% do volume ocupado por lodo. De forma geral, o alto desempenho nas duas lagoas esteve associado à estratificação vertical e circulação da massa de água que leva oxigênio para o fundo de ambas lagoas.

7.2.3 Perfil vertical das variáveis físicas e químicas ao longo da camada líquida (efluente) e do sedimento das lagoas

Fatores abióticos, tais como oxigênio e disponibilidade de nutrientes (ex. matéria orgânica para desnitrificantes), são importantes para estabelecer condições de crescimento de um grupo bacteriano em detrimento de outro. Devido a variabilidade de concentração de N-NH_4^+ , N-NO_3^- , N-NO_2^- e AT (alcalinidade total) ao longo da profundidade são observadas diferentes condições para desenvolvimento dos diversos grupos de bactérias envolvidos no ciclo do nitrogênio. A mensuração dessas variáveis permite ter uma ideia aproximada da composição do perfil vertical e dos mecanismos que possam estar ocorrendo em lagoas. Para tanto foram coletadas amostras nos oito pontos do perfil vertical das lagoas, com e sem lodo, conforme

metodologia descrita no item 6.3.2 e, posteriormente, realizadas as análises laboratoriais das variáveis N-NH_4^+ , N-NO_3^- , N-NO_2^- e AT.

As variáveis físicas e químicas avaliadas apresentaram diferenças entre o topo e o fundo das lagoas, principalmente, na lagoa com lodo (Figuras 7.24 a 7.27). Nessa etapa, as amostras foram numeradas de 1 a 4, sendo essas denominadas como: 1 (coluna líquida), 2 (lodo aeróbio), 3 (lodo anóxico) e 4 (lodo anaeróbio) na lagoa com lodo (L1), e na lagoa sem lodo (L2) todos números corresponderam à parte líquida. A amostragem em L2 foi realizada na mesma profundidade e posição de L1, coletando apenas o efluente (camada líquida), uma vez que nessa lagoa o lodo foi totalmente retirado.

Em termos de matéria orgânica carbonácea observou-se que na lagoa com lodo os valores de COT foi maior no lodo aeróbio (amostra 2 – L1) e diminuiu nas outras camadas e na lagoa sem lodo não apresentou grandes variações (Figura 7.24). Esse fato pode ser explicado pela degradação do material orgânico depositado no fundo da lagoa ao longo do tempo e pela troca de materiais entre a interface lodo-sedimento. Ademais, os menores valores de carbono orgânico nas camadas de lodo anóxico e anaeróbio em L1 podem estar relacionados à atividade das bactérias desnitrificantes heterotróficas.

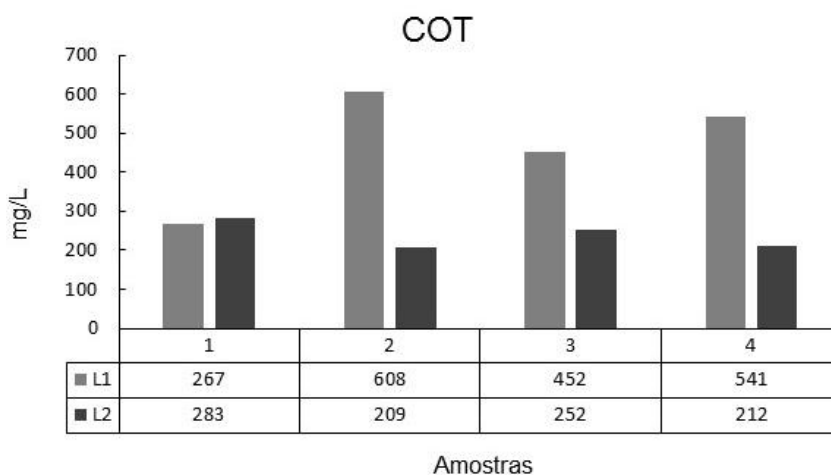


Figura 7.24: Concentração média de matéria orgânica carbonácea (COT) nas quatro camadas (de 1 para 4 = do topo para o fundo) das lagoas de polimento L1 (com lodo) e L2 (sem lodo).

Em relação aos compostos de nitrogênio observou-se que em L1 o amônio foi maior no lodo anaeróbio e anóxico, apresentando uma queda nas camadas acima destas. Possivelmente, ocorreu degradação anaeróbia de nitrogênio orgânico em amônio que foi difundido por diferença de concentração para outras camadas. Na camada aeróbia do lodo e no efluente, os menores valores de amônio podem estar relacionados a nitrificação. Outra hipótese para a

queda de amônio entre as camadas do lodo é a atividade das bactérias anammox em camadas mais profundas (OD ~ 0 mg/L). Por outro lado, nas lagoas foi observado presença de algas e macrófitas em grande quantidade inferindo que na parte líquida o amônio foi consumido por esses organismos. Em L2 não houve grande diferença na concentração de amônio nas camadas sendo esses próximos entre si. Na Figura 7.25 são mostradas as frações de nitrogênio na forma de amônio, nitrato e nitrito nas quatro camadas das duas lagoas.

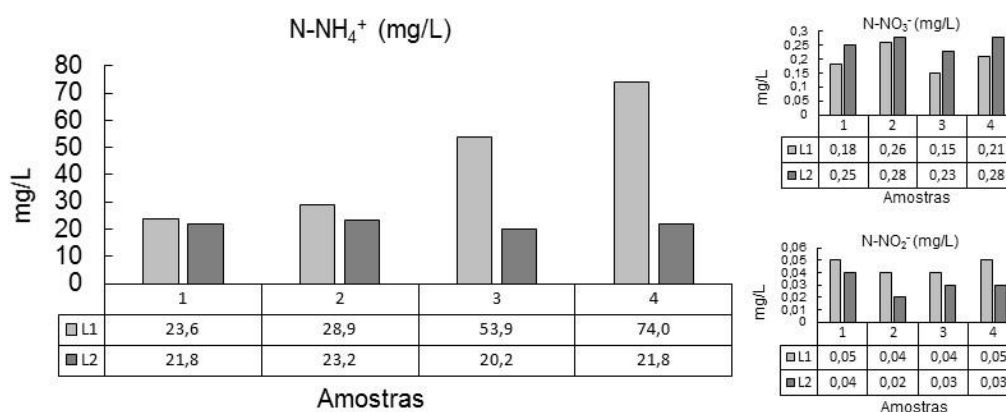


Figura 7.25: Concentração média de amônio, nitrato e nitrito nas quatro camadas (de 1 para 4 = do topo para o fundo) das lagoas de polimento L1 (com lodo) e L2 (sem lodo).

Os perfis de nitrato apresentaram resultados similares nas duas lagoas sendo maiores nas camadas 1 e 2 e menores nas camadas 3 e 4. Os valores de nitrito, que possuem maior instabilidade e reagem de forma rápida, apresentaram comportamento irregular nas duas lagoas sendo maior na camada 1 e com tendência de aumento do topo para o fundo nas camadas 2 até 4 das duas lagoas. De forma geral, observou que tanto nitrato quanto nitrito foram baixos nas duas lagoas. Esse fato pode indicar que houve nitrificação seguida de desnitrificação pois, as lagoas apresentam condições propícias como, por exemplo, oxigênio, amônio e alcalinidade total para que o processo de nitrificação ocorresse de forma plena, além da disponibilidade de material orgânico para a desnitrificação. Outro fato importante a ser considerado é a remoção via anammox no efluente (camada líquida) uma vez que nas lagoas foram observadas condições anóxicas ou até mesmo anaeróbias em toda profundidade durante algumas horas da madrugada e início da manhã (resultados apresentados no item 7.2.4), além da estratificação das camadas do lodo que permite o crescimento de outros micro-organismos do ciclo do nitrogênio.

A alcalinidade total (AT) está diretamente relacionada com o processo de nitrificação e desnitrificação, entretanto, outros fatores como, por exemplo, a atividade algal podem causar alterações nos valores dessa variável. Nas lagoas foi observado maiores valores de AT no efluente (camada líquida) das duas lagoas e, possivelmente, estão relacionados com a

atividade fotossintética das algas. Oliveira e von Sperling (2010) observaram maior predominância de algas dos gêneros *Clorofíceas* e *Euglenofíceas* nas lagoas do CePTS. Outra possibilidade para os maiores valores de AT nessa camada pode ser devido ao efluente de entrada advindo do UASB. De forma geral, os valores de alcalinidade foram pouco maiores em todas as camadas da lagoa sem lodo (L2) em comparação com a lagoa com lodo (L1). Em L1, na camada 2 (lodo aeróbio) a alcalinidade foi menor que nas demais camadas e apresentou leve aumento na camada 3 (lodo anóxico) e posterior queda na camada 4 (lodo anaeróbio). Os resultados observados no lodo aeróbio parecem estar relacionados à nitrificação, que consome alcalinidade, ao contrário da desnitrificação que devolve parte da alcalinidade consumida ao efluente. Os valores de AT nas duas lagoas podem ser observados na Figura 7.26.

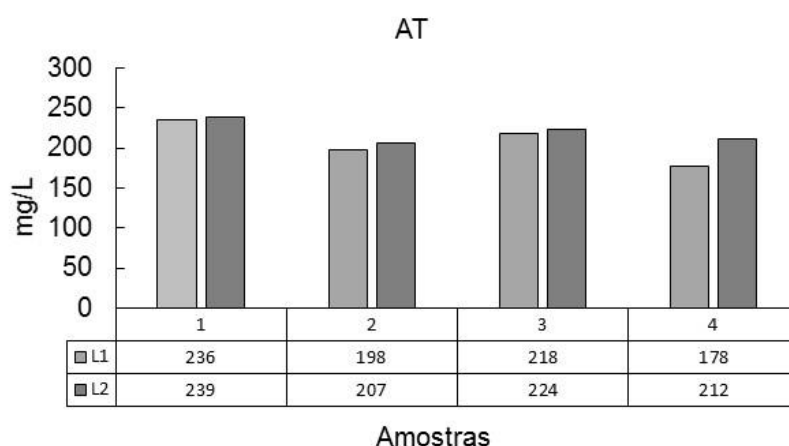


Figura 7.26: Concentração média de alcalinidade total nas quatro camadas (de 1 para 4 = do topo para o fundo) das lagoas de polimento L1 (com lodo) e L2 (sem lodo).

Os sólidos totais das duas lagoas apresentaram faixas de valores bastante diferentes devido ao material acumulado por aproximadamente 10 anos em L1. Ademais, o sedimento da lagoa com lodo apresentou-se bastante fluído nas camadas aeróbia e anóxica com umidade em torno de 99% e pouco mais denso no fundo (camada anaeróbia). Como os valores de L1 foram apresentados em mg/L considerou-se a densidade do lodo igual a 1020 kg/m³ (VON SPERLING, 2005). Os sólidos totais (ST) e os voláteis (SV) mensurados nas quatro camadas das lagoas estão apresentados na Figura 7.27.

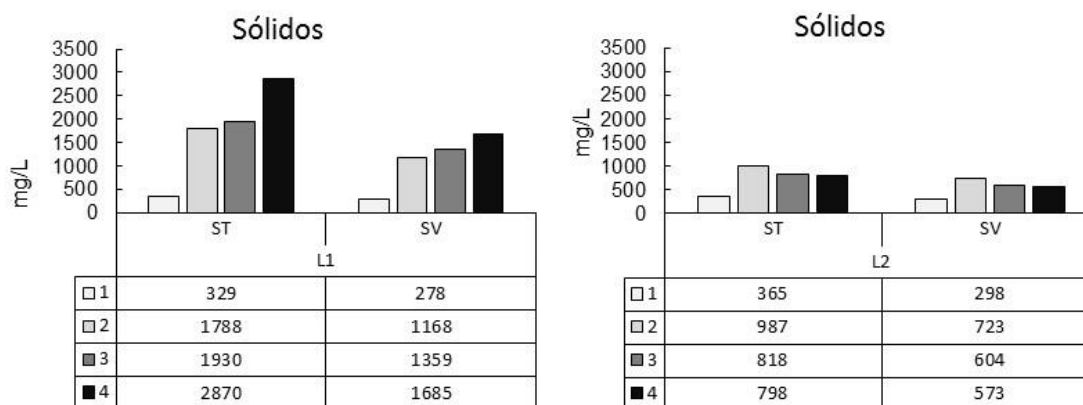


Figura 7.27: Variação da concentração de sólidos (totais e voláteis) nas quatro camadas (de 1 para 4 = do topo para o fundo) das lagoas de polimento L1 (com lodo) e L2 (sem lodo).

A concentração de ST variou entre 329 a 2870 mg/L na lagoa com lodo (L1) e entre 365 a 798 mg/L na lagoa sem lodo (L2). A razão SV/ST foi entre 71,8 a 81,6% nas quatro camadas de efluente da lagoa sem lodo (L2) e apresentou uma tendência de queda na lagoa com lodo (L2), sendo encontrados 85% na camada 1 (efluente) e 65, 70 e 59% nas três camadas de lodo (do topo para o fundo). Os percentuais de sólidos voláteis foram maiores no topo da lagoa com lodo (L1) e diminuíram à medida que a profundidade aumentou, uma vez que no fundo a fração orgânica encontra-se mais estabilizada. Na lagoa sem lodo (L2) não foi observado esse comportamento, sendo o maior teor de sólidos na segunda camada líquida.

7.2.4 Variação de OD, T, POR e pH na superfície e na interface líquido-sedimento

Para entender melhor o comportamento da remoção de nitrogênio nas lagoas, foram monitoradas, com auxílio de um sensor digital, as variáveis OD, T, POR e pH durante 7 dias consecutivos em intervalos de 30 em 30 minutos. Devido ao compartilhamento das sondas entre o grupo de pesquisa não foi possível mensurar ao mesmo tempo as duas lagoas de polimento. Desta forma, os dados de perfil das variáveis supracitadas serão apresentados com maiores detalhes para a primeira lagoa de polimento (L1). Porém, as condições ambientais relativas às mistura e estratificação das massas de água nas duas lagoas de polimento do CePTS estão sendo avaliadas em outra pesquisa do grupo, e somente alguns dados serão apresentados com o objetivo de auxiliar na discussão dos resultados encontrados nessa etapa. Na Figura 7.28 é mostrado o perfil de temperatura ao longo do tempo em L2 (os dados foram mensurados no estudo sobre a hidrodinâmica e serão apresentados apenas para demonstrar a similaridade de comportamento entre L1 e L2).

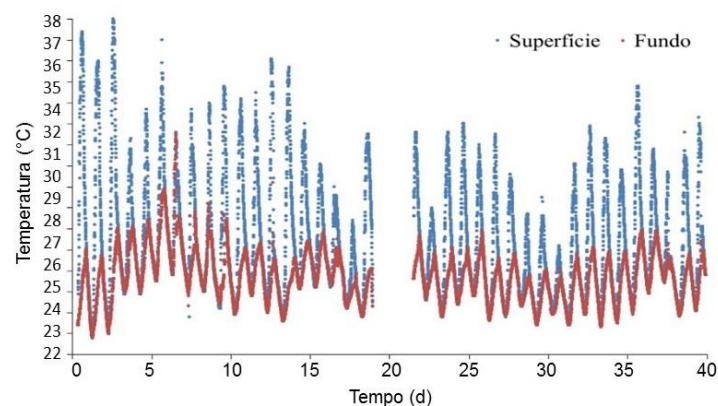


Figura 7.28: Variação de temperatura na superfície e no fundo da segunda lagoa de polimento (L2).

Fonte: PASSOS *et al.* (submetido).

Com os dados de temperatura na superfície e no fundo, nota-se claramente a ocorrência de eventos periódicos de estratificação térmica seguidos de mistura em todos os ensaios realizados com L2. Tais eventos ocorreram a cada período de um dia e são similares à lagoa L1. Na Figura 7.29 são mostrados os ciclos de mistura e estratificação diários em função da temperatura da água e da concentração de oxigênio na lagoa com lodo (L1).

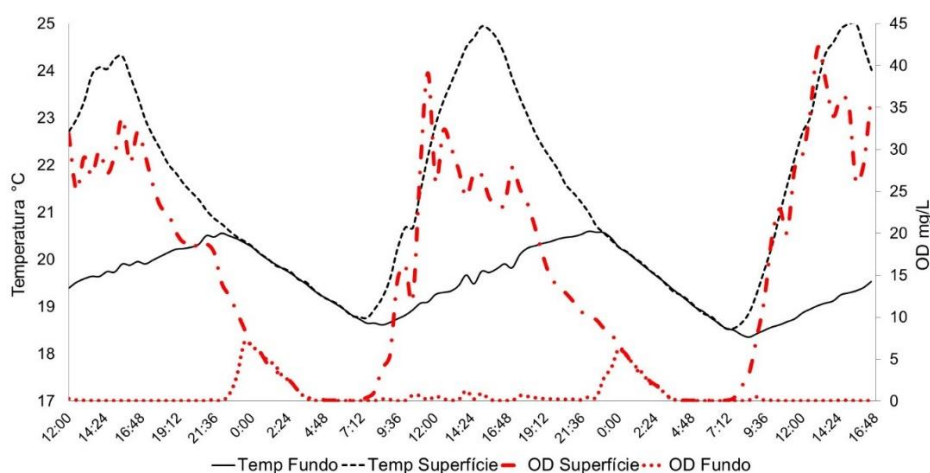


Figura 7.29: Perfis de T e OD na superfície e no fundo da lagoa de polimento (L1) durante 2 dias e 5 horas (valores medidos entre os dias 23 e 25/06/14).

A coluna líquida de L1 encontrou-se estratificada, o que pode ser observado através do perfil de temperatura e oxigênio dissolvido entre 6:00 e 22:00 hs. A partir das 6:00 hs, aumentou a incidência de radiação solar, estimulando a produção fotossintética, e como consequência promoveu o aumento de oxigênio dissolvido na superfície da lagoa. A concentração de oxigênio dissolvido atingiu valores altos ($OD > 15$ mg/L) entre 7 e 20 hs que foi devido à atividade fotossintética intensa durante o dia. A temperatura da água atingiu valor máximo por volta das 16:00 hs e durante esse intervalo (12:00 as 17:00 hs) observaram-se variações na concentração de oxigênio, que foram devidas à incidência de radiação solar (fotossíntese e

redução da solubilidade dos gases), além do consumo de OD pelos micro-organismos e da difusão a partir da atmosfera. Acredita-se que a radiação solar teve maior influência na variação de OD que o processo de degradação biológica da matéria orgânica. Estas oscilações estão relacionadas com o balanço entre produção e consumo de OD no sistema. A temperatura e a disponibilidade de oxigênio dissolvido influenciam diretamente na atividade da biomassa e, portanto, na respiração dos organismos e em outros processos oxidativos.

O mesmo comportamento foi observado em L2 mesmo após as mudanças realizadas em 2014 nessa lagoa, ou seja, 44 cm de profundidade e a introdução de chicanas. A diferença entre L2 antes e após as modificações ocorridas em 2014 foi que a estratificação permaneceu por um período maior no primeiro caso, porém, com ciclos de misturas diários. Os ciclos de mistura diários e a estratificação observados em ambas as lagoas ocorrem tanto pela ação dos ventos como por diferença de temperatura ou salinidade entre as camadas líquidas. Embora outros mecanismos possam conduzir à estratificação, a origem mais comum é a térmica, que resulta em uma camada de água menos densa na superfície e mais densa no fundo (ESTEVES; BARBIERI, 2011). O gradiente de densidade formado é responsável por condições de estratificação e desestratificação, que causam mudanças no comportamento hidrodinâmico. Em maiores temperaturas as diferenças entre as densidades da água na superfície e no fundo de lagoas tornam-se maiores, resultando na estratificação da coluna d'água. Na Figura 7.30 são mostradas as relações de densidade com a temperatura na água pura.

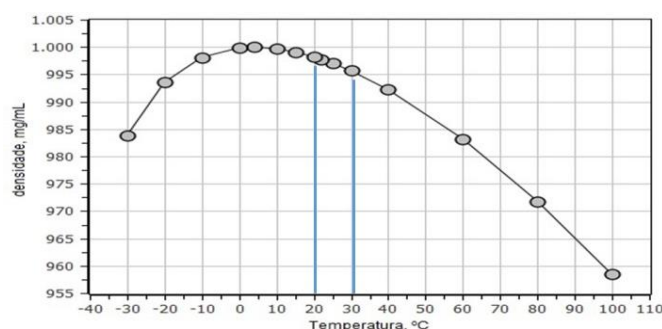


Figura 7.30: Relação entre densidade e temperatura na água pura (as retas verticais azuis indicam a faixa de temperatura observadas nas lagoas de polimento do CePTS e a respectiva variação de densidade).

Fonte: http://qnint.sbq.org.br/qni/uploads/imagens/densidade_gua.jpg

Outro fato observado na lagoa foi a transferência de calor pela massa de água que aumentou a temperatura no fundo até o momento em que as temperaturas da superfície e do fundo se igualaram, promovendo a mistura da coluna d'água (por volta de 0:00 hs). Com a mistura da massa de água, o oxigênio foi levado para o fundo, acarretando aumento de OD (~ 6 mg/L). Na região bentônica o OD parece ter sido consumido por processos bioquímicos (e.g.

atividade microbiológica e processos oxidativos em geral) chegando a valores próximos de zero por volta das 3:00 hs da manhã. Este ciclo de estratificação e mistura (circulação) se repete diariamente, caracterizando um lago polimítico. As lagoas do CePTS são rasas iguais aos lagos polimíticos porém, possuem dimensões pequenas ao contrário desses lagos que possuem grande extensão de área (ESTEVES; BARBIERI, 2011).

A intensidade da luz visível que chega às lagoas diminui com a profundidade e, conseqüentemente, causa redução da concentração de OD no perfil vertical em função da menor atividade fotossintética. Medições em maiores profundidades nas lagoas mostraram que a radiação fotossintética ativa (RFA) chegou a 30 cm. Como a posição da sonda para medição de pH, OD, T e POR na interface líquido-sedimento foi abaixo dessa profundidade, a medição de RFA foi somente entre 5 e 10 cm que consiste na faixa de valores referente a posição intermediária da sonda na superfície da lagoa. Na Figura 7.31 são mostrados a incidência de luz visível durante cinco dias nas profundidades de 5 e 10 cm da lagoa de polimento L1.

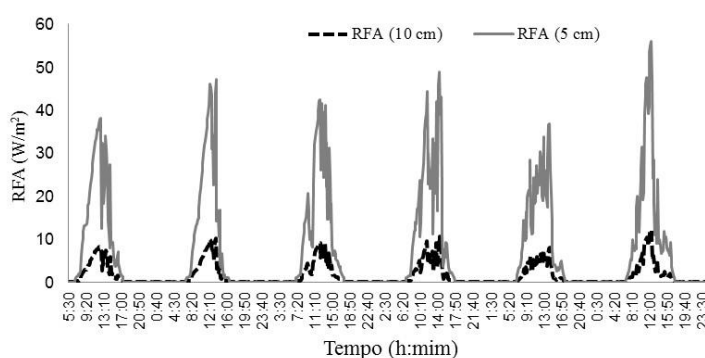


Figura 7.31: Incidência de radiação solar nas profundidades de 5 e 10 cm abaixo do nível d'água na lagoa de polimento L1.

A incidência da luz solar sobre a superfície da Terra é afetada pela hora do dia, estação do ano, localização geográfica, poluição do ar, espessura da camada de ozônio e a presença de nuvens (KIRK, 1994). Na água, a penetração da luz solar sofre atenuações em função das suas propriedades físicas e químicas. Bolton *et al.* (2010), em seus estudos com lagoas de estabilização, relataram que a maior parte da variação de RFA foi explicada pela turbidez. Essa variável impede a passagem de luz no meio líquido da lagoa diminuindo a atividade fotossintética em maiores profundidades. O mesmo comportamento da RFA ocorreu com os valores de OD, que caíram próximo a zero na profundidade que não foi observada radiação solar. Ademais, os valores de OD diminuíram na madrugada e aumentaram bastante durante o dia em função do aumento da temperatura (Figura 7.29).

A variação de OD ao longo da profundidade tem um papel importante na atividade dos micro-organismos envolvidos nos processos de remoção de N, pois, as bactérias do ciclo do nitrogênio são encontradas em ambientes aeróbio, anóxico e anaeróbio. Dependendo da disponibilidade de OD no meio são observadas diferentes reações bioquímicas devido as condições oxidantes e redutoras, ou seja, faixas de potencial redox que variam entre -250 e +200 mV na lagoa com lodo. Esse resultado pode ser observado em relação aos diferentes valores de potencial redox (POR) que permitem a atividade de diversos grupos de bactérias (Tabela 7.6, Figura 7.32).

Tabela 7.6: Valores de potencial redox (POR) correspondente às reações bioquímicas em tratamento de água residuárias.

Reação bioquímica	Potencial redox (mV)
Nitrificação	+100 a +350
Degradação aeróbia da matéria orgânica	+50 a +250
Remoção biológica de fósforo	+25 a +250
Desnitrificação	+50 a -50
Formação de H ₂ S	-50 a -250
Fermentação	-100 a -225
Produção de CH ₄	-175 a -400

Fonte: <http://www.nanotech.co.jp/support/download/pro-plus-english1.pdf>

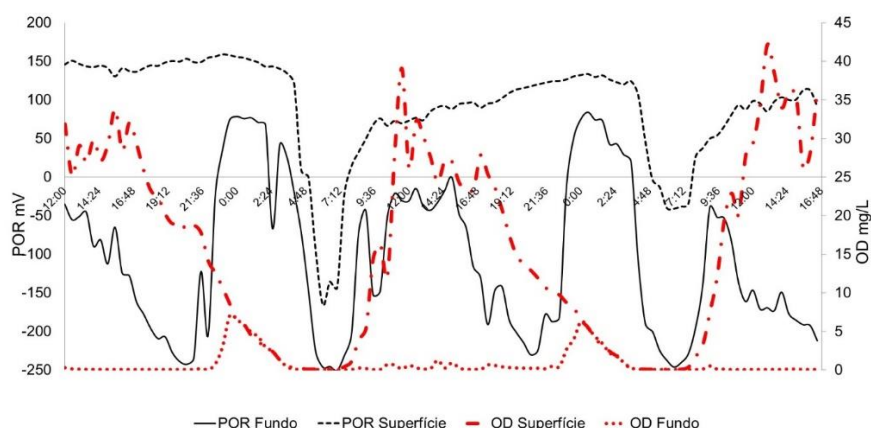


Figura 7.32: Perfis de POR e OD na superfície e no fundo da lagoa de polimento L1 durante 2 dias e 5 horas (valores medidos entre os dias 23 e 25/06/14).

De forma geral, valores de POR acima de +100 mV, entre -100 a +100 mV e abaixo de -100 mV, são classificados como ambientes aeróbios, anóxicos e anaeróbios, respectivamente (von SPERLING, 1996). Esta distinção está relacionada ao potencial que o agente oxidante possui em oxidar o substrato, por exemplo, o O₂ apresenta maior potencial oxidante em comparação com o SO₄⁻. Nas lagoas foram observados períodos com baixa concentração de oxigênio, que são condições que ocorrem nitrificação parcial do amônio e desnitrificação via nitrito. Mota *et al.* (2005), ao estudarem a performance de bactérias AOB e NOB em reatores contendo inóculo de lodo ativado e operados com diferentes ciclos de aeração, observaram que maiores

tempos sem aeração apresentaram nitrificação parcial e desnitrificação via nitrito e tempos mais curtos entre as aerações as bactérias removeram nitrogênio por meio da desnitrificação via nitrato.

A conversão do íon amônio em nitrogênio gasoso por nitrificação seguida de desnitrificação depende dos ambientes aeróbio e anaeróbio, que influenciam na diversidade das bactérias responsáveis pelos processos de transformações do nitrogênio nas lagoas. Observou-se na Figura 7.32 que na superfície a nitrificação pode ter sido expressiva (POR entre +50 e +150 mV), mas existem possibilidades da nitrificação e a desnitrificação ter ocorrido no fundo (POR entre -250 e +100 mV). Na superfície, somente no final da madrugada e no início da manhã observou-se que o ambiente se tornou anaeróbio e na maior parte do tempo a variação de POR foi menor, mantendo-se acima de zero.

Vários tipos de reações químicas e biológicas que ocorreram na lagoa devido aos diferentes ambientes com características oxidantes e redutoras podem promover a variação do pH. Chang e Hao (1996) relataram que o POR e o pH apresentaram boa correlação, enquanto que Hamamoto *et al.*(1997) verificaram que o pH permaneceu estável enquanto POR mudou substancialmente com os processos aeróbios e anóxicos. Baikun e Shannon (2007) verificaram que a alcalinidade apresentou maior relação com a variação de potencial redox nas reações de nitrificação e desnitrificação que o pH. Porém, a maior correlação se deu devido ao fato de que tanto a nitrificação quanto a desnitrificação causam variações na concentração de alcalinidade que altera o pH. Na Figura 7.33 são mostrados conjuntamente os perfis de potencial redox (POR) e pH na superfície e no fundo da lagoa de polimento L1.

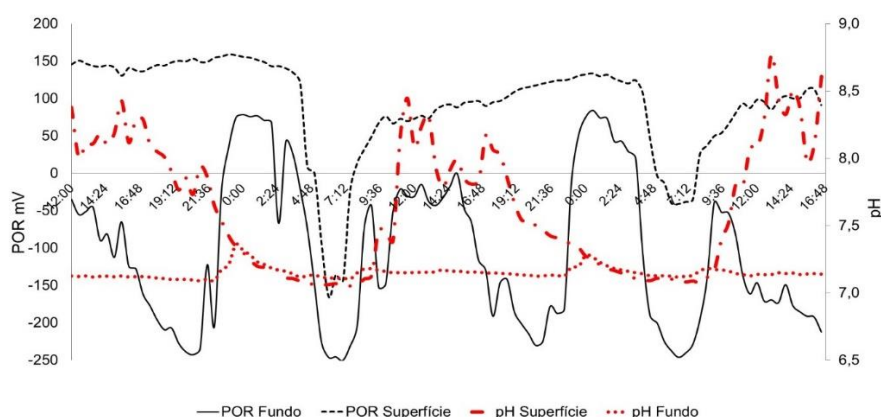


Figura 7.33: Perfis de POR e pH na superfície e no fundo da lagoa de polimento L1 durante 2 dias e 5 horas (valores medidos entre os dias 23 e 25/06/14).

Os valores de pH e POR na superfície apresentaram mesma tendência, isto é o aumento de pH acompanhado do aumento de POR. Esse comportamento do pH e do POR foi relacionado

com a atividade fotossintética das algas, que consumiu acidez carbônica ao mesmo tempo que oxigenou as águas. No intervalo que o pH da superfície e do fundo se tornaram iguais foi relacionado com a mistura das massas d'água. Com a queda de OD para valores iguais a zero verificou-se diminuição de POR tanto no fundo quanto na superfície, o que pode favorecer a desnitrificação e outros processos anaeróbios.

