

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

ADILSON LUIZ DE PAULA SOUZA

**A INFLUÊNCIA DE MICRONUTRIENTES NA REMOÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA
DE OXIGÊNIO EM UM PROCESSO DE LODOS ATIVADOS**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Santa
Catarina, como requisito para
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Flávio Rubens
Lapoli, Dr.

FLORIANÓPOLIS

JUNHO DE 2003

DEDICATÓRIA

A minha esposa Lídia e minha filha Kamile pelo carinho, paciência e compreensão em tantos momentos de ausência.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Flávio Rubens Lapolli pela orientação, estímulo e paciência no desenvolvimento deste trabalho.

Ao SENAI/CIC através de seu Centro Tecnológico em Saneamento e Meio Ambiente, pelas condições propiciadas para a realização deste trabalho. Aos colegas dos laboratórios pelo apoio, esforço e dedicação demonstrado na realização das análises. Aos colegas e amigos Mauricy Kawano e Rosangela Mitiyo Handa pelo companheirismo, incentivo e apoio em momentos relevantes para o alcance dos objetivos.

A Companhia de Saneamento do Paraná - SANEPAR na pessoa de seu encarregado Sergio Chimeoski pela compreensão e apoio na realização das coletas de amostras.

A Norske Skoge – PISA nas pessoas do Engenheiro Reginaldo Evaristo responsável pela área ambiental e de Ângela Militão técnica responsável pela Estação de Tratamento de Efluentes industriais pela colaboração e apoio na coleta e envio de amostras.

SUMÁRIO

	página
DEDICATÓRIA	I
AGRADECIMENTOS	ii
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 PRINCÍPIOS DA OXIDAÇÃO BIOLÓGICA	4
3.2 MECANISMOS DE REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS POR BIODEGRADAÇÃO	7
3.3 REAÇÕES BIOLÓGICAS	11
3.3.1 Crescimento Bacteriano	13
3.3.2 Cinética de Crescimento	18
3.3.2.1 Sistema Descontínuo ou em Batelada	18
3.3.2.2 Sistema Contínuo	20
3.3.2.3 Balanço de Substrato	22
3.3.2.4 Balanço Celular	23
3.4 APLICABILIDADE DA CINÉTICA DE CRESCIMENTO	29
3.4.1 Modelos Cinéticos	30
3.5 PROCESSO DE LODOS ATIVADOS	34
3.5.1 Considerações Gerais	34
3.5.2 Microbiologia de Lodos Ativados	37
3.5.3 Flocculação Biológica	40
3.5.4 Fatores que Afetam o Desempenho do Processo de Lodos Ativados	42
3.5.4.1 Temperatura	44
3.5.4.2 Nutrientes e Micronutrientes	47
3.5.4.3 pH	57
3.5.4.4 Oxigênio Dissolvido	59
3.5.4.5 Sustâncias Tóxicas	59

4	MATERIAIS E MÉTODOS	63
4.1	LOCAL E PERÍODO DE ESTUDO	63
4.2	DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO	63
4.3	SUBSTRATO UTILIZADO	67
4.4	UNIDADE EXPERIMENTAL	67
4.5	MÉTODOS UTILIZADOS NAS DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	69
4.6	TÉCNICA EXPERIMENTAL	74
4.6.1	Primeira Fase	75
4.6.2	Segunda Fase	78
4.6.3	Terceira Fase	79
4.6.4	Quarta Fase	81
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	83
5.1	Primeira Fase	83
5.1.1	Caracterização das Águas Residuárias	83
5.2	Segunda Fase	88
5.2.1	Caracterização das Águas Residuárias	88
5.3	Terceira Fase	92
5.3.1	Caracterização das Águas Residuárias	92
5.4	Quarta Fase	98
5.4.1	Caracterização das Águas Residuárias	98
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	105
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
ANEXO 1	Características físico-químicas e de acompanhamento de cada uma das fases do experimento e suas respectivas curvas de respiração.	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Stripping e biodegradação de compostos orgânicos em processos de lodos ativados.....	5
Figura 2 - Aclimação para a degradação da benzidina.....	7
Figura 3 - Relação de bioadsorção para efluentes solúveis degradáveis	9
Figura 4 – Reações que ocorrem durante a biodegradação.....	10
Figura 5 – Princípios Básicos das Reações Biológicas	12
Figura 6 - Fração viável ou ativa de lodo ativado com relação a idade do lodo	14
Figura 7 - Crescimento bacteriano típico baseado no número de microorganismos.	15
Figura 8 - Crescimento bacteriano típico baseado na massa de microorganismos ..	17
Figura 9 - Curvas de crescimento de microorganismos em reator descontínuo	18
Figura 10 - Curvas típicas de DBO e SSVa em reator em batelada.....	19
Figura 11 - Esquema simplificado de um reator contínuo, de mistura completa, sem recirculação.	20
Figura 12 - Curva mostrando o efeito da concentração de substrato limitante na taxa específica de crescimento.	27
Figura 13 - Desenho esquemático de um sistema de lodos ativados	35
Figura 14 - Predominância relativa de microorganismos versus F/M e idade do lodo.	40
Figura 15 – Influência de diversos fatores ambientais na atividade metabólica.....	44
Figura 16 – Efeitos das altas temperaturas no tanque de aeração e a sedimentação do lodo	46
Figura 17 – Carga dos grupos funcionais devido a polímeros extracelulares servindo como locais de ligação entre os metais catiônicos.	53
Figura 18 – Capacidade tampão do lodo ativado frente a um tampão inorgânico.....	58
Figura 19 - Curva de DBO de uma água residuária doméstica e sua mistura com águas residuárias industriais.....	61
Figura 20 - Vista geral da unidade T01 – E	65
Figura 21 - Vista geral da unidade T02 - S.....	66
Figura 22 - Bomba peristáltica	66
Figura 23 - Esquema representativo do sistema de tratamento.....	68
Figura 24 - Digestor e espectrofotômetro DR 2010 – HACH	70
Figura 25 – Aparelho de DBO Manométrico - HACH	70
Figura 26 – Aparelho de DBO – OXITOP.....	71
Figura 27 – Balança analítica – Sartorius.....	71
Figura 28 – Oxímetro - “Yellow Spring” modelo 58.....	72
Figura 29 – Espectrofotômetro de absorção atômica – VARIAN modelo AA 200	73
Figura 30 – Forno de grafite VARIAN – modelo AA 640.....	73
Figura 31 - Temporizador utilizado para o controle das duas bombas dosadoras.	76
Figura 32– Comparativo entre eficiência de remoção de DQO e a idade do lodo – Esgoto doméstico sem adição de micronutrientes.	84
Figura 33 – Comparativo entre eficiência de remoção de DQO e a idade do lodo – Esgoto sintético sem adição de micronutrientes.....	84
Figura 34 – Comparativo entre eficiências de remoção de DQO entre Esgoto doméstico e esgoto sintético sem adição de micronutrientes.	85
Figura 35 – Comparativo entre eficiências de remoção de DQO entre Esgoto doméstico sem molibdênio e esgoto doméstico com molibdênio.....	89

Figura 36 – Comparativo entre eficiências de remoção de DQO entre Esgoto sintético sem molibdênio e esgoto sintético com molibdênio.....	90
Figura 37 – Comparativo entre eficiências de remoção de DQO entre Esgoto industrial sem molibdênio e esgoto industrial com molibdênio.	94
Figura 38 – Comparativo entre eficiências de remoção de DQO entre Esgoto sintético sem micronutrientes, esgoto sintético com molibdênio e esgoto sintético com molibdênio e manganês.	95
Figura 39 – Comparativo entre as concentrações médias de micronutrientes no esgoto doméstico e esgoto industrial na amostra bruta.....	96
Figura 40 – Comparativo de eficiências relacionados à idade do lodo.	100
Figura 41 – Comparativo entre taxa de respiração do esgoto industrial sem e com molibdênio em diferentes idades de lodo e suas respectivas eficiências na remoção de DQO.....	102
Figura 42 – Comparativo entre concentrações de micronutrientes no lodo inoculado e seus respectivos acúmulos ao longo do experimento co esgoto industrial com molibdênio.	103
Figura 43 – Comparativo entre concentrações de micronutrientes no lodo inoculado e seus respectivos acúmulos ao longo do experimento com esgoto industrial sem molibdênio.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Mecanismos de remoção por processo biológico	6
Tabela 2 - Efeitos da variação do tempo de residência celular e a concentração necessária de ferro.....	49
Tabela 3 – Elementos traço necessários para sistemas biológicos	51
Tabela 4 - Concentração de metais no lodo ativado	53
Tabela 5 - Alteração dos efeitos quando da adição dos micronutrientes em conjunto com o cálcio.....	56
Tabela 6 - Rotina seguida para realização das análises	69
Tabela 7 - Concentração necessária de nutrientes e a concentração média observada nos substratos brutos.....	74
Tabela 8 – Condição de alimentação das unidades T01-E e T02-S	75
Tabela 9 – Valores médios de DQO afluente, DQO total no efluente final e a eficiência em relação a remoção de DQO.....	83
Tabela 10 - Valores médios de DQO afluente, DQO total no efluente final e a eficiência em relação a remoção de DQO.....	85
Tabela 11 – Concentração de macro e micronutrientes	86
Tabela 12 – Concentração de macro e micronutrientes	86
Tabela 13 – Taxas médias de respiração e respiração específica, eficiência média de remoção.	87
Tabela 14– Valores médios de DQO afluente, DQO total no efluente final e a eficiência em relação a remoção de DQO.....	88
Tabela 15– Valores médios de DQO afluente, DQO total no efluente final e a eficiência em relação a remoção de DQO.....	89
Tabela 16 – Concentração de macro e micronutrientes	90
Tabela 17 – Concentração de macro e micronutrientes em (mg/l)	90
Tabela 18 – Taxas médias de respiração e respiração específica, eficiência média de remoção.	91
Tabela 19– Valores médios de DQO afluente, DQO total no efluente final e a eficiência em relação a remoção de DQO.....	93
Tabela 20 – Valores médios de DQO afluente, DQO total no efluente final e a eficiência em relação à remoção de DQO.....	95
Tabela 21 – Concentração de macro e micronutrientes	96
Tabela 22 – Concentração de macro e micronutrientes	97
Tabela 23 – Taxas médias de respiração e respiração específica, eficiência média de remoção.	97
Tabela 24 – Comparativo de eficiências relacionados à idade do lodo.....	99
Tabela 25 – Valores médios de DQO afluente, DQO total no efluente final e a eficiência em relação a remoção de DQO.....	100
Tabela 26 – Valores médios de DQO afluente, DQO total no efluente final e a eficiência em relação a remoção de DQO.....	101
Tabela 27 – Concentração de macro e micronutrientes	101

Tabela 28 – Taxas médias de respiração e respiração específica, eficiência média de remoção.	102
Tabela 29 – Micronutrientes acumulados no lodo ativado unidade com adição de molibdênio	103
Tabela 30 - Micronutrientes acumulados no lodo ativado unidade sem adição de molibdênio	103

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

DBO	=	demanda bioquímica de oxigênio
DQO	=	demanda química de oxigênio
N	=	Nitrogênio
P	=	Fósforo
Mo	=	Molibdênio
Mn	=	Manganês
VOC	=	Compostos orgânicos voláteis
k	=	Constante de reação de primeira ordem
k_r	=	Constante de utilização de oxigênio por unidade de massa
ATP	=	Trifosfato adenosina
ADP	=	Difosfato adenosina
DNA	=	Ácido desoxirribonucléico
RNA	=	Ácido ribonucléico
NADH2	=	Dinucleotídeo adenina nicotinamida – forma reduzida
FADH2	=	Dinucleotídeo adenina flavina - forma reduzida
SSVA	=	Sólidos suspensos voláteis na aeração
S_n	=	Concentração de matéria não biodegradável
Q	=	Vazão afluente ao tanque de aeração
S_o	=	Concentração de substrato afluente ao tanque de aeração
S_e	=	Concentração de substrato no efluente final
X_{va}	=	Concentração de sólidos suspensos voláteis no tanque de aeração
V	=	Volume do tanque de aeração
$\frac{dS}{dt}$	=	Taxa de utilização de substrato
$\frac{dX_v}{dt}$	=	taxa de crescimento “líquido” de microorganismos por unidade de volume do reator
γ	=	coeficiente de síntese celular ou taxa de conversão de substrato utilizado em microorganismos (adimensional)
K_d	=	Coeficiente de respiração endógena ou coeficiente de auto-destruição
X_v	=	Concentração de microorganismos
K	=	Máxima taxa de utilização de substrato por unidade de massa de microorganismos
K_s	=	Constante de saturação, que é a concentração de substrato para a qual a taxa de utilização de substrato por peso unitário é a metade de K
S	=	Concentração de substrato de crescimento limite em solução

$\frac{dXa}{dt}$	= Taxa de crescimento absoluto de microorganismo
μ	= Taxa específica de crescimento absoluto
μ_m	= Máxima taxa específica de crescimento
μ'	= taxa específica de crescimento líquido
a	= coeficiente de síntese celular
B	= coeficiente de decaimento da massa celular devido a respiração endógena
Kn	= constante da taxa de remoção de substrato multicomposto
θ_c	= idade do lodo
K'_G	= constante de proporcionalidade no modelo de GRADY & WILLIAMS
D'	= taxa de diluição no tanque de aeração
α	= razão de recirculação do lodo
k_u	= constante de meia saturação de substrato
F/M	= relação alimento-microorganismo
Um	= taxa específica máxima de remoção de substrato.
X_o	= Concentração de matéria em suspensão afluente ao sistema
X_a	= Concentração de sólidos em suspensão no tanque de aeração
Q_r	= Vazão de recirculação do lodo ativado
Q_w	= Vazão de descarte de excesso de lodo ativado
X_r	= Concentração de sólidos em suspensão no lodo de reciclo
a	= Fração orgânica removida para síntese celular
a'	= Fração orgânica removida para a produção de energia
b	= Fração de biomassa oxidada
b'	= Fração de oxigênio para oxidação da biomassa
OD	= Oxigênio dissolvido

RESUMO

A busca de sistemas de tratamento de efluentes que associem altas eficiências depurativas com menores alterações na condução operacional, tem sido o foco de muitos projetos e trabalhos de pesquisa. Com a descoberta de que os grandes responsáveis pela estabilização dos compostos orgânicos em sistemas de tratamento eram os microorganismos, principalmente as bactérias, buscou-se cada vez mais conhecer suas características biológicas assim como os fatores que poderiam afetar não só na cinética de crescimento, mas na sua capacidade de assimilação do material orgânico, na sua influência na estabilidade do floco biológico, na predominância populacional, entre outros. Devido à complexidade da composição das águas residuárias domésticas ou industriais e do comportamento de diversas culturas microbianas envolvidas no processo depurativo, os modelos cinéticos atuais não conseguem representar o regime transiente existente, mas esta teoria é bastante útil para o entendimento do processo como um todo. Este trabalho tem por objetivo observar a influência da adição de micronutrientes a três tipos de águas residuárias – esgoto doméstico, esgoto sintético (ácido glutâmico e glicose) e esgoto industrial (papeleira) na remoção da demanda química de oxigênio e sua correlação com a idade do lodo. A parte experimental, constou do acompanhamento de duas plantas piloto de lodos ativado, trabalhando em paralelo, com processo contínuo com alimentação intermitente. O estudo foi realizado em quatro fases: Fase 1 – Esgoto doméstico sem adição de macro e micronutrientes e esgoto sintético com adição de nitrogênio e fósforo; Fase 2 – Esgoto doméstico com adição de micronutrientes e esgoto sintético com adição de micronutrientes; Fase 3 – Esgoto industrial sem e com micronutrientes e esgoto sintético com adição de micronutrientes; Fase 4 Esgoto industrial sem e com adição de micronutrientes e com redução da idade do lodo. Os resultados obtidos em suas quatro fases do experimento permitem algumas considerações. O esgoto doméstico visto já conter em sua composição 75 % dos micronutrientes necessários e estar o sistema operando em fase endógena, a adição do micronutriente molibdênio não apresentou ganhos para a remoção carbonácea. Utilizando esgoto sintético, o sistema operando em fase endógena e com deficiências em sua composição nutricional, houve um incremento de 2% na eficiência de remoção carbonácea após a adição do molibdênio, sendo que esta eficiência declinou após a adição do micronutriente manganês em 7%. Com esgoto industrial e o sistema operando a uma idade do lodo média de 15 dias ocorreu um incremento na remoção carbonácea de 7 % após a adição do micronutriente molibdênio. Ainda, com esgoto industrial e o sistema operando a uma idade do lodo média de 5 dias o ganho na remoção carbonácea foi de 2%. Os resultados obtidos mostram que o balanço macronutricional associado à adição suplementar de micronutrientes, possui o potencial de melhorar a eficiência de remoção carbonácea expressos em DQO total, mas que esta efetividade está ligada diretamente à composição das águas residuárias, das culturas microbianas existentes, da existência ou não de outros micronutrientes assim como de suas concentrações entre outras interações possíveis.

ABSTRACT

The search for effluent treatment systems that associate high depurative efficiencies with lesser alterations in the operational conduction, has been the focus of many projects and research. Discovering that the great responsible for the stabilization of organic composites in treatment systems were microorganisms, mainly bacteria, stimulated the search for its biological characteristics as well as the factors that could not only affect the kinetic growth, but also its capacity of assimilation of organic matter, its influence in the stability of the biological floc, the population predominance, among other factors. Due to complexity in composition of domestic or industrial wastewaters and to the behavior of diverse microbial cultures involved in the depurative process, the current kinetic models do not represent the actual transient regimen, however this theory is sufficiently useful for the understanding of the process as a whole. This work aims to observe the influence of the addition of micronutrients the three types of wastewaters - domestic sewage, synthetic sewage (acid glutamic and glucose) and industrial wastewaters (paper mill) in the removal of the chemical oxygen demand and its correlation with the sludge age. In the experimental part two pilot plants of activated sludge, working in parallel, with processes in batch with intermittent feeding. Were studied in four step: Step 1 – Domestic Sewage without macro and micronutrients addition and synthetic sewage with addition of nitrogen and phosphorus; Step 2 - Domestic sewage with addition of micronutrients and synthetic sewage with addition of micronutrients; Step 3 - Industrial wastewaters with and without micronutrients and synthetic sewage with addition of micronutrients; Step 4 - industrial wastewaters with and without addition of micronutrients and reduction of the sludge age . The results observed in its four Step of the experiment lead to some conclusions. As the domestic sewage contains 75 % of the necessary micronutrients and the system was operating in endogenous phase, the addition of the micronutrient molybdenum did not present gain for the organic load removal. For synthetic sewage, system operating in endogenous phase and with deficiencies in its nutritional composition, there was an increment of 2% in the efficiency of organic load removal after addition of the molybdenum, however that efficiency declined in 7% after addition of micronutrient manganese. For industrial wastewaters, system operating to an average sludge age of 15 days an increment in the loading removal of 7 % occurred after the addition of the micronutrient molybdenum. Still, for industrial wastewaters and system operating to an average sludge age of 5 days the increment in the loading removal was 2%. The attained results show that the macronutritional balance associate to the supplemental addition of micronutrients, have the potential to improve the efficiency of loading removal as total COD, but that effectiveness is directly associate to the composition of wastewaters, the actual microbial cultures, the existence or not of other micronutrients as well as of its concentrations among others possible interactions.

