

Termodinâmica das reações bioquímicas aplicada ao processo aeróbio de tratamento de águas residuárias

Luiz Di Bernardo (*)
Carlos Eduardo Blundi (**)

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo discutir as características dos principais modelos matemáticos que levam em conta a fração ativa dos sólidos suspensos voláteis em um processo de lodos ativados para a determinação de parâmetros cinéticos e apresentar os conceitos básicos da termodinâmica das reações bioquímicas.

Através da realização de investigação experimental em instalação-piloto, foi estudada a cinética do crescimento biológico para um substrato sintético (lactose). Utilizando-se do modelo de Marais, foram determinados os parâmetros de síntese (Y) e respiração endógena (Kd) e, através das equações da termodinâmica das reações bioquímicas, o parâmetro (Y) também foi determinado e comparado com aquele resultante da aplicação do modelo de Marais.

1. INTRODUÇÃO

Devido à complexidade das reações bioquímicas que ocorrem em um sistema de lodos ativados e aos diversos fatores que interferem na cinética da degradação aeróbia da matéria orgânica, muitas pesquisas têm sido conduzidas em instalações de laboratório com o fim de fornecer elementos que facilitem a compreensão do processo e possibilitem o emprego de parâmetros, assim determinados, na elaboração de projetos seguros e econômicos de instalações que funcionem eficientemente na prática. Muitos modelos matemá-

ticos têm sido propostos para descrever a cinética do tratamento biológico em sistema de lodos ativados, destacando-se, principalmente, os trabalhos de Michaelis-Menten, Monod (11), Lawrence e McCarty (8), Benefield (12), Grau (5), Grady e Williams (4), Eckenfelder (3), McKinney (10) e Marais (9).

O modelo de Monod (11), obtido a partir dos estudos de Michaelis-Menten, baseia-se, fundamentalmente, nas ações de enzimas de culturas puras de microorganismos degradando um único substrato, enquanto que os modelos propostos por Grau e colaboradores (5) e Grady e Williams (4) estão fundamentados nas reações químicas de uma mistura de diversos substratos. O modelo proposto por Eckenfelder (3) e McKinney (10), obtido a partir da simplificação do modelo de Monod, indica ser constante a concentração de matéria orgânica do substrato efluente de um sistema de lodos ativados, independentemente de variação de concentração de matéria orgânica do substrato efluente. No entanto, os modelos propostos por Grady e Williams (4) e Grau e colaboradores (5) e os estudos de Benefield (12) mostram um efeito significativo da variação da concentração do substrato afluente e de uma cultura mista de microorganismos na determinação dos parâmetros que forneçam a degradação aeróbia de matéria orgânica, conforme trabalho publicado por Vandenne e Eckenfelder (15).

Um outro fator importante, geralmente desprezado por muitos pesquisadores, diz respeito à fração ativa de microorganismos que compõem os sólidos voláteis suspensos. Muito embora McKinney (10), Eckenfelder (3) e Lawrence e McCarty (8) considerem em seus modelos que os sólidos suspensos voláteis representem a biomassa responsável pela estabilização da matéria orgânica, verifica-se nos tra-

balhos de Benefield (12) e de Marais e colaboradores (9) que há uma influência considerável na determinação dos parâmetros cinéticos quando se considera a fração ativa dos microorganismos ao invés dos sólidos suspensos voláteis.

Este trabalho tem por objetivo discutir as características principais dos modelos matemáticos que levam em conta a fração ativa dos sólidos suspensos voláteis para a determinação de parâmetros cinéticos e apresentar os conceitos básicos da termodinâmica das reações bioquímicas.

Através da realização de investigação experimental em instalação-piloto, será estudada a cinética do crescimento biológico para um substrato sintético (lactose). Utilizando-se do modelo proposto por Marais e colaboradores (9) serão determinados os parâmetros de síntese (Y) e respiração endógena (Kd) e, através das equações da termodinâmica das reações, o parâmetro Y será também determinado e comparado com aquele resultante da aplicação do modelo de Marais e colaboradores (9).

2. MODELO MATEMÁTICO QUE LEVA EM CONTA A MASSA ATIVA DE MICROORGANISMOS

Com a finalidade de estudar a cinética da utilização de matéria orgânica por microorganismos heterótrofos, Marais e colaboradores (9) desenvolveram um modelo no qual consideram o afluente, ao sistema de tratamento por lodos ativados, constituído de quatro frações distintas:

- materiais sólidos não biodegradáveis
- materiais sólidos biodegradáveis
- materiais solúveis biodegradáveis
- materiais solúveis não biodegradáveis.

A figura 1 mostra o esquema representativo da utilização de material or-

(*) - Professor Livre-Docente do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos — USP.

(**) - Professor Assistente do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos — USP.

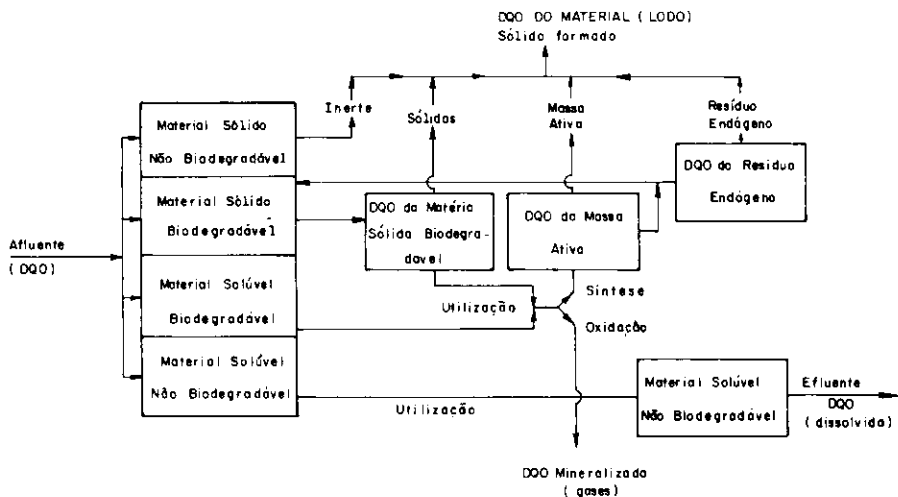


Figura 1 — Esquema representativo da utilização da matéria orgânica por microorganismos heterótrofos no processo de lodos ativados (9)

gânico e o crescimento e morte de microorganismos heterótrofos em um processo de lodos ativados.