A variação de pH foi mais expressiva na superfície que no fundo, chegando a valores próximos a 9,0 devido à intensa atividade fotossintética na lagoa. Rios (2007) ao estudar a remoção de nitrogênio em lagoas de polimento em série, localizadas na zona da mata mineira (Viçosa/MG), também relatou que houve incremento de pH entre 5 e 7% na camada superficial da primeira até a terceira lagoa. Já na lagoa L1 do CePts observou-se maior variação na superfície e valores de pH mais estáveis no fundo ($\text{pH} \sim 7,2$) e menores que na superfície na maioria do tempo. Esse resultado menor de pH pode estar relacionado com as menores taxas de fotossíntese ou, possivelmente, com ácidos liberados da degradação anaeróbia. A estabilidade do pH foi relacionada com a mistura das massas de água ou com neutralização de produtos da reação de degradação da matéria orgânica pela alcalinidade devolvida ao meio em função da desnitrificação.

A mistura das massas de água é um fator importante para a manutenção das comunidades de bactérias no fundo da lagoa. Pelos dados, observou-se que a estratificação térmica ocorreu no início da manhã entre 7 e 9 hs e a quebra da estratificação à noite entre 19 e 21 hs. Sweeney *et al.* (2005) utilizaram o gradiente térmico de $0,6\text{ }^{\circ}\text{C/m}$ ao longo da profundidade de uma lagoa como valor limite para identificação da estratificação térmica. Considerando todos os gradientes obtidos nos ensaios de hidrodinâmica das lagoas (total de 43951 dados) construiu-se o blox plot tomando como linha de referência o valor de $0,6\text{ }^{\circ}\text{C/m}$ (Figura 7.34).

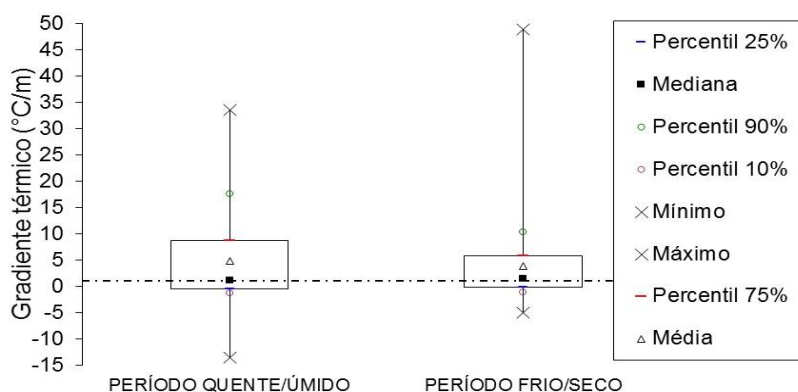


Figura 7.34: Estatística descritiva dos dados de gradiente térmico por período sazonal nas lagoas L1 e L2.

Fonte: PASSOS *et al.* (submetido).

A linha pontilhada indica o gradiente limite para ocorrência da estratificação. As lagoas permaneceram 56% do tempo sob estratificação térmica e 44% em mistura vertical. Nos períodos quente/úmido (primavera e verão) e frio/seco (outono e inverno), na qual não se notou diferença significativa ao nível de 5%. Considerando todos os gradientes obtidos nos ensaios realizados com as lagoas, pode-se afirmar que a grande maioria estiveram abaixo de 14 °C/m (percentil 90%) durante os períodos de estratificação, porém, foram encontrados gradientes térmicos de até 49 °C/m, sendo o valor médio de 4,2 °C/m. Sweeney *et al.* (2005) encontram gradiente térmico médio de 0,4 °C/m com valor máximo de 11,7 °C/m no verão e outono, respectivamente, em uma lagoa de 112 ha na Austrália. Abis e Mara (2005) encontraram gradientes máximos pouco maiores que 20 °C/m em lagoas experimentais no Reino Unido (clima temperado). O valor alto observado nas lagoas pode estar relacionado à turbidez, apontada como motivo da elevação do gradiente térmico nos estudos realizados com lagoas por Ukpong *et al.* (2006).

De forma geral, foi observado em L1 que ocorreu uma variação de OD à medida que a profundidade se tornou maior. Esse resultado foi influenciado, principalmente, pela radiação solar que favoreceu a fotossíntese e, conseqüentemente, a oxigenação do meio líquido até a profundidade de 30 cm. Com a mistura das massas de água ocorreu oxigenação do fundo durante a noite e consumo total na madrugada tornando a lagoa anaeróbia, tanto no fundo como na superfície. A alteração de OD foi acompanhada pela variação de POR e pH devido aos processos de degradação da matéria orgânica, fotossíntese, nitrificação e desnitrificação. Ademais, a fotossíntese foi responsável pela alteração de alcalinidade e aumento do pH e a nitrificação e desnitrificação contribuiu para a retirada e incremento dessa variável (AT) causando mudanças nos valores de pH. Outros processos de conversão e remoção de material orgânico e nitrogenado ocorrem nas lagoas e, também, são responsáveis pelas variações de pH, OD, POR e AT com a profundidade e ao longo do comprimento.

7.2.5 Quantificação das bactérias envolvidas no ciclo do nitrogênio no efluente (camada líquida) e no sedimento das lagoas

Grande parte dos estudos sobre investigação de grupos bacterianos apresenta dados em números de cópias de genes por massa de sólidos voláteis (nº cópias/g STV), porém, na literatura já se encontram disponíveis dados da relação entre cada cópia e o número de células (organismos). Harms *et al.* (2003), Xie *et al.* (2012) e Kandeler *et al.* (2006) apresentaram a relação entre o número de cópias e o número de células das bactérias do grupo anammox, desnitrificantes (gene *NosZ*) e dos gêneros *Nitrobacter* e *Nitrospira* igual a 1 e relação das

bactérias do grupo AOB as relações iguais a 2. Para as bactérias totais utiliza-se um valor médio de 3,6 cópias de gene RNAr 16 para cada célula bacteriana (HARMS *et al.*, 2003). Embora essa relação dependa do gene e do estado de crescimento das bactérias, esses valores foram utilizados para a transformação de números de cópias de genes em número de células (organismos).

Para facilitar a discussão, os dados obtidos nesse estudo foram apresentados em números de organismos por massa de sólidos totais voláteis (nº células/g STV) e em números de organismos por volume (nº células/m³) em cada camada das lagoas. O volume das camadas foi calculado para as frações aeróbia, anóxica e anaeróbia do lodo e na fração de efluente utilizando as alturas estabelecidas por Keffala *et al.* (2011). Essas alturas foram definidas em função do perfil de OD nas lagoas de Bertrix estudadas por Keffala. Em cada camada foram retiradas amostras para realizar a estimativa das bactérias e também obter os valores de sólidos totais voláteis. Os cálculos para obtenção dos volumes de cada camada encontram-se no APÊNDICE C.

Em Julho de 2014 foi realizada uma amostragem exploratória para quantificação das bactérias do ciclo do nitrogênio na primeira lagoa do CePTS e os resultados estão apresentados na Figura 7.35.

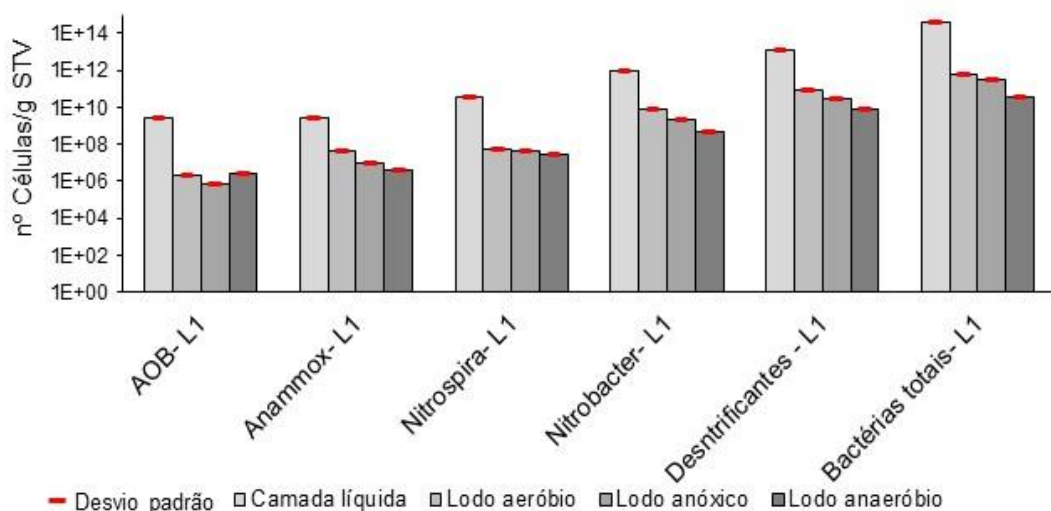


Figura 7.35: Abundância de genes de bactérias do ciclo do nitrogênio e bactérias totais na lagoa com lodo (L1) no mês de junho de 2014.

Observou-se em L1, na lagoa com lodo, a presença de bactérias do ciclo do nitrogênio em todas as camadas e o grupo mais abundante foi as desnitrificantes. A quantidade de células bacterianas teve comportamento similar em relação a profundidade com exceção das bactérias AOB que apresentou o menor valor na camada anóxica do lodo. A quantidade de bactérias do

grupo NOB foram maiores que as do grupo AOB praticamente em todas as camadas de L1, o que já foi reportado na literatura em outros sistemas de tratamento em escala plena (DIONISI *et al.*, 2002; HARMS *et al.*, 2003; YAPSAKLI *et al.*, 2011). Ademais, a abundância das bactérias do gênero *Nitrobacter* foi maior em comparação com o grupo AOB, anammox e do gênero *Nitrospira*. A presença de NOB nas camadas mais profundas foi possível devido a mistura das massas de água que leva OD para o fundo em algumas horas da madrugada. Embora esse fenômeno tenha ocorrido de forma rápida, foi observado OD em concentração suficiente para manutenção de ambas as populações oxidadoras de nitrito (valor máximo de 6,7 mg/L medido na interface lodo-líquido). Outra característica que poderia explicar a existência dos grupos de bactérias do ciclo do nitrogênio nas lagoas foi a disponibilidade de substrato (formas de nitrogênio e/ou matéria orgânica) na lagoa.

A distribuição e a abundância dos micro-organismos dependem de diversos fatores ambientais, como a temperatura que influencia a taxa de crescimento da biomassa. Porém, a análise isolada dessa variável em um sistema real nem sempre é possível, uma vez que outros fatores também exercem influência na atividade biológica e o sucesso de um organismo sobre o outro depende da adaptação ao meio e da inter-relação entre os grupos microbianos presentes. Outro fator importante é a relação da temperatura e do pH sobre a formação de amônia livre que inibe o crescimento de bactérias responsáveis pela nitrificação. Para a condição de 25°C e pH = 7, a amônia livre equivale apenas a 0,6% do total de nitrogênio amoniacal presente e no pH igual a 9,5 e na temperatura de 30°C, a percentagem do total de nitrogênio amoniacal presente na forma não-ionizada aumenta para 72%.

Nas lagoas do CePTS a temperatura da superfície e do fundo foram 25 e 18°C no inverno e 32 e 22°C no verão, respectivamente, (valores médios em 24 horas durante 5 dias). O pH apresentou valores históricos entre 7,0 e 9,0 nas duas lagoas e como o equilíbrio entre $\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{NH}_4^+$ depende fortemente do pH e da temperatura (ANTHONISEN *et al.*, 1976) houve formação de amônia livre no efluente. No período da tarde, o pH das lagoas o CePTS pode chegar a valores próximos a 9,0 comprometendo a atividade das bactérias do grupo AOB e NOB devido à toxicidade da amônia livre. Na Figura 7.36 mostra-se a posição das lagoas de acordo com o pH médio e as faixas de inibição para as bactérias nitrificantes em função da formação de NH_3 em diferentes valores de pH. Esse gráfico foi adaptado por von Sperling com base no diagrama de Anthonisen.

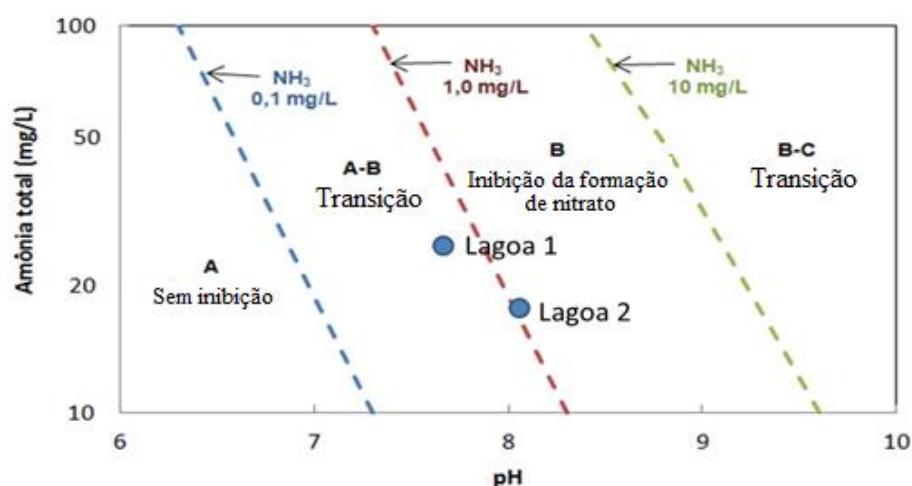


Figura 7.36: Relação da formação de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ em função do pH proposta por von Sperling com base diagrama de Anthonisen.

Na adaptação do diagrama de Anthonisen há quatro regiões separadas por três linhas que representam as concentrações constantes de amônia livre. Na zona A, da esquerda até a linha que representa a concentração de 0,1 mg NH_3/L , não há nenhuma inibição aos grupos de bactérias *Nitrosomonas*, formadoras de nitrito, e nem mesmo, dos grupos de bactérias *Nitrobacter*, formadoras de nitrato. Na zona B, situada entre as linhas que representam as concentrações de 1,0 e 10 mg NH_3/L , espera-se que bactérias do grupo *Nitrobacter* seja totalmente inibida, enquanto as bactérias do grupo *Nitrosomonas* sejam susceptíveis a inibição. Na zona A-B, região de transição, representada pelas concentrações entre 0,1 e 1,0 mg NH_3/L , a inibição de *Nitrobacter* aumenta com o incremento na concentração de amônia livre. Na segunda zona de transição, zona B-C, as bactérias *Nitrosomonas* sofrem uma progressiva inibição com o aumento das concentrações de amônia livre.

De acordo com Assunção (2009), os valores médios de amônia livre nas lagoas 1 e 2 foram 0,5 mg/L e 1,0 mg/L (calculadas com base nos valores médios de pH e temperatura). Sendo assim, observou-se que a lagoa 1 está situada na zona de transição A-B (mais próximo da zona B) e a lagoa 2 encontrou-se no limiar entre as zonas de transição A-B e a zona B. Nessa posição as lagoas podem apresentar tendência de inibição da formação de nitratos. A inibição das bactérias *Nitrobacter* nas lagoas causa nitrificação parcial e, consequentemente, acúmulo de nitrito no sistema, que pode inibir a presença do gênero *Nitrospira*. Esse grupo é mais adaptado a baixas concentrações de nitrito, enquanto a *Nitrobacter* somente se prolifera em altas concentrações de nitrito (SCHRAMM *et al.*, 1999).

7.2.5.1 Influência da estação do ano na abundância de bactérias

No Brasil são observadas, praticamente, duas estações do ano, verão chuvoso e inverno seco, uma vez que a sazonalidade não é bem definida como nos países de clima temperado. A

temperatura média anual foi de 23,78 °C nos últimos 30 anos de registro nas 237 estações meteorológicas do INMET (NOTA TÉCNICA-INMET, 2015). No verão, as chuvas causam diluição do efluente diminuindo sua concentração e no inverno ocorre o inverso devido à ausência de chuva. Como não há grande diferença entre as temperaturas no verão e no inverno e a média foi próxima a 25 °C, acredita-se que a diluição do efluente é um dos fatores que pode causar maior variação na abundância de bactérias devido à quantidade de substrato disponível. Para avaliar a influência das chuvas no percentual de bactérias desnitrificantes, *Nitrobacter*, *Nitrospira*, anammox e AOB foi realizada a comparação dos dados bacteriológicos (PCR em tempo real) nos meses de junho/2014 (inverno seco) e janeiro/2015 (verão chuvoso).

Na Figura 7.37 é mostrado o percentual das populações desnitrificantes em relação ao total de bactérias do ciclo do nitrogênio e em relação as bactérias totais no período seco e chuvoso.

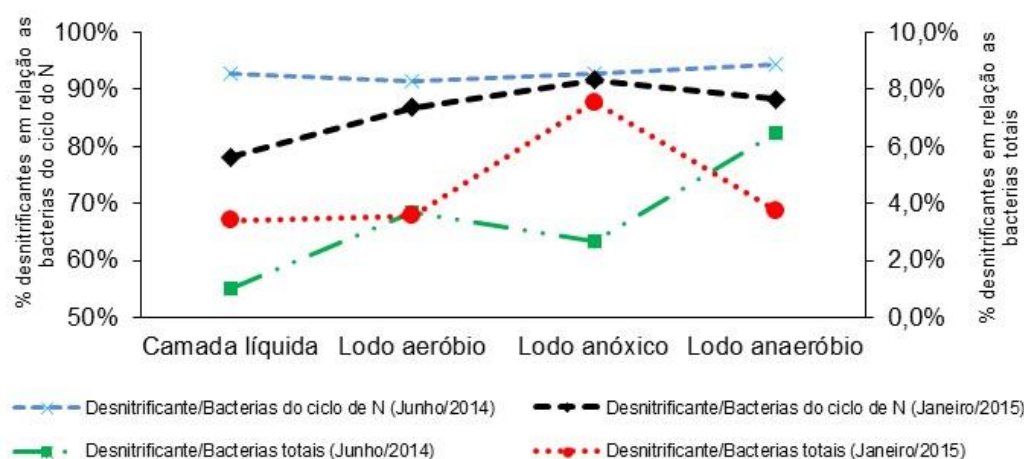


Figura 7.37: Percentual das populações de bactérias desnitrificantes em relação ao total de bactérias do ciclo do nitrogênio e em relação às bactérias totais nas amostras das quatro camadas lagoa com lodo em Junho/14 e Janeiro/15.

As bactérias desnitrificantes representaram o maior grupo entre as bactérias do ciclo do nitrogênio nos dois períodos amostrados. Esse grupo foi mais abundante na camada do lodo anaeróbio em junho e no lodo anóxico em janeiro. Em junho, houve um aumento da população de desnitrificantes, que pode estar relacionado com a ausência de chuvas (menor diluição do efluente). As bactérias nitrificantes do gênero *Nitrospira* e *Nitrobacter* apresentaram menor abundância, porém, mesmo comportamento das desnitrificantes nas camadas de lodo, ou seja, apresentaram maior abundância em relação às bactérias do ciclo do nitrogênio no período seco. O percentual de bactérias *Nitrobacter* e *Nitrospira* em relação ao total de bactérias do ciclo do nitrogênio é mostrado na Figura 7.38.

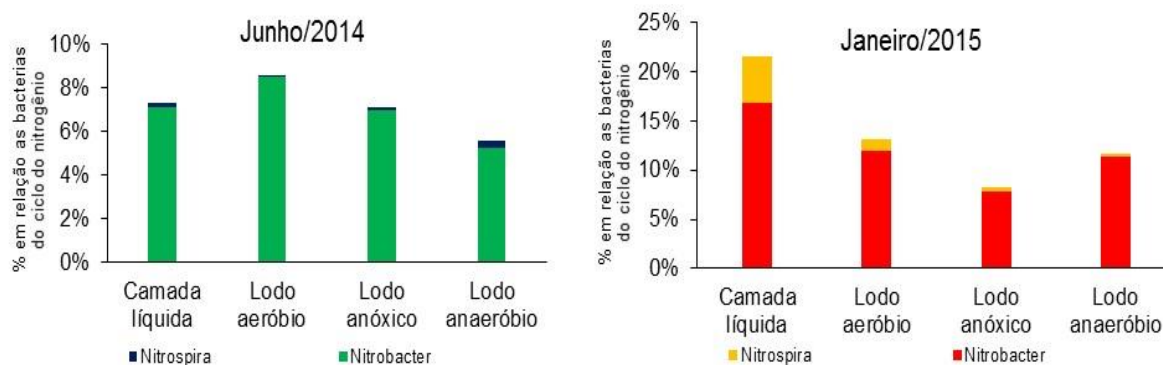


Figura 7.38: Percentual de bactérias NOB em relação ao total de bactérias do ciclo do nitrogênio nas amostras das quatro camadas lagoa com lodo.

A abundância de *Nitrobacter* nas diferentes profundidades não apresentaram grandes diferenças entre as camadas do lodo e do efluente no período seco (Junho/2014). Entretanto, no período chuvoso (Janeiro/2015) houve maior diferença percentual de *Nitrobacter*, principalmente, no lodo anóxico. As bactérias *Nitrobacter* foram mais abundantes que as bactérias *Nitrospira* nos dois períodos. Porém observou-se que as bactérias do gênero *Nitrospira* apresentaram um aumento na camada líquida e no lodo aeróbio em janeiro. Esse resultado pode ser justificado pela resposta de crescimento das *Nitrospiras* em baixa concentração de nitrito (K-estrategistas). A menor disponibilidade de nitrito, possivelmente, ocorreu devido a diluição do efluente que diminuiu a concentração de amônio oxidado. Ademais, mesmo que ocorreu diluição do efluente esse resultado pode estar ligado a outros fatores. A temperatura pode ter causado indiretamente o aumento da taxa de crescimento desses gêneros devido à atividade fotossintética que aumenta a oxigenação, além de consumir amônio. Embora, houve oxigenação do lodo e o OD pode por difusão chegar a camadas mais profundas da lagoa, não se sabe o motivo real da presença de bactérias NOB no lodo anaeróbio.

Na lagoa foi observada a presença de anammox em todas as camadas e no lodo em quantidades maiores que as bactérias oxidadoras de amônia (AOB). Esses dois organismos utilizam o mesmo substrato em condições diferentes, ou seja, anammox em meio anaeróbio e AOB em meio aeróbio. Esse fato não causou surpresa, pois, as bactérias do grupo AOB e NOB já foram detectadas por MPN (número mais provável) na coluna líquida nas lagoas do CePTS por ARAUJO *et al.* (2010) em quantidades entre 10^1 a $5,0 \times 10^3$ células/mL e $5,0 \times 10^1$ a $2,4 \times 10^4$ células/mL de *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*, respectivamente. O percentual de bactérias do grupo AOB em relação ao total de bactérias do ciclo do nitrogênio é mostrado na Figura 7.39.

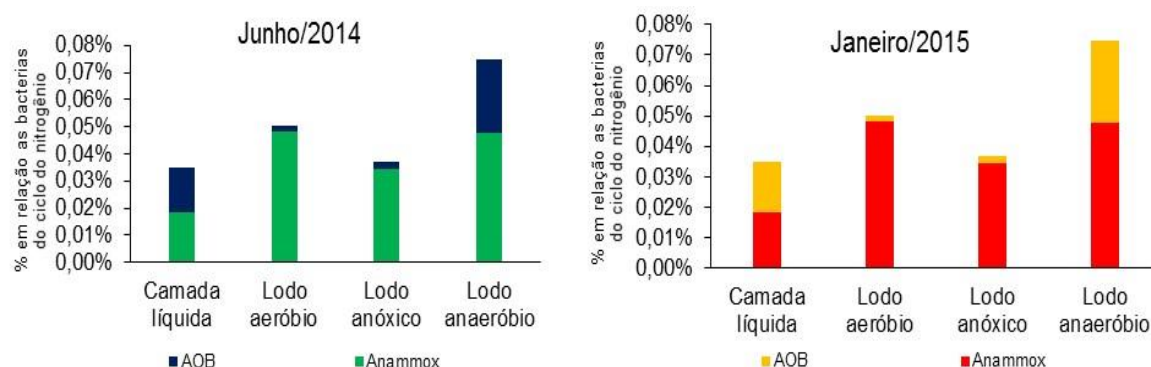


Figura 7.39: Percentual de bactérias AOB e anammox em relação ao total de bactérias do ciclo do nitrogênio nas amostras das quatro camadas lagoa com lodo.

As lagoas apresentaram menores abundâncias de AOB em relação aos genes de anammox, indicando que houve competição entre os grupos (provavelmente por íon amônio). As bactérias anammox apresentam uma associação sintrófica e sinérgica com o grupo AOB que pode ser explicada pelo fato de essas bactérias produzirem nitrito, que é usado pelo grupo anammox na oxidação anaeróbia da amônia. Mesmo em sistemas anóxicos (tais como reatores anammox), as AOB estão presentes e são importantes para consumir o OD residual, além da produção de nitrito (XIAO *et al.*, 2010).

Na camada anóxica a maior abundância foi relacionada com o aumento de *Nitrospira*, *Nitrobacter* e AOB e o menor valor de abundância observado na camada anaeróbia foi devido à queda de anammox e *Nitrospira*. Não se sabe o motivo certo, porém, esse comportamento pode estar relacionado com a disponibilidade de nutrientes e com a mistura das massas de água que promove oxigenação das camadas mais profundas. Por outro lado, nos dois períodos, a menor abundância de bactérias que utilizam nitrito e nitrato em seu metabolismo pode estar relacionada com o sulfeto, produto da degradação anaeróbia, que inibe o crescimento desses grupos. Na literatura, são relatadas concentrações de sulfeto nos efluentes de reatores UASB tratando efluente sanitário entre 7 e 11 mg/L (SOUZA, 2010).

Dias *et al.* (2014) encontraram influência significativa entre estações seca e chuvosa, para as mesmas lagoas estudadas nesta pesquisa, na remoção de nitrogênio total e amônia. A maior eficiência foi no período chuvoso quente parece estar mais relacionada com a atividade algal do que com a presença das bactérias AOB, *Nitrospira* e *Nitrobacter* uma vez que a concentração foi baixa nos dois períodos (Figuras 7.38 e 7.39). Como não houve avaliação do metabolismo das algas, essa inferência foi levantada apenas em função da maior radiação solar no verão. Por outro lado, não se sabe qual seria a quantidade suficiente de bactérias para que se tenha boa remoção de amônia. Outro fator importante é a alteração do pH do meio e as

condições oxidantes (incremento de OD) na lagoa, devido a atividade algal, que influenciam o comportamento das bactérias.

7.2.5.2 *Influência do lodo acumulado na abundância de bactérias*

As abundâncias de genes específicos envolvidos no ciclo do nitrogênio e dos genes de bactérias totais (RNAr 16S) foram comparadas em cada uma das quatro camadas das duas lagoas do CePTS. Na primeira lagoa (L1) as camadas foram compostas por coluna líquida e as camadas do sedimento (aeróbio, anóxico e anaeróbio) e na segunda lagoa (L2) somente por partes líquidas. Nas Figuras 7.40 e 7.41 são mostradas as abundâncias das bactérias totais e do ciclo do nitrogênio nas camadas da primeira e segunda lagoa.

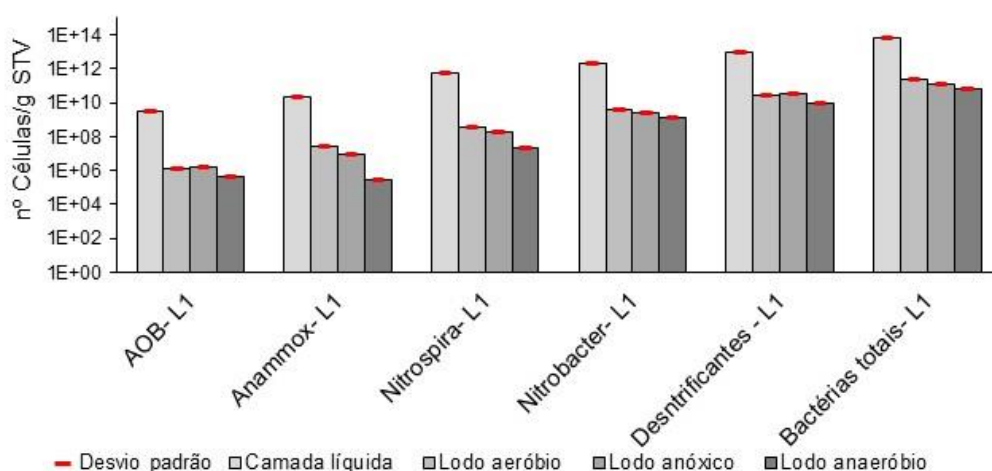


Figura 7.40: Abundância de genes de bactérias totais e do ciclo do nitrogênio e bactérias totais na lagoa com lodo (L1) Coleta Janeiro/2015.

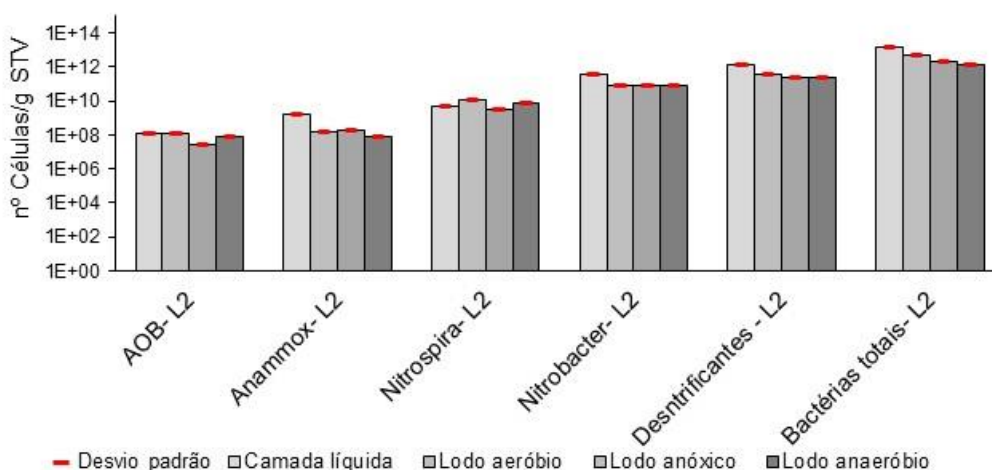


Figura 7.41: Abundância de genes de bactérias totais e do ciclo do nitrogênio e bactérias totais na lagoa sem lodo (L2) – Coleta Janeiro/2015.

O desenvolvimento da biomassa não foi uniformemente distribuído ao longo da profundidade e a maior diferença foi entre a primeira e as demais camadas da lagoa com lodo em função do

teor de sólidos. Nessa lagoa, verificou-se nas camadas de lodo tendência de decaimento das bactérias com a profundidade, ao contrário da lagoa sem lodo, que apresentou pouca variação de valores entre os grupos de micro-organismos em cada camada. Mac Connell (2014) observou comportamento semelhante em relação às amostras de lodo ao estudar a diversidade de bactérias em amostras de sedimento do filtro biológico percolador (FBP) do CePTS, ou seja, a quantidade de micro-organismos diminuiu do topo para o fundo (menor concentração de matéria orgânica). Nas duas lagoas, as desnitrificantes foram o grupo mais abundante, principalmente, na lagoa sem lodo. Esse resultado pode estar relacionado com a maior disponibilidade de matéria orgânica solúvel, na camada líquida em comparação com o sedimento, para a atividade das desnitrificantes, que em sua maioria são heterotróficas.