1. INTRODUÇÃO

O processo de tratamento de águas residuárias por lodos ativados vem a quase um século sendo utilizado como um dos sistemas mais eficientes na remoção carbonácea, sendo por muito tempo utilizados parâmetros empíricos para condução operacional destes sistemas de tratamentos.

A partir do momento em que a comunidade científica visualizou que as bactérias eram elementos chave para a degradação da matéria orgânica, estas passaram a receber atenção especial para a manutenção do melhor e maior desempenho depurativo frente a fatores ambientais adversos.

O crescente entendimento das condições ambientais e das necessidades nutricionais dos microorganismos tem levado muitos pesquisadores a afirmar que a utilização da oxidação biológica é uma opção técnica e economicamente viável frente a outros processos de tratamento.

Atualmente, a nível mundial, se enfatiza a necessidade da remoção ou a minimização de efluentes que apresentem níveis de toxicidade ao meio ambiente, portanto a remoção da demanda química de oxigênio (DQO), assim como compostos orgânicos de difícil biodegradabilidade, os quais conferem toxicidade, tem sido foco de estudos.

Existem muitas informações a respeito da função dos nutrientes básicos nitrogênio (N) e fósforo (P) no processo de degradação biológica (síntese celular e respiração), mas existe uma carência de informações no que diz respeito ao papel dos micronutrientes ou elementos traços neste processo. A falta de informações a respeito do papel dos micronutrientes na atividade metabólica das bactérias aeróbias tem sido relacionada à dificuldades encontradas nas medições analíticas e da complexidade química e bioquímica envolvida em um sistema de tratamento biológico.

Observa-se atualmente que muitas atividades industriais que possuem sistemas de tratamento de seus efluentes buscam otimiza-las não só observando o incremento das eficiências na remoção carbonácea, mas como o equilíbrio e a constância na condução operacional.

Em concordância com o acima exposto, faz parte deste trabalho avaliar o grau de influencia de micronutrientes ou elementos traços, na remoção carbonácea

de diferentes águas residuárias quando tratadas por lodos ativados em processo por batelada.

Neste estudo são descritos os equipamentos e métodos analíticos utilizados nos trabalhos de laboratório, assim como a apresentação dos resultados obtidos e discussões. As conclusões desse estudo bem como recomendações a estudos posteriores, que poderão contribuir para o aprimoramento da condução operacional do processo de lodos ativados, completam o presente trabalho.

2. OBJETIVO

O presente estudo tem por objetivo observar os efeitos da adição de micronutrientes na remoção¹ da demanda química de oxigênio (DQO), em três diferentes águas residuárias mantendo-se as oscilações de suas características físico-químicas para cada corrida do experimento. As águas residuárias utilizadas no trabalho eram provenientes da Estação de Tratamento de esgoto sanitário de Curitiba – ETE Belém, esgoto sintético formado por ácido glutâmico e glicose e por um efluente de uma indústria papeleira, tratadas por lodos ativados em batelada.

Delimitou-se o estudo ao uso de dois micronutrientes o molibdênio (Mo) e o manganês (Mn), sendo considerado condições operacionais semelhantes para cada corrida comparativa.

Faz parte também desse estudo avaliar a eficiência de redução da DQO quando da adição dos micronutrientes frente à variação da idade do lodo, assim como as alterações na taxa de respiração para cada uma das fases.

¹ Remoção de DQO = remoção carbonácea expresso em DQO

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 PRINCIPIOS DA OXIDAÇÃO BIOLÓGICA

A maioria dos compostos orgânicos são removidos de um sistema de tratamento biológico por um ou mais mecanismos, normalmente sorção, stripping, ou a biodegradação.

a) Sorção

A sorção limitada de compostos orgânicos não degradáveis em sólidos biológicos ocorre para uma variedade de compostos orgânicos, e este fenômeno não é um mecanismo primário de remoção na maioria dos casos. WEBER e JONES citados por ECKENFELDER (1989) relatam que o Lindano é uma exceção, mostrando que enquanto a biodegradação não ocorreu, existia uma significativa sorção, levando a visualização de que outros pesticidas responderiam de uma maneira similar em processo biológico de tratamento de águas residuárias.

Enquanto a sorção na biomassa não parece ser um mecanismo de remoção significativo para compostos orgânicos tóxicos, sorção em sólidos suspensos em tratamentos primários apresenta-se de maneira significativa. A importância deste fenômeno é o destino dos compostos orgânicos durante a operação subsequente de manejo do lodo.

Enquanto a sorção de compostos orgânicos na biomassa não se apresenta como significativa, isto não é verdadeiro para os metais pesados. Os metais pesados se complexam com a parede celular e se bioacumulam. Enquanto as baixas concentrações de metais nas águas residuárias geralmente não são inibidoras da eficiência em um processo de remoção de compostos orgânicos, eles se acumulam no lodo e podem afetar acentuadamente o processo de tratamento e sua disposição final.

b) Stripping

Os chamados compostos orgânicos voláteis (VOC) seriam removidos pelo ar (stripping) nos processos de tratamento biológico, isto é filtros biológicos, lodos

ativados, lagoas aeradas. KINCANNON e STOVER citados por ECKENFELDER (1989) descrevem que dependendo dos VOC`s em questão em ambos os processos podem ocorrer, “stripagem” e biodegradação conforme Figura 1. O processo de “stripping” de VOC em processos de tratamento biológicos é visto atualmente com uma considerável atenção, principalmente nos Estados Unidos devido aos limites permissíveis na atmosfera de VOC.

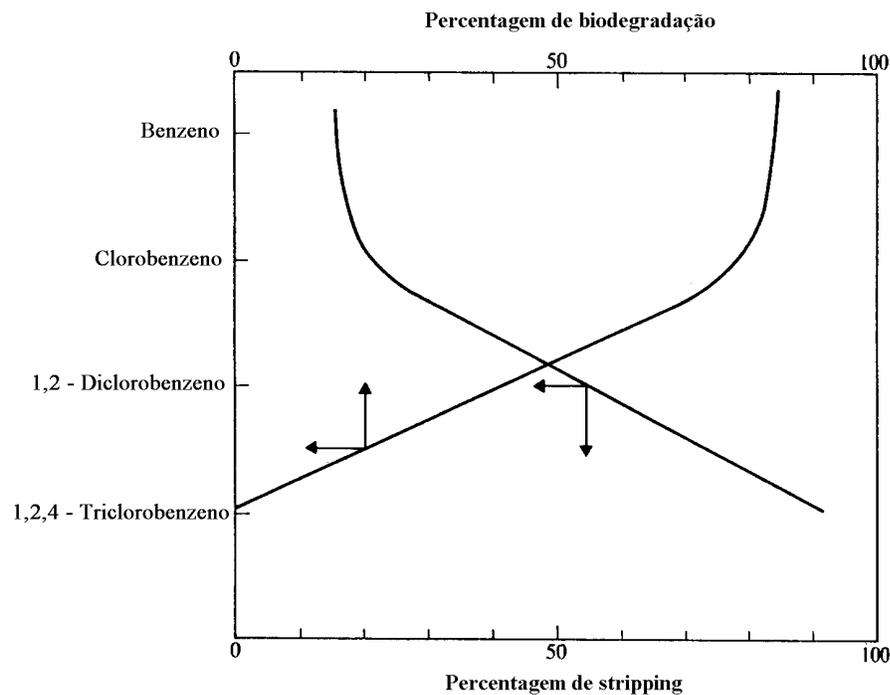
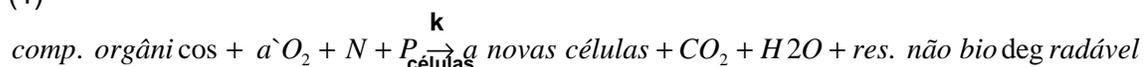


Figura 1 - Stripping e biodegradação de compostos orgânicos em processos de lodos ativados
Fonte : ECKENFELDER (1989)

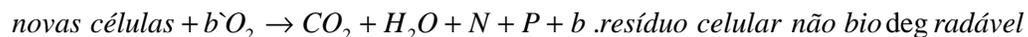
c) Biodegradação

Quando a matéria orgânica é removida da solução por microrganismos, dois fenômenos básicos ocorrem: o oxigênio é consumido pelos organismos para sua energia e síntese de novas células. Os organismos também passam pelo processo de auto-oxidação da massa celular. Estas reações podem ser ilustradas pelas equações abaixo:

(1)



(2)



Os primeiros interesses da engenharia nos projetos e operação de estações de tratamento de efluentes industriais são as velocidades de reações em que estas ocorrem, a quantidade de oxigênio e nutrientes requeridos, e a quantidade de lodo biológico produzido.

Na equação (1), K é o coeficiente de velocidade e é função da biodegradabilidade do composto orgânico ou da mistura de compostos orgânicos nas águas residuárias. O coeficiente a' é a fração orgânica removida para a produção de energia, e o coeficiente a é a fração orgânica removida que é sintetizada em massa celular. b é a fração por dia de biomassa degradável oxidada e b' o oxigênio requerido para esta oxidação.

A Tabela 1 apresenta alguns compostos orgânicos e os mecanismos responsáveis pela sua remoção.

Tabela 1– Mecanismos de remoção por processo biológico

COMPOSTOS	SORÇÃO	STRIPPING	BIODEGRADAÇÃO
Acrilonitrila			99,9 %
Fenol			99,9 %
2,4 - Dinitrofenol			99,3 %
2,4 - Diclofenol			95,2 %
1,2 -clorobenzeno		21,7 %	78,2 %
Benzeno		2,0 %	97,9 %
Tolueno	0,02 %	5,1 %	94,9 %
Etilbenzeno	0,19 %	5,2 %	94,6 %
Tricloroeteno	0,83 %	65,1 %	
Clorofórmio	1,19 %	19,0 %	
Acroleína			99,9 %
Fenantreno			98,2 %
Naftaleno			98,6 %
Etil Acetato			98,8 %

Fonte: GOETTEMS (1992).

3.2 MECANISMO DE REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS POR BIODEGRADAÇÃO.

O mais importante mecanismo de remoção de compostos orgânicos de águas residuárias é a biodegradação de acordo com as equações 1 e 2.

Deve-se observar que no tratamento de águas residuárias industriais, o lodo deve ser aclimatado para a água residuária em questão.

Para águas residuárias complexas ou seja aquelas que apresentam na sua composição compostos orgânicos com as mais diversas funções químicas, necessitam de um maior tempo para a aclimação biológica conforme mostra a Figura 2 para o composto Benzidina pelo processo de lodos ativados, inoculado com lodos de esgoto sanitário.

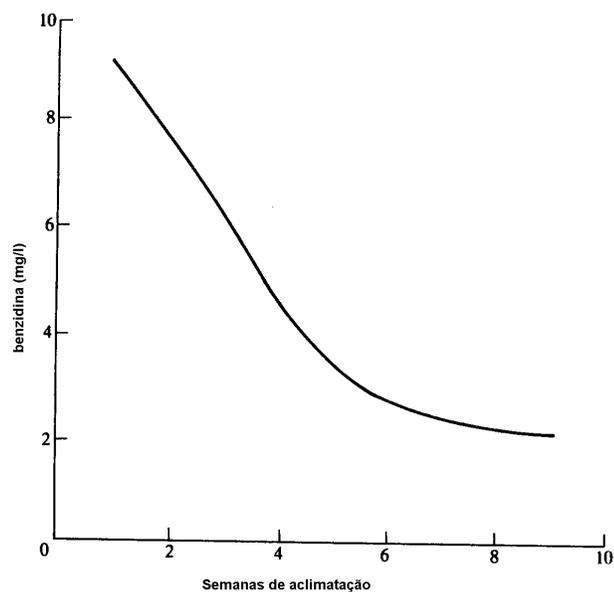


Figura 2 - Aclimação para a degradação da benzidina.
Fonte : ECKENFELDER (1989).

Em um processo de aclimação biológica a concentração de uma substância, ou de uma água residuária, complexa deve ser menor que a concentração de inibição.

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) reduzida de uma água residuária por processo de lodos biológicos em massa suspensa deve-se considerar como

ocorrendo em duas fases. Uma inicial de alta remoção de suspensão coloidal e de DBO solúvel, seguida de uma fase mais lenta de remoção da DBO solúvel remanescente. A redução inicial de DBO é efetuada por um ou mais mecanismos, dependendo das características físicas e químicas da matéria orgânica.

Estes mecanismos são:

- a) Remoção da matéria suspensa por captura no floco biológico. Esta remoção é rápida e dependente de uma adequada mistura da água residuária com o lodo.
- b) Remoção do material coloidal por adsorção físico-química no floco biológico.
- c) Uma bioadsorção de matéria orgânica solúvel pelos microorganismos. Existem algumas questões de que esta remoção é resultado de enzimas complexas ou um fenômeno de superfície, logo se a matéria orgânica é retida na superfície da bactéria ou é armazenada no seu interior como produtos ou ambas. A quantidade imediata de DBO solúvel removida é diretamente proporcional a concentração de lodo presente, da idade do lodo, e das características da matéria orgânica.

O fenômeno de bioadsorção está relacionado com a carga de floco e o tempo de contato de 10 a 15 minutos:

$$c \text{ arg a de lodo} = \frac{\text{mg DBO aplicada}}{\text{g de sólidos suspensos voláteis}}$$

A relação entre a carga de floco e a remoção orgânica por bioadsorção é mostrado na Figura 3.

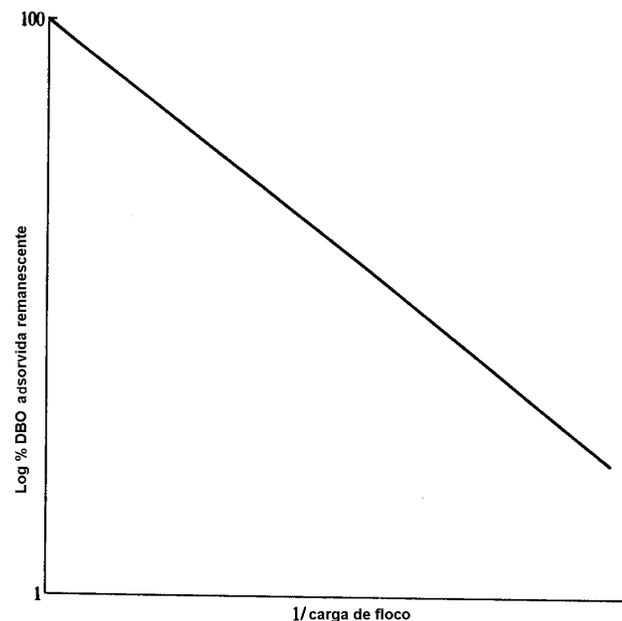


Figura 3 - Relação de bioadsorção para efluentes solúveis degradáveis
 Fonte : ECKENFELDER (1989)

O tipo de lodo gerado afeta as propriedades adsorventes. Em geral, lodos gerados em sistemas em batelada “batch” ou “plug-flow” teriam melhor capacidade adsorptiva do que aqueles sistemas completamente misturados.

Estes três mecanismos ocorrem imediatamente quando do contato da água residuária com o lodo. O material coloidal e suspenso deve passar por uma quebra seqüencial para moléculas menores de maneira a estar disponível à célula para a oxidação e síntese. O tempo requerido para aclimatação do sistema está relacionado primeiramente com as características da matéria orgânica e a concentração de lodo ativado. Em águas residuárias complexas com alta concentração de DBO a taxa de síntese é independente da concentração enquanto todos os componentes permanecerem, e como resultado, existe uma constante e uma taxa máxima de crescimento celular. Com a aeração contínua, os componentes mais prontamente removíveis são esgotados e a taxa de crescimento decrescerá com o decréscimo da concentração da DBO que permanece em solução.

Isto causa um decréscimo da massa celular e carbono celular acompanhado por um correspondente decréscimo no nitrogênio celular, como mostra a Figura 4. GAUDY, ENGLEBRECHT, MCKINNEY, MCWHORTER e HEUKELEKIAN citados por ECKENFELDER (1989) demonstram um pico máximo após uma aeração de 6

horas quando do tratamento de águas residuárias de celulose. O decréscimo da massa celular após uma substancial exaustão de substrato, pode ser atribuído a conversão dos carboidratos armazenados no interior do protoplasma celular.