Os materiais sólidos não biodegradáveis constituem uma fração correspondente a materiais sólidos retidos no lodo biológico mas que não sofrem transformações e, conseqüentemente, são removidos juntamente com o lodo.

A fração de material solúvel não biodegradável consiste de matéria orgânica que não é afetada pela ação bioquímica e nem pela floculação do lodo biológico, permanecendo inalterada no efluente líquido do sistema.

A fração de material solúvel biodegradável, denominada também de fração facilmente biodegradável, é constituída por substâncias orgânicas de composição relativamente simples e que podem ser utilizadas diretamente pelas células sem transformações intermediárias. São substâncias semelhantes à glicose.

A fração de material sólido biodegradável é aquela que compreende compostos constituídos de moléculas grandes, colóides ou partículas sólidas. Essas moléculas não podem ser utilizadas diretamente pelas células dos microorganismos, acreditando-se que elas sejam absorvidas em superfícies ativas dessas células sendo, o material formado, hidrolizado por exoenzimas e transformado em moléculas menores e mais simples, a fim de que possam ser utilizadas facilmente. Essa fração é também denominada de fração lentamente biodegradável.

Segundo Marais e colaboradores (9), o lodo formado num reator de mistura completa é composto de várias frações que, somadas, constituem os sólidos totais obtidos no mesmo. Desse modo, os sólidos suspensos voláteis formados no processo de lodos ativados, através de microorganismos heterótrofos, são devidos às seguintes frações:

a) Massa de lodo ativa (massa ativa) — Consiste na massa de microorganismos vivos presentes no processo;

b) Massa de resíduos endógenos — Consiste de uma fração da massa de células mortas, que não é biodegradável e que se acumula no lodo biológico como resíduo endógeno;

c) Massa orgânica inerte — Consiste na fração de sólidos de origem orgânica, que não é biodegradável, presente no afluente ao sistema;

d) Material orgânico armazenado — Dependendo das condições de operação do processo de lodos ativados, uma fração do material orgânico lentamente biodegradável pode estar armazenada na massa ativa; toma parte na fase sólida, porém, não foi ainda utilizada pela fração ativa.

Seja, por exemplo, um substrato constituído apenas de fração facilmente biodegradável, como é o caso da lactose. A produção de sólidos suspensos voláteis, X_v , deve-se, portanto, somente à soma dos sólidos de massa ativa e do resíduo endógeno:

$$X_v = X_a + X_r \quad (1)$$

onde:

X_v — concentração de sólidos suspensos voláteis no reator (mg/l)

X_a — concentração de massa ativa de microorganismos (mg/l)

X_r — concentração do resíduo endógeno (mg/l).

De acordo com Lawrence e McCarty (8), X_a é dada por:

$$X_a = \frac{\theta_c}{\theta} \frac{Y(S_0 - S)}{1 + K_d \theta_c} \quad (2)$$

onde:

θ_c — tempo médio de detenção da massa ativa no sistema (dia)

θ — tempo hidráulico de detenção (dia)

$$Y = \frac{\text{coeficiente de síntese}}{\left(\frac{\text{mg/l de } X_v \text{ formados}}{\text{mg/l de substrato removido}} \right)}$$

S_0 — concentração de substrato afluente (mg/l)

S — concentração de substrato efluente (mg/l)

K_d — coeficiente de respiração endógena (l/dia)

O valor de X_v é dado por (9):

$$X_v = f \cdot K_d \cdot \theta \cdot X_a \quad (3)$$

onde:

f — fração da massa ativa que não é biodegradável

K_d — coeficiente de respiração endógena (l/dia)

θ_c — idade do lodo no reator (dia)

Combinando as equações 1, 2 e 3, obtém-se:

$$X_v = \frac{\theta_c}{\theta} \left[\frac{Y(S_0 - S)}{1 + K_d \theta_c} \cdot (1 + f \cdot K_d \cdot \theta_c) \right] \quad (4)$$

Trabalhando com esgoto sanitário em um sistema contínuo de lodos ativados, na África do Sul, Marais obteve um valor de f igual a 0,20. Assim, os valores de Y e K_d diferem dos valores destes parâmetros obtidos por outros modelos que não levam em conta a atividade dos microorganismos. Embora o valor de Y não se altere substancialmente, o valor de K_d tem resultado significativamente diferente.

Através dos trabalhos experimentais, Bennefield e colaboradores (2) também demonstram a importância de se corrigir o valor de X_v na determinação dos coeficientes K_d , Y , K_d (relativos à cinética), a' e b' (relativos à respiração). Utilizando o valor de X_v , os valores obtidos para esses coeficientes são diferentes daqueles que se obtêm quando X_v é substituído pela concentração da massa ativa, X_a . Segundo estes autores, f_a , que é a relação entre X_v e X_a , representa a fração ativa de X_v .

A figura 2 apresenta a variação de f_a com θ_c , segundo Bennefield e colaboradores (2).

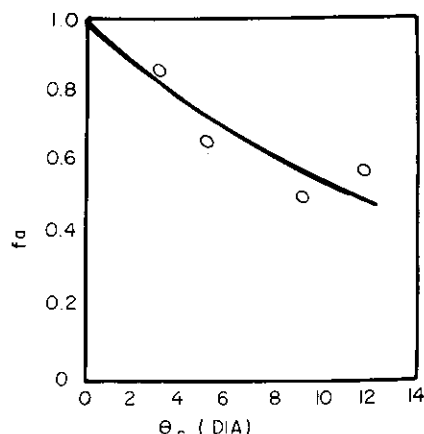


Figura 2 — Variação de f_a com θ_c (2)

Quadro 1

Parâmetro	Sem Correção	Com Correção
	de X_V	de X_V
K (dia^{-1})	11,9	15,8
Y ($\frac{\text{mg/l de } X_V \text{ ou } X_{VA}}{\text{mg/l de substrato removido}}$)	0,22	0,23
K_d ($\frac{\text{mg/l de } X_V \text{ ou } X_{VA} \text{ destruídos}}{\text{mg/l de } X_V \text{ ou } X_{VA} \text{ dia}}$)	0,0033	0,090
a'	1,060	0,435
b'	0,210	0,445

O quadro 1 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos determinados com e sem a aplicação da fração ativa dos microorganismos, obtidos por Benfield e colaboradores (2).