No lodo, a competição entre bactérias heterotróficas e nitrificantes por substratos (oxigênio e amônia) e por espaço é maior devido à limitação desses elementos. A competição pode resultar na formação de estruturas estratificadas, na qual bactérias heterotróficas com crescimento mais rápido localizam-se em camadas mais externas, onde a concentração de substratos é maior, enquanto que bactérias nitrificantes, de crescimento lento, tendem a se localizar mais profundamente no lodo. Por esta localização espacial, a atividade das nitrificantes pode ser limitada pela concentração de oxigênio no interior do lodo. Em relação à disponibilidade de nutrientes, o perfil de oxigênio e a organização da biomassa mostrou que os micro-organismos podem apresentar crescimento disperso na camada líquida e crescimento com características de aderido devido à sobreposição de camadas no lodo. No primeiro caso, as bactérias crescem sem estrutura de sustentação, formando flocos que apresentam estrutura heterogênea contendo materiais orgânicos adsorvidos e células. Já no crescimento com características de aderido, a biomassa se desenvolve sobre os sólidos que sedimentam ao fundo, tendo um comportamento parecido com biofilme bacteriano. No lodo, as bactérias não estariam presas a um suporte e sim adensadas umas sobre as outras de forma a estabelecer um perfil estratificado em relação à concentração de oxigênio, que permite o crescimento de grupos bacterianos distintos.

Nas lagoas com e sem lodo a quantidade total de genes de RNAr 16S foi estimada em cerca de 10^{14} células por grama de STV. Dentre as bactérias do ciclo do nitrogênio, os genes de desnitrificantes foram os mais abundantes nas duas lagoas, apresentando valores entre 10^9 e 10^{13} organismos por grama de STV. Em comparação com os dois grupos mais abundantes (bactérias totais e desnitrificantes), as nitrificantes são observadas em quantidades menores, ou seja, no lodo foi estimado entre 10^5 e 10^9 organismos por grama de STV, enquanto nas camadas líquidas o valor situou-se entre 10^9 e 10^{12} organismos por grama de STV. Várias

hipóteses podem ser levantadas para explicar tal fato como, por exemplo, a competição por O₂ com as heterotróficas, a competição por amônio com as algas e com outros grupos de bactérias, as variações de temperatura, POR e pH, a disponibilidade de nutrientes e substâncias inibitórias.

7.2.5.3 Variação na abundância de bactérias com a profundidade

Em relação à competição entre as linhagens de NOB em sistemas de tratamento de efluentes, diversos trabalhos na literatura têm mostrado que os gêneros tipicamente encontrados são *Nitrospira* e *Nitrobacter*, sendo que o primeiro é o predominante em sistemas de tratamento de águas residuárias (Mc CONELL, 2014). Conforme relatado anteriormente, as *Nitrospira* são K-estrategistas e estão bem adaptadas a baixas concentrações de nitrito e oxigênio, enquanto que as *Nitrobacter* são r-estrategistas e, por isso, somente se proliferam em altas concentrações de nitrito e oxigênio (SCHRAMM *et al.*, 1999). Entretanto, observou-se maior número de *Nitrobacter* em todas as camadas das duas lagoas, principalmente, na camada líquida da lagoa com lodo. Tal comportamento pode estar relacionado às variações de concentração de nitrito nas lagoas e à disponibilidade de oxigênio em camadas mais profundas. Outro fator que interfere na quantidade de micro-organismos é a relação DQO/N, Leal (2015) observou em um sistema RBS (reator em batelada sequencial), submetido a diferentes relações de DQO/N, concentrações de genes bacterianos iguais a $2,08 \times 10^9$ cópias/g de lodo, $9,28 \times 10^9$ cópias/g de lodo, $2,45 \times 10^{10}$ para anammox, desnitrificantes e totais, respectivamente.

Sistemas de tratamento biológicos tendem a demandar grandes quantidades de oxigênio, pois o OD disponível é utilizado concomitantemente pelos organismos heterotróficos, responsáveis pela remoção da matéria orgânica carbonácea e pelos organismos autotróficos nitrificantes. A nitrificação é considerada como etapa limitante na conversão de íon amônio nos sistemas de tratamento biológico devido à baixa taxa de crescimento das bactérias nitrificantes e a maior sensibilidade aos efeitos adversos do meio (BASSIN *et al.*, 2012). Considerando a quantidade de bactérias nitrificantes em relação às bactérias heterotróficas, na maioria dos casos as últimas predominam, competindo assim pelo oxigênio disponível. Alguns estudos observaram crescimento de bactérias nitrificantes até 10^7 células/mL (MORRISON, 1984) e concentrações de nitrito/nitrato por volta de 6 mg N/L (SANTOS; OLIVEIRA, 1987; HURSE; CONNOR, 1999). Nas Figuras 7.43 e 7.44 são apresentadas a abundância de organismos do ciclo do nitrogênio e de bactérias totais por volume de cada camada das lagoas com e sem lodo.

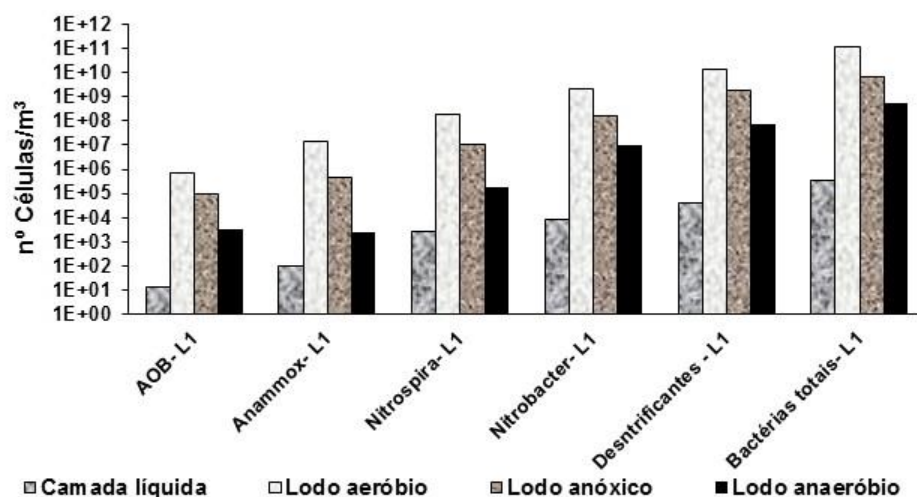


Figura 7.42: Abundância de organismos de bactérias nitrificantes, anammox, desnitrificantes e bactérias totais na lagoa com lodo (L1).

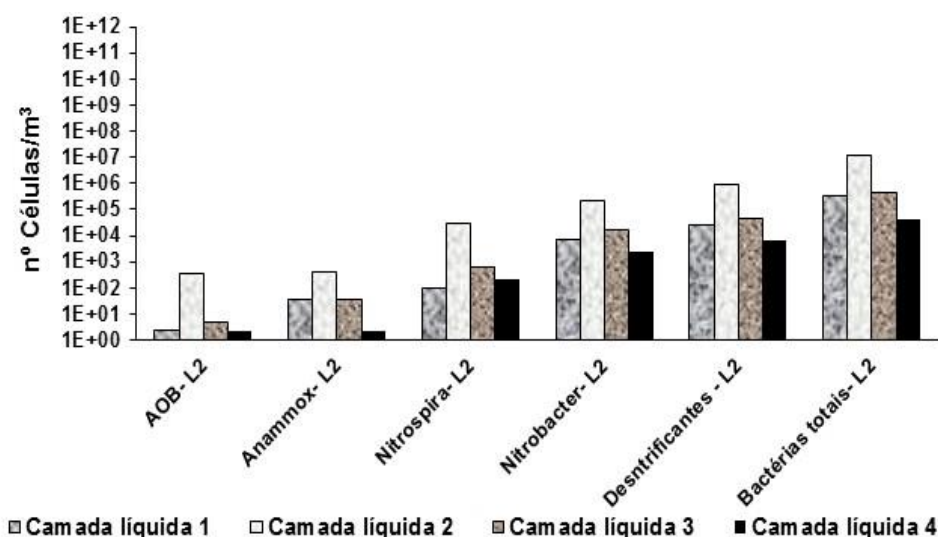


Figura 7.43: Abundância de organismos de bactérias nitrificantes, anammox, desnitrificantes e bactérias totais na lagoa sem lodo (L2).

Nas lagoas, observou-se que os valores de abundância de bactérias nitrificantes (AOB e NOB) variaram entre 10 e 10^9 células/ m^3 . As bactérias do grupo AOB foram menos abundantes que as do grupo NOB em ambas as lagoas. Esse resultado está em conformidade com a literatura, uma vez que outros sistemas de tratamento em escala plena mostraram que as quantidades de genes de NOB foram maiores que as de AOB (DIONISI *et al.*, 2002; HARMS *et al.*, 2003; YAPSAKLI *et al.*, 2011). Porém, Araujo *et al.* (2010) encontraram na coluna líquida das lagoas resultados maiores que os observados, ou seja, 10^7 células/ m^3 por NMP enquanto nesse estudo foi encontrado 10^4 células/ m^3 por PCR em tempo real de bactérias do grupo NOB.

Schramm *et al.* (1999) observaram que as oxidadoras de NO_2^- são mais sensíveis a limitações de oxigênio e menos competitivas que as oxidadoras de NH_4^+ . Por outro lado, os menores

valores de AOB estão mais relacionados com a maior concentração de sólidos e com a competição por substrato do que pelas limitações de OD, pois, observou-se maiores números de bactérias na segunda camada das lagoas. Estudos recentes relataram que as bactérias do grupo AOA (arqueia oxidadora de amônia) estão presentes no processo de oxidação da amônia em sistemas de tratamento (WEI *et al.*, 2011; YAPSAKLI *et al.*, 2011). Embora, o grupo AOA não foi mensurado nessa pesquisa, acredita-se que os menores valores AOB podem ter sido influenciados pela presença de AOA, uma vez que elas também utilizam amônio para síntese biológica.

A quantidade de genes de AOB também foram menores que os genes de anammox em todas as camadas, sendo a maior diferença de abundância na lagoa com lodo. Embora as quantidades sejam diferentes, as dinâmicas populacionais dos dois grupos foram semelhantes nas lagoas, na qual foi observada menor valor na coluna líquida e uma tendência de queda da segunda para a quarta camada. Uma possível explicação para tal fato seria algum tipo de relação entre os dois grupos mesmo que as bactérias AOB e anammox são encontradas em ambientes distintos em relação a presença de O₂. Xiao *et al.* (2010) relataram que mesmo em sistemas anóxicos, tais como reatores anammox, as bactérias do grupo AOB estão presentes e são importantes para consumir o OD residual, além da produção de nitrito.

A quantidade de bactérias do gênero *Nitrospira* e *Nitrobacter* foram maiores na coluna aeróbia de ambas lagoas. De forma geral, o gênero *Nitrobacter* prevaleceu sobre o gênero *Nitrospira* em todas as camadas das lagoas, o que contrapõe os resultados da literatura. Nogueira e Melo (2006) relataram que a atividade das bactérias *Nitrospira* e *Nitrobacter* em lagoas são influenciadas pelas alterações das concentrações de nitrito. Eles verificaram em seus estudos que em maiores concentrações de nitrito o crescimento de *Nitrobacter* foi favorecido e em baixas concentrações de nitrito a *Nitrospira* prevaleceu. Ademais, a concentração de oxigênio também pode interferir na predominância de um gênero sobre o outro. Mota *et al.* (2005) observaram que reatores inoculados com biomassa de lodos ativados e com tempos mais curtos de aeração (30 min) apresentaram maiores quantidades de *Nitrospira* em comparação a *Nitrobacter* nos reatores com longos períodos anóxicos (3 a 4 hs).

As bactérias do gênero *Nitrobacter* parecem ser um concorrente superior quando os recursos são abundantes, enquanto as bactérias do gênero *Nitrospira* conseguem prosperar sob condições de escassez (NOGUEIRA; MELO, 2006). Como as concentrações de nitrito nas lagoas de polimento são sempre baixas (0,03 a 0,05 mg/L) e a confiabilidade desses valores

fica comprometido pela instabilidade do nitrito, não é possível associar o maior percentual de *Nitrobacter* com a concentração de nitrito na lagoa. O número de NOB foram explicados com os valores de OD e com o pH presentes nas lagoas. De forma geral, dentro do ciclo do nitrogênio os genes mais abundantes em cada volume das lagoas foram os de desnitrificantes com tendência de redução ao longo das profundidades. Devido a maior disponibilidade de matéria orgânica (produto da degradação do lodo) as desnitrificantes foram mais abundantes na lagoa com lodo.

7.2.6 Remoção de nitrogênio via nitrificação/desnitrificação em escala laboratorial (sediment core)

As lagoas de polimento apresentaram grande potencial de remoção de nitrogênio por meio da nitrificação e desnitrificação, porém devido às condições ambientais favoráveis ao crescimento de algas esse processo pode diminuir sua intensidade. Em condições de baixa radiação o crescimento do fitoplâncton diminui bastante, favorecendo outros processos que utilizam o amônio como substrato. Camargo Valero *et al.* (2010b) relataram que em condições ambientais desfavoráveis para o crescimento de algas (inverno europeu) o nitrogênio amoniacal foi transformado, principalmente, em nitrogênio oxidado e removido de forma permanente através do processo de desnitrificação.

A luz solar tem papel importante para a atividade das algas por participar diretamente da reação fotossintética. Ademais, a radiação solar aumenta a temperatura do meio que influencia tanto a atividade das algas como das bactérias devido à relação dessa variável com a taxa de crescimento. Em dias mais quentes o amônio é removido em grande parte por assimilação do fitoplâncton diminuindo a eficiência da nitrificação na coluna líquida da lagoa. Esse fato foi observado a partir de um teste laboratorial com a aplicação de uma massa conhecida de N-NH_4^+ em 8 tubos (“sediment core”) contendo amostras de efluente do reator UASB e sedimento das lagoas do CePTS. O experimento teve duração de cinco dias. Primeiramente, o teste foi realizado com os tubos sem cobertura de papel alumínio e, posteriormente, em outro ensaio cobriu-se metade de cada tubo e a outra metade ficou em contato com a luz solar e por último cobriu-se totalmente os tubos para evitar o crescimento de algas e macrófitas (Figura 7.44 a, b e c).

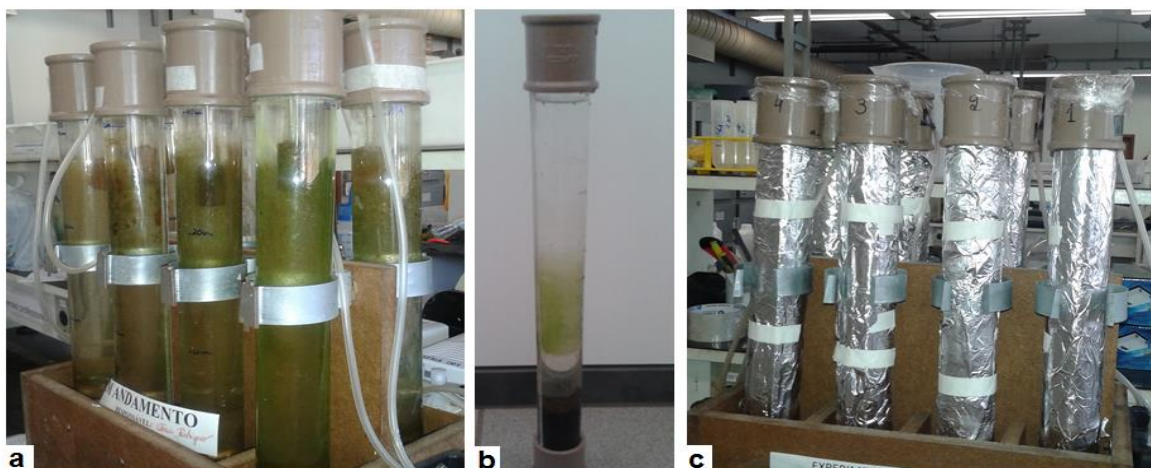


Figura 7.44: Ensaio realizado sem cobertura dos tubos com papel alumínio (a), tubo após o teste com cobertura parcial com papel alumínio (b) e ensaio realizado com todos os tubos cobertos com papel alumínio para evitar o crescimento das algas (c).

O crescimento de algas e macrófitas foi observado em todos os tubos expostos a luz solar, principalmente, naqueles que estavam mais próximo da janela do laboratório em condições de maior exposição à radiação solar. Com o teste observou-se que nas paredes dos tubos com maior contato com a luz solar houve formação de uma massa de coloração esverdeada. Além disso, os sólidos nas amostras dos tubos sem cobertura de papel alumínio foram maiores, indicando aumento de matéria orgânica particulada (presença de algas e macrófitas). Nos tubos cobertos com papel alumínio não foi observada a formação de algas (Figura 7.44 c). A partir do teste levantaram-se duas hipóteses (H): a remoção de nitrogênio por meio da assimilação algal ocorre de forma intensa na coluna líquida das lagoas até a profundidade em que a radiação solar pode chegar (H₁) e no sedimento a nitrificação e a desnitrificação simultânea parecem ser responsáveis pela remoção de nitrogênio, uma vez que há pouca disponibilidade de luz (H₂). No caso das lagoas do CePTS acredita-se que a assimilação algal ocorre na coluna líquida até 30 cm de profundidade. Essa altura refere-se à profundidade máxima em que foi observada radiação solar nas lagoas.

O potencial de remoção de nitrogênio via nitrificação e desnitrificação pelo sedimento (objeto de estudo da tese) foi realizado com os tubos cobertos com papel alumínio para eliminar a interferência algal na coluna líquida. O teste consistiu na aplicação de uma massa de nitrogênio amoniacal em oito tubos contendo amostras reconstituídas de sedimento da primeira lagoa (L1) e efluente do reator UASB. A massa de nitrogênio amoniacal em cada tubo foi representativa da concentração média observada na série histórica da lagoa (30 mg/L de N-NH₄⁺). Após a aplicação dessa massa observou-se que durante os cinco dias de teste o decréscimo de amônio foi relacionado com o aumento de nitratos e nitritos ao longo do tempo (Figuras 7.45 e 7.46). Apesar da taxa de remoção de amônio e produção de nitrogênio

oxidado ter apresentado decrescimento e crescimento ligeiramente exponencial característico da cinética de primeira ordem ($N = N_0 \cdot \exp^{-k \cdot t}$) foi utilizado uma aproximação para função linear ($y = ax + b$) para se obter o valor do coeficiente angular (a) utilizado no cálculo da taxa experimental referente ao amônio consumido e ao nitrato produzido e removido.

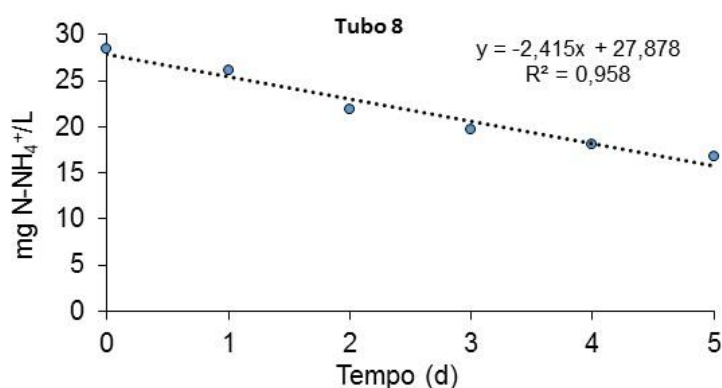


Figura 7.45: Variação temporal de perda de nitrogênio amoniacal no tubo de ensaio 8.

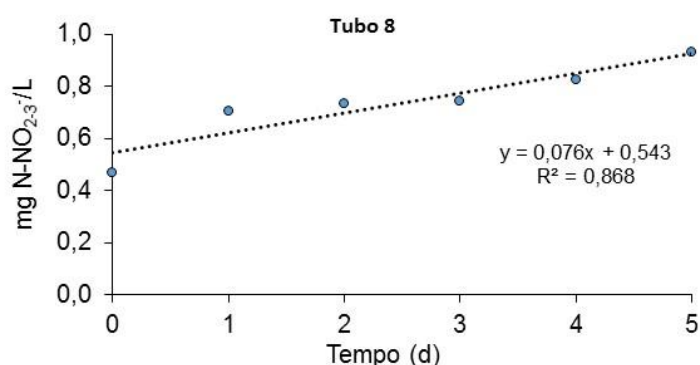


Figura 7.46: Variação temporal de formação de nitrogênio oxidado no tubo de ensaio 8.

Como não houve formação de algas nos tubos cobertos com papel alumínio durante os cinco dias de ensaio laboratorial inferiu-se que o amônio aplicado foi praticamente convertido em nitrogênio oxidado indicando que ocorreu nitrificação. Esse fato foi confirmado pelos resultados de nitrito e nitrato formado que, conforme relatado anteriormente, apresentaram aumento, enquanto o amônio diminuiu, e pelo consumo de alcalinidade entre o início e o fim do experimento (valores variando entre 16 a 20% de consumo). No APÊNDICE G foram mostradas as figuras da variação de amônio (consumo) e nitrogênio oxidado (produção) com o tempo para os tubos de 1 a 7.

Sob as condições do teste, observou-se que parte do amônio retirado não foi totalmente recuperado sob a forma de nitrogênio oxidado ($N-NO_x$), sugerindo que a nitrificação não foi o único processo que ocorreu no sistema. Este desequilíbrio no balanço de massa pode ser explicado por um processo alternativo como, por exemplo, desnitrificação (retirada de N-

NO_x) ou remoção via anammox (retirada de parte do N-NH_4^+). A volatilização da amônia foi descartada, pois os maiores valores de pH no teste se encontraram abaixo de 8,0 e a temperatura foi pouco maior que 25°C e, nessas condições, o percentual de amônia livre foi aproximadamente 6,0% (diagrama de Anthonisen adaptado por von Sperling). A assimilação biológica de amônio pelos micro-organismos foi considerada como insignificante devido aos baixos valores observados na reação estequiométrica completa da nitrificação, que leva em conta a taxa de produção da biomassa nitrificante (1 g N-NH_4^+ produz 0,0261 g de biomassa).

Na Tabela 7.7 foi mostrado o balanço de massa de nitrogênio total em cada tubo (core), considerando que o nitrogênio orgânico foi desprezível, ou seja, no sistema só haviam amônio, nitrato e nitrito. As tabelas dos valores de nitrogênio amoniacal e oxidado (tubos de 1 a 8) e os cálculos referentes aos valores apresentados na Tabela 7.7 foram mostrados em maiores detalhes no APÊNDICE H para o tubo 8.

Tabela 7.7: Balanço de massa das formas de nitrogênio (amônio e nitrogênio oxidado) em cada tubo contendo efluente e sedimento.

Massa/Tubos	1	2	3	4	5	6	7	8
$M_{(NT) \text{ inicial}} \text{ (mg)}$	17,8	17,5	18,5	18,1	18,5	18,3	17,6	18,1
$M_{(N-NH_4^+) \text{ consumida}} \text{ (mg)}$	3,37	1,91	2,87	3,44	3,52	3,61	2,64	4,06
$M_{(N-NO_x) \text{ formada}} \text{ (mg)}$	-0,28	-0,32	-0,34	-0,34	-0,33	-0,36	-0,33	-0,27
$M_{(NT) \text{ perdida}} \text{ (mg)}^*$	3,09	1,59	2,53	3,10	3,18	3,25	2,31	3,79
$M_{(NT) \text{ final}} \text{ (mg)}^{**}$	9,86	10,25	10,22	9,63	9,38	9,27	9,35	9,33
$M_{(NT) \text{ calculada}} \text{ (mg)}^{***}$	14,7	15,9	16,0	15,6	15,3	15,1	15,3	14,3

*A massa perdida se refere a parte que saiu do sistema e foi considerada como desnitrificação. **A massa final (NT) refere-se a soma das massas de íon amônio e nitrogênio oxidado que foi observado (medido) no efluente. *** $M_{(NT) \text{ calculada}} = M_{(NT) \text{ inicial}} - M_{(NT) \text{ perdida}}$. O sinal negativo (-) indica que houve formação de nitrato e nitrito.

Na tabela foi observado que a massa experimental obtida analiticamente e a massa calculada pelo balanço de massa, ou seja, pela subtração entre o NT que entrou e saiu do sistema não foram iguais. A massa calculada foi maior que a massa experimental em todos os tubos indicando que no sistema ocorreram outros processos como, por exemplo, a mineralização (coluna líquida) e a remoção via anammox que não foram considerados no balanço de massa. Uma pequena parcela desses valores pode, também, ser devido à assimilação de nitrogênio pelas bactérias nitrificantes, desnitrificantes, anammox e heterotróficas que oxidam matéria orgânica carbonácea. Ademais, parte do amônio presente na lagoa pode ter vindo da degradação de nitrogênio orgânico (regeneração), que foi depositado no sedimento, em amônio. Essa rota de conversão de nitrogênio orgânico em amônio não foi contabilizada no balanço de massa, ou seja, considerou-se que todo o amônio entrou na lagoa por meio do efluente do reator UASB.

Ensaio preliminares com os tubos contendo apenas amostras da parte líquida (efluente do UASB com massa de N-NH_4^+) foram realizados para medir a remoção de nitrogênio via nitrificação/desnitrificação nesse compartimento (teste controle). Esse procedimento foi feito nas mesmas condições do ensaio com as amostras contendo parte líquida (efluente) e lodo. Apesar da disponibilidade de substrato (amônia) e oxigênio, os resultados mostraram que a taxa de nitrificação no teste sem o lodo foi praticamente igual a zero. Esse resultado foi esperado, uma vez que foi retirada a influência da atividade algal e, também, devido ao fato que no efluente do reator UASB não há condições para o desenvolvimento de bactérias nitrificantes ($\text{OD} \sim 0 \text{ mg/L}$). Esse mesmo resultado também foi verificado por Keffala *et al.* (2011) ao estudar a remoção de nitrogênio em amostras de efluente das lagoas de estabilização do sistema de tratamento de Bertrix (Bélgica). Outros estudos também corroboraram com o resultado observado com o teste do efluente, como os de Pauer e Auer (2000), que observaram valores baixos de nitrificação em amostras de coluna d'água retiradas do lago Onondaga e do rio Seneca em Nova York.

No ensaio realizado com o sedimento da lagoa L1 do CePTS verificou-se que as taxas de remoção de amônio, produção (valor residual) e remoção de nitratos/nitritos em todos os tubos variaram entre 0,846 e 0,952 $\text{g N-NH}_4^+/\text{m}^2\cdot\text{d}$; 0,010 e 0,034 $\text{g N-NO}_x/\text{m}^2\cdot\text{d}$ e 0,100 e 0,265 $\text{g N-NO}_x/\text{m}^2\cdot\text{d}$, respectivamente (Tabela 7.8). Considerando que todo amônio removido foi nitrificado e desnitrificado, tem-se em média uma remoção de 0,89 $\text{g N-NO}_x/\text{m}^2\cdot\text{d}$. As taxas médias obtidas no experimento foram menores que os valores encontrados por Keffala *et al.* (2011) cuja as médias foram iguais a 0,95 $\text{g N}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ e 0,61 $\text{g N}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ para a nitrificação e desnitrificação, respectivamente. O cálculo dos valores apresentados na Tabela 7.8 foram mostrados no APÊNDICE I para o tubo 8.

Tabela 7.8: Taxas de remoção de amônio (consumido), produção (residual) e remoção de nitrogênio oxidado (removido) em cada tubo contendo efluente e sedimento.

Tubo	Consumido	Residual	Removido
	$\text{g N-NH}_4^+/\text{m}^2\cdot\text{d}$	$\text{g N-NO}_x/\text{m}^2\cdot\text{d}$	$\text{g N-NO}_x/\text{m}^2\cdot\text{d}$
1	0,952	-0,028	0,233
2	0,923	-0,024	0,136
3	0,902	-0,010	0,181
4	0,851	-0,016	0,183
5	0,859	-0,027	0,194
6	0,902	-0,034	0,211
7	0,846	-0,017	0,164
8	0,881	-0,027	0,100
Média	0,889	-0,025	0,196

O sinal negativo (-) indica nitrogênio oxidado formado e residual no efluente.

O consumo de amônio foi maior em comparação com a formação de nitratos e nitritos. Keffala *et al.* (2011) relataram que a nitrificação e a desnitrificação no sedimento das lagoas do sistema de Bertrix (Bélgica) foi o processo responsável pela remoção de nitrogênio. Esse fato também foi demonstrado por Zimmo *et al.* (2004) e Yamamoto *et al.* (2009), quando constataram que a capacidade de nitrificação aumentou significativamente na presença de sedimento. Da mesma forma que Keffalla, Zimmo e Yamamoto acredita-se que a desnitrificação tenha contribuído bastante para a remoção de nitrogênio. Ademais, a remoção de nitrogênio oxidado foi menor que o amônio consumido indicando que outros mecanismos contribuíram para a retirada de nitrogênio amoniacal. A remoção via anammox pode interferir na capacidade de nitrificação devido ao consumo de amônio e nitrito e, conseqüentemente, diminuir a desnitrificação no sistema. Esse fato pode ocorrer quando há bactérias anammox e nitrificantes no sistema e a quantidade de amônio não é suficiente para os dois processos.

A equação baseada na cinética de Monod e as concentrações médias de amônio e nitrogênio oxidado foram utilizadas para calcular os coeficientes cinéticos $r_{\max(n)}$, K_{N-NH_4} , $r_{\max(d)}$ e K_{N-NO_x} . Os termos (n) e (d) significam nitrificação e desnitrificação. Esses valores foram ajustados por meio do método solução por Solver, estimando simultaneamente $r_{\max}$ e K para a nitrificação e desnitrificação. Os coeficientes cinéticos médios $r_{\max(n)}$, K_{N-NH_4} , $r_{\max(d)}$ e K_{N-NO_x} determinados no experimento foram iguais a 2,6 g N-NH₄⁺/m².d, 21,2 mg/L, 15,4 g N-NO_x/m².d e 23,6 mg/L, respectivamente. Os valores desses coeficientes foram menores em comparação com os coeficientes encontrados por Keffala *et al.* (2011) com exceção de $r_{\max(d)}$. Os valores obtidos por Keffala foram iguais a 8,6 g N-NH₄⁺/m².d ($r_{\max(n)}$), 24,1 mg/L (K_{N-NH_4}), 0,40 g N-NO_x/m².d ($r_{\max(d)}$) e 50 mg/L (K_{N-NO_x}). É importante relatar que valores diferentes podem conduzir a resultados similares para a taxa de nitrificação e desnitrificação, uma vez que $r_{\max}$ está no numerador e K no denominador.

Os valores dos coeficientes cinéticos e das variáveis N-NH₄⁺, N-NO_x, O₂, AT, T e DQO médios foram substituídos nas Equações. 7.1 e 7.2 para quantificar a taxa de nitrogênio consumido e removido. Por meio de cada termo da equação prevista para nitrificação e desnitrificação foi possível avaliar a interferência das variáveis físicas no processo.

$$r_{ns} = r_{\max(n)} \left(\frac{N-NH_4}{K_{N-NH_4} + N-NH_4} \right) \left(\frac{O_2}{K_{O_2} + O_2} \right) \left(\frac{AT}{K_{AT} + AT} \right) K_T^{(T-20)} \quad (7.1)$$

$$r_{ds} = r_{\max(d)} \left(\frac{N-NO_x}{K_{N-NO_x} + NO_x} \right) \left(\frac{DQO}{K_{COT} + DQO} \right) \left(\frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + O_2} \right) \left(\frac{AT}{K_{AT} + AT} \right) K_T^{(T-20)} \quad (7.2)$$

Os coeficientes de meia saturação (K) para as variáveis OD, AT, DQO e T foram retirados do estudo realizado por Keffala *et al.* (2011) e apresentaram valores iguais a $K_{AT} = 3,00$ meq/L e $K_T = 1,20$ para a nitrificação, $K_{AT} = 2,00$ meq/L, $K_T = 1,18$ e $K_{DQO} = 20,0$ mg/L para a desnitrificação e $K_{O_2} = 2,00$ mg/L para ambos processos. Os cálculos referentes a obtenção dos coeficientes cinéticos $r_{\max(n)}$, K_{N-NH_4} , $r_{\max(d)}$ e K_{N-NO_x} foram mostrados no APÊNDICE J.