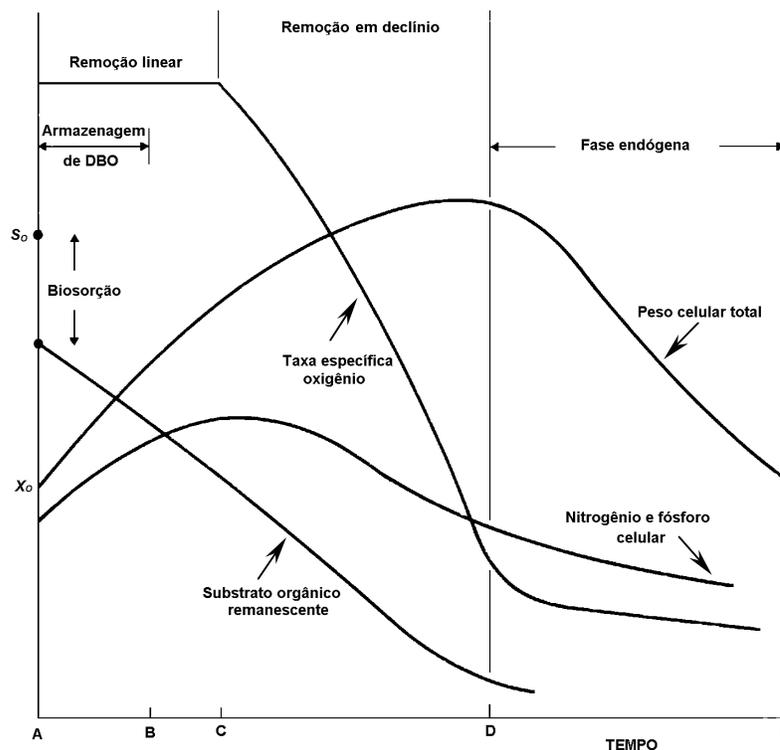


Figura 4 – Reações que ocorrem durante a biodegradação.
Fonte : ECKENFELDER (1989)

Na Figura 4 o declínio de remoção inicia no ponto C. O armazenamento de carboidratos é utilizado pelas células no intervalo de tempo de BC. Isto resulta em um incremento (aumento) de nitrogênio celular. O nitrogênio celular tem seu pico no ponto C, quando o armazenamento dos carboidratos é reduzido. A massa celular é aumentada no intervalo de tempo entre CD declinando seu crescimento e remoção. Dependendo da concentração da DBO que permanece no ponto C e da velocidade de remoção, a massa de lodo deve tender a permanecer constante ou até se elevar enquanto o nitrogênio celular permaneceria substancialmente constante. Após o ponto D, resulta a autooxidação com a redução do peso e nitrogênio celular.

A utilização do oxigênio por unidade de massa celular (k_r) permanece constante na máxima taxa durante a fase de crescimento logarítmico, desde que o substrato não limite a taxa de síntese.

A utilização do oxigênio continua na máxima taxa até ocorrer a redução da DBO adsorvida, após isto decresceria com a taxa de remoção de DBO. Em águas residuárias contendo matéria suspensa e coloidal o conhecimento da taxa de consumo de oxigênio reflete também a taxa de solubilização e subsequente síntese da DBO coloidal e suspensa.

3.3 REAÇÕES BIOLÓGICAS

Segundo CURDS (1993) as reações biológicas de interesse usadas em tratamentos de águas residuárias para compostos orgânicos específicos, são aquelas que ocorrem em nível enzimático, sendo a maioria das reações realizadas por uma mistura de culturas de microrganismos.

As enzimas, complexos protéicos, apresentam três componentes básicos para o processo catalítico das reações: apoenzima, coenzima e ativador metálico.

A apoenzima determina onde a reação ocorrerá, a coenzima determina qual reação ocorrerá e o ativador metálico são cátions metálicos que agem como um perfeito direcionador entre enzimas e substrato. Os mais comuns ativadores metálicos incluem o potássio, cálcio, magnésio, cobalto, ferro zinco, manganês e molibdênio. Os ativadores metálicos são partes chave na exata maneira em que as reações devem ocorrer.

Consideráveis informações estão disponíveis na literatura no que diz respeito aos caminhos dos metabólitos para espécies individuais, de qualquer forma, a inclusão de muitos detalhes em modelos matemáticos de processos biológicos, resultaria em complexos modelos. O estabelecimento de uma relação entre causa e efeitos em modelos semelhantes levariam muito tempo de pesquisa. Muitos dos parâmetros para esta visualização não são fáceis de serem medidos e muitos talvez não sejam significantes.

Felizmente, como mostra a Figura 5, existem vários princípios básicos os quais são comuns para todos os microorganismos. Em cada caso uma parte da fonte de crescimento celular, tais como o oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, e fósforo como também os compostos inorgânicos e orgânicos, devem ser transportados para

o interior da célula na forma solúvel. As taxas de materiais insolúveis ou a transferência de materiais solúveis para o interior da célula, pode então limitar por completo as taxas de reações. O aceptor de hidrogênio deve estar presente e os microrganismos aeróbios utilizam o oxigênio para este propósito, enquanto os organismos anaeróbios se utilizam compostos como os sulfatos, nitratos, dióxido de carbono e compostos orgânicos. A energia deve ser suprida aos microrganismos também na forma de energia contida nos compostos químicos ou como energia solar.

No crescimento celular os aceptores de hidrogênio e absorvedores de energia dentro da célula, entram em dois tipos de reações conhecidas como respiração e síntese. A respiração é uma reação exotérmica e a porção da energia liberada é usada para conduzir uma reação de síntese, ou seja, a produção de mais organismos, sendo os resíduos destas reações dissipados como produtos químicos residuais ou como aquecimento.

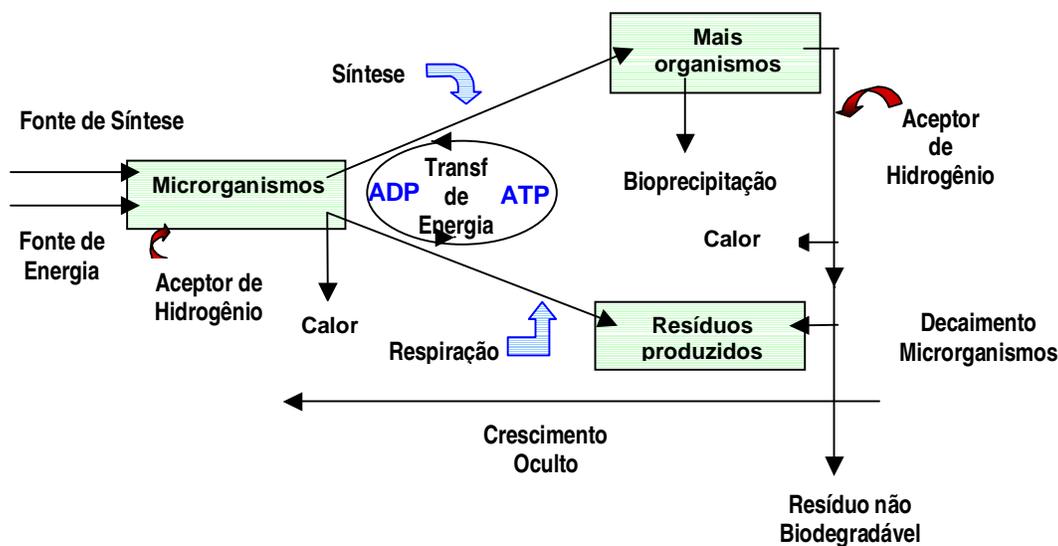


Figura 5 – Princípios Básicos das Reações Biológicas
Fonte: CURDS, C. R.; HAWKES (1993)

3.3.1 Crescimento Bacteriano

O crescimento bacteriano segundo VISMARA (1982) é definido como o aumento do número de organismos vivos em um determinado tempo, mas este parâmetro é dificilmente controlável do ponto de vista prático em especial no caso de culturas heterogêneas, por que se recorre a uma estimativa de fenômenos associados ao metabolismo. O vínculo da associação metabólica (anabolismo e catabolismo) são obviamente mais significativos e mais eficazes quando associados ao crescimento, facilmente medido e registrados continuamente. Pode-se dividi-los em :

Vínculo associado ao anabolismo

- Variação do número de indivíduos no tempo;
- Variação da massa de indivíduos no tempo;
- Variação da massa seca (indivíduo + inerte) no tempo;
- Variação da massa genética (DNA – RNA) no tempo;
- Variação da massa energética (ATP – ADP) no tempo;
- Variação da massa enzimática no tempo;

Vínculo associado ao catabolismo

- Produção de catabolitos específicos no tempo (CO₂, O₂, CH₄, H₂S, H₂, ...etc);
- Variação da massa enzimática catabólica no tempo (NADH₂, FADH₂, etc.)
- Consumo de oxigênio no tempo.

A massa biológica viável ou ativa pode ser relacionada a taxa de consumo de oxigênio, ATP, conteúdo da enzima desidrogenase ou a contagem bacteriana, como indicado na Figura 6, para um reator contínuo completamente misturado em presença de substrato e cultura mista.

Embora a população presente nos sistemas de tratamento biológico aeróbio de águas residuárias seja composta de uma mistura de microorganismos, as

bactérias são as principais responsáveis pela estabilização da matéria orgânica contida nas águas residuárias, quando o sistema de tratamento é operado em condições apropriadas.

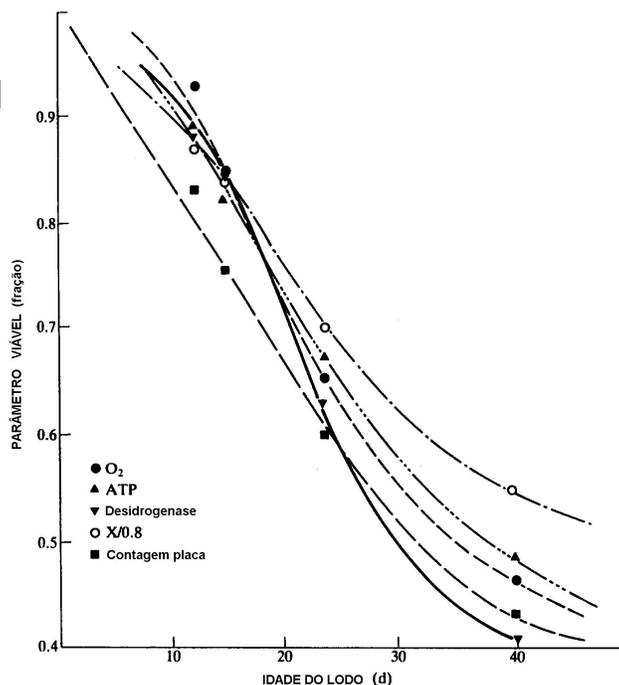


Figura 6 - Fração viável ou ativa de lodo ativado com relação a idade do lodo
Fonte : ECKENFELDER (1989)

A Figura 7 apresenta o comportamento do crescimento do número de bactérias em um sistema por batelada ("Batch reactor" ou sistema descontínuo). O crescimento bacteriano em um sistema em batelada se dá em um ambiente fisicamente delimitado com uma quantidade finita de substrato com os sais nutrientes necessários (McKINNEY, 1962).

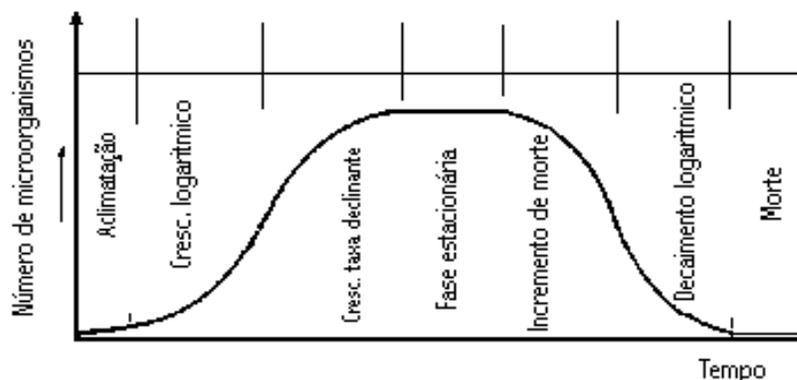


Figura 7 - Crescimento bacteriano típico baseado no número de microorganismos
 Fonte - McKINNEY (1962)

O crescimento padrão, baseado no número de microorganismos com o tempo, é dividido nas seguintes fases como segue:

- 1) **Fase de aclimação** - Durante esta fase existe a aclimação dos microorganismos ao meio ambiente físico-químico e ao tipo de substrato, ocorrendo um processo seletivo e competitivo.
- 2) **Fase de crescimento logarítmico** – Nesta fase, o crescimento é restrito a habilidade dos microorganismos em consumir o substrato e reservá-lo dentro de suas células, os quais poderão ser utilizados quando da inexistência deste substrato no meio.
- 3) **Fase de crescimento com taxa declinante** – Nesta fase, o crescimento dos microorganismos está limitado a quantidade de substrato disponível.
- 4) **Fase estacionária** – Nesta fase, existe um equilíbrio entre o crescimento e a morte de microorganismo, mantendo o sistema com uma população estável.
- 5) **Fase aumento do decaimento** – Nesta fase evidencia-se o início em que a taxa de morte supera a taxa de crescimento microbiano.
- 6) **Fase de decaimento logarítmico** - Nesta fase, a taxa de morte é muito superior a taxa de crescimento, sendo esta taxa normalmente em função da população viável e das características ambientais do meio. Em alguns casos esta fase é o inverso da fase de crescimento logarítmico.

- 7) **Fase de extermínio** - Nesta fase, a taxa de morte suplanta por completo a taxa de crescimento, passando os microorganismos ao processo de consumo de suas próprias reservas, este processo chama-se de autólise.

O crescimento padrão em um sistema descontínuo, também pode ser discutido em termos da variação de massa de microorganismos com o tempo conforme mostra a Figura 8, podendo ser dividido nas seguintes fases como segue (McKINNEY, 1962):

- 1) **Fase de aclimação** – A bactéria requer um determinado tempo para aclimatar as suas necessidades ao meio ambiente nutricional onde se encontra. O termo fase de aclimação para massa microbiana, não é a todo o tempo correspondente a fase de aclimação para o número de microorganismos, porque o incremento da massa dos microorganismos inicia-se antes da fase de divisão celular.
- 2) **Fase de crescimento logarítmico** - Nesta fase existe sempre uma quantidade em excesso de substrato que envolve os microorganismos, e a taxa de crescimento é exclusivamente em função da habilidade dos microorganismos em processarem o substrato.
- 3) **Fase de crescimento a taxa decrescente** – Nesta fase a taxa de crescimento da massa bacteriana decresce por causa da limitação no suprimento de substrato. Conforme diminui a concentração de alimento, a taxa de crescimento também diminui.
Esta fase é freqüentemente utilizada para a estabilização de águas residuárias em sistemas de tratamento aeróbios
- 4) **Fase Endógena** – Nesta fase os microorganismos são forçados a metabolizar seu próprio protoplasma sem reposição, visto que a concentração de substrato disponível é mínimo. Durante esta fase, um fenômeno conhecido como lise celular pode ocorrer, sendo os nutrientes remanescentes das células mortas lançados no meio, de modo a suprir as demais células remanescentes com alimento (conhecido como crescimento oculto).

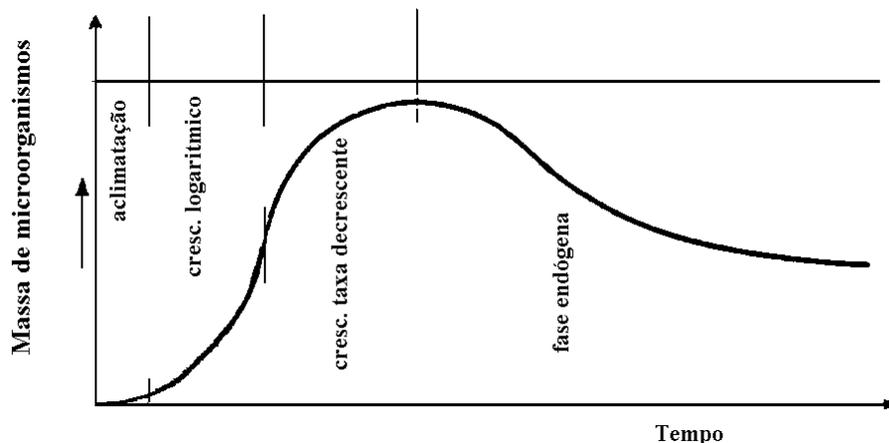


Figura 8 - Crescimento bacteriano típico baseado na massa de microorganismos
 Fonte : McKINNEY (1962)

Deve-se ressaltar que as curvas de crescimento supracitadas estão diretamente relacionadas com a população de um único tipo de microorganismo para substratos simples, não sendo observado alterações relevantes nas características da população, cabendo apenas algumas variações genéticas da cultura pura, sendo estas variações muito lentas (se estima uma mutação a cada 10^6 replicações).

No caso de culturas mistas como em unidades de tratamento de águas residuárias por processos aeróbios, tem-se uma complexa e inter-relacionada população biológica que a cada variação das condições físico-químicas, observa-se uma rápida resposta na composição da população bacteriana.

Portanto, a posição e o formato de uma curva de crescimento para culturas mistas está diretamente ligado a cada organismo em particular, e este com seu próprio padrão de crescimento frente a fatores ambientais existentes (nutrientes, disponibilidade de substrato, pH, substâncias tóxicas,...entre outros.), os quais serão considerados posteriormente.

Na Figura 9 apresenta-se as curvas de crescimento do número de microorganismos e da massa microorganismos sobrepostas ao longo do tempo.

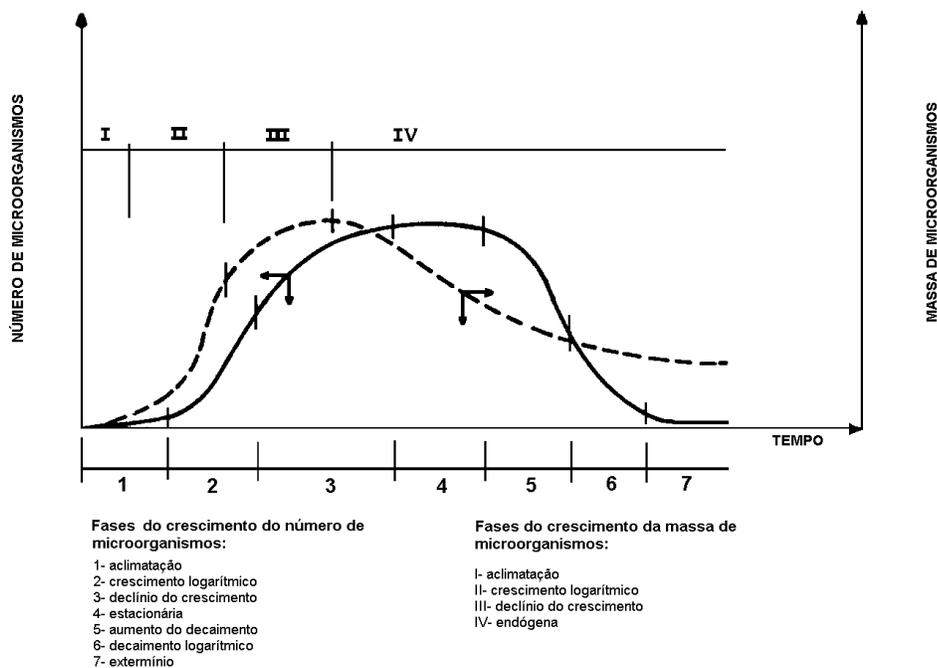


Figura 9 - Curvas de crescimento de microorganismos em reator descontínuo
 Fonte : AISSE (1985)

3.3.2 Cinética de Crescimento

Nos últimos anos a busca pelo conhecimento da velocidade com que os microorganismos degradam a matéria orgânica contida nas águas residuárias, vem sendo foco de estudos cada vez mais intensos pela comunidade científica.