3. FUNDAMENTOS DE BIOQUÍMICA E TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES

3.1 — Considerações Preliminares

Vários pesquisadores encontraram relações importantes entre substratos e sólidos formados na decomposição aeróbia da matéria orgânica. Os trabalhos de Monod (11), Henkelejian e colaboradores (6), Kounz e Forney (7), Servi e Bogan (12) e McKinney (10) mostram que, na decomposição da matéria orgânica, há uma relação entre a produção de sólidos formados e a fração de substrato degradada, medida através da DBO ou DCO. Enquanto McKinney propõe que o crescimento celular seja relativamente independente da matéria orgânica e que cerca de 30% do substrato seja oxidado e 70% sintetizado, Servi e Bogan relacionam Y , expresso em massa de peso seco de células por mol de substrato utilizado, com a energia livre das reações por mol de substrato utilizado.

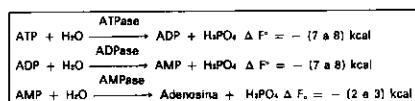
Conhecendo-se a natureza da matéria orgânica que constitui o substrato, pode-se utilizar a energia liberada nas reações bioquímicas para a determinação dos coeficientes correlacionados com a cinética do tratamento de resíduos orgânicos.

3.2 — Considerações Básicas da Bioquímica

As células das bactérias utilizam-se de substratos, assimilando-os por meio de vários processos e degradando-os em produtos menos complexos através de seu próprio catabolismo. O material assim assimilado, que é destinado à própria subexistência e desenvolvimento dessas células, é por sua vez transformado em seus próprios lipídios e polissacarídeos. Portanto, elas retiram do meio externo materiais na forma de macromoléculas, oxidam-nas, através da respiração,

a compostos mais simples, obtendo compostos de alta energia como a adenosina trifosfato (ATP) e utilizando-os como fonte de energia para a síntese de suas próprias macromoléculas, através agora, do seu próprio anabolismo.

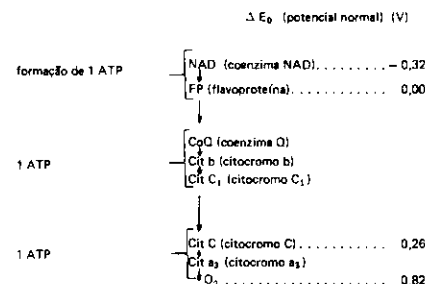
A respiração celular é um conjunto de reações de óxido-redução onde há liberação de energia que é utilizada pelas células de três maneiras básicas: (a) uma parte se converte em calor (para a manutenção da temperatura); (b) outra se transforma em trabalho (mecânico, elétrico, secretório); (c) outra parte é reservada de maneira transitória ou mais prolongada. A reserva sob a forma transitória se faz através de certas ligações entre o oxigênio e o fósforo como, por exemplo, as presentes no ATP, enquanto que a reserva na forma mais prolongada se faz através da formação de gordura. O ATP é um composto altamente energético e sua hidrólise fornece grande quantidade de energia livre que pode ser utilizada pela célula. Através da hidrólise do ATP obtém-se o valor da energia liberada, como mostram as reações a seguir (23):



Os compostos representados por ADP e AMP são respectivamente denominados adenosina difosfato e adenosina monofosfato.

Para se ter uma idéia a respeito da liberação de energia que ocorre durante a oxidação de um substrato através da cadeia respiratória (fosforilação oxidativa), mostra-se a seguir, o desenvolvimento básico do processo (16). Sabe-se que, bioquimicamente, o oxigênio representa o sistema de maior potencial elétrico enquanto que os hidrogênios combinados que constituem os substratos, representam os sistemas de potenciais mais baixos. Nas reações de óxido-redução, os elétrons

caminham do sistema de menor potencial para aquele de maior potencial, portanto nas oxidações biológicas, o substrato transfere seus elétrons ou pares de H_2 de uma maneira gradual ao oxigênio, sendo que, quantidades parceladas de energia são transferidas durante este transporte. Os elétrons ou os pares de H_2 caminham através de uma cadeia de transportadores (enzimas ou coenzimas) cujos potenciais elétricos em ordem crescente, são sempre intermediários entre o substrato e o oxigênio. Esquematicamente, representa-se o transporte do par H_2 do substrato ao oxigênio por:



Para se calcular a quantidade total de energia liberada quando o substrato entrega o par de H_2 diretamente ao NAD, utiliza-se da fórmula:

$$\Delta F^\circ = nF_1 \Delta E'$$

onde n é o número de elétrons transferidos de um sistema para o outro, $F_1 = 23 \text{ kcal}$ (coeficiente calórico de Farad) e $\Delta E'$ é a variação de potencial entre os sistemas em estudo. Portanto,

$$\Delta F^\circ = - 2 \times 23 \times [0,82 - (-0,32)] = - 52,44 \text{ kcal} \quad (6)$$

Uma parcela desta energia é utilizada na formação do ATP. Como para a formação de cada mol de ATP são necessárias de 7 a 8 kcal e como neste processo são formados três moles de ATP, a quantidade de energia utilizada será de 21 a 24 kcal, correspondendo de 40 a 46% da energia total liberada (52,44 kcal).

3.3 — Termodinâmica do Tratamento Biológico

De acordo com Servi e Bogan (12) o coeficiente de síntese, Y , pode ser determinado através da equação:

$$Y = g_1 \cdot N_{\text{ATP}} \quad (7)$$

onde:

Y é o coeficiente de síntese (g de células por mol de substrato utilizado)
 g_1 é o coeficiente de proporcionalidade entre Y e N_{ATP} (g/mol de ATP)
 N_{ATP} é o número de moles de ATP utilizados durante o metabolismo de um mol de substrato (moles de ATP)

A produção de ATP é proporcional à energia livre liberada na oxigenação do substrato, como mostra a equação a seguir:

$$N_{\text{ATP}} = - g_2 \Delta F^\circ \quad (8)$$

Portanto, pode-se escrever que:

$$Y = -g_1 \cdot g_2 \cdot \Delta F^\circ \quad (9)$$

A equação mostra que o coeficiente de síntese é diretamente proporcional à energia livre ΔF° liberada na oxidação do substrato. Sabe-se também que a energia liberada na oxidação teórica de um mol de substrato é diretamente proporcional ao número de moles O_2 utilizados, de modo que:

$$\Delta F^\circ = -g_3 \cdot Z \quad (10)$$

onde:

g_3 — é coeficiente de proporcionalidade entre ΔF° e Z (caloria por mol de substrato por mol de oxigênio utilizado)

Z — número de moles de oxigênio requeridos para a oxidação de um mol de substrato (moles de oxigênio).