Os valores iniciais de nitrogênio amoniacal ($N-NH_4^+$) aplicados nos tubos variaram entre 28,5 a 30,2 mg $N-NH_4^+$ /L. Os resultados encontrados por meio das equações modeladas com base nas variáveis físicas e químicas foram denominados de taxa calculada (r estimado) e os resultados determinados por meio da equação $r(N-NH_4^+ \text{ consumido e } N-NO_x \text{ removido}) = a.V/A$ mostrada na metodologia (item 6.7.3) foram denominados de taxa experimental (r observado). Com os dados de r estimado e r observado foram determinados o coeficiente CD com base na equação $CD = \{1 - [\sum(O_{obs} - O_{est})^2 / \sum(O_{obs} - O_{obsm})^2]\}$ para os processos de nitrificação e desnitrificação. Nas Figuras 7.47 e 7.48 são apresentadas a correlação entre as taxas calculada e experimental dos processos de nitrificação e desnitrificação.

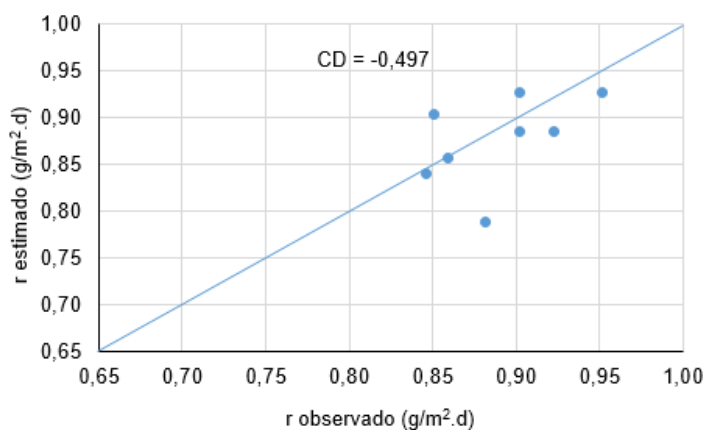


Figura 7.47: Diagrama de dispersão das taxas de nitrificação estimadas por meio da equação baseada no modelo de Monod e observadas experimentalmente, com inclinação da reta de 45° indicativa de ajuste perfeito.

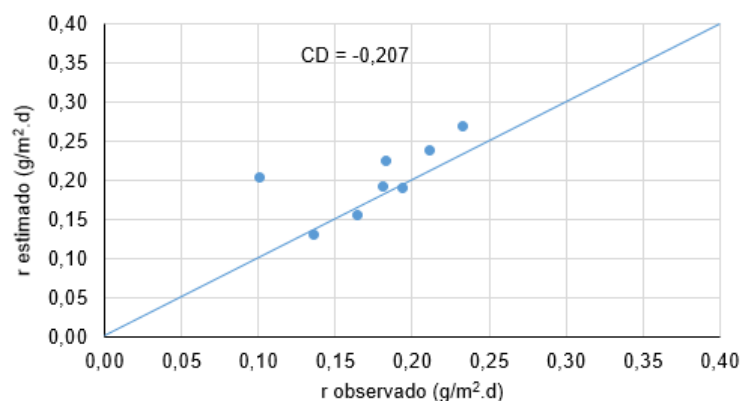


Figura 7.48: Diagrama de dispersão das taxas de desnitrificação estimadas por meio da equação baseada no modelo de Monod e observadas experimentalmente, com inclinação da reta de 45° indicativa de ajuste perfeito.

O modelo utilizado apresentou correlação negativa para a nitrificação ($CD = -0,497$) e para a desnitrificação ($CD = -0,207$). Visualmente os gráficos $r_{\text{observados}}$ versus $r_{\text{estimados}}$ mostraram que os ajustes foram razoavelmente bom para a nitrificação e desnitrificação porém, os valores negativos de CD indicaram que o modelo não conduziu a um ajuste bom em comparação ao modelo utilizado. A explicação para tal observação foi devido a sensibilidade dos valores de CD em relação ao modelo que pode superestimar ou subestimar sistematicamente os resultados. Pelos gráficos pode-se observar que apenas dois valores estimados foram superiores aos observados enquanto seis valores foram inferiores para a nitrificação. Sendo assim, a estimativa ficou desbalanceada, ou seja, a maioria dos dados observados foram subestimados pelo modelo. No caso da desnitrificação pode-se observar que cinco valores foram superiores e três valores foram inferiores o que promoveu uma melhor correlação em comparação com nitrificação (valor de CD da desnitrificação foi mais próximo de zero indicando menor diferença entre os dados observados e estimados). De forma geral, não se pode dizer que o processo foi realmente influenciado pelas variáveis ambientais avaliadas, sendo estas, nitrogênio oxidado e matéria orgânica para a desnitrificação; amônio para nitrificação e alcalinidade total, temperatura e oxigênio para ambos os processos. A tabela dos valores médios referentes as variáveis físicas e químicas que foram utilizadas para determinação dos valores estimados usando o modelo e o cálculo dos valores de CD encontram-se apresentados no APÊNDICE L.

Outros processos podem consumir oxigênio em sistemas de tratamento como, por exemplo, a oxidação de compostos inorgânicos no sedimento (NAMÈCHE *et al.*, 1997; CHABIR *et al.*, 2000). Para avaliar a demanda de OD pelo sedimento foram realizados testes respirométricos com e sem inibição da nitrificação conforme apresentado no item 6.6.2 da metodologia. A aeração nos dois testes foi de aproximadamente 24 horas, ou seja, o tempo gasto para obter

concentração de OD constante. Após esse tempo, a massa de cloreto de amônio foi adicionada em cada tubo e a aeração desligada. Os testes respirométricos demoraram 2:16 hs: min sem inibidor e 2:88 hs: min com inibidor da nitrificação para atingir valores próximos a 1,0 mg O₂/L que correspondeu a respiração endógena. Nas Figuras 7.49 e 7.50 são apresentadas a demanda de oxigênio ao longo do tempo e as taxas de consumo sem e com inibidor da atividade nitrificante.

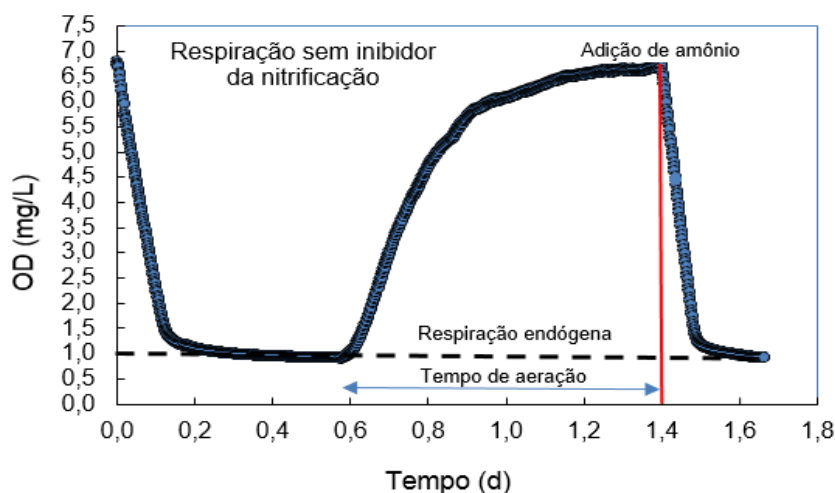


Figura 7.49: Variação do consumo de oxigênio sem inibidor da nitrificação ao longo do tempo em amostras de sedimento após a adição de cloreto de amônio (25 N-NH₄⁺ mg/L).

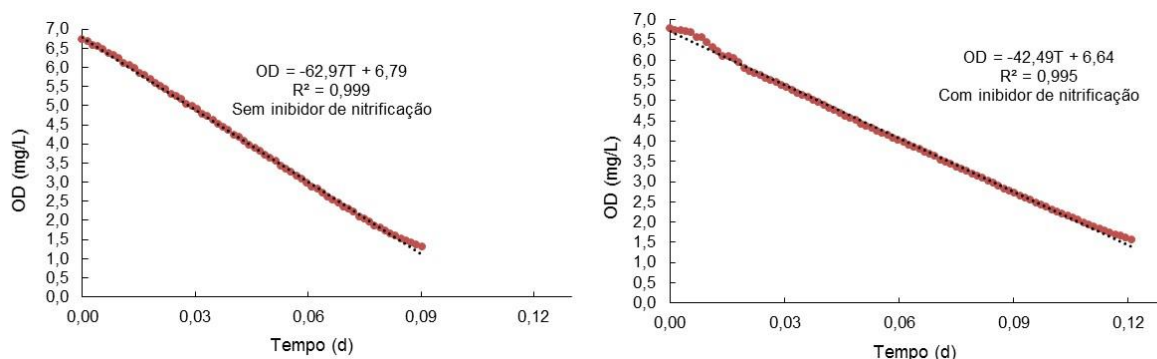


Figura 7.50: Consumo de oxigênio ao longo do tempo sem e com inibidor de nitrificação após a aplicação de cloreto de amônio (25 N-NH₄⁺ mg/L).

As taxas de consumo de oxigênio foram 62,97 mg O₂/L.d e 42,49 mg O₂/L.d sem e com inibição da nitrificação, respectivamente. Desta forma, foi observado que as bactérias nitrificantes consumiram 20,48 mg O₂/L.d que corresponderam a 10,05 g O₂/m².d (tubo com 0,491 m de altura ocupados com amostra). O consumo de oxigênio determinado na reação estequiométrica foi de 3,98 g O₂/m².d, considerando a taxa de nitrificação média encontrada no experimento (0,89 g N-NH₄⁺/m².d). O valor de OD pelo teste respirométrico representou cerca de 2,5 vezes a demanda estequiométrica da oxidação da amônia (10,05/3,98 = 2,52). As

taxas específicas foram de 31,3 mg O₂/g SSV.d e 7,40 mg O₂/g SSV.d para as bactérias heterotróficas e nitrificantes, respectivamente.

Com o teste respirométrico foi verificado que a quantidade de oxigênio consumida foi maior que a demanda estequiométrica para a nitrificação (condição máxima), comprovando que outros processos orgânicos e inorgânicos também demandam oxigênio no sedimento. A demanda de oxigênio pelo sedimento com aplicação de uma fonte de matéria orgânica juntamente com nitrogênio amoniacal poderia ainda atingir valores maiores de OD que o resultado obtido, uma vez que no teste foi adicionado somente uma fonte nitrogenada. Chabir *et al.* (2000), ao realizar o mesmo teste respirométrico em amostras de sedimento, utilizando como substrato glicose e ácido glutâmico, encontraram valores entre 3 e 4 g/m².d, que correspondem em torno de quatro vezes a demanda de oxigênio calculada por meio da equação estequiométrica da nitrificação (0,24 g N/m² d; 1,09 g O₂/m².d).

7.2.7 Simulação dos processos de remoção de nitrogênio nas lagoas de polimento do CePTS

Na literatura foi relatado, nos últimos anos, que os mecanismos mais importantes em lagoas são a assimilação de amônio pela biomassa, sedimentação e a nitrificação e desnitrificação simultâneas. Conforme comentado anteriormente, esses mecanismos têm sido bastante discutidos e causam divergências entre os pesquisadores sobre a supremacia de um em relação ao outro. Por outro lado, acredita-se que outros mecanismos ocorrem concomitantemente com a assimilação/sedimentação e a nitrificação/desnitrificação e, também, contribuem para a remoção global de nitrogênio.

Com o estudo desenvolvido nessa pesquisa, os dados sugerem que a nitrificação e a desnitrificação simultâneas ocorreram de forma efetiva na lagoa. No teste laboratorial não foi observado nitrificação na coluna líquida, porém, em sistemas reais este processo ocorre em menor percentual junto com a assimilação algal. Na coluna líquida da lagoa foi observada a presença de bactérias nitrificantes e condições adequadas como, por exemplo, disponibilidade de amônio e oxigênio para a atividade desses micro-organismos. À noite a atividade fotossintética cessa e o nível de oxigênio cai devido a respiração do fitoplâncton criando ambientes anóxicos para a ocorrência de desnitrificação e atividade anammox na coluna líquida. Ademais, as lagoas apresentaram ciclos de mistura e períodos de estratificação diários que propiciaram os dois processos na coluna líquida e no sedimento devido a variação de nutrientes e oxigênio no meio.

Para avaliar os mecanismos que participam da remoção global de nitrogênio na primeira lagoa do CePTS foram utilizadas as equações de Picot *et al.* (2009) que simulam as taxas de assimilação, sedimentação, regeneração, mineralização, volatilização, nitrificação e desnitrificação. Os modelos apresentados por Picot foram desenvolvidos para lagoas de maturação que são sistemas similares as lagoas de polimento. As variáveis físicas e químicas foram tiradas do banco de dados de monitoramento referente à série nitrogenada obtida no período de dez/2006 a fev/2009 (ASSUNÇÃO, 2009) e substituídas nas equações apresentadas na Tabela 6.3 da metodologia. As taxas simuladas pelos modelos foram multiplicadas pela profundidade útil da lagoa afim de obter os dados em g N/m².d e facilitar a discussão.

A remoção de nitrogênio pode ocorrer por processos físicos ou biológicos que dependem das condições ambientais do meio. Nos processos biológicos ocorre absorção de uma parte de nitrogênio removido para crescimento da biomassa (assimilação algal e bacteriana) e nos físicos ocorre a sedimentação do material particulado. Modelos matemáticos que descrevem o crescimento algal são mais complexos e necessitam da concentração de fósforo além do nitrogênio (FRITZ *et al.*, 1979). Por outro lado, a taxa de assimilação bacteriana (r_a) seguida da sedimentação (r_s) podem ser simuladas por meio das equações descritas por Picot (Figura 7.51).

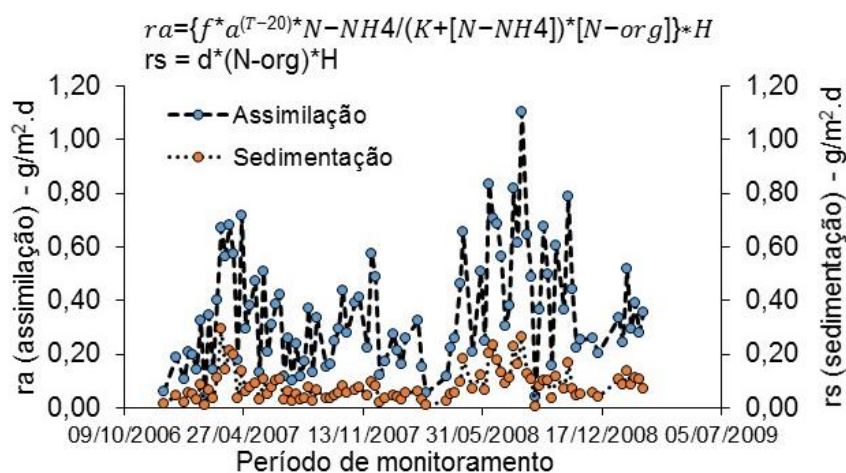


Figura 7.51: Simulação da taxa de transformações de nitrogênio (r_a e r_s) na primeira lagoa de polimento com base nos dados históricos de monitoramento.

A carga média de nitrogênio total efluente à lagoa foi de 4,28 g N /m².d ($C_{NT} = 29$ g/m³, $Q = 33$ m³/d e $A_{superficial} = 224$ m²). Esse valor foi maior que assimilação biológica máxima no período avaliado (1,10 g N/m².d). A maior parte da carga média de nitrogênio total foi composta de amônio (3,09 g N/m².d em média) restando 1,19 g N/m².d de nitrogênio

orgânico. Considerando que a assimilação média bacteriana ($0,30 \text{ g N/m}^2\cdot\text{d}$) foi totalmente de íon amônio ainda restaram $2,79 \text{ g N/m}^2\cdot\text{d}$ disponível para outros processos. A sedimentação apresentou a mesma tendência de crescimento da assimilação, ou seja, a deposição de nitrogênio orgânico se tornou maior à medida que a absorção aumentou. A taxa de sedimentação obtida pelo modelo foi em média $0,07 \text{ g N/m}^2\cdot\text{d}$ e correspondeu a 23,3% da taxa de assimilação.

Na entrada da lagoa, a maior parte do material orgânico que sedimentou foi composto por partículas advindas do reator UASB enquanto na saída a maioria dos sólidos sedimentáveis são formados por algas que cresceram ao longo do sistema. A parte do amônio retirados pela biomassa algal representa um importante dado para avaliação da taxa de remoção global em lagoas. A estimativa da absorção pela biomassa total (algas e bactérias) pode ser por realizada por meio da vazão e do percentual de nitrogênio orgânico, presentes nas células dos microrganismos em função da massa de SST. Conforme relatado anteriormente na revisão de literatura, Arceivala (1981) observou que a composição da massa celular em algas era de 6 a 12% de nitrogênio (peso seco). Considerando que a composição de nitrogênio na biomassa foi de 12% encontrou-se $1,20 \text{ g N/m}^2\cdot\text{d}$ na lagoa ($A_{\text{superficial}} = 224 \text{ m}^2$, $Q = 33 \text{ m}^3/\text{d}$, $C_{\text{SST}} = 68 \text{ g/m}^3$). Desse total, a absorção algal corresponde a $0,90 \text{ g N/m}^2\cdot\text{d}$ ($1,20 \text{ g N/m}^2\cdot\text{d} - 0,30 \text{ g N/m}^2\cdot\text{d}$). Nesse caso, a sedimentação algal foi de $0,21 \text{ g N/m}^3\cdot\text{d}$ adotando o mesmo percentual de remoção calculado para biomassa bacteriana (23,3%).

Descontando o valor assimilado pela biomassa da taxa de nitrogênio total média na lagoa ($4,28 \text{ g N/m}^2\cdot\text{d}$) sobraram $3,08 \text{ g N/m}^2\cdot\text{d}$ no sistema. Esse resultado indicou que a maior parte do nitrogênio presente na lagoa não se encontrava na biomassa suspensa que é composta basicamente por algas e macrófitas, ou seja, a maior parte estava disponível na forma de amônio (maior fração de nitrogênio). A concentração de amônio na lagoa pode ter contribuição do processo de regeneração no sedimento devido a degradação anaeróbia do nitrogênio orgânico em amoniacal.

A taxa média de regeneração foi maior que a sedimentação da biomassa sendo esses valores iguais a $0,53 \text{ g N/m}^2\cdot\text{d}$ e $0,28 \text{ g N/m}^2\cdot\text{d}$, respectivamente, indicando que a contribuição de nitrogênio foi maior que a deposição na lagoa. Esse resultado mostrou que a amônia regenerada foi em parte devido ao material orgânico nitrogenado depositado e oxidado no lodo ao longo do tempo. Ademais, pode-se inferir que parte da amônia regenerada foi assimilada pela microbiota presente no sedimento. Na Figura 7.52 é mostrada a taxa de regeneração de amônio (rr) simulada pelo modelo de Picot na primeira lagoa.

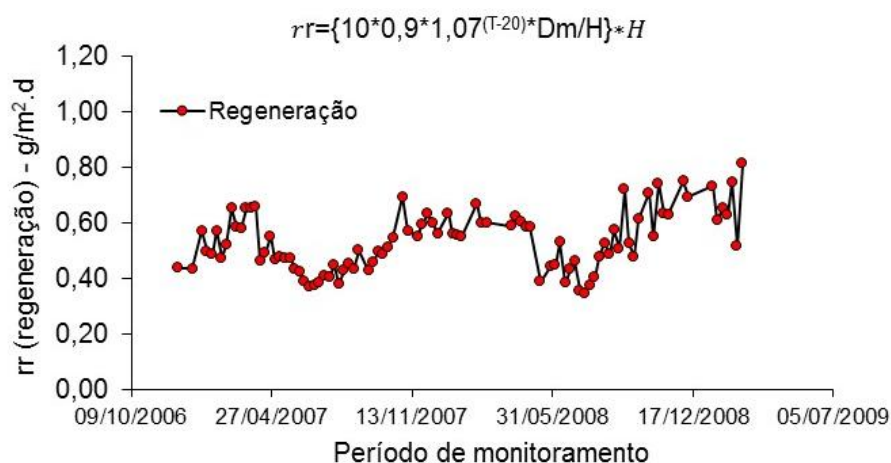


Figura 7.52: Simulação da taxa de transformação de nitrogênio (rr) na primeira lagoa de polimento com base nos dados históricos de monitoramento.

O consumo de amônio no lodo pode ser fundamentado pelos resultados observados nas análises microbiológicas que apresentou quantidade maior de bactérias que na coluna líquida (n° células/ m^3). As bactérias do grupo *Nitrobacter* estão em maiores quantidades que as bactérias *Nitrospira* na camada aeróbia do lodo que na coluna líquida. Possivelmente, esse resultado pode estar relacionado com a maior concentração de nitrito advindo da oxidação da amônia no lodo. As bactérias *Nitrobacter* são r-estrategistas (maiores valores de K_s – menor afinidade pelo substrato) e as bactérias *Nitrospira* são K-estrategistas (menores valores de K_s – maior afinidade pelo substrato). A quantidade de amônia disponível para as bactérias AOA é maior no lodo que na coluna líquida uma vez não ocorre competição com algas e macrófitas. Sendo assim, apenas uma pequena parte do amônio pode ter sido difundida na interface sedimento/coluna líquida por diferença do gradiente de concentração de amônio no meio.

Na coluna líquida, os valores de STV presentes foram compostos de microrganismos que se desenvolveram com os recursos disponíveis, tais como luz, matéria orgânica e amônio. Durante o dia, a concentração de OD atingiu 40 mg O_2/L na superfície devido à atividade fotossintética intensa. Além disso, a parte inferior da lagoa foi caracterizada por condições anóxicas durante quase todo o período, pH próximo a 7,2 e ausência de luz. À noite, quando houve a recirculação da massa de água, nichos anóxicos apareceram na superfície e o fundo foi oxigenado (cerca de 5 mg O_2/L). Uma vez que a intensidade da luz e as concentrações de OD foram limitadas ou praticamente ausentes nesta região, o processo anaeróbio foi predominante no lodo (tal como a desnitrificação e anammox).

A concentração média de nitrogênio orgânico e a vazão média no período de monitoramento na primeira lagoa foram 5,90 g/ m^3 e 33 m^3/d , respectivamente. Nessas condições, foi observado uma taxa de 0,86 g N/ $m^2.d$ de nitrogênio orgânico na saída da primeira lagoa.

Desse valor, permaneceram no sistema 17% pois, foi observado 0,71 g N/m².d na entrada da segunda lagoa. Esses valores referem-se a medições de nitrogênio orgânico em amostras coletadas dentro da lagoa. O nitrogênio orgânico que não sedimentou contribuiu com o íon amônio na lagoa através do processo de mineralização mostrado na Figura 7.53.

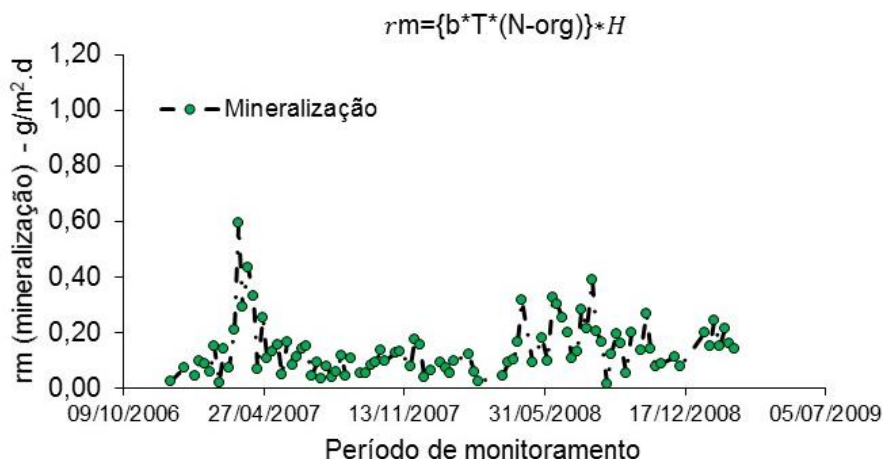


Figura 7.53: Simulação da taxa de transformação de nitrogênio (rm) na primeira lagoa de polimento com base nos dados históricos de monitoramento.

Vários grupos de micro-organismos são responsáveis pela mineralização como, por exemplo, *Clostridium* e *Pseudomonas* que vivem em ambientes aeróbios e anaeróbios. Esses micro-organismos são comuns em sistemas de tratamento biológico de efluentes e podem ser usados como indicadores de poluição (SUMAMPOUW; RISJANI, 1014). No entanto, a taxa de mineralização (rm) na lagoa situou-se entre 0 e 0,2 g N/m².d (média de 0,11 g N/m².d) em, praticamente, todo o período de monitoramento. Esse resultado era esperado pois, a quantidade de substrato (N orgânico) foi baixa em comparação com a concentração de nitrogênio total na lagoa.

Embora Assunção e von Sperling (2012) tenham verificado que a volatilização (rv) na lagoa do CePTS foi baixa, esse processo pode ocorrer em lagoas devido às condições elevadas de pH e temperatura. O valor médio determinado por meio da equação de simulação ($rv = (30 \cdot 10^{-3}) / H \cdot e^{(0,13(T-20))} \cdot e^{[1,52 \cdot (pH-8,5)]} \cdot (N-NH_{3-4}) \cdot H$), baseada no modelo de Picot, foi de 0,30 g N/m².d, que representou cerca de 9,7% do nitrogênio amoniacal removido. O valor simulado foi maior que a medição realizada por Assunção e von Sperling, ou seja, dos 28% de nitrogênio amoniacal removido apenas 3% foi devido a volatilização.

As concentrações de nitratos e nitritos foram baixas no efluente da primeira lagoa, sugerindo que ocorreu nitrificação seguida de desnitrificação. Essa hipótese foi sustentada pelo cálculo entre o total de nitrogênio (NT) presente na lagoa e as taxas ra, rm e rv simuladas pelas

equações. Do total de nitrogênio ainda restaram 2,25 g N/m².d [4,28 g N/m².d – (1,2 g N/m².d + 0,53 g N/m².d + 0,30 g N/m².d)] que representou maior valor que o total consumido até o momento. Na Figura 7.54 são mostradas as taxas de nitrificação (rn) e desnitrificação (rd) na primeira lagoa simuladas pela equação baseada no modelo de Picot. No caso da nitrificação, o modelo teve o termo referente a concentração das bactérias nitrificantes (PICOT *et al.*, 2009) substituído pelo termo que leva em conta as variações de pH proposto por Senzia *et al.* (2002). Essa alteração foi devido a falta dos dados da concentração das bactérias nitrificantes no banco de dado de monitoramento conforme relatado na metodologia.

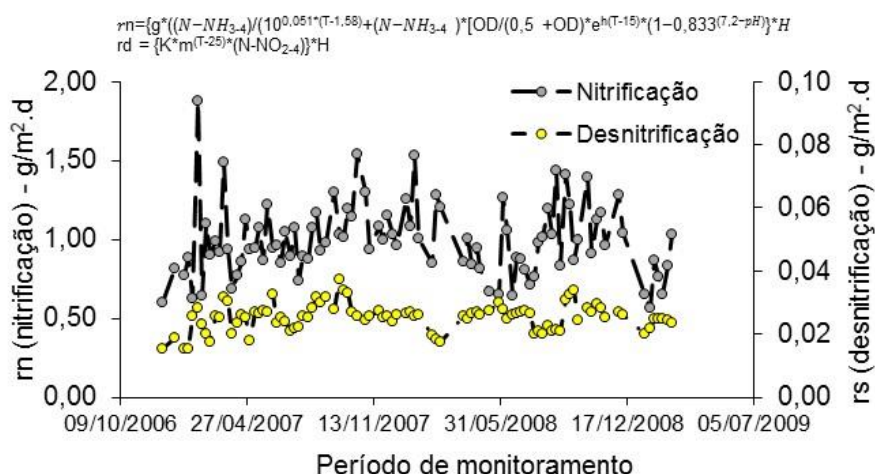


Figura 7.54: Simulação das taxas de transformação de nitrogênio (rn e rd) na primeira lagoa de polimento com base nos dados históricos de monitoramento.

Na coluna líquida ocorreu nitrificação de forma intensa sendo a taxa média igual 0,96 g N/m².d. Porém, o residual de nitrato na lagoa com base no resultado médio de monitoramento foi de 0,03 g N/m².d mostrando que foi retirado do sistema 0,93 g N/m².d. O resultado calculado para a desnitrificação foi bastante diferente da taxa simulada pela equação baseada pelo modelo de Picot que utilizou a concentração de nitrato no efluente e não a parcela que foi efetivamente removida do sistema. A taxa de desnitrificação simulada foi insignificante em comparação com a taxa de nitrificação simulada. Com isso, pode-se constatar que os modelos encontrados na literatura não predizem corretamente a taxa de desnitrificação uma vez que são utilizados valores de nitrato presentes no efluente que são baixos. O fechamento satisfatório do balanço de massa que contém elementos que entram e saem do sistema devem ser baseados em dados obtidos por meio de testes com nitrogênio marcado. No entanto, acredita-se que as lagoas do CePTS apresentam grande potencial para desnitrificação. Essa hipótese pode ser corroborada pelo nº de bactérias desnitrificantes na lagoa que foram maioria em todas as camadas, principalmente, no sedimento. Por outro lado, o teste “sediment core” mostrou que a nitrificação seguida de desnitrificação ocorreu na lagoa e foi baixa em

comparação com o amônio retirado do sistema. Nesse sentido, infere-se que outros processos estão ocorrendo na lagoa e que a desnitrificação ocorreu no sedimento e a nitrificação ocorreu tanto no sedimento como na coluna líquida.

O interessante é que tanto a nitrificação quanto assimilação da biomassa necessitam do íon amônio e que o mecanismo complementar (sedimentação ou desnitrificação) depende da ocorrência do primeiro, ou seja, para ocorrer sedimentação da biomassa é necessário o crescimento da mesma e para desnitrificar é necessário que ocorra a nitrificação. Com isso, pode-se inferir que o amônio é a chave do entendimento da remoção de nitrogênio. Porém, não é somente a disponibilidade de substrato que indica o sucesso de tais mecanismos. Outras vias de transformação e remoção de nitrogênio acontecem ao mesmo tempo que a nitrificação/desnitrificação e a supremacia de um processo sobre o outro depende de fatores ambientais, hidrodinâmicos e biológicos que não podem ser controlados em escala real.