A necessidade em se conhecer não só a velocidade de degradação, mas a interação existente com o meio e a comunidade biológica envolvida no processo de estabilização, está diretamente ligado ao melhor desempenho de unidades de tratamento de águas residuárias.

3.3.2.1 Sistema Descontínuo ou em Batelada

Em reatores descontínuos ou em batelada, a concentração dos reagentes e produtos estão constantemente mudando com o tempo.

A ação dos microorganismos sobre a matéria orgânica, em uma decomposição aeróbia, pode ser representada pela Figura 10.

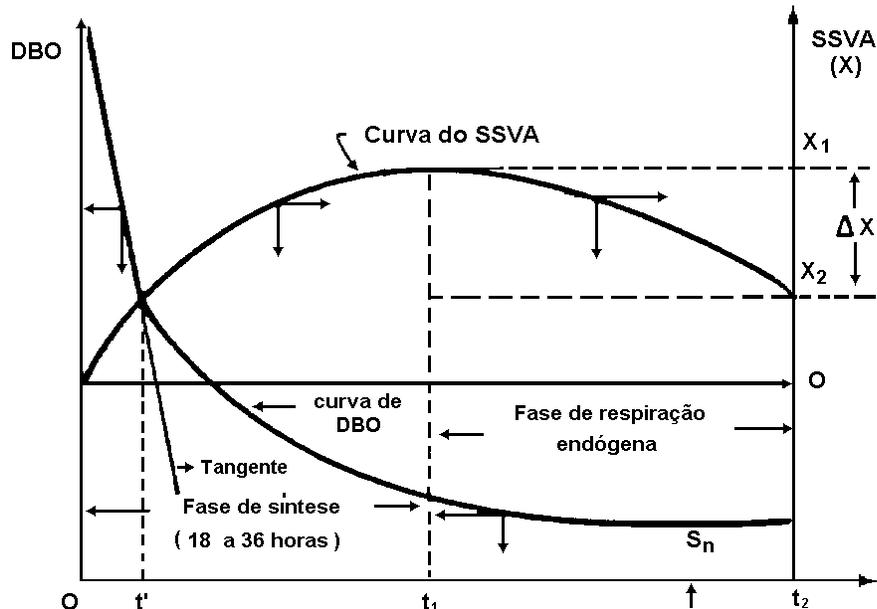


Figura 10 - Curvas típicas de DBO e SSVA em reator em batelada.
Fonte : RAMALHO (1977)

As curvas apresentadas na Figura 10 correspondem a um sistema denominado reator em batelada (*"batch reactor"* ou reator descontínuo).

A DBO da água residuária decresce com o tempo representando a matéria orgânica oxidada. Já o patamar existente na curva corresponde a quantidade de matéria não biodegradável (S_n).

A concentração de sólidos suspensos voláteis (SSVA) aumenta durante o período quando a concentração de substrato é relativamente alta, mantendo o crescimento dos microorganismos. Este crescimento é correspondente a fase de síntese.

Do tempo t_1 ao t_2 existe a chamada fase de respiração endógena ou de redução da concentração de sólidos suspensos voláteis (SSVA).

Os dados cinéticos obtidos para reatores em batelada são relacionados por MICHAELIS-MENTEN em seus dois importantes corolários como segue: (RAMALHO, 1977).

1. Em altas concentrações de substrato, a remoção da DBO segue a cinética de ordem zero. Isto significa que a taxa de remoção é constante, e independente da concentração de substrato. Esta situação é encontrada no início de operação de um reator em batelada, quando a concentração de substrato é ainda muito elevado. Isto corresponde ao trecho de tempo t' , onde a taxa de remoção de substrato corresponde a inclinação da reta.
2. A remoção da DBO em baixas concentrações de substrato (correspondente a valores de DBO abaixo de 500 mg/l) seguem a cinética de primeira ordem. Isto significa que a taxa de remoção é proporcional a concentração de substrato remanescente. Isto corresponde na curva como a seção além do tempo t' . A taxa de remoção de substrato, inclinação da curva, decresce com o tempo como a DBO vai diminuindo, portanto diretamente proporcional à concentração.

3.3.2.2 Sistema Contínuo

Em um reator chamado contínuo ou de fluxo estável é possível criar condições chamadas de reações estáveis nas quais a concentração de reagentes e produtos efluentes do tanque de aeração não mudam com o passar do tempo.

Do mesmo modo, no sistema contínuo, consegue-se manter o valor de X_{va} constante, através do retorno de lodo previamente do decantador secundário.

Este sistema se apresenta de forma simplificada na Figura 11.

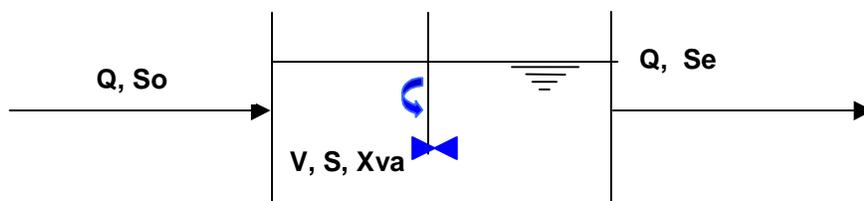


Figura 11 - Esquema simplificado de um reator contínuo, de mistura completa, sem recirculação.

Sendo:

Q = Vazão afluyente ao tanque de aeração, em m^3/h

S_0 = Concentração de substrato (DQO ou DBO) afluyente ao tanque de aeração, em mg/l.

V = Volume do tanque de aeração, em m^3

S = Concentração de substrato (DQO ou DBO) a ser oxidado, em mg/l.

X_{va} = Concentração de sólidos suspensos voláteis no tanque de aeração, em mg/l.

S_e = Concentração de substrato (DQO ou DBO) efluyente do tanque de aeração, em mg/l.

A aplicação deste tipo de reator para o crescimento de microorganismos é comumente chamado na literatura microbiológica de cultura continua, e foi primeiramente aplicado por NOVICK e SZILARD (1950) e MONOD (1950) segundo CURDS (1993). O reator contínuo completamente misturado é o de uso mais comum; mas o termo cultura continua tem sido aplicado para vários outros tipos de reatores de fluxo continuo nos quais os microorganismos são cultivados.

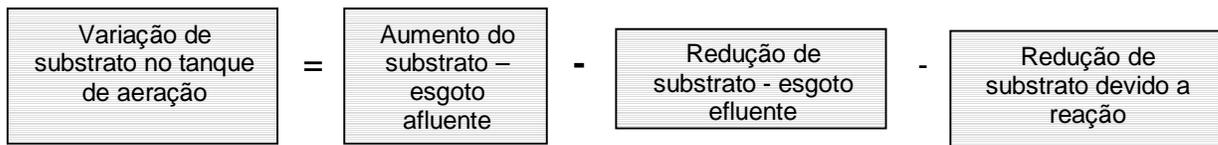
A seguir serão desenvolvidas algumas expressões matemáticas para o balanço do substrato e de células, em regime permanente, sendo, no entanto observadas as seguintes simplificações (AISSE 1985):

- A concentração de microorganismos no afluyente e no efluyente é considerada desprezível;
- O processo biológico de estabilização da águas residuárias ocorre somente no tanque de aeração, as reações de oxidação da matéria orgânica e de crescimento celular no decantador secundário são desprezadas, quando comparadas às reações que ocorrem no tanque de aeração;
- A idade do lodo é calculada utilizando-se somente o volume do tanque de aeração sendo desprezado os sólidos contidos no decantador secundário e na linha de reciclo;
- A carga orgânica é considerada constante ou estado estacionário, embora se saiba que a mesma varia ao longo do tempo em função da concentração e da vazão da água residuária, sendo por si só considerado um processo dinâmico;

- O tanque de aeração é considerado um reator de mistura completa, ideal, embora alguns fatores o afastem do modelo ideal (mistura inadequada, distribuição deficiente de oxigênio, etc.);
- O substrato afluente ao processo é considerado simples e único, enquanto na realidade o mesmo é complexo e multicomposto.

3.3.2.3 Balanço de substrato

Fazendo-se o balanço do substrato no tanque de aeração tem-se:



$$\frac{dS}{dt} = Q.S_o - Q.Se - \frac{dS}{dt}.V \quad (3)$$

Em que:

V = Volume do tanque de aeração;

Q = Vazão afluente;

S_o = concentração do substrato afluente;

S_e = concentração do substrato efluente;

$\frac{dS}{dt}$ = Taxa de utilização de substrato

Quando é atingido o regime permanente, o substrato do tanque de aeração permanece constante. Assim:

$$0 = Q.S_o - Q.Se - \frac{dS}{dt}.V \quad (4)$$

Considerando-se que as reações bioquímicas sejam de primeira ordem, isto é, que a taxa de utilização de substrato seja proporcional a concentração de substrato remanescente, e que seja um sistema contínuo de mistura completa, pode-se exprimir $\frac{dS}{dt}$ em função da concentração de sólidos voláteis :

$$\frac{dS}{dt} = -K.Se.Xv \quad (5)$$

Substituindo-se (5) em (4)

$$\left(\frac{S_o - S_e}{t.Xv} \right) = K.Se \quad (6)$$

Sendo:

K = constante de reação de primeira ordem (mg / L. d⁻¹)

3.3.2.4 Balanço Celular

A cinética do crescimento biológico é fundamentada nos seguintes princípios:

- A massa de lodo biológico, formada por síntese é proporcional a massa de substrato utilizado;
- A taxa de utilização do substrato é proporcional à massa de microorganismos e é função da concentração de substrato ao redor do microorganismo;

- A taxa de destruição das células pela respiração endógena é proporcional a massa biológica presente.

De acordo com os princípios supracitados desenvolveu-se uma relação de crescimento biológico e utilização de substrato que tem sido empregada com sucesso por vários pesquisadores para desenvolver sistemas de tratamento de águas residuárias por processos aeróbios após adaptações convenientes (ALEM, 1981).

$$\frac{dX_v}{dt} = Y \cdot \frac{dS}{dt} - K_d \cdot X_v \quad (7)$$

Em que:

$\frac{dX_v}{dt}$ = taxa de crescimento “líquido” de microorganismos por unidade de volume do reator (massa/volume x tempo)

Y = coeficiente de síntese celular ou taxa de conversão de substrato utilizado em microorganismos (adimensional)

$\frac{dS}{dt}$ = taxa de utilização de substrato pelos microorganismos por unidade de volume do reator (massa/volume x tempo)

K_d = Coeficiente de respiração endógena ou coeficiente de auto-destruição (massa destruída/massa disponível . tempo⁻¹)

X_v = Concentração de microorganismos (massa / volume)

A taxa de utilização de substrato pode ser descrita pela equação 8 .

$$\frac{dS}{dt} = \frac{K \cdot X_v \cdot S}{K_s + S} \quad (8)$$

Em que:

$K =$ Máxima taxa de utilização de substrato por unidade de massa de microorganismos (tempo⁻¹)

$K_s =$ Constante de saturação, que é a concentração de substrato para a qual a taxa de utilização de substrato por peso unitário é a metade de K (massa/volume).

$S =$ Concentração de substrato de crescimento limite em solução (massa/volume)

A taxa de crescimento absoluto dos microorganismos expressa pela equação 9, como uma função da utilização do substrato, foi obtida da equação 7 , suprimindo-se o termo que representa a respiração endógena ou a auto-destruição tem-se:

$$\frac{dX_a}{dt} = Y \cdot \frac{dS}{dt} \quad (9)$$

Em que:

$\frac{dX_a}{dt} =$ Taxa de crescimento absoluto de microorganismo (massa/volume/tempo)

Combinando-se as equações (8) e (9) tem-se:

$$\frac{dX_a}{dt} = \frac{Y.K.S.X_v}{K_s + S} \quad (10)$$

se:

$$Y.K = \mu_m$$

$$\frac{dX_a}{dt} / X_v = \mu = \frac{Y.dS}{dt} / X_v \quad (11)$$

Sendo:

μ = Taxa específica de crescimento absoluto (tempo⁻¹)

μ_m = Máxima taxa específica de crescimento (tempo⁻¹)

A equação (10) pode ser escrita como:

$$\mu = \mu_m \cdot \frac{S}{K_s + S} \quad (12)$$

12. Uma curva hiperbólica representando este efeito esta apresentada na Figura

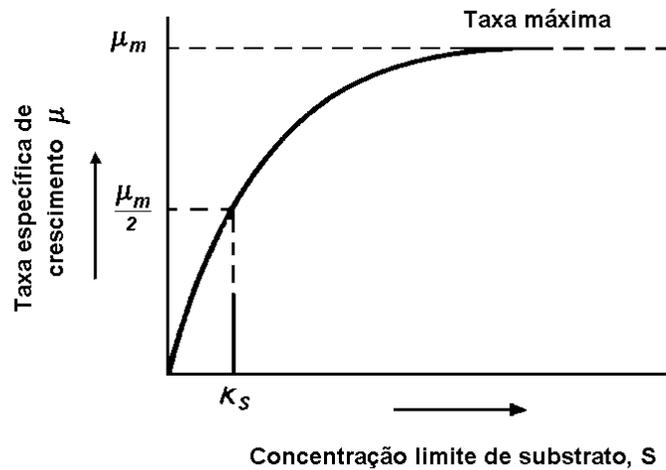


Figura 12 - Curva mostrando o efeito da concentração de substrato limitante na taxa específica de crescimento.

Fonte : METACALF & EDY (1972).

A análise matemática a respeito da equação (12), indica que para altas concentrações de substrato, quando $S \gg K_s$ e valor da taxa específica de crescimento absoluto (μ) constante para a equação (12) tem-se μ igual a μ_m tornando-se a equação praticamente independente de S .

Desde que μ_m , K e K_s diferem com as varias espécies de microorganismos e diferentes substratos, a composição e a concentração da alimentação podem ser considerados como dois fatores que controlam a dinâmica populacional e a remoção de substrato em uma cultura mista de microorganismos em um reator biológico, embora devêssemos reconhecer que outros fatores, tais como o decréscimo da concentração limite de nutrientes, ou a formação de produtos inibidores, podem também causar um certo declínio nas taxas de crescimento dos microorganismos presentes no meio.

Dividindo-se a equação (7) por X_v , obtém-se:

$$\left(\frac{dX_v}{dt}\right) \frac{1}{X_v} = \left(Y \cdot \frac{dS}{dt}\right) \frac{1}{X_v} - K_d \quad (13)$$

Da equação (11) tem-se:

$$\left(\frac{dX_v}{dt} \right) \frac{1}{X_v} = \mu - K_d = \mu' \quad (14)$$

Em que:

μ' = taxa específica de crescimento líquido (tempo⁻¹)

Reescrevendo a equação (13) agora em bases finitas em relação a massa e ao tempo, tem-se a seguinte expressão:

$\left(\frac{dS}{dt} \right) \frac{1}{X_v}$ é normalmente denominada de taxa específica de utilização de substrato, que representa a massa de substrato utilizada em um período de tempo finito, por uma massa definida de microorganismos (V).

O termo $\frac{X_v}{\left(\frac{dX_v}{dt} \right)}$ é denominado como o tempo de residência celular ou a

idade do lodo (θ_c).

(X_v) representa a massa microbiana ativa total existente no sistema de tratamento e $\left(\frac{dX_v}{dt} \right)$ representa a quantidade total líquida de microorganismos que é produzida em um sistema biológico na unidade de tempo.

3.4. APLICABILIDADE DA CINÉTICA DE CRESCIMENTO

A cinética de crescimento biológico para sistema contínuo, apresentada no item 3.2.2 (sistema contínuo sem recirculação), utilizou-se no balanço do substrato do sistema contínuo o Modelo de MCKINNEY e ECKENFELDER em que a taxa de utilização de substrato segue uma relação de primeira ordem (equação. 5). Já no balanço de células, utilizou-se a equação de MONOD - Modelo de LAWRENCE e MACARTY em que a taxa de crescimento do lodo é proporcional a taxa de remoção de substrato (equação. 12). Esta equação, foi desenvolvida para culturas puras e um único substrato.

Do entendimento das equações básicas e de sua aplicação, em balanços de substrato e de células, os reatores de mistura completa, com ou sem recirculação, ou com fluxo tipo pistão, podem surgir uma dezena de fórmulas que possibilitam a previsão da concentração de microorganismos e do substrato no efluente (AISSE, 1985).

Antes da aplicação das equações apresentadas no item anterior a sistemas biológicos aeróbios de tratamento de águas residuárias, devem ser levadas em consideração as hipóteses adotadas no desenvolvimento daquelas equações e que são a seguir comentadas:

- 1) A equação (7) é empírica e foi desenvolvida originalmente a partir de estudos de tratamento de águas residuárias em sistemas descontínuos. As equações (9) e (12) foram obtidas de estudos com culturas puras.
- 2) A taxa de conversão de substrato em microorganismos (Y) é assumida como constante. Y é uma função das espécies de microorganismos, do tipo de substrato, das condições ambientais no tanque de aeração, sendo na realidade, variável.
- 3) O coeficiente de autodestruição ou de respiração endógena dos microorganismos (K_d) inclui todos os efeitos do metabolismo endógeno, morte por lise celular e crescimento oculto. O valor de K_d é normalmente assumido como constante, porém, na realidade ele decresce com o aumento da idade de lodo,

conforme as parte mais facilmente biodegradáveis dos microorganismos vão sendo utilizadas.

- 4) Todos os nutrientes necessários para o desejado crescimento biológico estão presentes no reator. A única substância limitante ao crescimento é a matéria orgânica necessária para o crescimento heterotrófico ou, no caso de organismos autotróficos (como as bactérias nitrificadoras) a fonte de energia inorgânica.
- 5) As equações somente são aplicáveis a porção do despejo que é solúvel e biodegradável.