O coeficiente Y pode, então, ser escrito como:

$$Y = g_1 \cdot g_2 \cdot g_3 \cdot Z \quad (11)$$

Portanto, pode-se notar que o coeficiente Y está relacionado diretamente com a demanda teórica de oxigênio (DTO).

A Fig. 3 apresenta o esquema do crescimento heterótrofo, onde se verifica que somente uma fração do substrato utilizado é oxidada para produção de energia. Parte da energia produzida é empregada para a síntese de novas células, isto é, para que a fração restante do substrato (a que não foi oxidada para produção de energia) seja convertida em células (17).

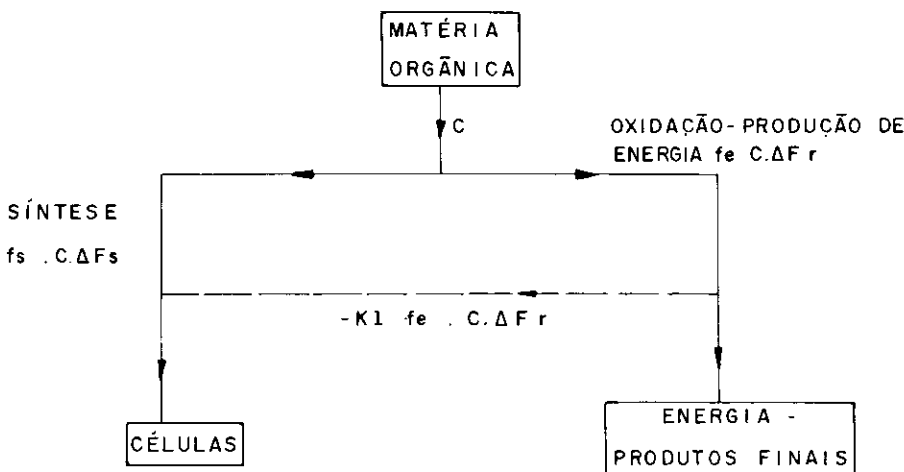


Figura 3 — Esqema ilustrativo do crescimento heterótrofo (17)

A fração líquida da Demanda Teórica de Oxigênio (DTO) do substrato que é convertida em células é:

$$f_s = \frac{\text{DTO das células formadas}}{\text{DTO do substrato utilizado}} \quad (12)$$

A fração restante do substrato, que é utilizado para produção de energia, é igual a:

$$f_e = 1 - f_s \quad (13)$$

Para cada grama de DTO do substrato utilizada, a energia liberada devido à reação é $(-f_s \Delta F_r)$ e a capturada pela síntese é $(-k_1 f_s \Delta F_r)$. Porém, como a energia utilizada para síntese é igual à energia capturada, tem-se:

$$-k_1 \cdot f_s \cdot \Delta F_r = f_s \cdot \Delta F_r \quad (14)$$

onde:

k_1 — os coeficientes da transferência de energia do ATP (refere-se à conversão de substrato a piruvato na equação (17)).

ΔF_r — energia liberada por grama da DTO do substrato convertido em produtos finais (kcal/mol).

ΔF_s — Energia usada para síntese de uma grama da DTO das células (kcal/mol).

A relação f_s/f_e representa o peso da DTO do substrato convertido para produção de energia por unidade de peso da DTO dos sólidos biológicos formados:

$$A = \frac{f_s}{f_e} \quad (15)$$

Combinando-se as equações (14) e (15), resulta:

$$-k_1 A \cdot \Delta F_r = \Delta F_s \quad (16)$$

ΔF_c — energia equivalente ao ATP por grama da DTO das células (cal/g de DTO de células).

k_1 — já definido

ΔF_p — energia livre para conversão de substrato a piruvato (cal/g)

Para os mecanismos autótrofos e na utilização de compostos orgânicos, para os quais ΔF_r (energia livre de formação) é positiva ou maior que a do ácido pirúvico, a energia em ATP é requerida para a produção de uma unidade de piruvato. Neste caso, a energia em ATP requerida para produzir 1 g da DTO das células é maior que a energia equivalente em ATP de 1 g de DTO das células. Isto significa que há necessidade de energia para produzir o intermediário piruvato e consequentemente, $\Delta F_s > \Delta F_r$ (ver Fig. 4).

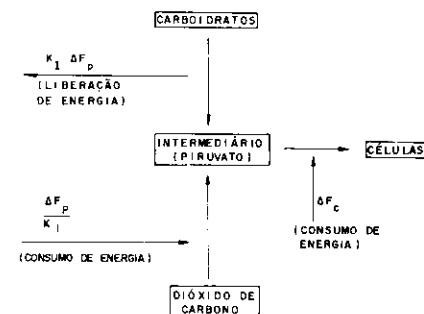


Figura 4 — Transferência de energia na síntese celular (17)

Portanto:

$$\Delta F_s = \Delta F_c + \frac{\Delta F_p}{k_1} \quad (18)$$

As equações 17 e 18 podem ser resumidas em uma única equação:

$$\Delta F_s = F_c + \frac{\Delta F_p}{k_1} \quad (19)$$

$n = + 1$ quando ΔF_p for positivo

$n = - 1$ quando ΔF_p for negativo

Os valores de ΔF_p para as diferentes reações são apresentados no quadro 3 em anexo.