De forma geral, a nitrificação juntamente com a assimilação algal parecem ser os processos predominantes nas lagoas do CePTS. No entanto, devido a competição por íon amônio, a nitrificação/desnitrificação parece ser mais efetiva no sedimento que na coluna líquida. A temperatura foi importante, tanto para a assimilação biológica como para a nitrificação porém, as algas são mais favorecidas nesse ambiente devido às condições favoráveis e à menor taxa de crescimento das bactérias nitrificantes. Em suma, observou-se que outros processos biológicos podem acontecer simultaneamente com a absorção de amônio pelas algas na coluna líquida e com a nitrificação/desnitrificação no sedimento como, por exemplo, a remoção via anammox.

8. CONCLUSÕES

A lagoa com lodo (L1) acumulado após 10 anos de monitoramento apresentou comportamento semelhante a lagoa sem lodo (L2). A concentração de matéria orgânica total apresentou valores pouco maiores na saída da lagoa com lodo, ou seja, 67 mg DQO/L em L1 e 55 mg DQO/L em L2. Essa diferença nos resultados foi devido ao desprendimento de partículas em locais que apresentaram banco de lodo com maior altura e, possivelmente, teve contribuição de substâncias orgânicas e inorgânicas advindas da troca de materiais entre o lodo e a coluna d'água. A remoção de compostos nitrogenados foi de 21% em L1 e 28% em L2 para o íon amônio e os valores de nitrogênio oxidado, embora significativos entre si, foram próximos e baixos nas duas lagoas (0,72 mg N-NO₃⁻/L em L1 e 0,89 mg N-NO₃⁻/L em L2). Embora a alcalinidade total tenha influência de vários fatores foi observada uma relação

matemática entre a remoção de nitrogênio amoniacal via nitrificação/desnitrificação e a concentração residual dessa variável. As lagoas apresentaram desempenho semelhante, ou seja, remoções de 98,1% para a lagoa com lodo (L1) e 97,8% para a lagoa sem lodo (L2) durante 6,8 dias (TDH). Com os resultados, foi observado que o lodo acumulado ao longo do tempo reduziu o TDH da lagoa com lodo (L1), porém, contribuiu para remoção de poluentes de forma similar ao desempenho obtido pela lagoa sem lodo (L2). Esse resultado parece estar relacionado com a presença de sólidos, que possibilitou um ambiente propício ao desenvolvimento de micro-organismos como, por exemplo, bactérias do ciclo do nitrogênio.

A radiação solar foi observada nas lagoas até a profundidade de 30 cm. Essa variável foi responsável pelos valores de OD acima de 40 mg/L e pelo pH próximo a 8,5 devido à alta atividade fotossintética na lagoa. O aumento da temperatura na coluna líquida permitiu a ocorrência de regiões estratificadas na maior parte do tempo e a mistura das massas de água durante algumas horas da noite até o início da madrugada (23:00 às 4:00 hs). Devido à baixa profundidade, foi observada oxigenação na camada de interface líquido/sedimento em função da mistura das massas de água. A variação de OD ao longo da profundidade proporcionou um ambiente com valores de POR entre -250 a 150 mV, nos quais foram observadas diversas reações bioquímicas como, por exemplo, nitrificação e desnitrificação. A presença de micro-organismos aeróbios foi verificada por meio de testes respirométricos que determinaram a demanda por oxigênio no sedimento (62,97 mg O₂/L.d – demanda de OD total e 20,48 mg O₂/L.d – demanda de OD nitrogenada). A mistura das massas de água na lagoa possibilitou o aumento da temperatura ao longo do perfil, variação de pH e POR e contribuiu para oxigenação e fornecimento de substâncias orgânicas e inorgânicas em camadas mais profundas da lagoa. Com isso, inferiu-se que a mistura da massa líquida contribuiu de forma efetiva para a remoção de compostos nitrogenados.

Nas lagoas foi observada a presença de organismos anammox em todas as camadas e no lodo em quantidades maiores que as bactérias oxidadoras de amônia (valores entre 10⁶ e 10¹⁰ n° de células anammox/SSV, 10⁷ e 10⁸ n° de células AOB/SSV). As bactérias do gênero *Nitrobacter* foram mais abundantes que as do gênero *Nitrospira*. As desnitrificantes foram o grupo mais abundante em ambas as lagoas (valores entre 10⁹ e 10¹² n° de células/SSV). De forma geral, na lagoa com lodo (L1) houve maior decaimento das bactérias (n° de células/SSV) no sedimento do topo para fundo em comparação com a lagoa sem lodo (L2), que apresentou valores similares em todas as camadas. Esse fato foi influenciado pelo aumento do teor de sólidos no lodo que resultou em maior distribuição das bactérias no sedimento (n° de células/SSV). Os resultados das bactérias do ciclo do nitrogênio por volume

das camadas mostraram que as quantidades de micro-organismos foram maiores na lagoa com lodo sendo mais abundantes no lodo aeróbio. Ademais, em ambas as lagoas foram observadas maiores abundâncias de bactérias do ciclo do nitrogênio nas camadas do fundo em comparação com a primeira camada. Ademais, no teste “sediment core” exposto à luz solar foi observada a presença de algas e macrófitas nas paredes do tubo e ao proteger o tubo com papel alumínio esses organismos não apresentaram crescimento. Esses resultados reforçam a hipótese sobre a maior atividade de bactérias no sedimento, uma vez que ocorreu fotossíntese somente camada líquida das lagoas até a profundidade em que a radiação solar consegue chegar nas lagoas. Esse fato explicou o menor o crescimento bacteriano nessa camada, uma vez que ambos organismos utilizam o mesmo substrato (íon amônio).

As lagoas apresentaram melhor remoção no período chuvoso quente, porém as diferenças no desempenho não foram grandes durante o ano. Uma explicação para tal fato foi devido ao efeito dos fatores concentração (maior no inverno) e temperatura (maior no verão) sob a atividade biológica das bactérias. Foi observado, pelos dados de monitoramento do sistema entre os anos de 2006 a 2008, que a remoção de amônio oscilou entre 10 e 70% e a média foi de 30%. A presença dos micro-organismos em cada camada foi relacionada com a disponibilidade de nutrientes, oxigênio e, possivelmente, com a competição entre os grupos existentes. Como no Brasil ocorre radiação solar praticamente no ano inteiro inferiu-se que a assimilação de nitrogênio pelas algas foi o processo predominante na coluna líquida até a profundidade de 30 cm. No sedimento ocorreram mecanismos de remoção com ação microbiológica como, por exemplo, remoção via anammox e/ou nitrificação/desnitrificação simultânea. Esses dois mecanismos de remoção, assimilação algal na camada líquida e bacteriana no sedimento, ocorreram devido à variação de temperatura ao longo do dia, que promoveu o movimento das massas de água e, conseqüentemente, modificou as características físicas, químicas e biológicas da lagoa com a profundidade.

A remoção de amônio apresentou relação inversa com a formação de nitrogênio oxidado (amônio diminuiu com o aumento de nitrito e nitrato) numa tendência praticamente linear. Como não houve presença de algas nos tubos protegidos com papel alumínio, a variação de alcalinidade durante o experimento “sediment core” indicou que houve nitrificação e desnitrificação simultânea. Pelo balanço de massa foi observado que parte do amônio retirado não foi totalmente recuperada sob a forma de nitrogênio oxidado, sugerindo que outros processos ocorreram no sistema. A diferença observada nos dados experimentais e calculados indicam a presença de outros mecanismos, como remoção via anammox. A taxa de nitrificação e desnitrificação na camada líquida foi próxima de zero e no sedimento a

nitrificação foi maior ($0,889 \text{ g N-NH}_4/\text{m}^2.\text{d}$ e $0,196 \text{ g N-NO}_x/\text{m}^2.\text{d}$) que a desnitrificação, refutando a hipótese do volume de lodo estar relacionado com a maiores abundâncias de bactérias desnitrificantes. Mesmo que tenha corrido oxigenação no meio líquido, a nitrificação próxima de zero na camada de sedimento pode ser explicada pela ausência de algas que mesmo competindo pelo mesmo substrato possuem uma relação simbiótica com as bactérias nitrificantes. Embora pelos gráficos os ajustes pareceram ser razoavelmente bons, as equações matemáticas baseadas no modelo de Monod mostraram que tanto a nitrificação como desnitrificação não apresentaram correlação boa entre os dados observados e estimados ($CD = -0,497$ para a nitrificação e $CD = -0,207$ para a desnitrificação).

Com o estudo concluiu-se que a remoção de nitrogênio nas lagoas do CePTS ocorreu de forma intensa devido à alta atividade fotossintética na coluna líquida que contribuiu para o aporte de oxigênio que é levado para o fundo por meio da mistura das massas de água e pela capacidade de nitrificação e desnitrificação graças ao ambiente oxidante/redutor presente no sedimento. A assimilação de nitrogênio pelas algas parece ser o processo predominante na coluna líquida até a profundidade que a radiação solar conseguiu chegar enquanto a nitrificação seguida da desnitrificação ocorreu em maior intensidade no sedimento. Entretanto, a remoção de nitrogênio pode ocorrer de forma direta (íon amônio a nitrogênio gasoso) por meio da atividade anammox que também contribuiu para a retirada de amônio nas lagoas. A coexistência de nitrificantes, anammox e desnitrificantes nos compartimentos mostrou que diferentes vias metabólicas estavam envolvidas na remoção dos compostos nitrogenados.

9. RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se, para que seja dado continuidade a este trabalho:

- Aplicar pulsos de amônio e nitrato com nitrogênio marcado e mensurar ao mesmo tempo as concentrações das formas de nitrogênio na entrada e na saída das lagoas com e sem lodo.
- Determinar a taxa da absorção de amônio pelas algas utilizando testes com nitrogênio marcado além de análises de clorofila, ST, SV e nitrogênio orgânico.
- Medir o gradiente de concentração de matéria orgânica (COT, DBO), formas nitrogenadas (orgânico, amônio, nitrato e nitrito) e OD na interface lodo-líquido.
- Utilizar uma microsonda para medir o perfil de OD ao longo da profundidade da lagoa em três partes da lagoa (após a entrada, meio e saída).

- Determinar a abundância de bactérias do ciclo do nitrogênio em diferentes épocas do ano para correlacionar a influência da temperatura e disponibilidade de substrato (influência das chuvas na diluição do efluente) com a presença dos micro-organismos.
- Determinar as espécies de bactérias presentes no lodo e na coluna líquida por meio de piro-sequenciamento para avaliar a participação de cada grupo no ciclo do nitrogênio (diversidade e abundância).
- Avaliar a atividade anammox no lodo em diferentes camadas das lagoas por meio de reatores, em escala laboratorial, operados com condições apropriadas para o desenvolvimento desses grupos de bactérias.
- Realizar o teste “sediment core” em diferentes estações do ano para analisar o potencial de remoção de amônio e formação de nitratos (influência das chuvas na diluição do efluente).
- Determinar os coeficientes cinéticos k_{OD} , k_{AT} , k_T e k_{DQO} presentes nas equações matemáticas baseada no modelo de Monod, com base nas variações de OD, AT, T e DQO das lagoas de polimento, utilizando o teste experimental “sediment core”.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-RAOUF, N.; AL-HOMAIDAN, A. A.; IBRAHEEM, I. B. M. Microalgae and wastewater treatment (review). *Saudi Journal of Biological Sciences*, v. 19, p. 257-275, 2012.
- ABIS, K. L.; MARA, D. D. Temperature measurement and stratification in facultative waste stabilisation ponds in the UK climate. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 114, n. 1-3, p. 35-47, 2006.
- ADDY, K.; GREEN, L. Dissolved oxygen and temperature. Cooperative Fact Sheet, n. 96-3 Kington, RI: University of Rhode Island, 5 p, 1997. Acessado em 20/03/2015. Disponível em: <http://www.uri.edu/ce/wq/www/Publications/DO-Temp.pdf>.
- ANDRADA, J. G. B. *Utilização de filtros grosseiros para remoção de algas presentes em efluentes de lagoas de polimento*. Belo Horizonte: UFMG, 2005 Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.
- ADMIRAAL, W.; BOTERMANS, Y. J. H. Comparison of nitrification rates in three branches of the river Rhine. *Biogeochemistry*, v. 8, p. 135-151, 1989.
- AHN, Y. O. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: a review. *Process Biochemistry*, 41:1709-1721, 2006.
- AMATYA, Er. I. M.; KANSAKAR, Er. B. R.; TARE, Er. V.; FIKSDAL, L. Impact of temperature on biological denitrification process. *Journal of the Institute of Engineering*, v. 7, n. 1, p. 1-6, 2009.
- ALMEIDA, P. G. S. Remoção de nitrogênio amoniacal e matéria orgânica em filtros biológicos percoladores aplicados ao pós-tratamento de efluentes de reatores UASB. Belo Horizonte, UFMG, 2012, Tese. (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
- ALAHMADY, K. K.; STEVENS, K.; ATKINSON, S. Effects of Hydraulic Detention Time, Water Depth, and Duration of Operation on Nitrogen and Phosphorus Removal in a Flow-Through Duckweed Bioremediation System. *J. Environ. Eng.*, v. 139, p.160-166, 2013.
- ALI, M.; OKABE, S. Anammox-based technologies for nitrogen removal: Advances in process start-up and remaining issues. *Chemosphere*, v. 141, p. 144-153, 2015
- ANDRIANARISON, T.; WANG, X.; QIU, J.; BRISSAUD, F.; PICOT, B. Modelling the fate of nitrogen in maturation ponds. In: IWA SPECIALIST CONFERENCE ON WASTE STABILIZATION PONDS, 7, Bangkok, 2006a. Proceedings... Bangkok: International Water Association, 2006.
- ANTHONISEN, A. C.; LOEHR, R. C.; PRAKASAM, T. B. S.; SRINARTH, E. G. Inhibition of nitrification by ammonia ad nitrous acid. *Journal WPCF*, v. 48, n. 5 p. 835-852, 1976.
- APHA. AWWA. WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22 ed. Washington, D.C.: American Public Health Association. American Water Works Association, *Water Pollution Control Federation*, 2012, 1360 p.

- ARCEIVALA, S. J. *Wastewater treatment and disposal*. New York: Marcel Dekker, 892 p. 1981.
- ARAUJO, J. C.; CORREA, M. M. S.; SILVA, E. C.; CAMPOS, A. P.; GODINHO, V. M.; von SPERLING, M.; CHERNICHARO, C. A. L. Investigation of aerobic and anaerobic ammonium - oxidising bacteria presence in a small full-scale wastewater treatment system comprised by UASB reactor and three polishing ponds. *Water Science & Technology-WST*, v. 61, n. 3, p. 737-743, 2010.
- ASKEMAS L. R.; JOHNSON S. L.; GREGORY S. V.; TANK J. L.; WOLLHEIM W. M. A stable isotope tracer study of nitrogen uptake and transformation in an old-growth forest stream. *Ecology*, v. 85, n. 6, p. 1725-1739, 2004.
- ASLAN, S.; KAPDAN, I. K. Batch kinetics of nitrogen and phosphorus removal from synthetic wastewater by algae. *Ecological Engineering*, v.28, p. 64-70, 2006.
- ASSUNÇÃO, F. A. L. *Estudo da remoção de nitrogênio, com ênfase na volatilização de amônia, em lagoas de polimento de efluentes de reatores UASB tratando esgotos Urbanos de Belo Horizonte/MG*. Belo Horizonte: UFMG, 2009 Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
- ASSUNÇÃO, F. A. L.; VON SPERLING, M. Importance of the ammonia volatilization rates in shallow maturation ponds treating UASB reactor effluent, *Water Science and Technology*, v. 66, p. 1239-1246, 2012.
- ASSUNÇÃO, F. A. L.; VON SPERLING, M. Influence of temperature and pH on nitrogen removal in a series of maturation ponds treating anaerobic effluent. *Water Science and Technology*, v. 67, n. 10, p. 2241-2248, 2013.
- AUSTIN, A. T.; BUSTAMANTE, M. M.; NARDOTO, G. B.; MITRE, S. K.; PÉREZ, T.; OMETTO, J. P.; ASCARRUNZ, N. L.; FORTI, M. C.; LONGO, K.; GAVITO, M. E.; ENRICH-PRAST, A.; MARTINELLI, L. A. Environment. Latin America's nitrogen challenge. *Science*, v. 12, n. 340, p. 6129-6149, 2013.
- BAE, W.; RITTMANN, B. Accelerating the rate of cometabolic degradations requiring an intracellular electron source-model and biofilm application. *Water Science & Technology*, v. 31, n. 1, p. 29-39, 1995.
- BAE, W.; BAEK, S.; CHUNG, J.; LEE, Y. Optimal operational factors for nitrite accumulation in batch reactors. *Biodegradation*, v. 12, n. 5, p. 359-366, 2002.
- BAI, Y.; SUN, Q.; WEN, D.; TANG, X. Abundance of ammonia-oxidizing bacteria and archaea in industrial and domestic wastewater treatment systems. *FEMS Microbiology Ecology*, v. 80, p. 323-330, 2012.
- BAIKUN, L.; SHANNOM, I. The comparison of alkalinity and OPR as indicators for nitrification and denitrification in sequencing batch reactor (SBR). *Biochemical Engineering Journal*, v. 34, p. 248-255, 2007.
- BAIKUN, L.; SHANNOM, I. The comparison of alkalinity and OPR as indicators for nitrification and denitrification in sequencing batch reactor (SBR). *Biochemical Engineering Journal*, v. 34, p. 248-255, 2007.

BARNES, D.; BLISS, P. J. Biological Control of Nitrogen in Wastewater Treatment. E. & F. N. Spon, London, 146 p., 1983.

BASSIN, J. P.; KLEEREBEZEM, R.; MUYZER, G.; ROSADO, A. S.; LOOSDRECHT, M. C. M.; DEZOTTI, M. Effect of different salt adaptation strategies on the microbial diversity, activity, and settling of nitrifying sludge in sequencing batch reactors. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 93, p. 1281-1294, 2012.

BASTOS, R. K. X. (coordenador) *Utilização de esgotos tratados em irrigação, hidroponia e piscicultura*. Rio de Janeiro: FINEP/PROSAB, 267 p., 2003.

BELLI FILHO, P.; CASTILHOS JR, A. B.; COSTA, R. H. R.; SOARES, S. R.; PERDOMO, C. C. Tecnologias para o tratamento de dejetos de suínos. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 5, p. 166-170, 2001.

BISHOP, D. F; HEIDMAN, J. A., STAMBERG, J. B. Single stage nitrification/denitrification. *J. Wat. Poll. Control. Fed.*, v. 52, p. 2747-2753, 1980.

BOLTON, N. F.; CROMAR, N. J.; BUCHANAN, N. A.; FALLOWFIELD, H. J. Variations in Sunlight Attenuation in Waste Stabilisation Ponds and Environmental Waters. In *9th IWA Specialist Conference on Waste Stabilisation Ponds* Adelaide, South Australia, Australia, 2010.

BOUZA-DEAÑO, R.; SALAS-RODRÍGUEZ, J. J. Distribution and spatial variability of sludges in a wastewater stabilization pond system without desludging for a long period of time. *Ecological Engineering*, v. 50, p. 5-12, 2013.

BOTHE, H.; FERGUSON, S. J.; NEWTON, W. E. *Biology of the Nitrogen Cycle*. Elsevier. 2007, 427 p.

BLOK, J. Classification of biodegradability by growth kinetic parameters. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, v. 27, p. 294-305, 1994.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a resolução nº 357, de 17 de março de 2005 e nº 397, de 03 de abril de 2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011.

CALLADO, N. H.; FORESTI E. (2002). *Ensaio de atividade desnitrificante utilizando diferentes fontes de carbono*. In: VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES, Vitória, p. 01-05, setembro, 2002.

CAMARGO VALERO, M. A.; MARA, D. D. Nitrogen removal in maturation ponds: tracer experiments with ¹⁵N-labelled ammonia. *Water Sci Technol.*, v. 55, n. 11, p. 81-85, 2007.

CAMARGO VALERO, M. A.; MARA, D. D.; NEWTON, R. J. *Nitrogen removal in maturation WSP ponds via biological uptake and sedimentation of dead biomass*. In: 8th IWA Specialist Group Conference on Waste Stabilization Ponds, Belo Horizonte, p. 26-29, abril, 2009.

CAMARGO VALERO, M. A.; MARA, D. D.; NEWTON, R. J. Nitrogen removal in maturation waste stabilisation ponds via biological uptake and sedimentation of dead biomass. *Water Sci Technol.*, v. 61, n. 4, p.1027-1034, 2010a.

CAMARGO VALERO, M. A.; READ, L. F.; MARA, D. D.; NEWTON, R. J.; CURTIS, T. P.; DAVENPORT, R. J. Nitrification-denitrification in waste stabilisation ponds: a mechanism for permanent nitrogen removal in maturation ponds. *Water Science and Technology*, v.61, n.5, p. 1137-1146, 2010b.

CATUNDA, P. F. C.; MAYER, M. G. R.; MOREIRA, E. A. M.; VAN HAANDEL, A. Acumulação de lodo em lagoas de polimento tratando esgoto digerido. In: C.A.L. Chernicharo (coord.), Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios, Coletânea de Trabalhos Técnicos, vol. 1, pp. 67-74. Projeto PROSAB, FINEP. Belo Horizonte, 2000.

CAVALCANTI, P. F. F.; VAN HAANDEL, A.; KATO, M. T.; VON SPERLING, M.; LUDUVICE, M. L.; MONTEGGIA, L. O. (2001). Pós-tratamento de Efluente Anaeróbios por Lagoas de Polimento. In: Pós-Tratamento de Efluente de Reatores Anaeróbios. Carlos Augusto de Lemos Chernicharo (coord.), Projeto PROSAB, Belo Horizonte, 2001.

CHABIR, D.; EL OUARGHI, H.; BROSTAUX, Y.; VASEL, J. L. Some influence of sediments in aerated lagoons and waste stabilization ponds, *Water Science e Technology*, v. 42, p. 237-246, 2000.

CHAMCHOI, N.; NITISORAVUT, S. Anammox enrichment from different conventional sludges. *Chemosphere*, v. 66, p. 2225-2232, 2007.

CHEN, S.; LING, J.; BLANCHETON, J.P. Nitrification kinetics of biofilm as affected by water quality factors. *Aquacultural Engineering*, v. 34, p. 179-197, 2006.

CHERNICHARO, C. A. L. Reatores anaeróbios. 2ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Ed. UFMG, v. 5, 380 p, 2007.

CHIATTI, F. C. F.; VON SPERLING, M. *Influence of retention time, number of ponds and pond depth on nitrogen removal in shallow maturation ponds treating UASB reactor effluent.* In: 8th World Congress of IWA International Water Association, 2012, Busan. Proceedings. London: IWA, 2012.

CHOWDHURY, Md. S. A., HASAN, K.; ALAM, K. The use of an aeration system to prevent thermal stratification of water bodies: ponds, lakes and water supply reservoir. *Applied Ecology and Environmental Sciences*, v. 2, n. 1, p. 1-7, 2014.

COLOMER, F. L.; RICO, P. D. Mechanistic model for facultative waste stabilization ponds. *Wat. Env. Res.*, v. 65, n. 5, p. 670-685, 1993.

CUIDAD, G.; RUBILAR, O.; MUNOZ, P.; RUIZ, G.; CHAMY, R.; VERGARA, C.; JEISON, D. Partial nitrification of high ammonia concentration Wastewater as a part of short cut biological nitrogen removal process. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 1715-1719, 2005.

DAIMS, H.; NIELSEN, J. L.; NIELSEN, P. H.; SCHLEIFER, K. H.; WAGNER, M. In situ characterization of Nitrospira-like nitrite-oxidizing bacteria active in wastewater treatment plants. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 67, n. 11, p. 5273-5284, 2001.

- DEGRANGE, V.; BARDIN, R. Detection and Counting of Nitrobacter Populations in Soil by PCR. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 61, n. 6, p. 2093-2098, 1995.
- DIAS, D. F. C.; POSSMOSER-NASCIMENTO, T. E.; RODRIGUES, V. A. J.; von SPERLING, M. Overall performance evaluation of shallow maturation ponds in series treating UASB reactor effluent: ten years of intensive monitoring of a system in Brazil. *Ecological Engineering*, v. 71, p. 206-214, 2014.
- DIONISI, H. M.; LAYTON, A. C.; HARMS, G.; GREGORY, I. R.; ROBINSON, G. K.; SAYLER, G. S. Quantification of Nitrosomonas oligotropha – Like Ammonia – Oxidizing Bacteria and Nitrospira spp. from Full-Scale Wastewater Treatments Plants by Competitive PCR. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 68, n. 1, p. 245-253, 2002.
- DI TORO, D. M.; O'CONNOR, D. J.; THOMANN, R.V. A dynamic model of the phytoplankton population in Sacramento-San Joaquin delta. In non equilibrium systems in natural water chemistry. In: Adv. Chem. Ser, vol. 106. American Chemical Society, Washington, DC, p. 131-180, 1971.
- DOWNING, A. L. Population dynamics in biological systems. Proceedings of Third International Conference on Water Pollution and Research, WPCF, Munich, Germany, Series 2, pp. 117-137, 1996.
- DOR, I.; FURER, O.; ADIN, A; BEN-YOSEF, N. Turbidity related to surface temperature in oxidation ponds: studies toward development of a remote sensing method. *Water Science and Technology*, v. 27, n. 7-8, p. 37-44, 1993.
- EGLI K. LANGER C.; SIEGRIST H.; ZEHNDER A. J. B.; WAGNER M.; VAN DER MEER J. R. Community Analysis of Ammonia and Nitrite Oxidizers during Start-up of Nitrification Reactors. *Applied and Environmental Microbiology*, v.69, p.3213-3222, 2003.
- EL HAFIANE, F.; EL HAMOURI B. Anaerobic reactor/high rate pond combined technology for sewage treatment in the Mediterranean area. *Water Sci. Technol.*, v. 51, n. 12, p. 125-132, 2005.
- EL-SHAFI, S. A.; EL-GOHARY, F. A.; NASR, F. A.; PETER VAN DER STEEN, N.; GIJZEN, H. J. Nutrient recovery from domestic wastewater using a UASB-duckweed ponds system. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 4, p. 798-807, 2007.
- ENGSTRÖM, P.; DALSGAARD, T.; HULTH, S.; ALLER, R. C. Anaerobic ammonium oxidation by nitrite (anammox): implications for N₂ production in coastal marine sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, v. 69, p. 2057-2065, 2005.
- EMERSON, K.; RUSSO, R. C.; LUND, R. E.; THURSTON, R.V. Aqueous Ammonia Equilibrium Calculations: Effect of pH and Temperature. *J. Fish. Res. Bd. Can.*, v. 32, p. 2379-2383, 1975.
- ENWALL, K.; PHILIPPOT, L.; HALLIN, S.; SALIN, S. Activity and composition of the denitrifying bacterial community respond differently to long-term fertilization. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 71, n. 12, p. 8335-8343, 2005.
- ESTEVEZ, F. A.; SANTOS, A. M. Propriedades físicas e químicas da água e sua importância limnológica. Cap. 8. ESTEVEZ, F. A. (Org.). Fundamentos de Limnologia, Interciência/FINEP. 3º Ed., Rio de Janeiro, 2011, 826 p.

ESTEVEZ, F. A.; BARBIERI, R. A radiação solar e seus efeitos em ecossistemas aquáticos continentais. Cap. 9. ESTEVES, F. A. (Org.). Fundamentos de Limnologia, Interciência/FINEP. 3º Ed., Rio de Janeiro, 2011, 826 p.

FALESCHINI, M.; ESTEVES, J. L.; VALERO, M. A. C. The effects of hydraulic and organic loadings on the performance of a full-scale facultative pond in a temperate climate region (Argentine Patagonia). *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 223, n. 5, p. 248-2493, 2012.

FERRARA, R. A.; AVCI, C. M. Nitrogen Dynamics in Waste Stabilization Ponds. *J. Water Pollut. Cont. Fed.*, v. 54, n. 4, p. 361-69, 1982.

FERRIS, M. J.; MUYZER, G.; WARDM, D. M. Denaturing gradient gel electrophoresis profiles of 16S rRNA-defined populations inhabiting a hot spring microbial mat community. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 62, n. 2, p. 340-346, 1996.

FRITZ, J. J.; MIDDLETON, A. C.; MEREDITH, D. D. Dynamic process modeling of wastewater Stabilization ponds. *J. WPCF*, v. 51, n. 11, p. 2724-2743, 1979.

FUJII, T.; SUGINO, H.; ROUSE, D.J.; FURUKAWA, K. Characterization of the microbial community in an anaerobic ammonium-oxidizing biofilm cultured on a nonwoven biomass carrier. *J. Biosci. Bioeng.*, v. 94, p. 412-418, 2002.

GARCIA, J.; MUJERIEGO, R.; HERNANDEZ-MARINÉ, M. High rate algal pond operating strategies for urban wastewater nitrogen removal. *J. Appl. Phycol.*, v. 12 p. 331-339, 2000.

GAO, D.; TAO, Y. Versatility and application of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 91, p. 887-894, 2011.

GEETS, J.; COOMAN, M.; WITTEBOLLE, L.; HEYLEN, K.; VANPARYS, B.; VOS, P. VERSTRAETE, W.; BOON, N. Real-time PCR assay for the simultaneous quantification of nitrifying and denitrifying bacteria in activated sludge. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 75, p. 211-221, 2007.

GERARDI, M. Wastewater Bacteria. New Jersey: Wiley, 2006. 272 p.

GILBERT, O.; POMIERNY, S.; ROWE, I.; KALIN, R. M. Selection of organic substrates as potential reactive materials for use in a denitrification permeable reactive barrier (PRB). *Bioresource Technology*, v. 99, p. 7587-7596, 2008.

GÓMEZ, M. A.; HONTORIA, E.; GONZÁLEZ-LÓPEZ, J. Effect of dissolved oxygen concentration on nitrate removal from groundwater using a denitrifying submerged filter. *Journal of Hazardous Materials*, v. 90 (2002) p. 267-278, 2002.

GONÇALVES, R. F. (coordenador). Gerenciamento do lodo de lagoas de estabilização não mecanizadas - PROSAB/FINEP. Rio de Janeiro: ABES, 1999. 80 p.

GONZÁLEZ, C.; JUDITH, M.; VILLAVERDE, S.; GARCÍA-ENCINA, P. A.; MUÑOZ, R. Microalgae-based processes for the biodegradation of pretreated piggery wastewaters. *Appl. Microbiol Biotechnol*, v. 80, p. 891-898, 2008.

GRAAF, A. A.; MULDER, A.; BRUJIN, P.; JETTEN, M. S. M.; ROBERTSON, L. A.; KUENEN, G. Anaerobic oxidation of ammonium is a biologically mediated process. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 61, p. 1246-1251, 1995.

GRADY, C. P. L. J.; LIM, H. C. *Biological Wastewater Treatment: Theory and Applications*. New York: Marcel Dekker Inc, 1980, 964 p.

CRAGGS, R. In: A. Shilton, ed., *Pond Treatment Technology*, IWA Publishing, London, p. 77-99, 2005.

GRAHAM, D. W.; KNAPP, C. W.; VLECK, E. S. V.; BLOOR, K.; LANE, T. B.; GRAHAM, C. E. Experimental demonstration of chaotic instability in biological nitrification. *International Society for Microbial Ecology*, v. 1, P. 385-393, 2007.

GRAY, N. F. *Water Technology: An introduction for environmental scientists and engineers*. 2 Ed. Elsevier Butterworth-Heinemann, Great Britain, 2005.