A validade das equações, como apresentadas para descrever o processo em escala real, é questionável devido a grande dificuldade de se medir o conceito teórico de “massa de microorganismos”. Na prática de tratamento de águas residuárias, este parâmetro é normalmente medido em termos de sólidos em suspensão voláteis, e tal determinação inclui células vivas e mortas (não destruídas por lise celular). Portanto, essa medida não apresenta a atividade real das células. Mesmas concentrações de sólidos em suspensão voláteis apresentam atividades diferentes, levando, portanto a estimativas não muito precisas da atividade do material celular, quando da visualização prática.

As constantes cinéticas são referenciadas sempre a concentração de substrato, seja a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) ou a Demanda Química de Oxigênio (DQO). Como essas concentrações de substrato se apresentam de maneiras distintas, as constantes cinéticas terão valores distintos para cada parâmetro referido. (ALEM, 1981)

3.4.1 Modelos Cinéticos

AISSÉ cita que outros modelos têm sido desenvolvidos ao longo do tempo, como os de GRAU et alli e GRANDY & WILLIAMS , para substratos orgânicos solúveis, de mistura de multicomponentes. Para os modelos anteriormente apresentados não previam uma relação de dependência entre a concentração do substrato afluente e efluente.

a) Modelo de GRAU et alli

A equação cinética da remoção de substrato pode ser dada por:

$$\frac{dS}{dt} = -k_n \cdot X \cdot \left(\frac{S}{S_o} \right)^{n'} \quad (15)$$

e sua integração para $n' = 1$ e $n' = 2$ fornece os casos mais comuns existentes na cinética da remoção do substrato de múltiplos componentes .

Para reator de mistura completa, sem recirculação, pode-se obter para a equação (15) de primeira ordem $n' = 1$.

$$X = \frac{a \cdot (S_o - S)}{(1 + b \cdot t)} \quad (16)$$

$$S = \frac{S_o \cdot (1 + b \cdot \theta c)}{a \cdot k_n \cdot \theta c} \quad (17)$$

Em que:

a = coeficiente de síntese celular

b = coeficiente de decaimento da massa celular devido a respiração endógena;

k_n = constante da taxa de remoção de substrato multicomposto (tempo^{-1});

θc = idade do lodo (tempo)

S_o = concentração de substrato afluyente ao tanque (massa/volume)

b) Modelo de GRANDY & WILLIAMS

b.1) Reator de mistura completa sem recirculação :

$$S = S_o \cdot (D' + b) K_G' \quad (18)$$

Sendo:

K'_G = constante de proporcionalidade (tempo)

S_o = concentração de substrato afluyente ao tanque (massa/volume)

D' = taxa de diluição no tanque de aeração (tempo⁻¹)

b = coeficiente de decaimento da massa celular devido a respiração endógena (tempo⁻¹);

b.2) Reator com fluxo tipo pistão

$$S = \left(\frac{S_o}{1 + \alpha} \right) EXP \left(\frac{-K'_G}{(1 + \alpha) \left(\frac{1}{\theta_c} + b \right)} \right) \quad (19)$$

Sendo:

α = razão de recirculação do lodo

c) Modelo de SUSCHKA

Considera que a taxa específica máxima de remoção de substrato (U_m) decresce com a oxidação biológica de um substrato complexo, quando se admite que a reação seja de primeira ordem. Foi proposta a relação entre a taxa de remoção com a carga aplicada, e não com a concentração do substrato remanescente, numa forma semelhante a Michaelis-Mentem:

$$U = \frac{dS}{dX} = U_m \cdot \left(\frac{F/M}{k_u + \left(\frac{F}{M} \right)} \right) \quad (20)$$

Sendo:

k_u = constante de meia saturação de substrato (massa/volume);

F/M = relação alimento-microorganismo;

Um = taxa específica máxima de remoção de substrato.

d. Outros modelos cinéticos

PAWLOWSKY (1977) apresenta vários outros modelos matemáticos para os processos biológicos, dentre eles, os de HERBERT et alli, SINCLAIR, YOUNG et alli, KOGA & HUMPHREY, GARRET.

Os modelos anteriormente apresentados demonstram certo progresso no estudo do comportamento de culturas microbianas aplicadas aos processos biológicos de tratamento de despejos. Não existe, porem, um único modelo que tenha sido aplicado a situações práticas, que consiga representar o regime transiente de culturas microbianas. Isto é verdadeiro para culturas puras e deverá ser muito mais para os casos de culturas mistas, como é o caso de processos de lodos ativados, sendo esta a causa principal dos projetos atuais serem baseados exclusivamente em casos similares ou em modelos de primeira ordem em regime estacionário.

3.5. PROCESSO DE LODOS ATIVADOS

3.5.1 Considerações Gerais

O processo de lodos ativados é um processo de tratamento biológico, em nível secundário utilizado para águas residuárias domésticas e industriais.

Este processo originou-se na Inglaterra em torno de 1914 por ARCLERN e LOCKETT, e vem sendo considerado com um dos mais versáteis sistemas de tratamento biológico de águas residuárias (ECKENFELDER, 1989).

O processo de lodos ativados era assim chamado porque acreditavam que o lodo contido no esgoto "ativava-se" de alguma forma, adquirindo a propriedade de estabilizar a matéria orgânica.

O processo de lodos ativados consiste em submeter esgotos brutos ou pré-tratados em presença de uma massa ativa de microorganismos em um ambiente aeróbio pela introdução de oxigênio. Essa massa biológica, denominada de lodo ativado, cresce e floclula através de suas funções naturais de nutrição e reprodução, utilizando o substrato orgânico como fonte de energia promovendo a sua oxidação ou estabilização, diminuindo o conteúdo orgânico no tanque de aeração. O ambiente aeróbio é mantido por dispositivos de aeração, usualmente por insuflação de ar comprimido ou pela agitação da superfície líquida por meio de aeração mecânica ou difusa. A utilização de oxigênio puro em conjunto com dispositivos de misturas tem sido verificado em plantas industriais.

Ação dos dispositivos de aeração além de fornecer o oxigênio para a reação é o de manter o sistema em agitação constante para impedir a sedimentação das partículas.

O processo além do tanque de aeração possui, uma unidade de decantação onde os sólidos são removidos da fase líquida. Os sólidos decantados retornam ao tanque de aeração, para a manutenção da biomassa frente à concentração de substrato orgânico afluente ao tanque, mantendo-se desta forma uma relação adequada entre substrato orgânico e biomassa ativa.

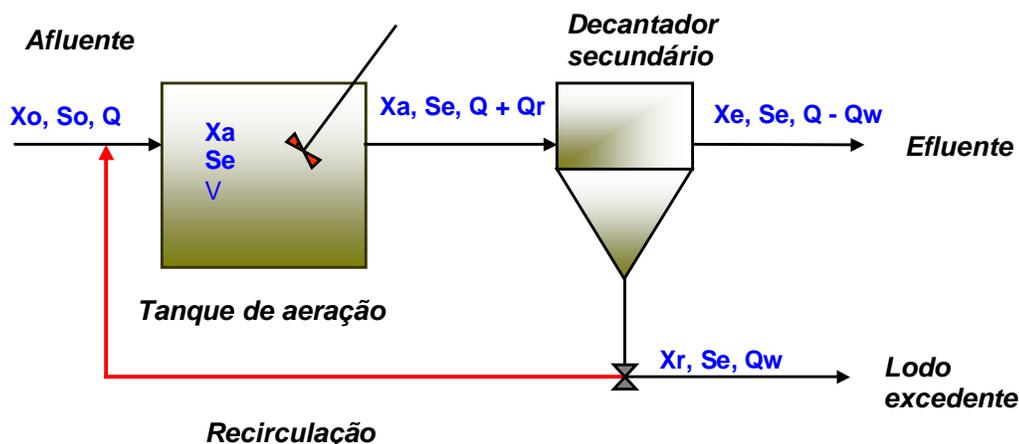


Figura 13 - Desenho esquemático de um sistema de lodos ativados
 Fonte: VON SPERLING (1997).

Para a manutenção do equilíbrio dinâmico, o lodo produzido em excesso é retirado do processo.

As principais reações que ocorrem em um processo de lodos ativados podem ser apresentadas como (VISMARA, 1982) :

- 1) Estágio físico-químico-biológico da remoção orgânica, pela aglomeração física dos sólidos e colóides, biofloculação e bioadsorção no interior do floco biológico.
- 2) Estágio de quebra catalítica extracelular, através da ação enzimática hidrolítica, no qual moléculas complexas são transformadas em moléculas mais simples facilmente bioadsorvidas e metabolizadas no interior da célula bacteriana.
- 3) Estágio de oxidação aeróbia (respiração), do material orgânico solúvel biodegradável com a produção de H_2O e CO_2 .
- 4) Estágio de síntese de novas células bacterianas e crescimento protoplasmático
- 5) Estágio de oxidação do material orgânico inerte e celular, que se observa quando da diminuição da disponibilidade de substrato na água residuária, levando ao processo de oxidação dos constituintes de reserva presentes na célula bacteriana, que na

prática se outoxida : tal fenômeno é denominado de respiração endógena.

As reações ocorridas no processo de remoção de substâncias orgânicas, não levam em consideração a presença de átomos no protoplasma celular, em menor proporção, de oligoelementos (elementos traço) ou micronutrientes que devem estar presentes no substrato sob a forma de sais inorgânicos.

Tal consideração teórica leva a se visualizar a possibilidade da eliminação de 100% das substâncias orgânicas das águas residuárias, sendo na realidade seja por razões técnicas ou biológicas, raramente ultrapassam os 95%.

A DBO do efluente final de águas residuárias domésticas é estimada, devido a frações solúveis e a frações de sólidos em suspensão de saída sendo representada pela seguinte fórmula:

$$\text{DBO efluente} = 10 \text{ mg / l} + 0,84 \times \text{Sólidos em Suspensão efluente}$$

Na realidade não se consegue um efluente final completamente isento de substâncias orgânicas com a completa mineralização do substrato.

A quantidade de lodo ativo produzido depende essencialmente dos seguintes fatores:

- Composição e biodegradabilidade das águas residuárias observando-se e a predominância de açúcares, proteínas, lipídios;
- O teor de oligoelementos ou micronutrientes e Nitrogênio, Fósforo que podem limitar o crescimento microbiológico;
- A razão entre a concentração de substrato e a concentração de microorganismos que influenciam na relação anabolismo e catabolismo;

3.5.2 Microbiologia dos Lodos Ativados

O processo de lodos ativados é um processo aeróbio de tratamento e os microorganismos responsáveis pela depuração não são colônias selecionadas de um único tipo de microorganismo, mas sim uma massa heterogênea de origem predominantemente fecal que habita e constitui o floco de lodo ativado. Entre eles predominam as bactérias, e em menor número, fungos, protozoários e alguns nematodos e rotíferos (VISMARA, 1982).

Um sistema de lodos ativados se comporta como um ecossistema único, dependendo das características físicas e químicas dos compostos presentes nas águas residuárias, da configuração hidráulica, da idade do lodo, da temperatura e da concentração de oxigênio dissolvido, direciona-se à predominância de algumas espécies em relação a outras.

Na seqüência apresentam-se de forma resumida algumas informações a respeito dos principais microorganismos presentes supracitados.

Bactérias

As bactérias são os microorganismos mais importantes nos processos de estabilização da matéria orgânica contidas nas águas residuárias. As bactérias são seres unicelulares, predominantemente saprófitas, as quais retiram a energia e os nutrientes para seu crescimento quando da estabilização de compostos orgânicos. Alguns gêneros, especialmente bactérias nitrificantes, são autotróficas, quimiosintetizantes, sendo aptas a sintetizar seu material celular a partir de carbono inorgânico, pela utilização de energia obtida da oxidação de minerais (amônia para as Nitrosomonas e nitrito para as Nitrobacter) (VISMARA, 1982). As reações que ocorrem são extremamente complexas, porque o substrato é bastante heterogêneo, e apesar das bactérias serem as mais importantes, a biota é complexa e formada por uma grande quantidade de organismos de diversas espécies.

As bactérias se reproduzem por cissiparidade num tempo denominado "tempo de geração" que varia de acordo com as condições ambientais.

Em geral no processo de lodos ativados as bactérias são gram-negativas do gênero Pseudomonas, Achromobacter, Flavobacterium-Cytophaga, Zooglea

Ramigera, as quais são referidas como os grandes formadores de flocos (METCALF, 1985). A presença de bactérias filamentosas, necessárias a formação de um bom floco biológico, quando em quantidades excessivas tem sido relacionada a diversos fatores dentre eles a deficiência nutricional (Nitrogênio, Fósforo e Micronutrientes) (WOOD, 1975) .

Fungos

Assim como as bactérias os fungos são vegetais não fotossintetizantes. Os fungos apresentam um papel importante na engenharia sanitária, visto sua capacidade de utilização da matéria orgânica como fonte de carbono e energia, sendo, portanto um microorganismo que irá competir ecologicamente com as bactérias (MCKINNEY,1962).

Em sistemas de lodos ativados operados de forma adequada, estes microorganismos não se apresentam em grandes quantidades. O aparecimento excessivo de fungos em um sistema de tratamento por lodos ativados está vinculado à falta de nitrogênio nas águas residuárias e pH ácido. Devido às características menos exigentes destes microorganismos, estes podem predominar sobre as bactérias quando frente à falta de micronutrientes ou elementos traços, alterando desta forma a dinâmica populacional do meio (WOOD, 1975).

Os gêneros de fungos mais observados em um sistema de lodos ativados são : Geotrichoides, Oospora, Phoma, Pullularia e Fusarium, sendo este último capaz de produzir flocos com características normais de sedimentação (MCKINNEY,1962, AISSE, 1985).

Protozoários

De igual importância com as plantas microscópicas, são animais microscópicos unicelulares, que se reproduzem por divisão binária.

São os organismos mais numerosos depois das bactérias, observando as boas condições operacionais de um sistema de tratamento por lodos ativados.

Os protozoários apresentam um sistema digestivo mais complexo do que as bactérias, metabolizando a matéria sólida e sendo o principal agente de remoção de bactérias dispersas ou livres. Esta ação predatória por parte dos protozoários teria uma função importante dentro de um sistema de tratamento, que seria a de clarificar o efluente final (MCKINNEY, 1962, ALEM, 1981, BOYAJIAN, 1987).

Existem certos tipos de protozoários mencionados em literatura que podem servir de informação sobre a qualidade do efluente final. Em geral a presença de protozoários flagelados e de rizópodes indicam que o efluente final não é de boa qualidade, assim como a presença de ciliados livres.

Mas, cada sistema de lodos ativados se comporta como um ecossistema único, dependendo das características do efluente a ser tratado, da configuração hidráulica, da idade do lodo, da temperatura e da concentração de oxigênio dissolvido, as quais induzem a uma dinâmica específica no interior do tanque de aeração, conduzindo a presença e ausência de determinados protozoários no lodo ativado, os quais por si só não tem grande significado. Portanto, conclusões sobre o bom ou o mau funcionamento de sistemas de lodos ativados, baseadas na população de protozoários, só poderão ser obtidas se for levada em conta a variação das populações dominantes ao longo do tempo (ALEM, 1981).

Rotíferos

Os rotíferos são animais multicelulares heterótrofos, estritamente aeróbios e normalmente são encontrados quando o meio ambiente apresenta pelo menos vários miligramas de oxigênio dissolvido. As bactérias se apresentam como a principal fonte de alimento para os rotíferos, mas podendo também ingerir pequenas partículas em suspensão (MCKINNEY, 1962, AISSE, 1985).

Devido ao seu aparecimento em águas pouco poluídas, estão associados aos sistemas de tratamento por lodos ativados com bom nível de depuração.

Como os protozoários, os rotíferos são muito mais sensíveis as condições tóxicas do que as bactérias.

Apresenta-se de forma esquemática na Figura 14, a predominância de microorganismos frente a variação de F/M e sua idade do lodo (BOYAJIAN, 1987).

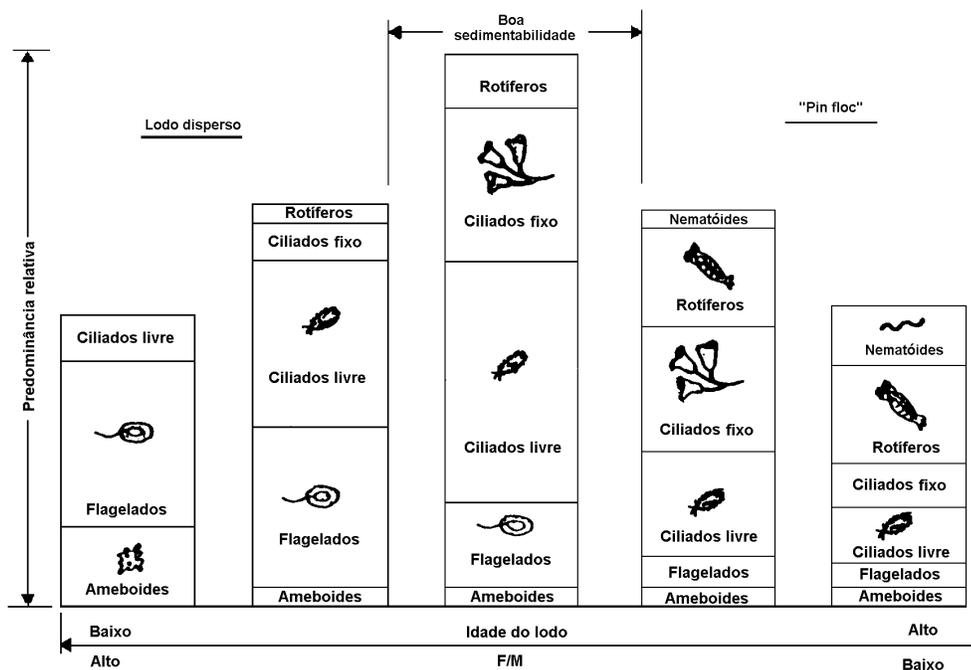


Figura 14 - Predominância de microorganismos versus F/M e idade do lodo.
Fonte: BOYAJIAN et alli (1987)

3.5.3 Floculação Biológica

O floco biológico de lodo ativado é um aglomerado gelatinoso de mais ou menos 1 mm de dimensão; é constituído de substâncias suspensas na sua maior parte orgânicas; freqüentemente no estado coloidal, e também uma numerosa população de microorganismos; principalmente bactérias (VISMARA, 1982).