Tem sido verificada a importância das transformações do ATP nos sistemas biológicos e, através de trabalhos experimentais, verificou-se que Y está diretamente relacionado com o número líquido de moles de formação ATP durante a utilização dos substratos. O peso seco de células produzidas por mol de ATP gerado tem resultado aproximadamente constante e igual a 10,5 g. Como a energia disponível de 1 mol de ATP é 12,5 kcal, a fração volátil das células igual a 90% e sendo

No caso do crescimento heterótrofo, a transferência de energia para a síntese é expressa por:

$$\Delta F_s = \Delta F_c + k_1 \cdot \Delta F_p \quad (17)$$

de 1.42 mg O₂/mg SVS o oxigênio equivalente dos sólidos voláteis, tem-se (17):

$$\Delta F_c = \frac{12.500 \text{ cal/mol ATP}}{10.5 \left(\frac{\text{g célula}}{\text{mol ATP}} \right) \cdot 0.9 \left(\frac{\text{g SVS}}{\text{g célula}} \right) \cdot 1.42 \left(\frac{\text{g DTO}}{\text{g SVS}} \right)}{\text{cal}} \quad (20)$$

Este valor representa a energia do ATP necessária para sintetizar 1 g de sólidos biológicos a partir do aço pirúvico. Como ΔF_c na equação (17) é negativo para compostos de ΔF_c menores que o do piruvato, ΔF_c resultará inferior a ΔF_c . Isto significa que a energia da ATP produzida pela oxidação do substrato a piruvato é disponível para a síntese celular.

Como a equação (16) pode ser empregada para descrever ambos os crescimentos, a combinação desta equação (16) com a (19) fornece:

$$-k_1 \cdot A \cdot \Delta F_c = \Delta F_c + \frac{\Delta F_p}{k'_1} \quad (21)$$

A equação (21) pode ser usada para determinar A, pois F_c , ΔF_c e ΔF_p são conhecidos ou facilmente obtidos para um dado substrato. Assim, o valor de Y pode ser também obtido, como mostrado a seguir:

$$A = \frac{f_1}{f_2} = \frac{1 - f_1}{f_1} \quad (22)$$

ou

$$f_1 = \frac{1}{1 + A} \left(\frac{\text{g DTO células}}{\text{g DTO substrato utilizado}} \right) \quad (23)$$

A equação (23) é empregada para o crescimento heterótrofo. No caso do crescimento autótrofo, tem-se:

$$f_1 = \frac{1}{A} \quad (24)$$

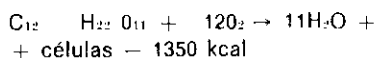
Em qualquer caso, tem-se:

$$Y = \frac{f_1}{1.42} \left(\frac{\text{g de células SVS}}{\text{g DTO do substrato utilizado}} \right) \quad (25)$$

O valor 1,42 representa o valor médio da relação entre demanda teórica de oxigênio e microorganismos.

A determinação do parâmetro Y, através das equações da termodinâmica

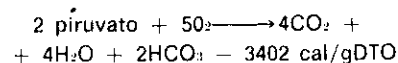
é mostrada a seguir considerando a degradação aeróbia da lactose. Essa degradação pode ser expressa através da seguinte reação de oxidação.



a) Cálculo de ΔF_c .

$$\Delta F_c = \frac{\text{Calor de Combustão por mol de Lactose}}{\text{Massa de O}_2 \text{ Utilizado por mol de Lactose}}$$

A oxidação do piruvato pode ser expressa através da reação que se segue (ver quadro 2):



Portanto:

$$\Delta F_p = \Delta F_{\text{piruvato}} - \Delta F_{\text{piruvato}}$$

$$\Delta F_p = -3516 - (-3402) = -114 \text{ cal/gDTO}$$

Quadro 1

Compostos	Calor de Combustão (Kcal/mol)
glicose	669,94
sacarose	1348,20
lactose	1350,00
maltose	1349,30
ácido láctico	326,80
ácido fórmico	60,86
ácido oxálico	58,70
metano	212,79
fenol	729,80
amido	4178,80
uréia	150,97
nicotina	1427,70
tolueno	934,20
álcool etílico	326,68

O quadro 1 apresenta os valores do calor de combustão para vários compostos sendo que o apresentado para a lactose é de 1350 kcal/mol.

$$\Delta F_c = \frac{-1350 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}}{12 \times 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = -3516 \text{ cal/gDTO}$$

b) Cálculo de ΔF_p .

Utilizando o mesmo raciocínio pode-se obter os diversos valores de ΔF_c para vários compostos conforme mostra o quadro 3.

c) Determinação de A

Através da equação (21):

$$-k_1 A \Delta F_c = \Delta F_c + \frac{\Delta F_p}{k'_1}$$

e sendo

$$n = -1 (\Delta F_c < 0); k_1 = 0.6;$$

$$\Delta F_c = 932 \text{ cal/g DTO, tem-se:}$$

$$-0.6A (-3516) = 932 + 0.6 (-114)$$

Quadro 2 — Energia Livre para Várias Reações em Processos Heterotróficos e Aeróbios

Aeróbios			gDTO/mol	ΔF cal/gDTO
Composto				
Glicose	+ 6 O ₂	→ 6CO ₂ +6H ₂ O	192	-3587
2 Glicerol	+ 7 O ₂	→ 6CO ₂ +8H ₂ O	112	-3507
2 Glicerina	+ 3 O ₂	→ 2CO ₂ +2NH ₄ ⁺ +2HCO ₃ ⁻	48	-3387
Alanina	+ 3 O ₂	→ 2CO ₂ +H ₂ O+NH ₄ ⁺ +HCO ₃ ⁻	96	-3289
2 Glutamato ⁻	+ 9 O ₂	→ 6CO ₂ +2H ₂ O+aNH ₄ ⁺ +4HCO ₃ ⁻	144	-3285
2 Piruvato ⁻	+ 5 O ₂	→ 4CO ₂ +2H ₂ O+2HCO ₃ ⁻	80	-3402
Lactato ⁻	+ 3 O ₂	→ 2CO ₂ +2H ₂ O+HCO ₃ ⁻	96	-3318
2 Succinato ⁻²	+ 7 O ₂	→ 4CO ₂ +2H ₂ O+4HCO ₃ ⁻	112	-3222
2 Benzoato ⁻	+ 15 O ₂	→ 12CO ₂ +4H ₂ O+2HCO ₃ ⁻	240	-3196
Acetato ⁻	+ 2 O ₂	→ CO ₂ +H ₂ O+HCO ₃ ⁻	64	-3160
2 Propionato ⁻	+ 7 O ₂	→ 4CO ₂ +4H ₂ O+2HCO ₃ ⁻	112	-3167
Palmitato ⁻	+ 23 O ₂	→ 15CO ₂ +15H ₂ O+HCO ₃ ⁻	736	-3166

Portanto:

$$f_s = \frac{1}{1 + 0,41} = 0,71$$

e

$$Y = \frac{0,71}{1,42} = 0,50 \text{g SVS/gDTO lactose}$$

ou

$$Y = \frac{0,50}{1,123} = 0,44 \text{g SVS/gDQO lactose}$$

A relação entre a DTO e DQO para a lactose é obtida dividindo-se 12 moles de oxigênio (384 g) por mol de lactose (342 g).

4. INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL

4.1 — Descrição da Instalação-Piloto

A instalação-piloto utilizada era constituída basicamente, de: um conjunto de quatro câmaras de aeração com decantadores na mesma unidade e construída em chapa de acrílico transparente, bomba peristáltica, reci-

Quadro 3 — Energia de Conversão a Piruvato para Algumas Fontes de Carbono

Fonte de Carbono	ΔF _p (cal/gDTO de piruvato)
Dióxido de Carbono	3402
Acetato ⁻	242
Palmitato ⁻	236
Propionato ⁻	235
Benzoato ⁻	207
Succinato ⁻	181
Etanol	119
Glutamato ⁻	117
Alanina	113
Lactato ⁻	84
Glicina	16
Metanol	-52
Glicerol	-105
Glicose	-184
Lactose	-114

Quadro 4

Exame	Frequência	Afluente	Líquido do Reator	Efluente
DQO	3/semana	*		*
X _v	1/dia		*	
pH	2/dia	*	*	*
OD	2/dia		*	
Microscopia	1/dia		*	
IVL	1/dia		*	

Quadro 5

Reator	θ (dia)	θ _c (dia)	S ₀ (mg/l)	S (mg/l)	X _v (mg/l)
1	1	5	961	89	1394
2	1	10	961	68	2735
3	1	15	961	59	3791
4	1	20	961	57	468

Quadro 6

Reator	Equação	Designação
1	$1394 = \frac{4359Y}{1+5 K_d} \cdot (1+5 \cdot f \cdot K_d)$	eq. 26
2	$2735 = \frac{8930Y}{1+10 K_d} \cdot (1+10 \cdot f \cdot K_d)$	eq. 27
3	$3791 = \frac{13527Y}{1+15 K_d} \cdot (1+15 \cdot f \cdot K_d)$	eq. 28
4	$4678 = \frac{18080Y}{1+20 K_d} \cdot (1+20 \cdot f \cdot K_d)$	eq. 29

Quadro 7

Sistema de Equações	$\left(\frac{\text{mg/l } X_v}{\text{mg/l } S}\right)$	f	K _d
26, 27 e 28	0,328	1,105	-0,039
26, 27 e 29	0,330	1,214	-0,025
26, 28 e 29	0,338	2,994	-0,005
27, 28 e 29	0,379	0,083	0,026

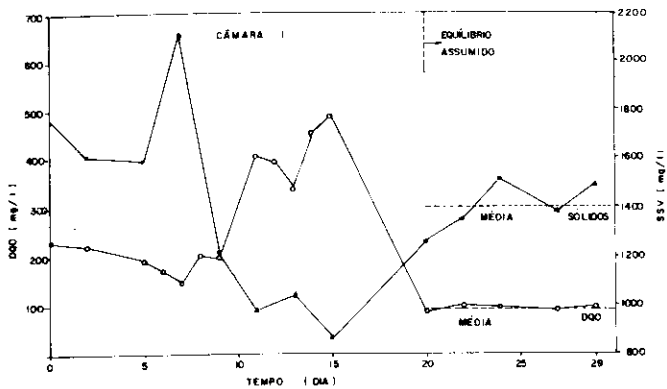


Figura 6 — Variação da DQO e de SSV com o tempo

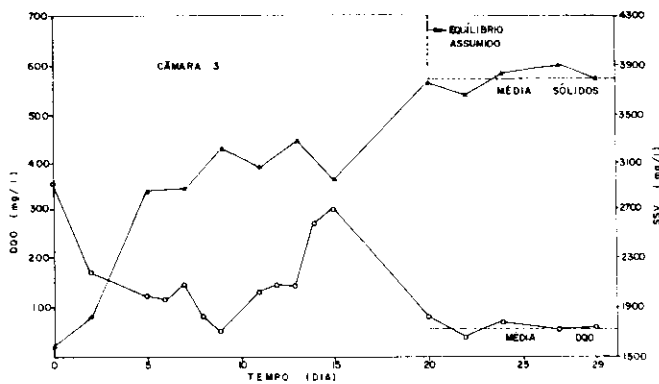


Figura 8 — Variação da DQO e de SSV com o tempo

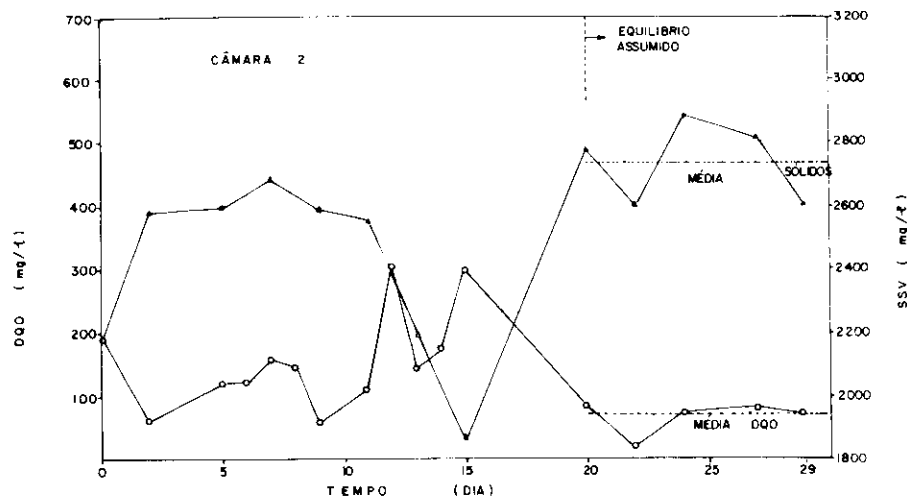


Figura 7 — Variação da DQO e de SSV com o tempo

piante para armazenamento de substrato e compressor de ar.

O substrato empregado foi a solução de lactose, que é um açúcar extraído do leite de mamíferos e cuja fórmula é $C_{12}H_{22}O_{11}$. A lactose é um dissacarídeo isômero da sacarose, que, por hidrólise, fornece glicose e galactose.