GRESIKOWSKI, S.; GREISER, N.; HARMS, H. Distribution and activity of nitrifying bacteria at two stations in the Ems estuary. *Archives of Hydrobiology and Advanced Limnology*, v. 47, p. 65-76, 1996.

GUIA NACIONAL DE COLETAS E PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS (2011), CETESB-SP. Acessado em 15-05-2014. Disponível em: <http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/guia-nacional-coleta-2012.pdf>.

HALL, G. H. (1986). Nitrification. In J. I. Prosser (Ed.), *Special publication of the society for general microbiology*, v. 20, p. 127-156, Oxford: Irl.

HANAKI, K.; WANTAWIN, C.; OHGAKI, S. Nitrification at low-levels of dissolved-oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor, *Water Res.*, v. 24, n. 4, p. 297-302, 1990.

HARMS, G.; LAYTON, A. C.; DIONISI, H. M.; GREGORY, I. R.; GARRETT, V. M.; HAWKINS, S. A.; ROBINSON, K. G.; SAYLER, G. S. Real-time PCR quantification of nitrifying bacteria in a municipal wastewater treatment plant. *Environmental Science & Technology*, v. 37, p. 343-351, 2003

HARHANGI, H. R.; ROY, M. L.; VAN ALLEN, T.; HU, B.; GROEN, J.; KARTAL, B.; TRINGE, S. G.; QUAN, Z.; JETTEN, M. S. M.; CAMP, H. J. M. O. Hydrazine synthase, a unique phylomarker with which to study the presence and biodiversity of Anammox bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 78, p. 752-758, 2012.

HAYATSU, M.; TAGO, K.; SAITO, M. Various players in the nitrogen cycle: diversity and functions of the microorganisms involved in nitrification and denitrification. *Soil Sci. Plant Nutr.*, v. 54, p. 33-45, 2008.

HEID, C. A.; STEVENS, J.; LIVAK, K. J.; WILLIAMS, P. M. Real time quantitative PCR. *Genome Res.*, v. 6, p. 986-993, 1996.

HELLER, L. Água: direito humano. Entrevista dada em agosto de 2015 à Revista do IDEC, n. 201. Disponível em: <http://www.idec.org.br/em-acao/revista/problemas-de-peso/materia/agua-direito-humano>. Capiturado em 12/11/2015.

HEMENS J.; MASON M. H. Sewage nutrient removal by a shallow algal stream. *Water Research*, v. 2, n. 4, p. 277-287, 1968.

HENZE, M.; HARREMOS, P.; ARVIN, E.; JANSEN, J. C. Waste treatment: Biological and chemical process. 2ª Ed. New York – USA: Springer, 1997.

HURSE T. J.; CONNOR M. A. Nitrogen removal from wastewater treatment lagoons. *Water Science and Technology*, v. 39, n. 6, p. 191-198, 1999.

INABA, S.; TANABE, K.; EDA, S.; IKEDA, S.; HIGASHITANI, A.; MITSUI, H. MINAMISAWA, K. Nitrous oxide emission and microbial community in the rhizosphere of nodulated soybean during the late growth period. *Microbes Environ.*, v. 24, p. 64-67, 2009.

ISOSAARI, P.; HERMANOWICZ, S. W.; RUBIN Y. Sustainable natural systems for treatment and disposal of food processing wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, v. 40, p. 662-694, 2010.

JETTEN, M. S. M. The microbial nitrogen cycle. *Environmental Microbiology*, v. 10, p. 2903-2909, 2008.

JETTEN, M. S. M.; VAN NIFTRIK, L.; STROUS, M.; KARTAL, B.; KELTJENS, J. T.; CAMP, H. J. M. Biochemistry and molecular biology of Anammox bacteria. *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, v. 44, p. 65-84, 2009.

JENSEN, K.; REVSBECH, N. P.; NIELSEN, L. P. Microscale distribution of nitrification activity in sediment determined with a shielded microsensor for nitrate. *Applied Environmental Microbiology*, v. 59, p. 3287-3296, 1993.

JONES, R. D.; HOOD, M. A. Interaction between an ammonium-oxidizer, *Nitrosomonas* sp., and two heterotrophic bacteria, *Nocardia atlantica* and *Pseudomonas* sp.: a note. *Microbial Ecology*, v. 6, p. 271-275, 1980.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. Tratamento de Esgotos Domésticos. 6 ed. Rio de Janeiro: ABES, 2011. 1050 p.

KAMPSCHREUR, M. J.; TEMMINK, H.; KLEEREBEZEM, R.; JETTEN, M. S. M.; LOOSDRECHT, M. C. M. V. Nitrous oxide emission during wastewater treatment. *Water Research*, v. 43, p. 4093-4103, 2009.

KADLEC, R.H.; R.L. KNIGHT, R. L. Treatment Wetlands. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 1996.

KADLEC, R. H.; WALLACE, S. Treatment Wetlands. Water Science & Engineering. 2ª Edition, p. 1046, 2008.

KANDELER, E.; DEIGLMAYR, K.; TSCHERKO, D.; BRU, D.; PHILIPPOT, L. Abundance of *narG*, *nirS*, *nirK*, and *nosZ* genes of denitrifying bacteria during primary successions of a glacier foreland. *Appl Environ Microbiol.*, v. 72: p. 5957-5962, 2006.

KATSUYAMA, C.; KONDO, N.; SUWA, Y.; YAMAGISHI, T.; ITOH, M.; OHTE, N.; KIMURA, H.; NAGAOSA, K.; KATO, K. Denitrification activity and relevant bacteria

- revealed by nitrite reductase gene fragments in soil of temperate mixed forest. *Microbes Environ.*, v. 23, p. 337-345, 2008.
- KEFFALA, C.; GALLEGUILLOS, M.; GHRABI, A.; VASEL J. L. Investigation of nitrification and denitrification in the sediment of wastewater stabilization ponds, *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 219, p. 389-399, 2011.
- KELLNER, E.; PIRES, E. C. The influence of thermal stratification on the hydraulic behavior of waste stabilization ponds. *Water Science and Technology*, v. 45, n. 1, p. 41– 48, 2002.
- KHAN, A. A.; GAUZ, R. Z.; TYAGI, V. K.; LEW, B.; MEHROTRA, I; KAZMI, A. A. Sustainable options of post treatment of UASB effluent treating sewage: A review. *Resources, Conservation and Recycling*. vol. 55, ed. 12, p. 1232-1251, 2011.
- KINDAICHI, T.; KAWANO, Y.; ITO, T; SATOH, H.; OKABE, S. Population dynamics and in situ kinetics of nitrifying bacteria in autotrophic nitrifying biofilms as determined by real-time quantitative PCR. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 94, n. 6, p.1111-1121, 2006.
- KONNEKE
- KING, D.L. The role of ponds in land treatment of wastewater. *Proc. International Symposium on Land Treatment of Wastewater*, p. 191-198, 1978.
- KOVÁROVÀ-KOVAR, K.; EGLI, T. Growth kinetics of suspended microbial cells: from single-substrate-controlled growth to mixed-substrate kinetics. *Microbiology and molecular biology reviews*, v. 62, n. 3, p. 646-666, 1998.
- KRKOSEK, W. H.; RAGUSH, C.; BOUTILIER, L.; SINCLAIR, A.; KRUMHANS, K.; GAGNON, G. A.; JAMIESON R. C.; LAM, B. Treatment performance of wastewater stabilization ponds in Canada's Far North, Cold Regions Engineering. *Am. Soc. Civ. Eng.*, p. 612-622, 2012.
- KUJAWA, K.; KLAPWIJK, B. A. A method to estimate denitrification potential for pre-denitrification systems using NUR batch test. *Water Resources*, v. 33, n. 10, p. 2291-2300, 1999.
- KUNZ, A.; MIELE, M.; STEINMETZ, R. L. R. Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 5485-5489, 2009.
- LAI, P. C. C.; LAM, P. K. S. Major pathways for nitrogen removal in wastewater stabilization ponds. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 94, p. 125-136, 1997.
- LACKNER, S.; GILBERT, E. M.; VLAEMINCK, S.; JOSS, A.; HORN, H.; VAN LOOSDRECHT, M. C. Full-scale partial nitritation/anammox experiences an application survey. *Water Res.*, v. 15, n. 55, P. 292-303, 2014.
- LEAL, C. D. *Avaliação do efeito de diferentes relações dQO/n sobre o processo anammox e viabilidade da aplicação do processo como pós-tratamento de efluente de reator uasb tratando esgoto doméstico*. Belo Horizonte: UFMG, 2015. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.

LEITE, V. D.; JUNIOR, G. B. A.; José Tavares de SOUSA, J. T. de; Wilton Silva LOPES, W. S.; HENRIQUE, I. N. Treatment of domestic wastewater in shallow waste stabilization ponds for agricultural irrigation reuse. *Journal of Urban and Environmental Engineering*, v. 3, n. 2, p. 58-62, 2009.

MAESTRINI, S. M.; ROCHET, M.; LEGENDRE, L.; DEMERS, S. Nutrient limitation of the bottom-ice microalgal biomass (southeastern Hudson Bay, Canadian Arctic). *Limnology and Oceanography*, v. 31, n. 5, p. 969-982, 1986.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J.; DUNLAP, P. V.; CLARK, D. P. Microbiologia de Brock, 12ª edição, Editora Artmed, Porto Alegre, 1160p., 2010.

MAGDALENA, Z.; KATARZYNA, B.; AGNIESZKA, C. Nitrogen removal from wastewater and bacterial diversity in activated sludge at different COD/N ratios and dissolved oxygen concentrations. *Environmental Biotechnology*, p. 10-70, 2011.

Mc CONELL, E. F. de A. *Caracterização da comunidade bacteriana de filtros biológicos percoladores tratando efluente anaeróbio*. Belo Horizonte: UFMG, 2014. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

MARA, D.; JOHNSON, M. Aerated rock filters for enhancing ammonia and faecal coliform removal from facultative pond effluents. *J. Environ. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* V. 132, n. 4, p. 574-577, 2006.

MATHAVA, K.; JIH-GAW, L. Review: Co-existence of Anammox and denitrification for the simultaneous nitrogen and carbon removal – strategies and issues. *J. Haz. Materials*, v. 178, n. 1-3, p. 1-9, 2010.

MAYO, A. W. Modelling coliform mortality in waste stabilization ponds. *J. Environ. Eng.*, v.121, n.2, p.140-152, 1995.

MAYO, A.W.; MUTAMBA, J. Modelling nitrogen removal in a coupled HRP and unplanted horizontal flow subsurface gravel bed constructed wetland. *Phys. Chem. Earth*, v. 30, p. 673-679, 2005.

MAYO, A. W. Nitrogen mass balance in waste stabilization ponds at the University of Dar es Salaam, Tanzania. *African Journal of Environmental Science and Technol*, v. 7, n. 8, p. 836-845, 2013.

MAYO, A. W.; HANAI, E. E. Dynamics of Nitrogen Transformation and Removal in a Pilot High Rate Pond. *Journal of Water Resource and Protection*, v. 6, p. 433-445, 2014.

MIDDLEBROOKS, J.; PANO A. Nitrogen removal in aerated lagoons. *Water Res.*, v. 17, n. 10, p. 1369-1378, 1983.

MIDDLEBROOKS, E. J., ADAMS, V. D., BILBY, S. & SHILTON, A. “Solids removal and other upgrading techniques” in Pond Treatment Technology. IWA Publishing: Londres NIOSH – National Institute of Occupational Safety and Health (1996). *Safety in swine production systems*. North Carolina: Cooperative Extension Service Publications. n. PIH – 104, 2005.

- MONOD, J. The growth of bacterial cultures. *Annu. Rev. Microbiol.*, v. 3, p. 371–393, 1949.
- MORRISON, J. E. D. Biological Nitrification and Denitrification in Lagoons. BSc (Hons) thesis, Department of Microbiology, University of Melbourne, Melbourne, 1984.
- MOTA, C.; HEAD, M. A.; RIDENOURE, J. A.; CHENG, J. J.; REYES, F. L. Effects of aeration cycles on nitrifying bacterial populations and nitrogen removal in intermittently aerated reactors. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 71, n. 12, p. 8565-8572, 2005.
- MUGA, H. E.; MIHELICIC, J. R. Sustainability of wastewater treatment technologies. *Journal of Environmental Management*, v. 88, p. 437-447, 2008.
- MULDER, A.; VAN DE GRAAF, A. A.; ROBERTSON, L. A.; KUENEN, J. G. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiology Ecology*, v. 16, p. 177-184, 1995.
- NEEF, A.; AMANN, R.; SCHLESNER, H.; SCHLEIFER, K. H. Monitoring a widespread bacterial group: in situ detection of planctomycetes with 16s rRNA-targeted probes. *Microbiology*, v. 144, p. 3257-3266, 1998.
- NEMÈCHE, T.; CHABIR, D.; VASEL, J. L. Characterization of sediments in aerated lagoons and waste stabilization ponds, *Intern. Environ. Anal. Chem.*, v. 68, n. 2, p. 257-279, 1997.
- NOGUEIRA, R.; LAZAROVA, V.; MANEM, J.; MELO, L. F. Influence of Dissolved Oxygen on the Nitrification Kinetics in a Circulating Bed Biofilm Reactor. *Bioprocess Engineering*, n.19, p. 441-449, 1998.
- NOYOLA, A.; PADILLA-RIVERA, A.; MORGAN-SAGASTUME, J. M.; GUERECA, L. P.; HERNANDEZ-PADILLA, F. Typology of municipal wastewater Treatment technologies in Latin America, *Clean – Soil, Air, Water*, v. 40, n. 9, p. 926-932, 2012.
- NURDOGAN, Y.; OSWALD, W. J. Enhanced nutrient removal in high-rate ponds, *Water Sci. Technol.*, v. 31, p. 33-45, 1995.
- OKABE, S.; HIRATA, K.; WATANABE Y. Dynamic changes in special microbial distribution in mixed population – experimental results and model simulation. *Water Sci Technol*, v. 32, p. 67-74, 1995.
- OLIVEIRA, S. C.; VON SPERLING, M. Performance evaluation of different wastewater treatment technologies operating in a developing country, *Journal of Water, Sanitation and Hygiene for Development*, v. 1, p. 37-56, 2011.
- PANO, A.; MIDDLEBROOKS, E. J. Ammonia nitrogen removal in facultative waste water stabilization ponds. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, v. 4, n. 54, p. 344-351, 1982.
- PAREDES, D.; KUSCHK, P.; MBWETTE, T. S. A.; STANGE, F.; MÜLLER, R. A.; KÖSER, H. New Aspects of Microbial Nitrogen Transformations in the Context of Wastewater Treatment – A Review. *Eng. Life Sci.*, v. 7, n. 1, p. 13-25, 2007
- PASSOS, R. G. *Avaliação de desempenho de lagoas de estabilização por meio de dados de monitoramento e modelagem em fluidodinâmica computacional (CFD)*. Belo Horizonte:

- UFMG, 2012 Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
- PASSOS, R. G.; RIBEIRO, T. B.; von SPERLING, M. Avaliação da acumulação e distribuição espacial de lodo em um sistema composto por lagoa facultativa e lagoa de maturação após 27 anos de operação. In: XV SILUBESA, 2012, Belo Horizonte. XV SILUBESA - Congresso Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2012.
- PASSOS, R. G.; von SPERLING, M.; RIBEIRO, T. B. Performance evaluation and spatial sludge distribution at facultative and maturation ponds treating wastewater from an international airport. In: 10th IWA Specialist Group Conference on Waste Stabilisation Ponds. IWA - International Water Association, Colômbia, 19-22 Agosto de 2013
- PATRICK, C. C. L.; PAUL, K. S. L.; AVCI, C. B. Major pathways for nitrogen removal in wastewater stabilization ponds. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 94, p. 125-136, 1997.
- PAUER, J. J.; AUER, M. T. Nitrification in water column and sediment of a hypereutrophic lake and adjoining river system. *Water Research*, v. 34, n. 4, p. 1247-1254, 2000.
- PENG, Y.; YONG, M. A.; WANG, S. Denitrification potential enhancement by addition of external carbon sources in pre-denitrification process. *J. Environmental Science*. v. 19, p. 284-289, 2007.
- PEÑA, M. R.; MARA, D. D.; SANCHEZ, A. Dispersion studies in anaerobic ponds: Implications for design and operation. *Water Science and Technology*, vol. 42, n. 10-11, p. 273-282, 2000.
- PEREIRA, L. P. F.; MERCANTE, C. T. J. A amônia nos sistemas de criação de peixes e seus efeitos sobre a qualidade da água. Uma revisão. *Boletim do Instituto de Pesca*, v. 31, n. 1, p.81-88, 2005.
- PICOT, B.; ANDRIANARISON, T.; GOSSELIN, J. P.; BRISSAUD, F. Twenty years monitoring of Mèze stabilisation ponds. I-Removal of organic matter and nutrients, *Water Sci. Technol.*, v. 51, n. 12, p. 23-31, 2005.
- PICOT, B.; ANDRIANARISON, T.; OLIJNYK, D. P.; WANG, X.; QIU, J. P. E. BRISSAUD, F. Nitrogen removal in wastewater stabilisation ponds, *Desalination and Water Treatment*, v. 4, p. 103-110, 2009.
- PHILIPPOT, L.; HALLIN, S.; SCHLOTTER, M. Ecology of denitrifying prokaryotes in agricultural soils. *Adv. Agron.*, v. 96, p. 249-305, 2007.
- POLPRASERT, C.; BHATTARAI, K. Dispersion Model for Waste Stabilization Ponds. *J. Environ. Eng.*, v. 111, n. 1, p. 45-59, 1995.
- POSSMOSER-NASCIMENTO, T. E.; RODRIGUES, V. A. J.; VON SPERLING, M.; VASEL, J. L. Sludge accumulation in shallow maturation ponds treating UASB reactor effluent: results after 11 years of operation. *Water Sci Technol*, v. 70, n. 2, p. 321-328, 2014.
- POSSMOSER-NASCIMENTO, T. E. *Lodo em lagoas de polimento: acúmulo e implicações no comportamento hidrodinâmico e no desempenho do sistema*. Belo Horizonte: UFMG,

- 2014 Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.
- PYNAERT, K.; SMETS, B. F.; WYFFELS, S.; BEHEYDT, D.; SICILIANO, S. D.; VERSTRAETE, W. Characterization of an autotrophic nitrogen-removing biofilm from a highly loaded lab-scale rotating biological contactor. *Appl Environ Microbiol.*, v. 69, n. 6, p. 3626-3635, 2003.
- RAN, N.; AGAMI, M.; ORON, G. A pilot study of constructed wetlands using duckweed (*Lemna gibba* L) for treatment of domestic primary effluent in Israel. *Water Res.*, v. 38, p. 2241-2248, 2004.
- RANDAL C.; W. BUTH, D. Nitrite build-up in activated sludge resulting from temperature effects. *Journal Water Poll. Control Federation*, v. 56, n. 9, p. 1039-1044, 1984.
- RIOS, N. E. *Caracterização e comportamento de uma série de lagoas de polimento tratando esgoto sanitário..* Viçosa-MG: UFV, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Viçosa, 2007.
- RITMAN, B. E.; McCARTY, P. L. *Environmental Biotechnology Principles and Applications.* McGraw-Hill, New York, 768 p., 2001.
- REED, S. C. Nitrogen removal in wastewater stabilization ponds *J. Water Pollut. Cont. Fed.*, v. 57, n. 1, p.39-45, 1985.
- ROCKNE K. J.; BREZONIK, P. L. Nutrient removal in a cold-region wastewater stabilization pond: Importance of Ammonia volatilization, *J. Environ. Eng.*, v.132, n. 4, p. 451-459, 2006.
- RODRIGUES, V. A. J.; POSSMOSER-NASCIMENTO, T. E.; DIAS, D. F. C.; VON SPERLING, M.; VASEL J. L. Performance comparison between two equal stabilization ponds operating with and without sludge layer. *Water Sci Technol.*, v. 71, n. 6, 929-937, 2015.
- RONALD F.; MALONE, R. F.; TIMOTHY J. PFEIFFER, T. J. Rating fixed film nitrifying biofilters used in recirculating aquaculture systems. *Aquacultural Engineering.*, v. 34, p. 389-402, 2006.
- ROTTHAUWE, J. H.; WITZEL, K. P.; LIESACK, W. The Ammonia Monooxygenase Structural Gene amoA as a Functional Marker: Molecular Fine-Scale Analysis of Natural Ammonia-Oxidizing Populations. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 63, n. 12, p. 4704- 4712, 1997.
- RUGGERI, H. C.; FILHO, F. de A. L.; MEDEIROS, M.; PIVELI, R. P. (2009) Utilization of a Shallow Pond for Ammonia Nitrogen Removal from Facultative Pond Effluent. 8th IWA Specialist Group Conference on Waste Stabilisation Ponds. IWA - International Water Association, Belo Horizonte, Brazil, 26-30, April 2009.
- RUIZ, G.; JEISON, D.; CHAMY, R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Water Research*, v. 32, p. 13-71, 2003.

RUIZ-MARIN, A.; MENDOZA-ESPINOSA, L. G.; STEPHENSON, T. Growth and nutrient removal in free and immobilized green algae in batch and semi-continuous cultures treating real wastewater. *Bioresour. Technol.*, v. 101, p. 58-64, 2010.

SANTOS M. C. R.; OLIVEIRA J. F. S. Nitrogen transformations and removal in waste stabilization ponds in Portugal: seasonal variations. *Water Science and Technology*, v. 19, n. 12, p. 123-130, 1987.

SATOH, H.; OKABE, S.; NORIMATSU, N.; WATANABE, Y. Significance of substrate C/N ratio on structure and activity of nitrifying biofilms determined by in situ hybridization and the use of microelectrodes. *Water Sci Technol.*, v. 41 n. 4-5, p. 317-321, 2000.

SCHEEREN, M. B.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; DRESSLER, V. L. O processo Anammox como alternativa para o tratamento de águas residuárias contendo alta concentração de nitrogênio. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 15, p. 1289-1297, 2011.

SCHRAMM, A.; BEER, D.; HEUVEL, J. C.; OTTENGRAF, S.; AMANN, R. Microscale distribution of populations and activities of *Nitrosospira* and *Nitrospira* spp. Along a macroscale gradient in a nitrifying bioreactor: quantification by in situ hybridization. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 65, n. 8, p. 3690-3696, 1999

SCHMIDT, I.; SLIEKERS, O.; SCHMID, M.; BOCK, E.; FUERST, J.; KUENEN, J. G.; JETTEN, M. S. M.; STROUS, M. New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. *Microbiology Reviews*, v. 27, p. 481-492, 2003.

SCHÄFER, A.; ARAUJO, M. E.; PINEDA, M. D. S.; SCHWARZBOLD, A. Estudo comparativo da variação diária de oxigênio em lagoas do banhado do Taim, RS. *NIDECO, Ser. Taim.*, v. 4, p. 5-38, 1980.

SENZIA, M. A.; MAYO, A. W.; MBWETTE, T.S. A.; KATIMA, J. H. Y.; JORGENSEN, S.E. Modelling nitrogen transformation and removal in primary facultative ponds. *Ecol. Model.*, v. 154, p. 207-215, 2002.

SILVA, A. J.; LIMA JÚNIOR, M. A.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. Perdas de amônia por volatilização proveniente da uréia aplicada a solos dos trópicos úmidos. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 19, p. 141-144, 1995.

SHAH, M.; HASHMI, H. N.; ALI, A.; GHUMMAN, A. R. Performance assessment of aquatic macrophytes for treatment of municipal wastewater. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, v. 12, n. 106, p. 1-12, 2014.

SHAMMAS, N. Kh. Interactions of temperature, pH, and biomass on the nitrification process. *Journal Water Poll. Control Federation*, v. 58, n. 1, p. 52-59, 1986.

SHILTON, A.; WALMSLEY, N. (2005). Introduction to pond treatment technology. In Shilton, A. (Ed.). *Pond treatment technology*. London, UK: IWA Publishing, p. 1-13, 2005.

SHIN, H. K.; POLPRASERT, C. Ammonia nitrogen removal in attached growth ponds. *J. Envir. Eng. Div. ASCE*. v. 114, n. 4, p. 846-863, 1988.

- SOARES, J.; SILVA, S. A.; OLIVEIRA, R.; ARAUJO, A. L. C.; MARA, D. D., PEARSON, H. W. Ammonia removal in a pilot-scale wsp complex in northeast Brazil. *Water Sci Technol.* v. 33, n. 7, 165-171, 1996.
- SOUZA, J. T. de; ALVES, R. de C.; LOPES, W. da S.; LEITE, V. D.; JÚNIOR, J. L. de O. Domestic wastewater treated for agricultural reuse. *African Journal of Biotechnology*, v. 11, n. 100, p. 16560-16567, 2012.
- STEHR, G.; BOTTCHE, B.; DITTBERNER, P.; RATH, G. The ammonia-oxidizing nitrifying population of the river Elbe estuary. *FEMS Microbiology, Ecology*, v. 17, p. 177-186, 1995.
- STRATTON, F. E. Ammonia nitrogen losses from streams. *J. San. Eng. Div. ASCE*, v. 94, n. 6, 1968.
- STRATTON, F. E. Nitrogen losses in alkaline water impoundment. *J. San. Eng. Div. ASCE*, v. 94, n. 2, 1969.
- STRANG, T.; WAREHAM, D. G. Phosphorus removal in a waste-stabilization pond containing limestone rock filters. *Journal of Environmental Engineering and Science*, v. 5, n. 6, p. 447-457, 2006.
- STROUS, M.; VAN GERVEN, E.; KUENEN, J. G.; JETTEN, M. S. M. Effects of aerobic and microaerobic conditions on anaerobic ammonium-oxidizing (Anammox) sludge. *Appl. Environ. Microbiol.* v. 63, p. 2446-2448, 1997.
- STROUS, M.; HEIJNEN, J. J.; KUENEN, J. G.; JETTEN, M. S. M. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 50, p. 589-596, 1998.
- STROUS, M.; FUERST, J. A.; KRAMER, E. H. M.; LOGEMANN, S.; MUYSER, G.; VAN DE PAS-SCHOONEN, K. T.; WEBB, R.; Gijss KUENEN, J.; JETTEN, M. S. M. Missing lithotroph identified as new planctomycete. *Nature*, v. 400, p. 446-449, 1999.
- STTAYATEWA, C.; PAGILLA, K.; SHARP, R.; PITT, P. A. Fate of organic in four biological nutrient removal wastewater treatment plants. *Water Environ. Res.*, v. 82, n. 12, p. 2306-2315, 2010.
- SUMAMPOUW, O. J.; RISJANI, Y. Bacteria as Indicators of Environmental Pollution: Review. *International Journal of Ecosystem*, v. 4, n. 6, p. 251-258, 2014.
- SURAMPALLI, R. Y.; TYAGI, R. D.; SCHEIBLE, O. K.; HEIDMAN, J. A. Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. *Bioresource Technology*, Oxford, v.61, n.2, p.151-157, 1997.
- SULLIVAN, B. W.; SMITH, W. K.; TOWNSEND, A. R.; NASTO, M. K.; REED, S. C.; CHAZDON, R. L. Spatially robust estimates of biological nitrogen (N) fixation imply substantial human alteration of the tropical N cycle. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, n. 111, p. 8101-8106, 2014.

SWEENEY, D. G.; NIXON, J. B.; CROMAR, N. J.; FALLOWFIELD, H. J. Profiling and modelling of thermal changes in a large waste stabilisation pond. *Water Science and Technology*, v. 51, n. 12, p. 163-172, 2005.

TADESSE, I.; GREEN, F. B.; PUHAKKA, J. A. Seasonal and diurnal variations of pond temperature, pH and dissolved oxygen in advanced integrated wastewater pond systems treating tannery effluent. *Water Res.*, v. 38, p. 645-654, 2004.

TORRES, J. J.; A SOLER, A.; SÁEZ J.; LLORENS M. Hydraulic performance of a deep wastewater stabilization pond fed at 3.5m depth. *Water Research*, v. 34, n. 3. p. 1042-1049, 2000.

UKPONG, E. C.; AGUNWAMBA, J. C.; EGBUNIWE, N. (2006a) Stratification in waste stabilization ponds I: effects on pond parameters. *Nigerian Journal of Technology*, v. 25, n. 2, p. 46-59, 2006.

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

VAN DER STAR W. R. L.; ABMA W. R.; BLOMMERS D.; MULDER J-W.; TOKUTOMI T.; STROUS M.; PICIOREANU, C.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: Experiences from the first full-scale Anammox reactor in Rotterdam. *Water Research*, v. 41, n.18, 4149-4163, 2007.

VAN DER STEEN, P.; BRENNER, A.; ORON, G. An integrated duckweed and algae pond system for nitrogen removal and renovation. *Water Sci. Technol.*, v. 38, n. 1, p. 335-343, 1998.

VERA; I.; SAEZ, K.; VIDAL, G. Performance of 14 full-scale sewage treatment plants: Comparison between four aerobic technologies regarding effluent quality, sludge production and energy consumption. *Environ. Technol.*, v. 34, n. 15, p. 1-9, 2013.

VIVAN, M.; KUNZ, A.; STOLBERG, J.; PERDOMO, C.; TECHIO, V. H. Eficiência da interação biodigestor e lagoas de estabilização na remoção de poluentes em dejetos de suínos. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental*, v. 14, p. 320-325, 2010.

VON SPERLING, M. Lagoas de estabilização. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Ed. UFMG, v. 3, 196 p., 2002.

VON SPERLING, M. (coord.) Desinfecção de efluentes de reatores anaeróbios em lagoas de polimento e fotorreatores. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico, 3ª edição. Belo Horizonte: 2003.

VON SPERLING, M.; JORDÃO, E. P.; KATO, M. T.; SOBRINHO, P. A.; BASTOS, R. K. X.; PIVELLI, R. Lagoas de estabilização. In: *Desinfecção de efluentes sanitários*. Ricardo Franci Gonçalves (coord.). Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES. cap. 7, p. 277-336, 2003.

VON SPERLING, M.; BASTOS, R. K.; KATO, M. T. Removal of *E. coli* and helminth eggs in UASB: Polishing pond systems in Brazil, *Water Sci Technol.*, v. 51, p. 91-97, 2005.

VON SPERLING, M.; CHERNICHARO, C. A. L. Biological wastewater treatment in warm climate regions. IWA Publishing, London. v. 1, 1496 p, 2005.

VON SPERLING, M.; MASCARENHAS, L. C. A. M. Performance of very shallow ponds treating effluents from an UASB reactor. *Water Science and Technology*, v. 51, n. 12, p. 83-90, 2005.

VON SPERLING, M. Estudos e modelagem da qualidade da água de rios. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Ed. UFMG, v. 7, 588 p., 2007.

VON SPERLING, M.; OLIVEIRA, C. M.; ANDRADA, J. G. B.; GODINHO, V. M., ASSUNÇÃO, F. A. L. MELO JR., W. R. Performance evaluation of a simple wastewater treatment system comprised by UASB reactor, shallow polishing ponds and coarse rock filter. *Water Science and Technology*, v. 58, n. 6, p. 1313-1319, 2008.

MARCOS VON SPERLING, M.; OLIVEIRA, C. M. Avaliação da influência do tempo de detenção hidráulica E da taxa de aplicação superficial na composição da Comunidade fitoplanctônica presente em lagoas de Polimento e a influência dessa comunidade nas condições ambientais (pH, OD e amônia) das lagoas. *Revista Aidis*, v. 3, n. 1, p. 11-21, 2010.