A formação do floco ou biofloculação é um fenômeno que se manifesta espontaneamente aerando por algum tempo, um esgoto orgânico contendo bactérias. Não é um fenômeno puramente biológico, mas sim decorrente alguns fatores físicos, químicos e biológicos; da presença de colóides orgânicos e inorgânicos; de um dado pH; uma dada concentração salina; da agitação; do conteúdo energético do sistema e da massa de microorganismos ativos e inativos.

Embora várias hipóteses sobre os mecanismos de floculação biológica tenham sido apresentadas, o processo ainda não é totalmente esclarecido.

A idéia inicial de formação do floco biológico era devido a um único tipo de microorganismo, a Zooglea Ramigera, a qual era responsável pela formação de uma matriz gelatinosa na qual outros microorganismos aderiam (YASUHIKO, 1973, KRUL, 1977). Esta idéia foi abandonada a partir do momento em que se observou uma variedade muito grande de outros microorganismos com a capacidade de flocular frente ao processo de aeração.

Segundo MCKINNEY (1962), a capacidade dos microorganismos flocularem é em função do nível de energia do sistema. As células são consideradas como colóides hidrofílicos, carregadas negativamente e a dispersão é devido a forças eletrostáticas repulsivas entre elas. Quando a relação entre microorganismos e alimento é alta, a remoção de substrato orgânico se dá na máxima taxa possível, o mesmo ocorrendo com o crescimento de microorganismos, e sob essas condições o nível de energia é suficientemente alto para manter os microorganismos dispersos. Quando a relação entre microorganismos e alimento é limitada pela disponibilidade de alimento, parte dos microorganismos começam a morrer e os flocos começam a ser formados. Se esses microorganismos permanecem sob agitação no tanque de aeração, eles colidem uns com os outros e o nível de energia de alguns microorganismos não é suficientemente alto para superar as forças de atração entre as células. Conforme a energia cai com o consumo de substrato, a taxa de formação de floco cresce rapidamente.

MOYER (1963) citado por ALEM (1981), relaciona o comportamento do eletropotencial da E. Coli durante a fase de crescimento, mostrou que a força de Van Der Waals sobrepujou a força de eletrorepulsão que decresceu durante a fase endógena. BRANCO (1978) cita que sempre que o potencial zeta das partículas em suspensão for baixo, passará a predominar a força de Van Der Waals, ou seja, uma força de atração que se desenvolve entre as mesmas, e que massas de bactérias que não floculam apresentam baixo potencial eletrostático.

TENNEY e STUMM (1965) observaram que a biofloculação é dependente da fase de crescimento, com os microorganismos sendo dispersos durante a fase logarítmica e com a floculação aumentando conforme a disponibilidade de alimento diminui e limita cada vez mais o crescimento dos microorganismos. Eles levantaram dúvidas a respeito da hipótese de que a floculação se dá apenas pela redução da

densidade de carga e pelo decréscimo da repulsão eletrostática, visto que dispersões de colóides negativos tenham sido floculados, com eficiência, por polieletrólitos carregados negativamente.

Uma vez que polímeros, tais como polissacarídeos e poliaminoácidos, são excretados ou expostos na superfície das células, predominantemente durante a fase de crescimento em taxa declinante e fase de respiração endógena, os autores supõem que estes polímeros proporcionam a floculação de forma similar à dos polieletrólitos sintéticos.

BRANCO (1978) menciona o relacionamento da floculação com a taxa de metabolismo ou com a relação F/M (alimento e microorganismos), sendo observado que as bactérias floculadas apresentam-se imóveis, com o seu metabolismo reduzido ao mínimo (fase endógena), e não se verificava floculação quando as mesmas se achavam em fase de crescimento logarítmico. Portanto, embora a máxima taxa de remoção seja obtida na fase de crescimento logarítmico, há mais desvantagens em se manter o controle do processo em tais condições pois os microorganismos estão em crescimento disperso dificultando sobremaneira o processo de decantação.

FOSTER (1968) em seus estudos sugere que alguma forma de ação defloculadora é causada por alguma componente da parede celular microbiana, o qual é sintetizado sob condições favoráveis de nutrição. Em conclusão o autor define que a floculação biológica no processo de lodos ativados depende parcialmente, se não totalmente, dos componentes da superfície das partículas do lodo. Esses componentes, os quais são controlados pela concentração de nutrientes disponíveis no lodo, alteram o potencial zeta das partículas e portanto o grau de dispersão do lodo (CURDS, 1993).

Como pode ser observado, o processo apresenta uma certa complexidade. Assim, além dos fatores apresentados: ação da matriz gelatinosa, características superficiais ou coloidais, baixo nível energético, outros fatores podem intervir.

3.5.4 Fatores que Afetam o Desempenho do Processo de Lodos Ativados.

Em sistemas de tratamento de águas residuárias, vários são os fatores que podem influenciar no crescimento microbiológico, refletindo diretamente sobre o

desempenho na remoção de substrato líquido. Portanto, é necessário se conhecer quais são as condições ambientais nas quais estão expostas os microorganismos de uma estação biológica de tratamento, assim como os principais fatores que podem influenciar de forma negativa no processo.

Tais fatores podem ser resultados de:

- Temperatura;
- Nutrientes e micronutrientes (elementos traço);
- pH;
- Oxigênio dissolvido;
- Substâncias tóxicas.

A constante variabilidade destes fatores constitui o ambiente físico-químico onde deve ocorrer o fenômeno biológico de crescimento microbiano. Isto vem influenciar nas características físico-biológicas, sobretudo na boa condição de sedimentabilidade e na capacidade de biofloculação, na capacidade qualitativa da população bacteriana. Em sistemas de tratamento de águas residuárias, onde em geral, os substratos são heterogêneos e complexos, se pode dizer que para cada sistema de tratamento se estabelece uma situação particular de população biológica, visto a não condição de repetibilidade dos fatores em diversos sistemas de tratamento.

Naturalmente a contribuição de cada simples fator contribui para um efeito global, mas existe um campo de valores em que a atividade metabólica dos microorganismos é considerada ótima como mostra a figura 15.

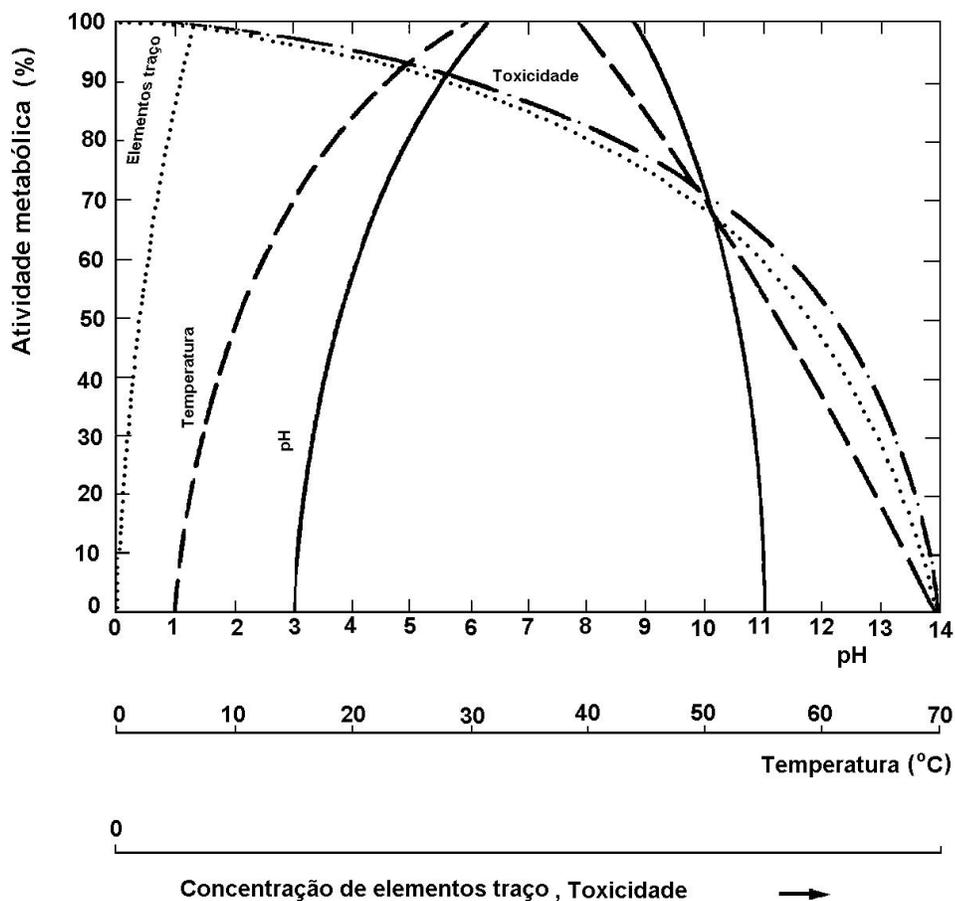


Figura 15 – Influência de diversos fatores ambientais na atividade metabólica

Fonte : VISMARA (1982).

3.5.4.1 Temperatura

É notória a influência da temperatura sobre as reações químicas e biológicas. Tem sido verificado que para temperaturas baixas, há uma redução na velocidade de reação. De uma maneira geral a maioria das bactérias heterotróficas, apresentam seu maior desenvolvimento em temperaturas ao redor dos 30° C. Para temperaturas inferiores a 10° C nota-se um decréscimo na velocidade do processo, já entre as temperaturas 10° C e 35° C existe a duplicação da velocidade de reação a cada 10° C de incremento (VISMARA, 1982).

Já em relação a eficiência na remoção de substrato solúvel para esgoto doméstico, praticamente não existe influência da temperatura dentro da faixa de 4

°C a 31°C , quando o sistema de lodos ativados trabalha com idade do lodo superior a 3 dias (ALEM, 1981).

É preciso recordar que a temperatura não influencia somente sobre o fenômeno biológico da população microbiana, mas sobre o processo de biofloculação e a transferência do gás oxigênio a massa líquida.

Embora muitas plantas de tratamento operem satisfatoriamente em uma faixa de temperatura entre 10° e 35° C e que poucas alterações na eficiência de remoção de substrato foram observadas em temperaturas próximas a 50° C, deve-se ter controles para se evitar mudanças bruscas de temperatura, pois estas notadamente causam efeitos adversos ao sistema de tratamento (CURDS, 1963).

Segundo ECKENFELDER (1989) temperaturas acima de 35,5° C existe uma deterioração do floco biológico. Tem sido observado o desaparecimento de protozoários a 40° C e um floco disperso com filamentos predominam a 43,3° C. Isto causa um decréscimo brusco na velocidade de sedimentação do lodo como mostra a Figura 16. Está é a razão para que a temperatura máxima recomendada no tanque de aeração é de 35,5° C.

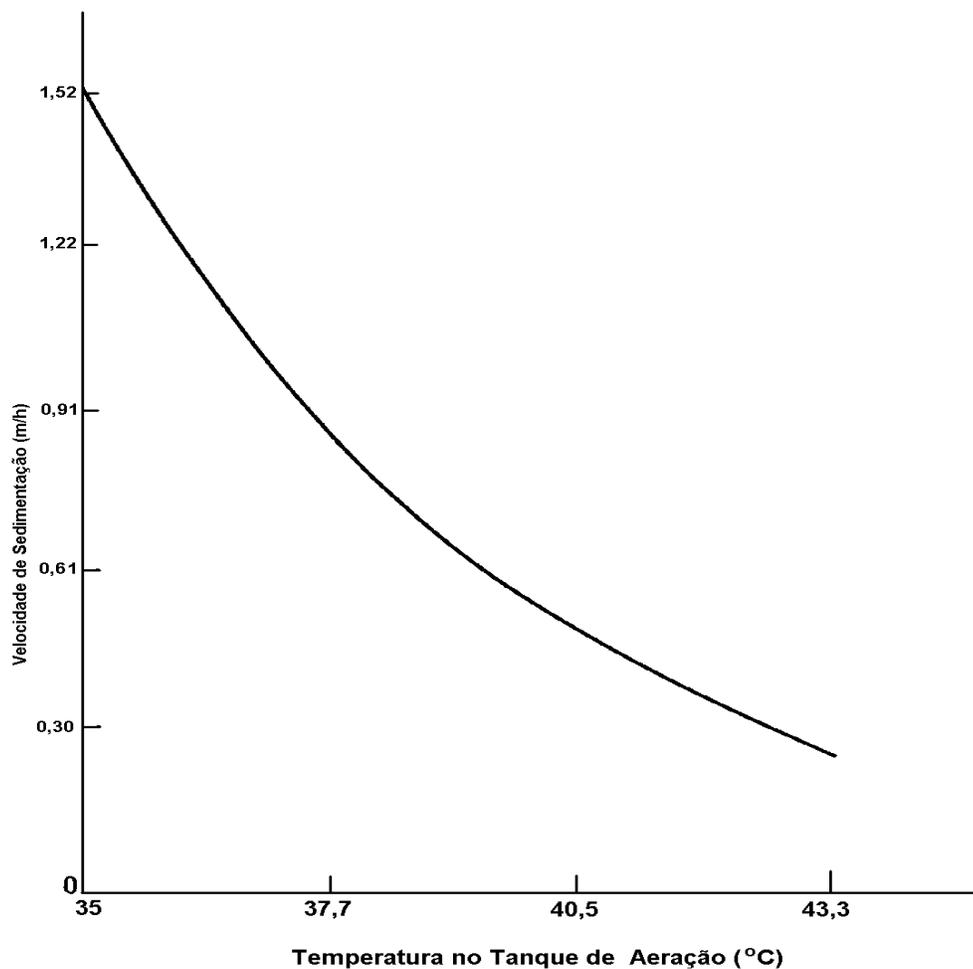


Figura 16 – Efeitos das altas temperaturas no tanque de aeração e a sedimentação do lodo
Fonte : ECKENFELDER (1989).

Tem sido verificado que para temperaturas mais baixas, inferiores a 10° C, levam a uma redução da eficiência na remoção da matéria orgânica levando a maiores concentrações de sólidos em suspensão no efluente final. Em temperaturas mais altas, devido a diminuição da viscosidade da água, a floculação biológica e a sedimentação tendem a uma maior eficiência.

3.5.4.2 Nutrientes e Micronutrientes (Elementos Traços)

Por definição, nutrientes são todos os elementos utilizados pelos microorganismos para a síntese de sua massa celular. Nutrientes são geralmente classificados em dois grupos, macronutrientes e micronutrientes.

Macronutrientes são carbono (C), oxigênio (O), hidrogênio (H), nitrogênio (N), fósforo (P) e enxofre (S). Micronutrientes são todos os outros elementos necessários ao desenvolvimento normal dos organismos.

A limitação da taxa de crescimento em função de um simples nutriente pode ser visualizado com o uso da equação de Monod conforme descrito pela equação abaixo:

$$\mu = \mu_m \cdot \frac{S_n}{K_s + S_n} \quad (21)$$

Em que:

μ é a taxa específica de crescimento;

μ_m é a máxima taxa específica de crescimento;

K_s taxa constante de saturação;

S_n taxa limite da concentração de nutrientes.

A equação 21 quando visualizada para a condição de múltiplas limitações, pode ser descrita como segue:

$$\mu = \mu_m \cdot \frac{S_{n1}}{K_{s1} + S_{n1}} \cdot \frac{S_{n2}}{K_{s2} + S_{n2}} \cdot \frac{S_{n3}}{K_{s3} + S_{n3}} \cdots \frac{S_{nn}}{K_{sn} + S_{nn}} \quad (22)$$

em que os índices 1 a n se referem a nutrientes individuais.

De acordo com a equação 21 qualquer simples nutriente pode ser um limitante na taxa de crescimento.

Os nutrientes e os micronutrientes são elementos essenciais para um adequado crescimento biológico (síntese celular) e para sua respiração. Em

sistemas de tratamento apresentando concentrações limitadas de nutrientes, apresentam valores de DBO5 em seus efluentes, muitas vezes mais altos se comparadas a sistemas de tratamento com equilíbrio nutricional (GRAU, 1991).

Qualquer sistema biológico para funcionar corretamente deverá dispor de nutrientes em quantidades adequadas, os quais nem sempre se encontram presentes em quantidades suficientes. Fato este observado em algumas águas residuárias industriais.

Os elementos nutricionais primários, por excelência, presentes nas bactérias são o nitrogênio (N) e o fósforo (P), a um percentual que varia entre 5 a 10% de N e de 1 a 2% de P . Tais valores são baseados na composição média do tecido celular, tendo como fração orgânica mais ou menos a fórmula $C_5H_7NO_2$, ou melhor, $C_{118}H_{170}N_{17}O_{51}P$ (VISMARA, 1982).

Para bactérias de um lodo ativado trabalhando em fase de crescimento muito ativo ou seja, uma alta relação substrato e microorganismos (F/M) teriam uma relação clássica de DBO : N : P \Rightarrow 100 : 5 : 1, já para um lodo ativado trabalhando em fase de crescimento endógeno ou seja, uma baixa relação substrato e microorganismos (F/M) teriam uma relação DBO : N : P \Rightarrow 200 : 5 : 1 (VISMARA, 1982). Com relação ao equilíbrio nutricional com vistas a DQO este se apresenta com algumas controvérsias conforme citado por JEFFERSON (2001) visto existir valores diferenciados entre certos autores como DQO : N : P \Rightarrow 100:20:1 (METCALF & EDDY 1991), 250:7:1 (FRATA et al, 1994), 100:10:1 (BEARDSLEY & COFFEY, 1985).

Assim como as dosagens de nutrientes básicos (N e P) sofrem alterações quando da condição operacional de um sistema de tratamento por lodos ativados, este fato também se refletirá nas dosagens dos elementos traços ou micronutrientes necessários à atividade metabólica das bactérias existentes. O crescimento bacteriano está diretamente ligado a qualidade e quantidade de substrato disponível, associado a idade do lodo que representa um papel importante em todos este processo conforme mostra Tabela 2.

Tabela 2 - Efeitos da variação do tempo de residência celular e a concentração necessária de ferro.

Idade do lodo θ_c	Fe (mg/l) †
3	0,18
6	0,15
12	0,11
18	0,08

Fonte : WOOD (1975).

† Baseado em um efluente com DBO = 200 mg/l

Com base na Tabela 2, se um sistema de tratamento operando com uma idade de lodo de 18 dias e apresentando uma quantidade suficiente de ferro na água residuária a ser tratada de 0,08 mg/l, quando fosse tratada em um sistema de operando com uma idade de lodo da ordem de 3 dias apresentaria uma deficiência de ferro para a atividade biológica (WOOD, 1975).