A Figura 5 apresenta um esquema geral da instalação-piloto.

4.2 — Metodologia

A solução de lactose era preparada diariamente e de modo a resultar uma DQO de 1 mil mg/l. A amostra preparada, eram adicionados sais de fósforo e nitrogênio, para se obter uma relação de 100 : 5 : 1 (DQO : N : P).

Como cada câmara de aeração tinha

volume igual a 6,5 l, a vazão de recálque da solução do tanque de alimentação a cada câmara de aeração, para um tempo de detenção hidráulico de um dia, resultou igual a 0,27 l/h.

O controle do processo foi feito através da variação da idade do lodo (Oc). Cada câmara foi operada com diferentes volumes descartados diariamente, de modo a resultar idades do lodo de 5, 10, 15 e 20 dias nas câmaras 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Para não provocar distúrbios no sistema contínuo, os volumes descartados diariamente eram retirados em várias etapas, sendo feitas seis retiradas por dia para as duas primeiras câmaras e três para as câmaras 3 e 4.

De início, as câmaras foram preen-

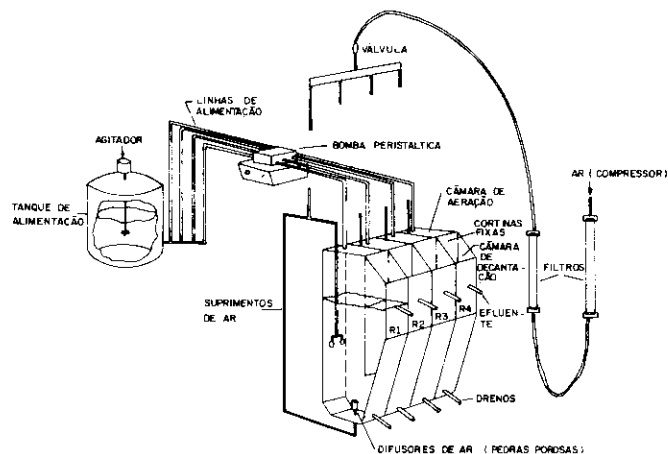


Figura 5 — Esquema de unidade experimental para o sistema contínuo

chidas com a solução de lactose, às quais se adicionou uma certa quantidade de lactobacilos (Yakult), porém, sem escoamento contínuo. Este modo de operação durou cerca de uma semana, e durante este período de tempo procurou-se iniciar a floculação biológica. Somente após a constatação de que ocorria a floculação biológica é que foi iniciada a operação em regime contínuo.

Os exames, medidas e determinações realizados durante a operação, em regime contínuo, foram: DQO, sólidos, pH, temperatura, OD, taxa de utilização de oxigênio e IVL. Foram, também, realizadas análises microscópicas dos flocos biológicos.

O quadro 4 apresenta a frequência e os exames realizados durante a investigação experimental.

4.4 — Resultados

O sistema contínuo foi operado durante, aproximadamente, 30 dias; após este período, foi assumida a condição de equilíbrio, já que as variações de sólidos suspensos voláteis nos reatores e da DQO dos efluentes eram pequenas. No final do ensaio, as análises microscópicas revelaram a presença de flocos regulares e volumosos, com protozoários (ciliados fixos e móveis e inúmeros corpúsculos esféricos e em forma de bastonetes em todos os quatro reatores).

As figuras 6, 7, 8 e 9 apresentam a variação simultânea de DQO e sólidos durante o ensaio realizado.

O Quadro 5 apresenta os valores médios obtidos para o sistema em equilíbrio.

Utilizando-se dos dados do Quadro 5 e da equação 4, obtém-se um sistema de quatro equações e três incógnitas como mostra o Quadro 6.

As quatro equações, 26, 27, 28 e 29, podem ser combinadas três a três, já que são três as incógnitas (Y , f e kd). O quadro 7 mostra os resultados obtidos dos parâmetros para as diferentes combinações.

Como os valores de Y , kd e f , obtidos através do emprego das três primeiras combinações mostradas no quadro 7 não são representativas já que f deve ser menor que a unidade

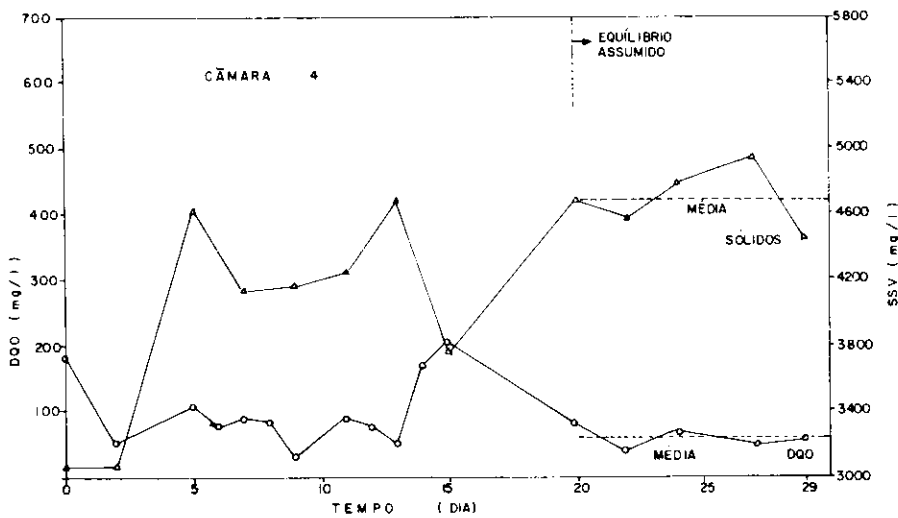


Figura 9 — Variação da DQO de SSV com o tempo

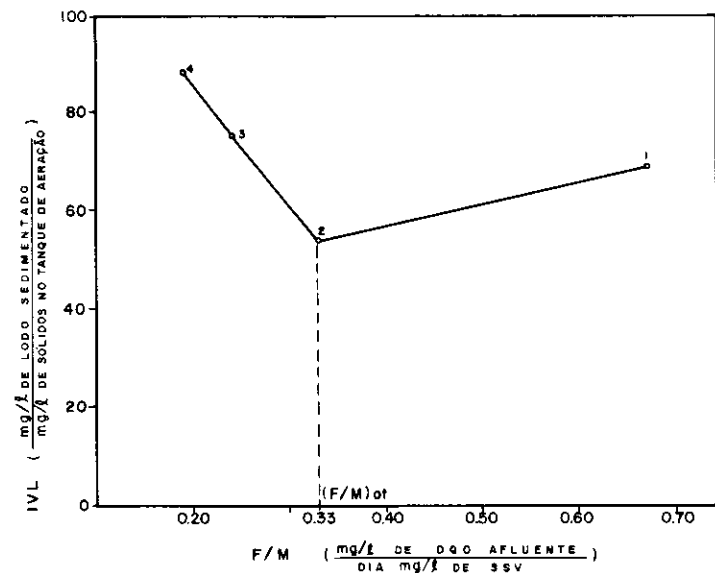


Figura 10 — Variação de IVL com F/M

pectivos parâmetros são aqueles resultantes do emprego das equações 27, 28 e 29.