XIE, B.; LV, Z.; HU, C.; YANG, X.; LI, X. Nitrogen removal through different pathways in an aged refuse bioreactor treating mature landfill leachate. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 97, p. 9225-9234, 2013.

ZHANG, L.; ZHENG, P.; TANG, C.; JIN, R. Anaerobic ammonium oxidation for treatment of ammonium-rich wastewaters. *Journal of Zhejiang University Science B*, v. 9, p. 416-426, 2008.

ZIMMO, O. R.; VAN DER STEEN, N. P.; GIJZEN, H.J. Comparison of ammonia volatilisation rates in algae and duckweed-based waste stabilisation ponds treating domestic wastewater. *Water Res.*, v. 37, p. 4587-4594, 2003.

ZIMMO, O. R.; VAN DER STEEN, N. P.; GIJZEN, H. J. Nitrogen mass balance across pilot-scale algae and duckweed-based wastewater stabilisation ponds, *Water Res.*, v. 38, n. 4, p. 913-920, 2004.

ZIMMO, O.; VAN DER STEEN, N.; GIJZEN H. Effects of organic surface load on process performance of pilot-scale algae and duckweed waste stabilization ponds. *J. Environ. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, v. 131, n. 4, p.587-594, 2005.

WALIA, R.; KUMAR, P.; MEHROTRA, I. Performance of UASB based sewage treatment plant in India: polishing by diffusers an alternative. *Water Science and Technology*, v. 63, n. 4, p. 680-688, 2011.

WEI, B.; YU, X.; ZHANG, S.; GU, L. Comparison of the community structures of ammonia-oxidizing bacteria and archaea in rhizoplanes of floating aquatic macrophytes. *Microbiological Research*, v. 166, p. 468-474, 2011.

WETZEL, R. G. Long-term dissolved and particulate alkaline phosphatase activity in a hardwater lake in relation to lake stability and phosphorus enrichments. *Int. Vcr. Theor. Angew. Limnol. Verh.*, v. 21, p. 369-381, 1981.

WHELAN, J. A.; RUSSELL, N. B.; WHELAN, M. A. A method for the absolute quantification of cDNA using real-time PCR. *Journal of Immunological Methods*, n. 278, p. 261-269, 2003.

WILD JR, H. E.; SAWYER, C. N.; MCMAHON, T. C. Factors affecting nitrification kinetics. *Journal Water Poll. Control Federation*, v. 43, n. 9, p. 1845-1854, 1971.

WOOD, A.; BLACKHURSTB, M.; HAWKINSC, T.; XUED, X.; ASHBOLTE, N.; GARLANDF, J. Cost-effectiveness of nitrogen mitigation by alternative household wastewater management Technologies. *Journal of Environmental Management*, v. 150, p. 344-354, 2015.

YAMAMOTO, A.; CROMAR, N. J.; NIXON, J. B.; SWEENEY, D. G.; FALLOWFIELD, H. J. Nitrogen cycling in waste stabilization ponds. In: *IWA specialist conference on waste stabilization ponds*, 8, 2009, Belo Horizonte.

YOSHIDA, M.; ISHII, S.; OTSUKA, S.; SENOO, K. nirK-Harboring Denitrifiers Are More Responsive to Denitrification - Inducing Conditions in Rice Paddy Soil Than nirS-Harboring Bacteria. *Microbes Environ.*, v. 25, n. 1, p. 45-48, 2010.

YAPSAKLI, K.; ALIYAZICIOGLU, C.; MERTOGLU, B. Identification and quantitative evaluation of nitrogen-converting organisms in a full-scale leachate treatment plan. *Journal of Environmental Management*, n. 92, p. 714-723, 2011.

APÊNDICE A: Exemplo de curva padrão obtida na análise de PCR em tempo real e cálculo para quantificação das bactérias.

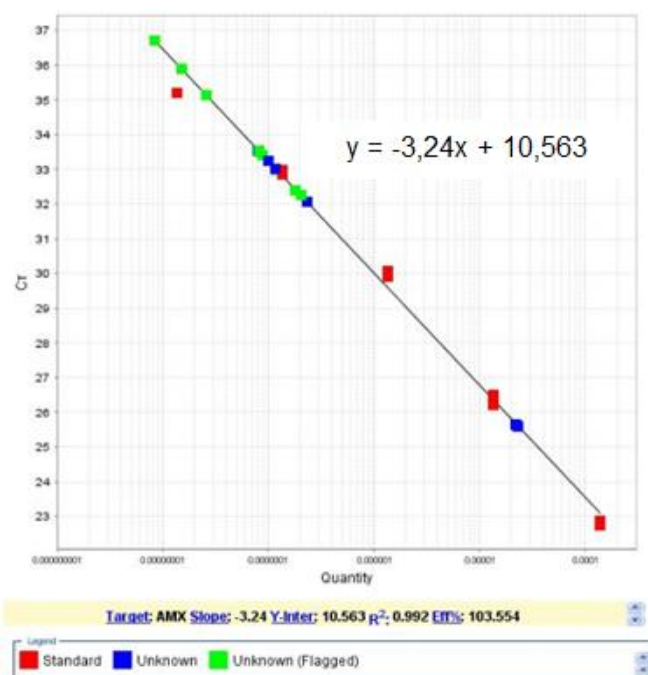


Figura A.1: Curva padrão obtida pelo equipamento de análise de PCR em tempo real (laboratório de microbiologia – DESA/UFMG).

- Exemplo de cálculo para quantificação dos genes de bactérias (Nº cópias/g STV).

$$\begin{array}{c}
 \mathbf{Z = 10^x} \\
 \uparrow \\
 \text{Fragmentos de DNA amplificado} \\
 \text{Cópias de DNA} = \frac{6,02 \times 10^{23} \text{ (cópias/mol)} \times \text{massa de amplicon (ng)}}{\text{tamanho do amplicon (pb)} \times 6,6 \times 10^{11} \text{ (ng/mol/bp)}} \\
 \downarrow \\
 \text{Comprimento de uma cópia de parte do gene obtido com os primers}
 \end{array}$$

Resultado da primeira coleta em junho de 2014 - bactérias AOB.

- Média de 3 leituras de genes de bactérias AOB no sedimento aeróbio da lagoa com lodo: 4,5E+05 cópias/g de sólidos fresco.

- Quantidade de sólidos voláteis no sedimento aeróbio da lagoa com lodo (média de 3 repetições): 0,1134 g de sólidos voláteis/g de sólidos fresco.

Em 1 g de sólido fresco têm-se: 4,5E+05 cópias de genes de AOB e 0,1134 g de sólidos voláteis.

4,5E+05 cópias ----- 0,1134 g de STV

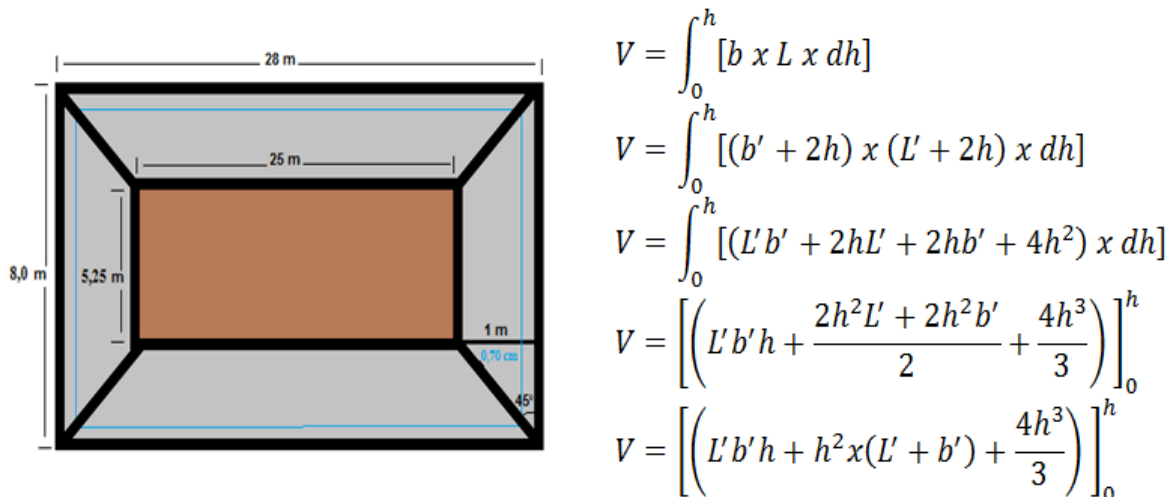
X ----- 1 g de STV

X = 3,97E+06 cópias/g STV

APÊNDICE B: Fotos do monitoramento das variáveis pH, OD, T e POR em duas profundidades (2 cm da superfície e na interface líquido-sedimento).



APÊNDICE C: Cálculo do volume total e dos volumes de cada camada das lagoas de polimento com e sem lodo.



- Lagoa com lodo (primeira lagoa de polimento)

Volume total: L = 25 m, b = 5,25 m e h = 0,7 m

$$V_{\text{total}} = (25 \times 5,25 \times 0,7) + (0,7^2) \times (25 + 5,25) + [(4 \times (0,7^3))/3] = 107,2 \text{ m}^3$$

Para o cálculo do volume das camadas aeróbia e anóxica foi utilizado os valores de altura 0,002 m e 0,03 m, respectivamente. Valores sugeridos por Keffala *et al.* (2010) para o teste sediment core.

Camada de lodo aeróbio: L = 25 m, b = 5,25 m e h = 0,002 m

$$V_{\text{aeróbio}} = (25 \times 5,25 \times 0,002) + (0,002^2) \times (25 + 5,25) + [(4 \times (0,002^3))/3] = 0,26 \text{ m}^3$$

Camada de lodo anóxico: L = 25 m, b = 5,25 m e h = 0,03 m

$$V_{\text{anóxico}} = (25 \times 5,25 \times 0,03) + (0,03^2) \times (25 + 5,25) + [(4 \times 0,03^3)/3] = 3,96 \text{ m}^3$$

Para o cálculo da camada anaeróbia considerou o volume total do lodo encontrado na segunda batimetria ($V = 42,6 \text{ m}^3$) subtraído das camadas aeróbia e anóxica.

Camada de lodo anaeróbio:

$$V_{\text{anaeróbio}} = 42,6 - 3,96 - 0,26 = 38,4 \text{ m}^3$$

Para o cálculo do volume da coluna d'água considerou o volume total da lagoa subtraído do volume total do lodo (batimetria).

$$V_{\text{líquido}} = 107,2 - 42,6 = 64,6 \text{ m}^3$$

OBS: Para a lagoa sem lodo foram considerados os mesmos volumes calculados para a lagoa com lodo.

APÊNDICE D: Experimento respirometrico – Laboratório de Físico-química (DESA/UFMG).



APÊNDICE E: Testes estatísticos referentes aos dados obtidos durante a avaliação de desempenho das lagoas de polimento com e sem lodo.

Tabela E.1: Comparação do desempenho entre as lagoas com e sem lodo - teste não paramétrico de Wilcoxon ao nível de 5% de significância para os valores de concentração.

Parâmetros	Nº. Válidos	T	Z	p-nível
Alcalinidade total (mg/L)	42	89,5	4,419	0,000010

Amônio (mg/L)	46	222,5	3,474	0,000512
Nitrito (mg/L)	36	175,0	0,919	0,358104
Nitrato (mg/L)	32	165,5	1,842	0,0480550
NTK (mg/L)	34	159,0	2,368	0,017892
DQO (mg/L)	44	341,0	1,797	0,072303
DBO (mg/L)	25	104,5	1,561	0,118619
SST (mg/L)	52	515,0	1,585	0,113057
SSV (mg/L)	51	498,0	1,547	0,121955
OD (mg/L)	48	490,0	1,005	0,314830
POR (mV)	50	197,0	4,252	0,000021
pH	41	371,5	2,568	0,010236
EC (μ S/cm)	50	168,5	4,527	0,045678
T (°C)	49	432,5	0,959	0,337337
Profundidade (m)	44	120,0	4,145	0,000034

*Os valores em vermelho representam as variáveis cujas concentrações foram estatisticamente diferentes ao nível de 5% de significância.

Tabela E.2: Comparação da eficiência entre as lagoas com e sem lodo - teste não paramétrico de Wilcoxon ao nível de 5% de significância para os valores de eficiência percentual.

Parâmetros	Nº. Válidos	T	Z	p-nível
Alcalinidade total (mg/L)	42	94,00000	4,360488	0,000013
Amônio (mg/L)	46	228,0000	3,414179	0,000640
Nitrito (mg/L)	31	107,0000	1,228571	0,219233
Nitrato (mg/L)	30	122,0000	2,272801	0,023039
NTK (mg/L)	31	141,0000	2,096830	0,036009
DQO (mg/L)	44	337,0000	1,843890	0,065200
DBO (mg/L)	25	94,00000	1,843123	0,065312
SST (mg/L)	51	485,0000	1,668477	0,095222
SSV (mg/L)	51	484,0000	1,677851	0,093377

*Os valores em vermelho representam as variáveis cujas eficiências foram estatisticamente diferentes ao nível de 5% de significância.

APÊNDICE F: Cálculos – Ensaio potencial de remoção de nitrato nas lagoas do CePTS.

Tabela F.1: – Resultados obtidos na lagoa com lodo operada em paralelo ($Q = 18,9 \text{ m}^3/\text{d}$, $\text{TDH} = 5,7$, $C = 30 \text{ g N-NO}_3^-/\text{m}^3$ e $M_{(\text{NaNO}_3)} = 25 \text{ kg}$).

Com lodo (40 % volume)							
Dia	amostragem	Período	$\text{NO}_3^- \text{ mg/L}$	$\text{N-NO}_3^- \text{ g/m}^3$	Vazão m^3/d	Massa efluente N kg	Massa acumulada N kg
02/12/2013	6	Tarde	1,2370	0,2793	18,9	0,0013	0,0013
	12	Noite	4,4295	1,0002	18,9	0,0047	0,0060
03/12/2013	18	Madrugada	5,5180	1,2460	18,9	0,0059	0,0119
	24	Manhã	2,8870	0,6519	18,9	0,0031	0,0150
	30	Tarde	2,8570	0,6451	18,9	0,0030	0,0181
	36	Noite	3,1660	0,7149	18,9	0,0034	0,0214
04/12/2013	42	Madrugada	2,6960	0,6088	18,9	0,0029	0,0243
	48	Manhã	2,3280	0,5257	18,9	0,0025	0,0268
	54	Tarde	2,2770	0,5142	18,9	0,0024	0,0292
	60	Noite	2,3110	0,5218	18,9	0,0025	0,0317
05/12/2013	66	Madrugada	2,1570	0,4871	18,9	0,0023	0,0340
	72	Manhã	1,6170	0,3651	18,9	0,0017	0,0357
	78	Tarde	1,7220	0,3888	18,9	0,0018	0,0376
	84	Noite	2,6070	0,5887	18,9	0,0028	0,0403
06/12/2013	90	Madrugada	2,4430	0,5516	18,9	0,0026	0,0429
	96	Manhã	2,0430	0,4613	18,9	0,0022	0,0451
	102	Tarde	1,6050	0,3624	18,9	0,0017	0,0468
	108	Noite	1,7645	0,3984	18,9	0,0019	0,0487
07/12/2013	114	Madrugada	1,7545	0,3962	18,9	0,0019	0,0506
	120	Manhã	1,4870	0,3358	18,9	0,0016	0,0522
	126	Tarde	1,5020	0,3392	18,9	0,0016	0,0538
	132	Noite	1,6605	0,3750	18,9	0,0018	0,0556
08/12/2013	138	Madrugada	1,4248	0,3217	18,9	0,0015	0,0571
	144	Manhã	1,6260	0,3672	18,9	0,0017	0,0588
	150	Tarde	1,4125	0,3190	18,9	0,0015	0,0603
	156	Noite	2,0030	0,4523	18,9	0,0021	0,0625
09/12/2013	162	Madrugada	1,0200	0,2303	18,9	0,0011	0,0635
	168	Manhã	1,4305	0,3230	18,9	0,0015	0,0651
	174	Tarde	1,0340	0,2335	18,9	0,0011	0,0662
	180	Noite	0,9765	0,2205	18,9	0,0010	0,0672
10/12/2013	186	Madrugada	1,0410	0,2351	18,9	0,0011	0,0683
	192	Manhã	1,0030	0,2265	18,9	0,0011	0,0694
	198	Tarde	0,9840	0,2222	18,9	0,0010	0,0704
	204	Noite	0,9210	0,2080	18,9	0,0010	0,0714
11/12/2013	210	Madrugada	0,9150	0,2066	18,9	0,0010	0,0724
	216	Manhã	0,8220	0,1856	18,9	0,0009	0,0733
	222	Tarde	0,9200	0,2077	18,9	0,0010	0,0743
	228	Noite	0,9170	0,2071	18,9	0,0010	0,0752
12/12/2013	234	Madrugada	0,9210	0,2080	18,9	0,0010	0,0762
	240	Manhã	0,8590	0,1940	18,9	0,0009	0,0771
	246	Tarde	0,7985	0,1803	18,9	0,0009	0,0780
	252	Noite	1,0270	0,2319	18,9	0,0011	0,0791
13/12/2013	258	Madrugada	0,9370	0,2116	18,9	0,0010	0,0801
	264	Manhã	1,1170	0,2522	18,9	0,0012	0,0813
	270	Tarde	1,1465	0,2589	18,9	0,0012	0,0825
	276	Noite	1,1850	0,2676	18,9	0,0013	0,0838
14/12/2013	282	Madrugada	1,0680	0,2412	18,9	0,0011	0,0849
	288	Manhã	1,1570	0,2613	18,9	0,0012	0,0861
	294	Tarde	1,3060	0,2949	18,9	0,0014	0,0875
	300	Noite	1,3490	0,3046	18,9	0,0014	0,0890
15/12/2013	306	Madrugada	1,2090	0,2730	18,9	0,0013	0,0903
	312	Manhã	1,2050	0,2721	18,9	0,0013	0,0915
	318	Tarde	1,2790	0,2888	18,9	0,0014	0,0929
	324	Noite	1,1600	0,2619	18,9	0,0012	0,0941
16/12/2013	330	Madrugada	1,1990	0,2707	18,9	0,0013	0,0954
	336	Manhã	1,0340	0,2335	18,9	0,0011	0,0965
	342	Tarde	1,1980	0,2705	18,9	0,0013	0,0978
	348	Noite	1,0610	0,2396	18,9	0,0011	0,0989
17/12/2013	354	Madrugada	1,4040	0,3170	18,9	0,0015	0,1004
	360	Manhã	1,0210	0,2305	18,9	0,0011	0,1015
	366	Tarde	0,9753	0,2202	18,9	0,0010	0,1026
	372	Noite	0,9130	0,2062	18,9	0,0010	0,1035
18/12/2013	378	Madrugada	1,1045	0,2494	18,9	0,0012	0,1047
	384	Manhã	1,1170	0,2522	18,9	0,0012	0,1059
	390	Tarde	1,1830	0,2671	18,9	0,0013	0,1072
	396	Noite	1,2790	0,2888	18,9	0,0014	0,1085
19/12/2013	402	Madrugada	1,1510	0,2599	18,9	0,0012	0,1098
	408	Manhã	1,1200	0,2529	18,9	0,0012	0,1110
	414	Tarde	1,0530	0,2378	18,9	0,0011	0,1121
	420	Noite	1,2800	0,2890	18,9	0,0014	0,1135
20/12/2013	426	Madrugada	1,3440	0,3035	18,9	0,0014	0,1149
	432	Manhã	1,2040	0,2719	18,9	0,0013	0,1162

Tabela F.2: – Resultados obtidos na lagoa sem lodo operada em paralelo ($Q = 18,9 \text{ m}^3/\text{d}$, $\text{TDH} = 6,2$, $C = 30 \text{ g N-NO}_3^-/\text{m}^3$ e $M_{(\text{NaNO}_3)} = 25 \text{ kg}$).

Sem lodo							
Dia	amostragem	Período	NO ₃ ⁻ mg/L	N-NO ₃ ⁻ g/m ³	Vazão m ³ /d	Massa efluente N kg	Massa acumulada N kg
02/12/2013	6	Tarde	1,8585	0,4197	18,9	0,00198	0,0020
	12	Noite	6,0640	1,3693	18,9	0,00647	0,0085
03/12/2013	18	Madrugada	4,4470	1,0042	18,9	0,00474	0,0132
	24	Manhã	3,7820	0,8540	18,9	0,00404	0,0172
	30	Tarde	3,6045	0,8139	18,9	0,00385	0,0211
	36	Noite	3,3435	0,7550	18,9	0,00357	0,0246
04/12/2013	42	Madrugada	2,5990	0,5869	18,9	0,00277	0,0274
	48	Manhã	2,6185	0,5913	18,9	0,00279	0,0302
	54	Tarde	2,5805	0,5827	18,9	0,00275	0,0330
	60	Noite	2,3845	0,5384	18,9	0,00254	0,0355
05/12/2013	66	Madrugada	2,2275	0,5030	18,9	0,00238	0,0379
	72	Manhã	2,2160	0,5004	18,9	0,00236	0,0403
	78	Tarde	1,5415	0,3481	18,9	0,00164	0,0419
	84	Noite	2,6130	0,5900	18,9	0,00279	0,0447
06/12/2013	90	Madrugada	1,8170	0,4103	18,9	0,00194	0,0466
	96	Manhã	1,4575	0,3291	18,9	0,00156	0,0482
	102	Tarde	1,6765	0,3786	18,9	0,00179	0,0500
	108	Noite	1,7760	0,4010	18,9	0,00189	0,0519
07/12/2013	114	Madrugada	1,7775	0,4014	18,9	0,00190	0,0538
	120	Manhã	1,2350	0,2789	18,9	0,00132	0,0551
	126	Tarde	1,5125	0,3415	18,9	0,00161	0,0567
	132	Noite	1,7115	0,3865	18,9	0,00183	0,0585
08/12/2013	138	Madrugada	1,8745	0,4233	18,9	0,00200	0,0605
	144	Manhã	1,7945	0,4052	18,9	0,00191	0,0624
	150	Tarde	1,5720	0,3550	18,9	0,00168	0,0641
	156	Noite	2,5285	0,5710	18,9	0,00270	0,0668
09/12/2013	162	Madrugada	1,8420	0,4159	18,9	0,00197	0,0688
	168	Manhã	1,9910	0,4496	18,9	0,00212	0,0709
	174	Tarde	1,7870	0,4035	18,9	0,00191	0,0728
	180	Noite	1,9845	0,4481	18,9	0,00212	0,0749
10/12/2013	186	Madrugada	1,8730	0,4229	18,9	0,00200	0,0769
	192	Manhã	1,7860	0,4033	18,9	0,00191	0,0788
	198	Tarde	1,5270	0,3448	18,9	0,00163	0,0805
	204	Noite	1,5075	0,3404	18,9	0,00161	0,0821
11/12/2013	210	Madrugada	1,6800	0,3794	18,9	0,00179	0,0839
	216	Manhã	1,4090	0,3182	18,9	0,00150	0,0854
	222	Tarde	1,7035	0,3847	18,9	0,00182	0,0872
	228	Noite	1,6580	0,3744	18,9	0,00177	0,0889
12/12/2013	234	Madrugada	1,4980	0,3383	18,9	0,00160	0,0905
	240	Manhã	1,5440	0,3486	18,9	0,00165	0,0922
	246	Tarde	1,6740	0,3780	18,9	0,00179	0,0940
	252	Noite	1,5970	0,3606	18,9	0,00170	0,0957
13/12/2013	258	Madrugada	1,6210	0,3660	18,9	0,00173	0,0974
	264	Manhã	1,3925	0,3144	18,9	0,00149	0,0989
	270	Tarde	1,7260	0,3897	18,9	0,00184	0,1007
	276	Noite	1,7390	0,3927	18,9	0,00186	0,1026
14/12/2013	282	Madrugada	1,2690	0,2865	18,9	0,00135	0,1039
	288	Manhã	1,4330	0,3236	18,9	0,00153	0,1055
	294	Tarde	1,7020	0,3843	18,9	0,00182	0,1073
	300	Noite	2,0500	0,4629	18,9	0,00219	0,1095
15/12/2013	306	Madrugada	2,1840	0,4932	18,9	0,00233	0,1118
	312	Manhã	1,9200	0,4335	18,9	0,00205	0,1139
	318	Tarde	1,6110	0,3638	18,9	0,00172	0,1156
	324	Noite	1,8485	0,4174	18,9	0,00197	0,1175
16/12/2013	330	Madrugada	1,5495	0,3499	18,9	0,00165	0,1192
	336	Manhã	1,9435	0,4389	18,9	0,00207	0,1213
	342	Tarde	1,4895	0,3363	18,9	0,00159	0,1229
	348	Noite	1,3875	0,3133	18,9	0,00148	0,1243
17/12/2013	354	Madrugada	1,1290	0,2549	18,9	0,00120	0,1255
	360	Manhã	1,0625	0,2399	18,9	0,00113	0,1267
	366	Tarde	1,1505	0,2598	18,9	0,00123	0,1279
	372	Noite	1,2910	0,2915	18,9	0,00138	0,1293
18/12/2013	378	Madrugada	1,3215	0,2984	18,9	0,00141	0,1307
	384	Manhã	1,4210	0,3209	18,9	0,00152	0,1322
	390	Tarde	1,5720	0,3550	18,9	0,00168	0,1339
	396	Noite	1,4810	0,3344	18,9	0,00158	0,1355
19/12/2013	402	Madrugada	1,8910	0,4270	18,9	0,00202	0,1375
	408	Manhã	1,4665	0,3311	18,9	0,00156	0,1390
	414	Tarde	1,2760	0,2881	18,9	0,00136	0,1404
	420	Noite	1,6070	0,3629	18,9	0,00171	0,1421
20/12/2013	426	Madrugada	1,3615	0,3074	18,9	0,00145	0,1436
	432	Manhã	1,2195	0,2754	18,9	0,00130	0,1449

Massa de NaNO₃ aplicada no pulso: 25 kg NaNO₃ (30 N-NaNO₃ g/m³) em 1000 L de efluente do UASB durante 105 minutos.

Massa de NaNO₃ (12,95% N) calculada para se aplicar em cada lagoa de polimento (com e sem lodo). Considerando Cinética de ordem zero.

- A concentração desejada em pulso na lagoa foi 30 N-NO₃ mg/L = 30 N-NO₃ g/m³
- Vazão = 18,9 m³/d

- Massa molar: Nitrato de sódio = 102 g/mol, Nitrogênio = 14 g/mol
- 12,95% N = 12,95 g N em 100 g NaNO₃ = 0,1295 kg N por Kg NaNO₃
- Massa do sal em kg de NaNO₃?

Lagoa com lodo

Massa de N-NO₃⁻ (kg) = [concentração (g/m³) x volume médio (m³)]/(kg/1000 g)

Massa de N-NO₃⁻ (kg) = [30 N-NO₃⁻ g/m³ x 110,05 m³]/(kg/1000 g)

Massa de N-NO₃⁻ (kg) = 3,30 kg (aplicada)

1 kg NaNO₃ ---- 0,1295 Kg N

X ---- 3,30 Kg N

X = 25,48 kg NaNO₃

Lagoa sem lodo

Massa de N-NO₃⁻ (kg) = [concentração (g/m³) x volume médio (m³)]/(kg/1000 g)

Massa de N-NO₃⁻ (kg) = [30 N-NO₃⁻ g/m³ x 112,48 m³]/(kg/1000 g)

Massa de N-NO₃⁻ (kg) = 3,37 kg (aplicada)

1 kg NaNO₃ ---- 0,1295 Kg N

X ---- 3,37 Kg N

X = 26,02 kg NaNO₃

Quantidade de sal colocado em cada lagoa foi aproximado para 25 kg NaNO₃ (12,95%) – 3,24 kg de NaNO₃.

Total de dias em que ocorreu a remoção

1 dia ---- 24 horas

X ---- 162 horas

X = 6,75 dias (~ 6,8 d)

Carga equivalente aplicada nas lagoas

Carga aplicada equivalente (kg/d) = massa (Kg)/tempo (d)

Carga aplicada equivalente (kg/d) = 3,24/6,5

Carga aplicada equivalente (kg/d) = 0,5 kg/d

Concentração equivalente na entrada das lagoas

Conc. N-NO₃⁻ efluente equivalente (g/m³) = Carga aplicada (kg/d)/Vazão (m³/d) x 1000

Conc. N-NO₃⁻ efluente equivalente (g/m³) = 0,5/18,9 x 1000

Conc. N-NO₃⁻ efluente equivalente (g/m³) = 26,5 g/m³ (~ 30 N-NO₃⁻ g/m³)

Massa removida e percentual de remoção nas lagoas

Lagoa com lodo

Massa efluente após 162 horas (~ 6,8 d) = 0,0635 kg (Tabela F.1)

Massa removida kg de N-NO₃⁻ = Massa aplicada de N-NO₃⁻ (kg) - Massa efluente de N-NO₃⁻ (kg)

Massa removida kg de N-NO₃⁻ = 3,24 – 0,0635 = 3,18 kg

Porcentagem de remoção (%) = (3,18/3,24) x 100 = 98,15 %

Lagoa sem lodo

Massa efluente após 162 horas (~ 6,8 d) = 0,0688 kg (Tabela F.2)

Massa removida kg de N-NO₃⁻ = Massa aplicada de N-NO₃⁻ (kg) - Massa efluente de N-NO₃⁻ (kg)

Massa removida kg de N-NO₃⁻ = 3,24 – 0,0688 = 3,17 kg

Porcentagem de remoção (%) = (3,17/3,24) x 100 = 97,84 %

Carga diária removida nas lagoas.

Lagoa com lodo

Carga diária removida (kg/d) = Massa removida kg de N-NO₃⁻/6,8 d

Carga diária removida (kg/d) = 3,18/6,8 = 0,47 kg/d

Lagoa sem lodo

Carga diária removida (kg/d) = Massa removida kg de N-NO₃⁻/ 6,5 d

Carga diária removida (kg/d) = 3,17/6,8 = 0,47 kg/d

Taxa de aplicação superficial (TAS) e Taxa de remoção superficial (TRS).