As águas residuárias domésticas se apresentam, com quantidades de nitrogênio e fósforo em excesso ao requerido para os microorganismos dos lodos ativados assimilarem a matéria orgânica presente no líquido. O papel destes elementos nos processos de tratamento biológicos, assim como seus efeitos no desempenho na remoção da matéria carbonacea é bem documentada. Já a necessidade, a importância e o papel de elementos traços em um sistema de tratamento biológico como micronutrientes, não é bem definida.

Os elementos traço são necessários para duas funções básicas. Primeiro, eles são necessários como ativadores metálicos enzimáticos. Um ativador enzimático é uma pequena molécula que estimula o crescimento mas, diferente de uma coenzima, não é uma parte explícita de uma reação. Segundo, elementos traço são necessários para a transferência de elétrons nas reações de oxidação-redução (WOOD, 1975). No Quadro 1 apresentam-se alguns elementos traço e seu papel no processo metabólico das bactérias.

Quadro 1 – Micronutrientes e seus papel no processo microbiológico.

MICRONUTRIENTE	PAPEL DOS ELEMENTOS TRAÇO
Ca	Sistema de transporte celular e balanço osmótico em todas as bactérias. Ponte aniônica ECP e favorecimento da flocculação. Aumento da taxa de crescimento. Interagem com outros metais.
K	Sistema de transporte celular e balanço osmótico nas bactérias.
Fe	Fator de crescimento em bactérias, fungos e algas. Transportador de elétrons em citocromos. Síntese da catalase, peroxidase e aconitase.
Mg	Ativador enzimático para um número de kinases e fosforotransferase em bactérias heterotróficas.
Mn	Ativador bacteriano enzimático. Muitas vezes trocável com o magnésio nas reações de kinase. Menor afinidade por sites de ligação do que outros metais, mas ainda pode inibir o metabolismo em 1 mg/l.
Cu	Ativador bacteriano enzimático necessário em quantidades traço. Pode inibir o metabolismo. Quelatos e outras substancias podem diminuir sua toxicidade.
Al	Afeta as espécies encontradas no lodo. (Annaka 1977)
Zn	Ativador metálico bacteriano enzimático da anidrase carbônica e carboxipeptidase A. Estimulador do crescimento celular. Tóxico em 1 mg/l, especialmente para protozoas. Pode aumentar o efeito tóxico de outros metais e inibir o metabolismo.
Mo	É considerado um nutriente limitante comum (grau, 1991)
Co	Ativador bacteriano enzimático. Dissociável em sites ativos das enzimas. Ativa a carboxipeptidase para a síntese da vitamina B12 (cianocobalamina) mas tóxico por outro lado podendo inibir o metabolismo.

Fonte: Adaptado de JEFFERSON (2001).

WOOD (1975) em seu estudo apresenta os elementos traços essenciais o processo de crescimento biológico conforme Quadro 2, os quais não necessariamente devam estar presentes em sua totalidade, visto que a proporção com que estes elementos são requeridos variam com o tipo de microorganismos presente no reator biológico, e em função da velocidade de crescimento biológico.

Quadro 2 – Elementos traços essenciais para o crescimento ou encontradas nas cinzas de microorganismos.

ESSENCIAL		OUTROS
Potássio (K)	Ferro (Fe)	Níquel (Ni)
Enxofre (S)	Boro (B)	Selênio (Se)
Cálcio (Ca)	Molibdênio (Mo)	Chumbo (Pb)
Magnésio (Mg)	Manganês (Mn)	Prata (Ag)
Cloreto (Cl)	Sódio (Na)	Ouro (Au)
Cobalto (Co)	Vanádio (V)	Iodo (I)
		Titânio (Ti)

Fonte : WOOD (1975).

A concentração de elementos traços necessária ao crescimento médio dos microorganismos é apresentada na Tabela 3 devendo-se, no entanto observar às distintas faixas e valores, sendo a primeira coluna (percentagem de peso) referente à composição inorgânica encontradas nas cinzas de uma cultura pura de Escherichia coli, sendo as demais colunas atreladas a uma composição média de varias culturas em diferentes condições de estudo. Portanto, os dados apresentados servem como base referencial para determinar as proporções e a ordem de magnitude necessária a diferentes tipos de águas residuárias em diferentes condições operacionais.

Tabela 3 – Elementos traço necessários para sistemas biológicos

(continua...)

Elementos Traço	Percentagem de peso seco celular (*)	Concentração		
		mg / mg DBO ^(a)	mg / L ^(b)	mg / L ^(c)
Manganês	0,01	10×10^{-5}	0,02 – 0,05	0,01 – 0,05
Cobre	0,01	14.6×10^{-5}	-----	0,01 – 0,05
Zinco	0,01	16×10^{-5}	0,02 – 0,05	0,01 – 0,05
Molibdênio	-----	43×10^{-5}	0,02 – 0,05	0,1 – 0,7

(conclusão...)				
Selênio	-----	14×10^{-10}	-----	-----
Magnésio	0,54	30×10^{-4}	3 – 10	0,5 – 5,0
Cobalto	-----	13×10^{-5}	0,02 – 0,05	0,1 – 5,0
Cálcio	1,4	62×10^{-4}	3,0 – 5,0	0,4 – 1,4
Sódio	1,3	5×10^{-5}	1,0 min	-----
Potássio	1,5	45×10^{-4}	3,0 min	0,8 - > 3,0
Ferro	0,2	12×10^{-3}	1,0 – 4,0	0,1 – 0,4
Alumínio	0,01	-----	-----	0,01 – 0,05

Fonte : Adaptado de ^{*} Metcalf and Eddy (1985), ^a Eckenfelder (1989), ^b Wood and Tchobanoglous (1975), ^c Burgess et al (1999)

Os efeitos da concentração de elementos traço em um sistema de lodos ativados são visualizados pelo fato da existência de uma população microbológica complexa de diferentes culturas aliadas a concentração do substrato, a disponibilidade dos nutrientes, e das condições físico-químicas do ambiente.

A mudança de alguns destes fatores pode resultar de mudanças da população biológica existente (JEFERSON, 2001).

VISMARA (1982) cita que frente à complexidade de diferentes águas residuárias muitas substâncias podem afetar o metabolismo bacteriano, diminuindo ou até mesmo bloqueado sua atividade, dentre elas a concentração de elementos traço. Os elementos traços que se apresentam normalmente em baixas concentrações podem, quando em concentrações mais elevadas apresentar efeitos tóxicos aos microorganismos existentes (Figura 15)

A toxicidade para o sistema biológico de elementos traços como alguns metais pesados, dependem de vários fatores incluindo a espécie do metal e sua concentração, pH, tipo e características da água residuária e a quantidade de biomassa existente no sistema (GOKÇAY, 1996).

Em muitos casos a baixa concentração de elementos traço que afluem a um sistema de tratamento por lodos ativados podem, em função das condições operacionais e das características adsorptivas do floco biológico, produzido por polímeros extra celulares, se acumulam no lodo chegando a níveis de concentrações inibidoras ou tóxicas.

Estes polímeros contêm em sua composição muitos grupos funcionais que agem como ligantes aniônicos ou como locais de ligação Figura 17.

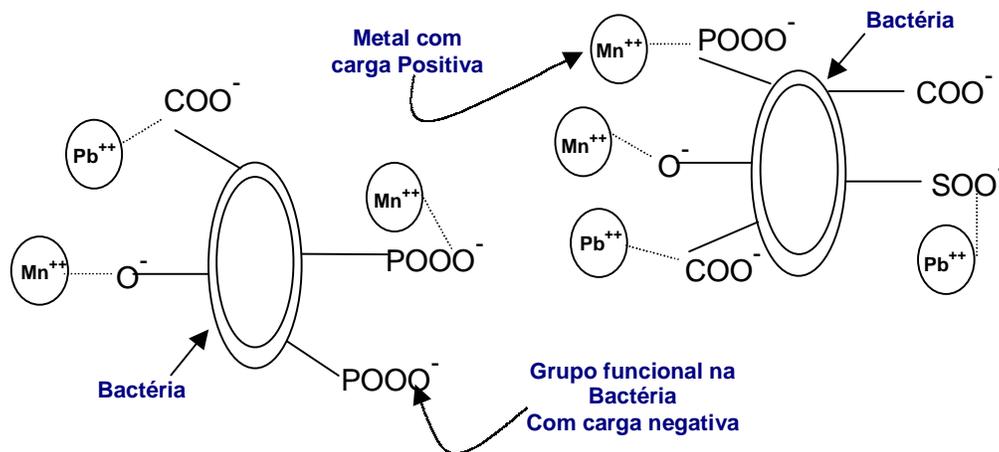


Figura 17 – Carga dos grupos funcionais devido a polímeros extracelulares servindo como locais de ligação entre os metais cationicos.
Fonte: GERARDI (1986).

Conforme acima mencionado, a Tabela 4 ilustra a concentração de certos metais no lodo de descarte após passar por um sistema de lodos ativados.

Tabela 4 - Concentração de metais no lodo ativado

Metais	Concentração na água residuária bruta (mg/L)		Concentração no lodo (mg/kg subst. Seca)
	Faixa de variação	Valor médio	
Cd	0,008 – 0,142	0,02	31
Cr	0,020 – 0,700	0,05	1100
Cu	0,020 – 3,36	0,10	1230
Hg	0,0002 – 0,044	0,0013	6.6
Ni	0,0020 – 8,80	0,10	410
Pb	0,050 – 1,27	0,20	830
Zn	0,030 – 8,31	0,18	2780

Fonte: VISMARA (1982).

A concentração de metais no lodo é dependente das condições operacionais do sistema de tratamento, assim como das condições físico-químicas e biológicas das águas residuárias a serem tratadas (HUNTER, 1983).

Portanto, não só a presença de elementos traços em um sistema de tratamento é suficiente para a conversão equilibrada de substratos em crescimento biológico, mas a concentração destes elementos devem ser suficientemente altas para que nas condições operacionais do sistema de tratamento por lodos ativados, encontrem de forma estequiométrica os microorganismos (WOOD, 1975, GRAU, 1991). A competição por nutrientes não é apenas limitada as demandas biológicas, mas também as demandas físicas e químicas. Adsorção, precipitação de hidróxidos e sulfetos impedem a disponibilização de nutrientes essenciais em águas residuárias industriais, levando a morte da flora microbiana pela incapacidade de assimilação de substrato, ocasionando problemas operacionais em estações de tratamento.

Quando uma deficiência nutricional é observada em um sistema de tratamento, ineficiências metabólicas e a efetividade do tratamento sofrem com o aparecimento de problemas como a formação excessiva de espumas, dificuldades de sedimentabilidade do floco biológico, acúmulo excessivo de sólidos e “Bulking” (HARRIS, 2002).

Em sistemas de tratamento por lodos ativados onde foram observados crescimentos microbiológicos dispersos, a sedimentação é problemática e a formação de pequenos flocos biológicos, têm sido atribuídas à falta de elementos traços, apresentando melhorias significativas quando da adição destes ao sistema de tratamento (JEFFERSON, 2001).

O aparecimento de filamentosas em sistemas de lodos ativados é um dos pontos mais discutidos do ponto de vista operacional, pois diversas são as causas sem se mencionar suas inter-relações. WOOD (1975) menciona CHUBODA et al que estudando os efeitos das variações nas concentrações do substrato no aparecimento de filamentosas, concluíram que o crescimento normal em relação ao crescimento filamentoso quando frente a um efluente diluído a taxa de crescimento de filamentosas é maior do que o crescimento normal dos organismos. Isto é consistente com o observado no meio ambiente natural.

É interessante notar que esta afirmativa vai contra a crença de que o crescimento de filamentosas esta diretamente ligado a altas concentrações de um resíduo. Isto tem sido relatado em presença de altas concentrações de açúcares,

esgoto séptico, e sobrenadante de digestores causando “bulking” ou o intumescimento do lodo por filamentosas.

Esta contradição pode ser resolvida quando leva-se em consideração a natureza do resíduo.

Altas concentrações de carboidratos ou açúcares são associados as indústrias alimentares. Como resultado, estes resíduos normalmente apresentam baixos teores de elementos traços. Esgotos sépticos normalmente apresentam-se no estado reduzido. O sulfeto de hidrogênio pode ser gerado nos esgotos precipitando os elementos traços na forma de sulfetos.

A aplicação destas informações leva a visualizar não só a necessidade de altas concentrações de substrato para um crescimento biológico normal, mas deve-se associa-lo também a necessidade de um balaço de elementos traços.

WOOD (1975) menciona em seu estudo que a mistura de água residuária de origem doméstica aliada a águas industriais, apresentava problemas de aparecimento de filamentosas com perdas de sólidos pelo decantador secundário em um sistema de lodos ativados totalmente misturado. Para testar a hipótese adicionou-se elementos traços ao sistema em estudo, apresentando melhora no sistema de sedimentação com o decréscimo de filamentosas.

HATTING citado por ALEM (1981) mostrou que o tratamento de esgoto sintético apresentando uma relação DBO/N inferior aquela tida como clássica ao desenvolvimento equilibrado de um lodo ativado, favoreceu o desenvolvimento de bactérias filamentosas Sphaerotilus natans, que por muitos anos foi considerada culpada por todas as situações de “bulking”.

A presença de elementos traços em concentrações elevadas, além do equilíbrio estequiométrico, leva a efeitos inibidores ou tóxicos sendo em muitos estudos relacionados com o aparecimento de “bulking” (BARTH, 1965, GERARDI, 1986).

O efeito tóxico de metais pesados como o zinco (Zn) e cobre (Cu) ou de sua combinação dependem das características e da concentração destes metais, refletindo em decréscimos dos parâmetros biocinéticos. No entanto o zinco e o cobre em baixas concentrações agem como micronutrientes, que são essenciais às bactérias como constituintes de enzimas especiais (CABRERO, 1998), entretanto alguns estudos revelam que mesmo em concentrações subtóxicas afetam a remoção de DQO em processos de lodos Ativados (CHUA, 1996).

Devido às complexas características físico-químicas de muitas águas residuárias, a presença de um elemento traço em concentração acima do limite estequiométrico, pode levar ao antagonismo de outros elementos traços, resultando em um decréscimo da eficiência de remoção carbonácea, inativando a condição de catalisador enzimático (WOOD, 1975, JEFFERSON, 2001, CABRERO, 1998).

No estudo realizado por JEFFERSON (2001), constatou-se que a adição de micronutrientes em um efluente sintético apresentou uma melhor resposta microbiológica, se comparado ao efluente real, evidenciando a ocorrência de interações complexas frente à origem do efluente a ser tratado. A adição qualitativa e quantitativa de micronutrientes a um sistema tratamento biológico, deve estar associado às características das águas residuárias.

BURGESS (1999) em seu estudo comparativo apresenta que um sistema de lodos ativados tem melhores desempenhos na remoção de DQO quando frente a adição de um simples elemento traço ao processo, comparativamente a uma mistura de elementos. O cálcio e o zinco quando adicionados individualmente estimulam a taxa de respiração, mas quando adicionados juntamente tornam-se inibidores do processo de tratamento. Esta visualização vem de encontro a possibilidades de efeitos sinérgicos de vários elementos traços no interior do tanque de aeração, conduzindo a neutralização ou diminuindo substancialmente a disponibilidade destes elementos traços aos microorganismos.

A Tabela 5 mostra a influência do cálcio na taxa de remoção de DQO, quando adicionado em conjunto com diversos micronutrientes e vitaminas, mostrando que apenas o manganês apresentou melhora na taxa de remoção.

Tabela 5 - Alteração dos efeitos quando da adição dos micronutrientes em conjunto com o cálcio.

(continua...)

Micronutrientes adicionados	% de alteração com a adição de cálcio
	Taxa de remoção de DQO
Al	- 36,49
Co	- 5,21
Mn	11,18
Mo	- 1,13
Tiamina (vitamina B1)	- 75,09

	(conclusão.)
Lactoflavina	- 68,59
Acido Pantatênico	- 82,35
Biotina (Vitamina H)	- 18,98

Fonte : Adaptado de BURGESS (1999).

BEYENAL et al citados por BURGESS (1999) afirmam que é quase impossível prever a interação entre os íons em um sistema de tratamento por lodos ativados, visto que estes elementos traços influenciam não somente pela espécie de metal e sua concentração, mas das condições operacionais e as características da água residuária a ser tratada, mas também da idade do lodo e das espécies de microorganismos presentes.

Naturalmente nem todo lodo ativado apresentando problemas operacionais, são decorrentes de uma falta de elementos traços.

3.5.4.3 pH

O pH é um importante fator de controle do crescimento microbológico, afetando diretamente a dinâmica das populações microbianas, com significativos efeitos sobre a velocidade da reação enzimática, isto porque cada enzima apresenta um pH ótimo para sua atividade (McKINNEY, 1962).

A faixa considerada como ideal para o processo de biodegradação é relativamente restrita ficando o pH entre 6,5 e 8,5 (Figura 15), sendo que a maioria dos processos opera na faixa de pH entre 5 e 9 (EKENFELDER, 1970).

É significativo notar que o pH é referente ao líquido que está sob aeração e em contato com os microorganismos, e não da água residuária que afluente ao sistema de tratamento.

Valores de pH acima de 9,0 e abaixo de 4 são considerados inadequados ao processo de biodegradação.

Outra influência que se pode notar em nível bioquímico é o efeito seletivo no confronto de microorganismos, sendo que os fungos começam a competir com as bactérias a partir do pH 6, sendo sua predominância observada em valores próximos a pH 4,5.

Quando as águas residuárias são oxidadas por diferentes microorganismos estas podem requerer diferentes condições de pH, por exemplo a oxidação do fenol é melhor efetivada entre pH 6,5 e 7,8 mas é também oxidada com sucesso por fungos entre pH 2,0 e 2,5 (CURDS, 1993).

Um sistema de lodos ativados não deve ter apenas a capacidade de se manter dentro da faixa de pH apropriado ao desenvolvimento biológico, mas ter também a capacidade tampão de manter-se próximo à neutralidade. A capacidade tampão de um sistema é extremamente importante em águas que apresentam cargas choque ácidas ou alcalinas diminuindo problemas de defloculação do lodo ativado. A maioria dos sistemas apresenta tampão a bicarbonato.