A figura 10 mostra a variação do IVL em função da relação F/M.

4.5 — Discussão e conclusões

Quando se conhece a composição do substrato é possível prever, com relativa aproximação, o teor de células produzidas a partir de uma certa quantidade de substrato, pois o valor experimental de Y (0,379 mg/l de microorganismos formados por mg/l de DQO do substrato removido) é próximo daquele obtido ao se aplicar as equações da termodinâmica (0,44). Como a fração de substrato removida que é utilizada para síntese e produção de energia estão relacionadas, é possível de se prever, com aproximação, o comportamento do substrato durante a degradação aeróbia, sem a necessidade de investigações experimentais exaustivas.

O valor de k_d , obtido experimentalmente, é igual a $0,026 \text{ dia}^{-1}$, é pouco menor que aquele normalmente encontrado na prática para águas residuárias,

industriais e sanitárias. Este resultado era de se esperar, pois a maior parte dos valores constantes da bibliografia é decorrente da utilização de modelos matemáticos que consideram os sólidos suspensos voláteis (X_v) em lugar da fração ativa de X_v .

O valor de f resultou inferior ao obtido por Marais e Ekama (9), que utilizaram esgotos sanitários como substratos. Esses pesquisadores obtiveram um valor de f (que representa a fração da massa ativa que não é biodegradável) igual a 0,20 enquanto que o valor obtido com os dados da investigação realizada resultou igual a 0,083.

A figura 10 mostra que existe uma relação F/M ótima, isto é, aquela para a qual o IVL apresenta o menor valor. Para o sistema em equilíbrio, a relação F/M ótima é da ordem de 0,34 kg DQO afluyente por kg de X_v .

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

a) O parâmetro Y , que relaciona a produção de microorganismos como substrato removido e obtido experimentalmente, aproxima-se daquele obtido utilizando-se das equações da termodinâmica;

b) Os valores dos sólidos suspensos voláteis obtidos experimentalmente devem ser corrigidos através de um coeficiente f , a fim de que seja considerada, nos cálculos, somente a fração ativa dos mesmos;

c) A relação F/M obtida para o menor valor de IVL e que caracteriza as melhores condições de sedimentabilidade do lodo, para as condições de equilíbrio, resultou aproximadamente igual a 0,34, encontrando-se dentro dos limites dos valores usualmente recomendados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 — BENEFIELD, L.D. & RANDALL, C.W. — Evaluation of a Comprehensive Kinetic Model for the Activated Sludge Process Journal WPCF, 49 (7); p: 1636-1641, July, 1977.
- 2 — BENEFIELD, L.D. et alii — The effect of Sludge Viability on biokinetic coefficient evaluation JWPCF, vol. 51 (1), p: 187-194, Jan. 1979.
- 3 — EDKENFELDER JR. W.W. — Theory and Practice of Activated Sludge Process Modifications Water and Sewage Works, p: 145-150, April, 1961.
- 4 — GRADY, JR., C.P.F. & WILLIAMS, D. R. — Effects of Influent Substrate Concentrations on the Kinetic of Natural Microbial Populations in Continuous Culture Water Research, vol. 9 (2), p: 171-180, Feb. 1975.
- 5 — GRAU, P. et alii — Kinetics of Multicomponent Substrate Removal by Activated Sludge Water Research vol. 9 (7), p: 637-642, July, 1975.
- 6 — HEUKELEKIAN, H. et alii — Factors Affecting the Quantity of Sludge Production in the Activated Sludge Process Sewage and Industrial Wastes, 23, 8, 945 (1951).
- 7 — KOUNTZ, R.R. & FORNEY, C. — Metabolic Energy Balances in Total Oxidation Sludge Systems Sewage and Industrial Wastes, 31, p: 819-826, 1956.
- 8 — LAWRENCE, A.W. & McCARTY, P. — Unified Basis for Biological Treatment Design and Operation Proc. ASCE, SA3, p.: 757-778, June, 1970.
- 9 — MARAIS, G.V.R. & EKAMA, G.A. — The Activated Sludge Process — Part I: State Behaviour Water S.A., vol. 2 (4), Oct. 1976.
- 10 — MCKINNEY, R.E. — Design and Operational Model for Complete Mixing Activated Sludge System Biotechnology and Bioengineering vol. XVI, p: 703-722, 1974.
- 11 — MONOD, J. — The Growth of Bacterial Cultures Annual Review of Microbiology vol. 3, 1949.
- 12 — SERVIZI, J.A. & BOGAN, R.H. — Free Energy as a Parameter in Biological Treatment Proc. ASCE 89 SA (3), p: 17-40, 1963.
- 13 — SHERRARD, J.H. & SCHROEDER, E. D. — Cell Yield and Growth Rate in Activated Sludge JWPCF, vol. 45 (9), p: 1889-1897, Sept. 1973.
- 14 — SHERRARD, J.H. & SCHROEDER, E. D. — Stoichiometry of Industrial Biological Wastewater Treatment Journal WPCF, vol. 48 (4), p: 742-747, April, 1976.
- 15 — VANDEVENNE, L. & ECKENFELDER, JR., W.W. — A Comparison of Models for Completely Mixed Activated Sludge Treatment Design and Operation Water Research, vol. 14 (6), p: 561-566, June, 1980.
- 16 — VILLELA, et alii — Bioquímica, 3.ª edição, Rio de Janeiro, Guanabara, Koogan, 1976, 780 p.
- 17 — YOUNG, J.C. — Thermodynamics of Biological Waste Treatment Iowa State University, 1979.