Lagoa com lodo [v = 110,05 m³, h= 0,71 m (lâmina d'água)]

Taxa de aplicação superficial (TAS) = Carga diária aplicada (kg/d)/área (m²) x (1000g/kg)

TAS = 0,5 kg/d/155 m² x (1000g/kg) = 3,23 g/m².d

Taxa de remoção superficial (TRS) = Carga diária removida (kg/d)/área (m²) x (1000g/kg)

TRS = 0,47 kg/d/155 m² x (1000g/kg) = 3,03 g/m².d

Lagoa sem lodo [v = 112,48 m³, h= 0,74 m (lâmina d'água)]

Taxa de aplicação superficial (TAS) = Carga diária aplicada (kg/d)/área (m²) x (1000g/kg)

TAS = 0,5 kg/d/152 m² x (1000g/kg) = 3,29 g/m².d

Taxa de remoção superficial (TRS) = Carga diária removida (kg/d)/área (m²) x (1000g/kg)

TRS = 0,47 kg/d/152 m² x (1000g/kg) = 3,09 g/m².d

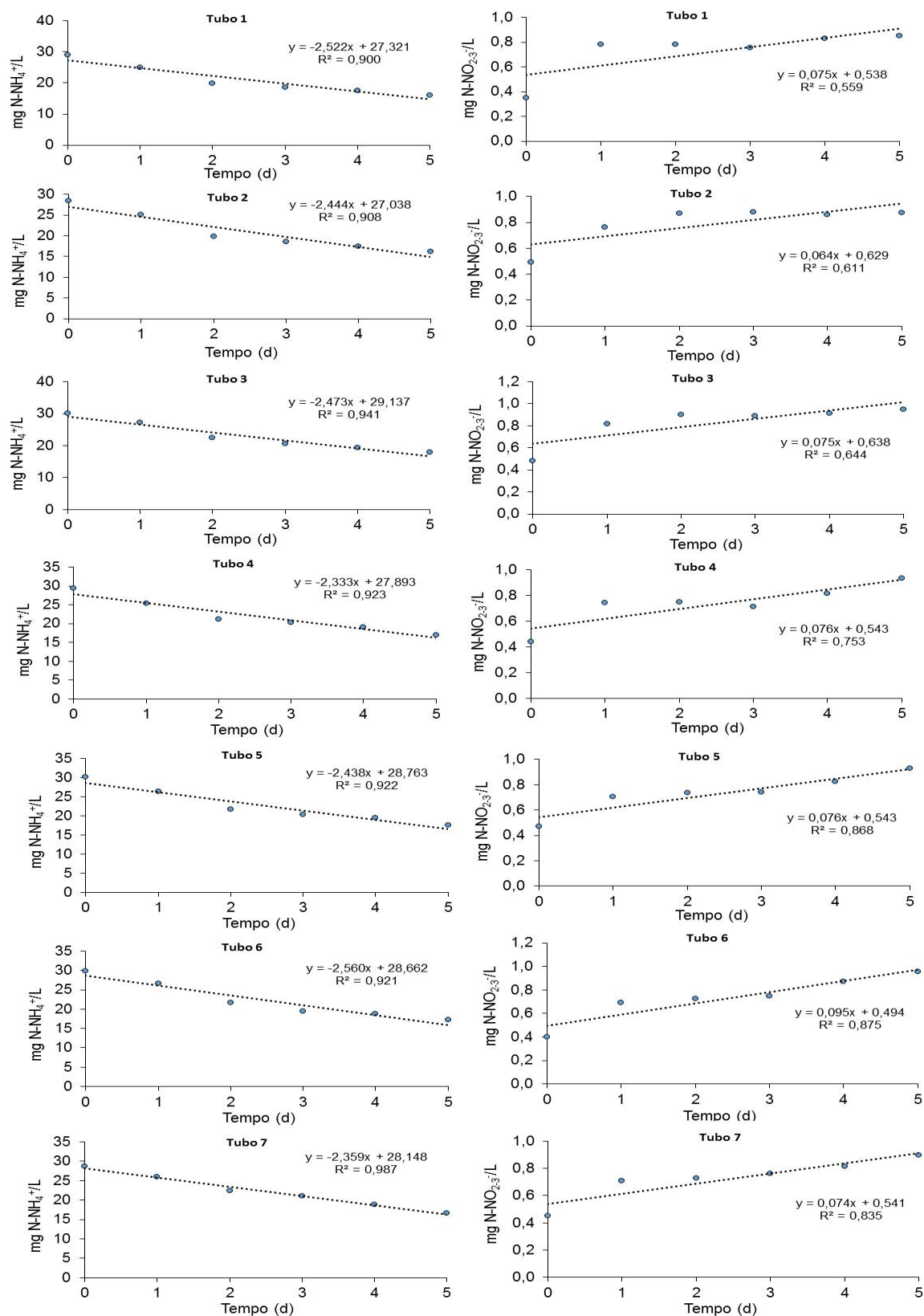
Lodo acumulado em sete meses considerando 2,58 cm de lodo/ano.

2,58 cm ---- 12 meses

X ---- 7 meses

X = 1,51 cm/2 = 0,755 cm (divide por 2 por que a vazão nesse ensaio foi a metade da vazão do experimento para obtenção do lodo acumulado)

APÊNDICE G: Variação temporal de amônio e nitrogênio oxidado em amostras de efluente (camada líquida) dos tubos de ensaio numerados de 1 a 7.



APÊNDICE H: Balanço de massa – Nitrificação e desnitrificação – Experimento “Sediment core”.

Tabela H.1: Variação da massa de nitrogênio amoniacal após cinco dias de monitoramento (sediment core).

Massas/Tubos	1	2	3	4	5	6	7	8
M_{N-NH_4} inicial (mg)	17,41	17,08	18,11	17,64	18,11	17,97	17,17	17,69
M_{N-NH_4} amostra (mg)	4,53	5,11	5,05	4,80	4,94	4,83	4,93	4,78
M_{N-NH_4} observada (mg)	9,52	10,07	10,19	9,39	9,65	9,53	9,60	8,85
M_{N-NH_4} esperada (mg)	12,88	11,97	13,06	12,84	13,17	13,14	12,24	12,91
M_{N-NH_4} consumida (mg)	3,37	1,91	2,87	3,44	3,52	3,61	2,64	4,06

Tabela H.2: Variação da massa de nitrogênio oxidado após cinco dias de monitoramento (sediment core).

Massas/Tubos	1	2	3	4	5	6	7	8
M_{N-NOx} inicial (mg)	0,421	0,412	0,435	0,430	0,400	0,382	0,404	0,390
M_{N-NOx} amostra (mg)	0,200	0,217	0,229	0,229	0,204	0,208	0,203	0,180
M_{N-NOx} observada (mg)	0,501	0,513	0,544	0,545	0,528	0,534	0,527	0,482
M_{N-NOx} esperada (mg)	0,222	0,195	0,206	0,206	0,196	0,174	0,202	0,210
M_{N-NOx} formada (mg)	-0,280	-0,318	-0,338	-0,339	-0,333	-0,360	-0,326	-0,272

Exemplo de cálculo do balanço de massa – Tubo 8

Tabela H.3: Variação da massa de nitrogênio amoniacal no tubo 8 após cinco dias de monitoramento (sediment core).

Tubo	M_{N-NH_4} inicial (mg)	M_{N-NH_4} amostra (mg)	M_{N-NH_4} observada (mg)	M_{N-NH_4} esperada (mg)	M_{N-NH_4} consumida (mg)
8	17,69	4,78	8,85	12,91	4,06

- Massa inicial de amônio aplicada no tubo 8 considerando a concentração inicial (C_{N-NH_4} inicial) = 29,48 mg N-NH₄⁺/L e volume inicial ($V_{inicial}$) = 0,6 L

$$M_{N-NH_4} \text{ inicial} = C_{N-NH_4} \text{ inicial} * V_{inicial} = 29,48 * 0,6 = \mathbf{17,69 \text{ mg N-NH}_4^+}$$

- Volume de amostra ($V_{amostra}$) retirada por dia = 0,05 L. Concentração de amônio (C_{N-NH_4} amostra) mensurada do primeiro ao quinto dia de experimento: 1º dia = 22,84 mg N-NH₄⁺/L, 2º dia = 20,79 mg N-NH₄⁺/L, 3º dia = 18,44 mg N-NH₄⁺/L, 4º dia = 17,84 mg N-NH₄⁺/L e 5º dia = 15,80 mg N-NH₄⁺/L

$$M_{N-NH_4} \text{ amostra} = \sum_{0-5} [C_{N-NH_4} \text{ amostra} * V_{N-NH_4} \text{ amostra}] = [22,84 * 0,05 + 20,79 * 0,05 + 18,44 * 0,05 + 17,84 * 0,05 + 15,80 * 0,05] = 1,14 + 1,04 + 0,92 + 0,89 + 0,79 = \mathbf{4,78 \text{ mg N-NH}_4^+}$$

- O volume final (V_{final}) e a concentração de amônio observada (C_{N-NH_4} observada) no 5º dia de experimento foram iguais a 0,56 L e 15,80 mg N-NH₄⁺/L

$$M_{N-NH_4} \text{ observada} = C_{N-NH_4} \text{ observada} * V_{final} = 15,80 * 0,56 = \mathbf{8,85 \text{ mg N-NH}_4^+}$$

- M_{N-NH_4} esperada = M_{N-NH_4} inicial – M_{N-NH_4} amostra = 17,69 – 4,78 = **12,91 mg N-NH₄⁺**
- M_{N-NH_4} consumida = M_{N-NH_4} esperada – M_{N-NH_4} observada = 12,91 – 8,85 = **4,06 mg N-NH₄⁺**

Tabela H.4: Variação da massa de nitrogênio oxidado no tubo 8 após cinco dias de monitoramento (sediment core).

Tubo	M_{N-NOx} inicial (mg)	M_{N-NOx} amostra (mg)	M_{N-NOx} observada (mg)	M_{N-NOx} esperada (mg)	M_{N-NOx} formada (mg)
8	0,390	0,180	0,482	0,210	-0,272

- Massa inicial de nitrogênio oxidado no tubo 8 considerando a concentração inicial (C_{N-NOx} inicial) = 0,65 mg N-NOx/L e volume inicial ($V_{inicial}$) = 0,6 L

$$M_{N-NOx} \text{ inicial} = C_{N-NOx} \text{ inicial} * V_{inicial} = 0,65 * 0,6 = \mathbf{0,390 \text{ mg N-NOx}}$$

- Volume de amostra (V_{amostra}) retirada por dia = 0,05 L. Concentração de nitrogênio oxidado ($C_{\text{N-NOx amostra}}$) mensurada do primeiro ao quinto dia de experimento: 1º dia = 0,61 mg N-NOx/L, 2º dia = 0,65 mg N-NOx/L, 3º dia = 0,69 mg N-NOx/L, 4º dia = 0,79 mg N-NOx/L e 5º dia = 0,86 mg N-NOx/L

$$M_{\text{N-NH}_4 \text{ amostra}} = \sum_{0-5} [C_{\text{N-NOx amostra}} * V_{\text{N-NOx amostra}}] = [0,61 * 0,05 + 0,65 * 0,05 + 0,69 * 0,05 + 0,79 * 0,05 + 0,86 * 0,05] = 0,031 + 0,032 + 0,035 + 0,039 + 0,043 = \mathbf{0,180 \text{ mg N-NOx}}$$

- O volume final (V_{final}) e a concentração de nitrogênio oxidado observada ($C_{\text{N-NOx observada}}$) no 5º dia de experimento foram iguais a 0,56 L e 0,86 mg N-NOx/L

$$M_{\text{N-NOx observada}} = C_{\text{N-NOx observada}} * V_{\text{final}} = 0,86 * 0,56 = \mathbf{0,482 \text{ mg N-NOx}}$$

- $M_{\text{N-NOx esperada}} = M_{\text{N-NOx inicial}} - M_{\text{N-NOx amostra}} = 0,390 - 0,180 = \mathbf{0,210 \text{ mg N-NOx}}$
- $M_{\text{N-NOx formada}} = M_{\text{N-NOx esperada}} - M_{\text{N-NOx observada}} = 0,210 - 0,482 = \mathbf{-0,272 \text{ mg N-NOx}}$

Tabela H.5: Variação da massa de nitrogênio total no tubo 8 após cinco dias de monitoramento (sediment core).

Tubo	$M_{\text{NT inicial}} \text{ (mg)}$	$M_{\text{N-NH}_4 \text{ consumida}} \text{ (mg)}$	$M_{\text{N-NOx formada}} \text{ (mg)}$	$M_{\text{NT perdida}} \text{ (mg)}$	$M_{\text{NT final}} \text{ (mg)}$
8	18,08	4,06	-0,272	3,78	9,33

*A massa perdida se refere ao nitrogênio que foi considerado como desnitrificação

Massa inicial de nitrogênio total ($M_{\text{NT inicial}}$) no tubo 8

$$M_{\text{NT inicial}} = M_{\text{N-NH}_4 \text{ inicial}} + M_{\text{N-NOx inicial}} = 17,69 + 0,39 = \mathbf{18,08 \text{ mg NT}}$$

- Massa consumida de nitrogênio amoniacal no tubo 8

$$M_{\text{N-NH}_4 \text{ consumida}} = \mathbf{4,06 \text{ mg N-NH}_4^+}$$

- Massa formada de nitrogênio oxidado no tubo 8

$$M_{\text{N-NOx formada}} = \mathbf{-0,272 \text{ mg N-NOx}}$$

- Massa perdida de nitrogênio total no tubo 8

$$M_{\text{NT perdida}} = M_{\text{N-NH}_4 \text{ consumida}} - M_{\text{N-NOx formada}} = 4,06 - |-0,272| = \mathbf{3,78 \text{ mg NT}}$$

- Massa final nitrogênio oxidado no tubo 8

$$M_{\text{NT final}} = [C_{\text{N-NH}_4 \text{ observada}} + C_{\text{N-NOx observada}}] * V_{\text{final}} = [15,80 + 0,86] * 0,56 = \mathbf{9,33 \text{ mg NT}}$$

APÊNDICE I: Cálculo das taxas de remoção de amônio e de nitrogênio oxidado experimental.

Tabela I.1: Taxa de remoção de amônio experimental calculada com base nos gráficos de variação de N-NH_4^+ com o tempo e na equação $r(\text{N-NH}_4^+) = (a \cdot V)/A$.

Tubo	a (mg/L.d)	V (L)	A (m ²)	r (g/m ² .d)
1	2,522	0,60	0,0016	0,952
2	2,444	0,60	0,0016	0,923
3	2,473	0,58	0,0016	0,902
4	2,333	0,58	0,0016	0,851
5	2,438	0,56	0,0016	0,859
6	2,560	0,56	0,0016	0,902
7	2,359	0,57	0,0016	0,846
8	2,415	0,58	0,0016	0,881

Tabela I.2: Taxa de produção de nitrogênio oxidado experimental calculada com base nos gráficos de variação de N-NO_x com o tempo e na equação $r(\text{N-NO}_{2-3}) = (a \cdot V)/A$.

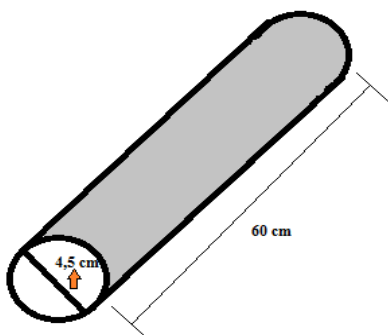
Tubo	a (mg/L.d)	V (L)	A (m ²)	r (g/m ² .d)
1	0,075	0,60	0,0016	0,028
2	0,064	0,60	0,0016	0,024
3	0,028	0,58	0,0016	0,010
4	0,045	0,58	0,0016	0,016
5	0,076	0,56	0,0016	0,027
6	0,095	0,56	0,0016	0,034
7	0,047	0,57	0,0016	0,017
8	0,073	0,58	0,0016	0,027

Tabela I.3: Taxa de remoção de nitrogênio oxidado experimental calculada com base nos gráficos de variação de N-NO_x com o tempo e na equação $r(\text{N-NO}_{2-3}) = (a \cdot V)/A$.

Tubo	a (mg/L.d)	V (L)	A (m ²)	r (g/m ² .d)
1	0,618	0,60	0,0016	0,233
2	0,360	0,60	0,0016	0,136
3	0,497	0,58	0,0016	0,181
4	0,496	0,58	0,0016	0,181
5	0,550	0,56	0,0016	0,194
6	0,600	0,56	0,0016	0,211
7	0,457	0,57	0,0016	0,164
8	0,277	0,58	0,0016	0,100

- Exemplo de cálculo da taxa de remoção de amônio, produção e remoção de nitrogênio oxidado experimental para o tubo 8.

Considerando o tubo abaixo com 4,5 cm de diâmetro e 60 cm de comprimento obtém-se área (A) igual a 0,0016 m².



$$A = \pi R^2 = \pi (0,45\text{m}/2)^2 = 0,00158 \text{ m}^2 \sim 0,0016 \text{ m}^2.$$

Valor de a (coeficiente angular) foi tirado da equação do gráfico de remoção de amônio ($y = -2,415x + 27,878$)* para o tubo 8 e o volume $V = 0,58 \text{ L}$.

- Amônio removido

$$R(\text{N-NH}_4^+) = (a.V)/A = (2,415 \text{ g/m}^3 \cdot \text{d} \cdot 0,00058 \text{ m}^3)/0,0016 \text{ m}^2 = 0,88 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}.$$

Valor de a (coeficiente angular) foi tirado da equação do gráfico de remoção de nitrogênio oxidado ($y = 0,076 + 0,543$)* para o tubo 8 e o volume $V = 0,58 \text{ L}$.

- Nitrogênio oxidado produzido

$$R(\text{N-NO}_{2-3}) = (a.V)/A = (0,076 \text{ g/m}^3 \cdot \text{d} \cdot 0,00058 \text{ m}^3)/0,0016 \text{ m}^2 = 0,027 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}.$$

Valor de a (coeficiente angular) foi tirado da equação do gráfico de remoção de nitrogênio oxidado ($y = 0,227 + 0,857$)* para o tubo 8 e o volume $V = 0,58 \text{ L}$.

- Nitrogênio oxidado removido

$$R(\text{N-NO}_{2-3}) = (a.V)/A = (0,227 \text{ g/m}^3 \cdot \text{d} \cdot 0,00058 \text{ m}^3)/0,0016 \text{ m}^2 = 0,100 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}.$$

*Equações mostradas nas Figuras 7.45 e 7.46 do item 7.2.6 do corpo da tese.

**A equação foi obtida pelo gráfico mostrado na Figura I.1 tempo versus nitrogênio oxidado removido (valores do balanço de massa).

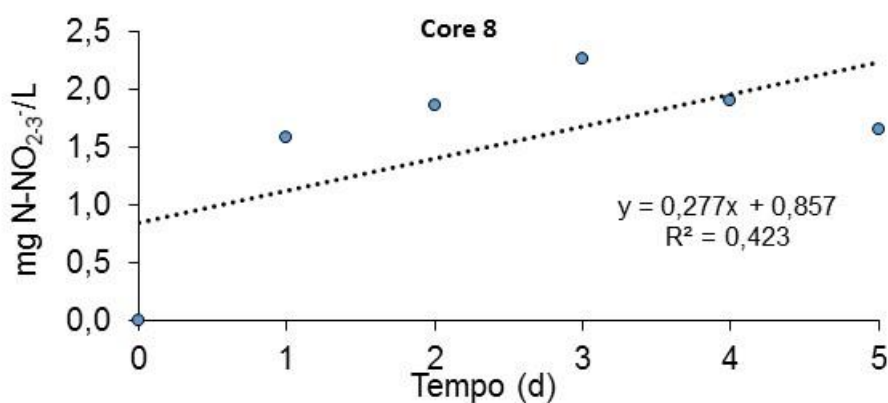


Figura I.1: Variação temporal de nitrogênio oxidado removido no tubo de ensaio 8.

APÊNDICE J: Coeficientes cinéticos $\mu_{\max(n)}$, k_{N-NH_4} , $\mu_{\max(d)}$ e k_{N-NO_2-3} obtidos a partir dos dados experimentais de amônio e nitrogênio oxidado no experimento “sediment core”.

Tabela J.1: Coeficientes cinéticos ($\mu_{\max(n)}$, k_{N-NH_4} , $\mu_{\max(d)}$ e k_{N-NO_2-3}) para o processo de nitrificação e desnitrificação.

Tubo	$\mu_{\max(n)}$ (mg/L.d)	k_{N-NH_4} (mg/L)	$\mu_{\max(d)}$ (mg/L.d)	k_{N-NO_2-3} (mg/L)
1	3,3	19,8	14,3	21,7
2	2,0	22,5	15,2	24,2
3	2,2	12,9	19,9	31,2
4	4,0	35,9	11,4	17,0
5	3,5	27,8	12,4	18,5
6	2,6	13,7	19,4	29,5
7	2,6	24,6	16,2	25,3
8	2,3	11,2	14,3	21,3
Média	2,6	21,2	15,4	23,6

- Exemplo de cálculo dos coeficientes cinéticos para o tubo 8 – Nitrificação e desnitrificação

A concentração média (g/m^3) de $N-NH_4^+$ e $N-NO_2-3^-$ e a taxa de remoção de nitrogênio para a nitrificação e a desnitrificação ($\text{g/m}^2.\text{d}$), obtidas diariamente durante o monitoramento do experimento “sediment core”, foram utilizadas para se obter os termos $1/N$ e $1/r$ da equação de Monod conforme mostrado abaixo (Tabela J.2 e nas Equações 1, 2 e 3). A média da concentração de nitrogênio amoniacal e de nitrogênio oxidado foram determinadas considerando o valor medido no dia e o valor medido no dia anterior (Ex.: $C_{N-NH_4} = 29,48 \text{ g/m}^3$ (to), $C_{N-NH_4} = 22,84 \text{ g/m}^3$ (dia 1) e $C_{N-NH_4} = 26,16 \text{ g/m}^3$ (média)). O valor de to refere-se a concentração medida após 4 horas de experimento e corresponde o tempo de aclimação.

$$r = r_{\max} \cdot \frac{[N]}{K_n + [N]} \quad (1) \quad 1/r = \frac{K_n}{r_{\max} \cdot [N]} + 1/r_{\max} \quad (2)$$

$$\frac{1}{r} = \left(\frac{K_n}{r_{\max}} \right) \cdot \frac{1}{[N]} + \frac{1}{r_{\max}} \quad (3)$$

- Nitrificação

Tabela J.2: Concentração média, taxa de consumo, $1/N-NH_4^+$ e $1/rn$ para o processo de nitrificação no tubo 8.

Tempo (d)	$N-NH_4^+$ (g/m^3)	r medurado ($\text{g/m}^2.\text{d}$)	$1/N-NH_4^+$	$1/rn$
1	26,16	1,40	0,038	0,713
2	21,81	1,77	0,046	0,564
3	19,62	1,63	0,051	0,612
4	18,15	1,38	0,055	0,726
5	17,82	1,26	0,059	0,793

Com os valores de $1/N-NH_4^+$ e $1/rn$ construiu-se o gráfico para obtenção da intercepção e da inclinação que se refere aos termos $1/r_{\max(n)}$ e $K_{NH_4}/r_{\max(n)}$ mostrados na equação 3 como $1/r$ e $K_n/r_{\max}$.

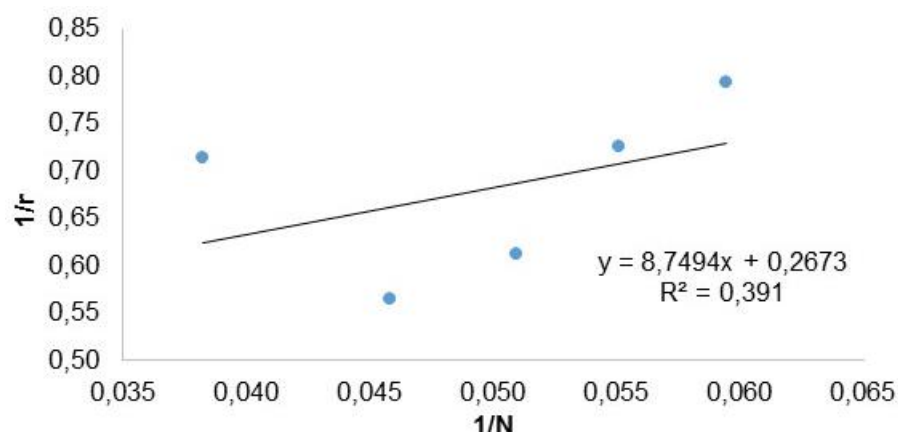


Figura J.1: Correlação entre $1/N\text{-NH}_4^+$ e $1/r_n$ para o processo de nitrificação – tubo 8.

Os valores obtidos para $r_{\max(n)}$ (1/interceção) e $K_{N\text{-NH}_4}$ (inclinação/interceção) foram $2,6 \text{ g/m}^3$ e $21,2 \text{ g/m}^2\cdot\text{d}$.

- Desnitrificação

Tabela J.3: Concentração média, taxa de remoção, $1/N\text{-NO}_{2-3}^-$ e $1/r_d$ para o processo de desnitrificação no tubo 8.

Tempo (d)	$N\text{-NO}_{2-3}^+ \text{ (g/m}^3\text{)}$	$r \text{ medurado (g/m}^2\cdot\text{d)}$	$1/N\text{-NO}_{2-3}^+$	$1/r_d$
1	1,58	1,00	0,63	1,00
2	1,87	1,45	0,53	0,69
3	2,27	1,33	0,44	0,75
4	1,91	1,07	0,52	0,93
5	1,66	0,98	0,60	1,02

Com os valores de $1/N\text{-NO}_{2-3}^-$ e $1/r_d$ construiu-se o gráfico para obtenção da interceção e da inclinação que se refere aos termos $1/r_{\max(d)}$ e $K_{N\text{-NO}_2-3}$ mostrados na equação 3 como $1/r$ e $K_n/r_{\max}$.

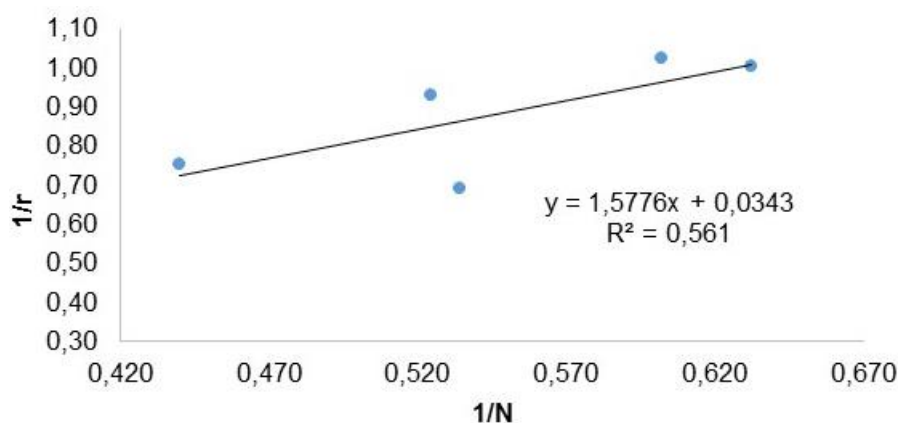


Figura J.2: Correlação entre $1/N\text{-NO}_{2-3}^-$ e $1/r_d$ para o processo de desnitrificação – tubo 8.

Os valores obtidos para $r_{\max(d)}$ (1/interceção) e $K_{N\text{-NO}_2-3}$ (inclinação/interceção) foram $15,4 \text{ g/m}^3$ e $23,6 \text{ g/m}^2\cdot\text{d}$.

APÊNDICE L: Cálculo das taxas de remoção de amônio (r_n) e de nitrogênio oxidado (r_d) por meio das equações propostas por Keffala.

Tabela L.1: Variáveis físicas e químicas médias mensuradas no sobrenadante dos tubos numerados de 1 a 8.

Variáveis/Tubos	1	2	3	4	5	6	7	8
pH	7,14	7,08	7,19	7,18	7,18	7,10	7,26	7,38
OD (mg/L)	7,78	7,58	7,91	7,97	7,88	7,54	7,48	7,73
T°C	24,7	24,1	24,1	24,2	23,9	24,4	23,8	23,9
DQO (mg/L)	235	244	233	235	238	223	259	226
AT (meq/L)	2,07	2,07	2,10	2,12	2,13	2,21	2,11	2,02
N-NO ₂₋₃ (mg/L)	2,17	1,08	1,68	1,96	1,70	1,88	1,34	1,87
N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	18,6	21,3	20,6	20,4	20,4	19,4	21,0	18,6

As taxas estimadas para a nitrificação e para a desnitrificação (taxas calculadas) foram obtidas utilizando as equações apresentadas abaixo, nas quais foram substituídos os dados mostrados na Tabela L.1, os coeficientes cinéticos calculados e apresentados no APÊNDICE J e os valores dos coeficientes cinéticos adotados da literatura ($K_{O_2} = 2$ mg/L, $K_{DQO} = 20$ mg/L, $K_T = 1,2$, $K_{AT} = 3$ meq/L (nitrificação) e $K_{AT} = 2$ meq/L (desnitrificação)). As taxas observadas (taxas experimentais) tanto para nitrificação como para a desnitrificação foram obtidas de acordo com APÊNDICE I.

- Nitrificação**

$$r_n = \mu_{\max} \left(\frac{N-NH_4}{K_{NH_4} + N-NH_4} \right) \left(\frac{O_2}{K_{O_2} + O_2} \right) \left(\frac{AT}{K_{AT} + AT} \right) K_T^{(T-20)}$$

Tabela L.2: Concentração média, taxa de remoção de amônio observado e estimado e os termos da equação de ajuste $CD = \{1 - [\sum(O_{obs} - O_{est})^2 / \sum(O_{obs} - O_{obsm})^2]\}$ para o processo de nitrificação.

Tubo/variáveis	1	2	3	4	5	6	7	8
r_{obs} (g/m ² .d)	0,952	0,923	0,902	0,851	0,859	0,902	0,846	0,881
r_{est} (g/m ² .d)	0,926	0,885	0,886	0,904	0,856	0,927	0,839	0,788
$(O_{obs} - O_{est})^2$	6,46E-04	1,42E-03	2,71E-04	2,81E-03	7,07E-06	6,02E-04	4,24E-05	8,67E-03
$(O_{obs} - O_{obsm})^2$	3,88E-03	1,10E-03	1,62E-04	1,47E-03	9,26E-04	1,57E-04	1,91E-03	6,91E-05
$O_{obsm} = 0,889$ g/m ² .d; $\sum(O_{obs} - O_{est})^2 = 0,0145$ g/m ² .d; $\sum(O_{obs} - O_{obsm})^2 = 0,0097$ g/m ² .d; $CD = -0,497$.								

- Desnitrificação**

$$r_{ds} = \mu_{\max} \left(\frac{DQO}{K_{DQO} + DQO} \right) \left(\frac{NO_3}{K_{NO_3} + NO_3} \right) \left(\frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + O_2} \right) (1 - 0,833(7,2 - pH)) K_T^{(T-20)}$$

Tabela L.3: Concentração média, taxa de remoção de nitrogênio oxidado observado e estimado e os termos da equação de ajuste $CD = \{1 - [\sum(O_{obs} - O_{est})^2 / \sum(O_{obs} - O_{obsm})^2]\}$ para o processo de desnitrificação.

Tubo/variáveis	1	2	3	4	5	6	7	8
r_{obs} (g/m ² .d)	0,233	0,136	0,181	0,183	0,194	0,211	0,164	0,101
r_{est} (g/m ² .d)	0,270	0,130	0,192	0,225	0,190	0,238	0,156	0,205
$(O_{obs} - O_{est})^2$	1,4E-03	3,4E-05	1,1E-04	1,8E-03	1,5E-05	7,1E-04	7,0E-05	1,1E-02
$(O_{obs} - O_{obsm})^2$	3,35E-03	1,56E-03	3,32E-05	5,94E-05	3,31E-04	1,29E-03	1,30E-04	5,55E-03
$O_{obsm} = 0,175$ g/m ² .d; $\sum(O_{obs} - O_{est})^2 = 0,014$ g/m ² .d; $\sum(O_{obs} - O_{obsm})^2 = 0,0123$ g/m ² .d; $CD = -0,207$.								