Muitos sistemas apresentam pH próximo a 8, valor este que corresponde a máxima capacidade de efeito tampão, conforme mostra Figura 18 (VISMARA, 1972).

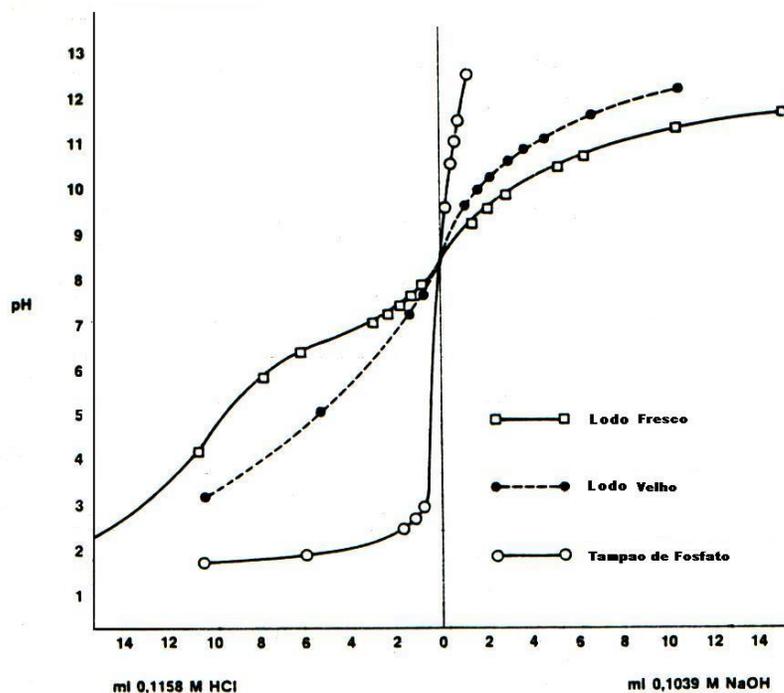


Figura 18 – Capacidade tampão do lodo ativado frente a um tampão inorgânico.
Fonte : VISMARA (1982)

3.5.4.4 Oxigênio dissolvido

Sendo o processo de tratamento por lodos ativados um processo aeróbio, necessita ao desenvolvimento equilibrado da atividade microbiológica de oxigênio dissolvido residual, visto ser este fator primário limitante do processo.

O teor mínimo de oxigênio dissolvido no tanque de aeração é descrito por MCKINNEY (1962) como 0,5 mg/L todo tempo de operação, mas ALEM (1981) salienta que deste o início dos processos de lodos ativados valor de oxigênio dissolvido da ordem de 0,5 mg/L tem sido considerado como uma das causas de intumescimento filamentoso, com conseqüente dificuldade de separação na etapa de decantação.

Existem, por outro lado, referencias que valores muitos altos de oxigênio dissolvido favorecem o crescimento de organismos filamentosos (ALEM, 1981).

A demanda por oxigênio é um fator dependente do metabolismo microbiológico (McKINNEY, 1962) e este das características físico-químicas e biológicas das águas residuárias a serem tratadas, portanto a concentração de oxigênio no tanque de aeração deve ser alta suficiente para manter as necessidades dos microrganismos, de maneira equilibrada ao bom trabalho de oxidação do material orgânico no tanque de aeração, decantador e no reciclo de lodo. A faixa operacional está entre 1,5 a 4 mg/L salientando-se que valores próximos a 4 mg/L não levam a melhorias significativas ao processo biológico, mas a uma elevada demanda dos custos de energia (BOYAJIAN, 1987).

AISSE (1985) citando GONDIM salienta que concentrações superiores a 4 mg/L podem resultar em uma nitrificação excessiva, aumentando a possibilidade de aparecimento de lodo flutuante no decantador secundário, ocasionado pelo processo de denitrificação no interior desta.

3.5.4.5 Substâncias tóxicas

O problema de substancias tóxicas é particularmente sentido em sistemas de tratamento biológicos, pois estes sistemas não são dimensionados para tratar esgotos unicamente de natureza domésticas ou industriais.

Muitas são as substâncias que apresentam efeitos tóxicos sobre o metabolismo microbiológico, tendo como resultado a redução da velocidade de remoção de substrato chegando até mesmo ao bloqueio total de sua atividade. Tais efeitos de inibição, totais ou parciais, são dependentes das substâncias presentes, sejam elas orgânicas, inorgânicas ou aquelas mais ou menos biodegradáveis, assim como de sua concentração, mas não se deve esquecer de outros fatores como a temperatura, o pH, o tipo de microorganismos que podem contribuir com o aumento ou o decréscimo dos efeitos.

A grosso modo, mas do ponto de vista prático, pode-se subdividir tais inibidores em três grupos:

1. Substâncias orgânicas tóxicas em altas concentrações, mas, facilmente biodegradáveis em baixas concentrações: isto é o caso do Fenol e de Aldeídos em sistema aeróbios e de ácidos voláteis em sistema anaeróbios.
2. Substâncias inorgânicas que constituem fator nutricional a baixa concentração, mas são tóxicas em altas: a exemplo temos os sais amoniacais e os elementos traços (Na, Fe, Co, Mn, Ca, Mg, Cu, Ni, Zn, entre outros).
3. Antibióticos ou substâncias inorgânicas que não são biodegradáveis e que apresentam uma ação inibidora marcada a baixas concentrações : metais pesados.

Seria muito cômodo e fácil estabelecer as indicações limites de tolerabilidade de todos os compostos em um sistema biológico, mas na realidade o limite de tolerância é dependente e peculiar a cada situação considerada , pois os efeitos tóxicos podem se somar ou diminuir em função de muitas transformações e de reações físico-químicas e biológica no interior de uma água residuária.

Os efeitos sinérgicos e antagônicos dos chamados tóxicos são bem evidenciados na Figura 19, em que se observa o efeito sobre a análise de DBO de uma água residuária de origem doméstica e a mistura desta com diferentes águas residuárias industriais.

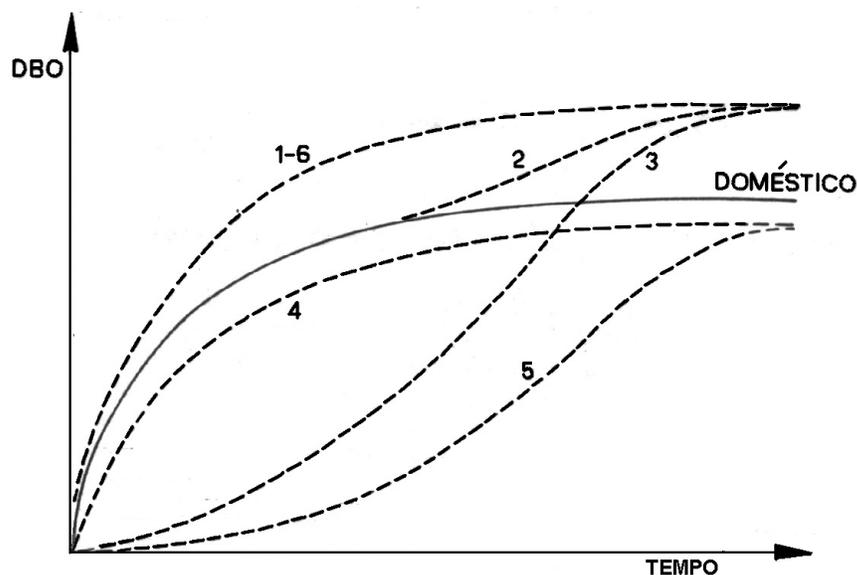


Figura 19 - Curva de DBO de uma água residuária doméstica e sua mistura com águas residuárias industriais.
Fonte : VISMARA (1982).

1. Esgoto industrial facilmente biodegradável com utilização imediata do substrato: a carga orgânica aumenta instantaneamente.
2. Esgoto industrial lentamente biodegradável com utilização retardada do substrato como causa de uma emissão imprevista desta carga.
3. Esgoto industrial dificilmente biodegradável com efeito inibidor paralelo : a utilização do substrato é retardada em um tempo muito longo diminuindo também a velocidade do esgoto doméstico.
4. Esgoto industrial não biodegradável e tóxico: a degradação sobre o esgoto doméstico é diminuída uniformemente.
5. Esgoto industrial não biodegradável e tóxico: a degradação do esgoto doméstico está próxima de ser anulada onde não se atua a aclimação bacteriana: o fenômeno é devido a uma carga imprevista de esgoto industrial.
6. Esgoto industrial dificilmente biodegradável e utilização imediata de substrato depois da ocorrência de uma pré-seleção ou de uma adaptação bacteriana.

ALEM (1981) cita que a resposta de um sistema de lodos ativados a presença de materiais tóxicos, depende da forma de chegada ao sistema de tratamento, sendo em baixas concentrações e continuamente ou em cargas choques, sendo este último capaz de causar a defloculação e até mesmo a inibição total da atividade biológica.

AISSE (1985) cita que, uma pequena dosagem de metal trouxe uma significativa redução da eficiência do tratamento, mas doses substancialmente maiores não causaram grandes decréscimos de eficiências.

BARTH et alli citados por ALEM (1981) relatam que concentrações de até 1 mg/l de cobre, 2 mg/l de níquel, 5 mg/l de zinco e 10 mg/l de cromo, são bem tolerados pelos microorganismos do processo de lodos ativados, sem a redução da eficiência. Pequenas concentrações de um destes metais, quando presentes causam a formação de um lodo praticamente isento de microorganismos filamentosos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 LOCAL E PERÍODO DE ESTUDO

O estudo experimental foi conduzido nos laboratórios do Centro de Tecnologia em Saneamento e Meio Ambiente – CETSAM do SENAI/PR localizado na cidade de Curitiba, sendo este operacionalizado e avaliado por um período de 6 (seis) meses.

4.2. DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO

Foram operacionalizadas em paralelo, duas unidades de lodos ativados, de fluxo intermitente também chamado de sistema em batelada denominados neste trabalho de T01-E e T02-S e serão descritos no item 6.3. O trabalho foi dividido em quatro fases distintas, em que se procurou manter a idade do lodo em 15 dias para a unidade T02 - S, e da ordem de 20 dias para a unidade T01 – E nas três primeiras fases, sendo a quarta fase desenvolvida a uma idade do lodo da ordem de 5 dias.

1. Primeira fase

- Operacionalizar o sistema T01 - E com esgoto doméstico sem adição de macro ou micronutrientes.
- Operacionalizar o sistema T02 - S com esgoto sintético adicionando apenas os macronutrientes Nitrogênio (N) e Fósforo (P).

2. Segunda fase

- Operacionalizar o sistema T01 - E com esgoto doméstico com adição do micronutriente Molibdênio (Mo).
- Operacionalizar o sistema T02 - S com esgoto sintético já com os macronutrientes (N) e (P) sendo acrescentado apenas o micronutriente Molibdênio (Mo).

3. Terceira fase

- Operacionalizar o sistema T01 - E com esgoto industrial de uma indústria papeleira, adicionando apenas os macronutrientes

Nitrogênio (N) e Fósforo (P) até sua estabilização, sendo na seqüência adicionado o micronutriente Molibdênio (Mo).

- Operacionalizar o sistema T02 - S com esgoto sintético já com os macronutrientes (N) e (P) sendo acrescentado ao micronutriente Molibdênio (Mo) o micronutriente Manganês (Mn).

4. Quarta fase

- Operacionalizar o sistema T01 - E com esgoto industrial de uma industria papelreira, adicionando os macronutrientes Nitrogênio (N) e Fósforo (P) até sua estabilização, sendo na seqüência adicionado o micronutriente Molibdênio (Mo), mantendo-se a idade do lodo em 5 dias.
- Operacionalizar o sistema T02 - S com esgoto industrial de uma industria papelreira, adicionando os macronutrientes Nitrogênio (N) e Fósforo (P) , mantendo-se a idade do lodo em 5 dias.

A aeração foi efetuada pela injeção de ar ambiente através de difusores do tipo usado em aquários, mantendo a concentração de oxigênio dissolvido acima de 3 mg/l salvo quando da operacionalização com efluente industrial em sua fase inicial. O sistema de aeração foi suficiente para manter os sólidos em suspensão não necessitando de um sistema complementar de agitação, excetuando quando da terceira fase. Vistas gerais dos dois sistemas em paralelo são apresentados nas Figuras 20 e 21.

A alimentação foi efetuada através de duas bombas peristálticas, fabricadas pela MILAN (modelo BP 602) apresentada na Figura 22. As vazões das bombas eram oscilantes ao longo do dia sendo ajustadas três vezes ao dia de modo a mantê-las dentro de faixas que não extrapolassem o volume máximo da planta.

Para o inicio dos trabalhos na primeira fase, utilizou-se como semente ou inoculo uma alíquota do lodo de reciclo da estação de lodos ativados da cidade de Curitiba – ETE Belém, e passou-se a operacionalização das unidades de laboratório com alimentação respectiva de esgoto gradeado da ETE Belém e esgoto sintético, para a aclimatação do lodo ativado. (Devido a problemas iniciais de ajustes de equipamentos e acertos operacionais, as duas unidades piloto se apresentaram em condições bastante irregulares durante aproximadamente 20 dias). Após esta fase inicial, com os problemas superados e as estações em regime de trabalho, procurou-

se acompanhar a condição operacional das duas unidades através de determinações analíticas, as quais serão apresentadas quando da apresentação dos resultados item 5. Nesta primeira fase apenas o esgoto sintético sofreu a adição de macronutrientes Nitrogênio (N) e Fósforo(P) visto que o esgoto doméstico já apresentava o balanço nutricional básico.

O controle operacional do sistema de lodos ativados foi sempre feito pela idade do lodo, controlando-se a vazão de descarte do lodo ativado diretamente do tanque de aeração através do processo de sifonagem, sendo este controle acompanhado com determinações analíticas do conjunto de sólidos suspensos. A perda de sólidos em suspensão no efluente tratado, apesar de ser bem menor em relação ao lodo de descarte, foi computado na determinação da idade do lodo.

Decorridos um mês de operacionalização, passou-se a segunda fase, na qual adicionou-se o micronutriente molibdênio (Mo) ao efluente das duas unidades T01-E e T02-S, mantendo as mesmas condições operacionais da fase anterior, assim como o seu acompanhamento analítico.

Após o acompanhamento desta fase durante o período de duas semanas, iniciou-se a terceira fase do experimento, onde foi adicionado ao efluente sintético – T02-S juntamente com o molibdênio (Mo) o micronutriente manganês (Mn).

Nesta terceira fase o efluente doméstico da unidade T01-E foi substituído por um efluente industrial proveniente de uma fábrica de papel com processo de polpeamento termo/mecânico. Como este efluente apresentava características físico-químicas diferenciadas as do esgoto doméstico, misturou-se a uma proporção de 30% em concentração, mantendo-se desta forma um valor médio da carga química aplicada semelhante a fase anterior.

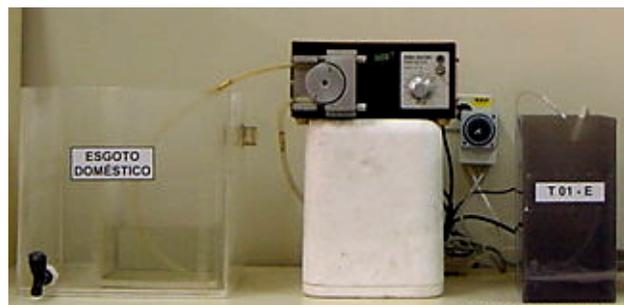


Figura 20 - Vista geral da unidade T01 – E



Figura 21 - Vista geral da unidade T02 - S



Figura 22 - Bomba peristáltica

A quarta fase foi conduzida com as unidades T01-E e T02-S trabalhando com esgoto industrial, oriundo da fábrica de papel, devidamente balanceadas com os macronutrientes nitrogênio (N) e fósforo (P). As duas unidades eram conduzidas com os mesmos critérios operacionais, sendo a idade do lodo para esta fase reduzida a 5 (cinco) dias. A unidade T01-E recebeu ao longo do estudo o micronutriente molibdênio (Mo) cabendo a unidade T02-S ser conduzida como controle, sem a adição do micronutriente molibdênio.

4.3 SUBSTRATO UTILIZADO

O trabalho se desenvolveu com a utilização de três tipos diferentes de substratos, sendo o efluente doméstico gradeado proveniente da estação de tratamento de Curitiba - ETE-Belém, o efluente sintético composto de ácido glutâmico e glicose elaborado nos laboratórios do SENAI/CIC – CETSAM e o efluente industrial de uma indústria papelreira.

Como o esgoto doméstico apresentava dentro de suas características físico-químicas as concentrações padrões de nutrientes N e P não foi necessária a adição destes elementos, já para o efluente sintético foram adicionados apenas os macronutrientes na relação clássica para aclimação e condução na primeira fase, sendo esta mantida para as demais fases:

$$\frac{DBO}{100} : \frac{N}{5} : \frac{P}{1}$$

A concentração da solução sintética trabalhada ao longo das fases era de 150 mg/l de ácido glutâmico e 150 mg/l de glicose preparada com água deionizada e ajustada o pH com hidróxido de sódio a 7,5.

O efluente industrial devido às características de processo foi necessário a complementação das concentrações mínimas nutricionais com os macronutrientes nitrogênio (N) e fósforo (P) com a adição de uréia e solução de ácido fosfórico.

As características físico-químicas desses substratos, obtidas durante o período de trabalho em laboratório são apresentadas no anexo 1 em conjunto com os outros dados de operação dos sistemas.

4.4 UNIDADE EXPERIMENTAL

Utilizou-se para a condução do experimento duas unidades em acrílico conforme Figura 23, apresentando as seguintes características:

- a. Tanque de Aeração / Decantação
 - ▣ Volume total6,5 litros

- ▣ Volume trabalho.....5,5 litros
- b. Introdução de ar
 - ▣ Compressor β-3000 110V/60HZ - 2,5 w,
volume de ar de 260 l/h
 - ▣ Difusor cerâmico
- c. Bomba Dosadora
 - ▣ Marca Milan modelo BP 602
- d. Tanque de Recepção de Substrato
 - ▣ Unidade em acrílico com capacidade volumétrica para 15 Litros, ligada a unidade T01 – E;
 - ▣ Unidade em vidro com capacidade volumétrica para 15 Litros, ligada a unidade T02 – S;

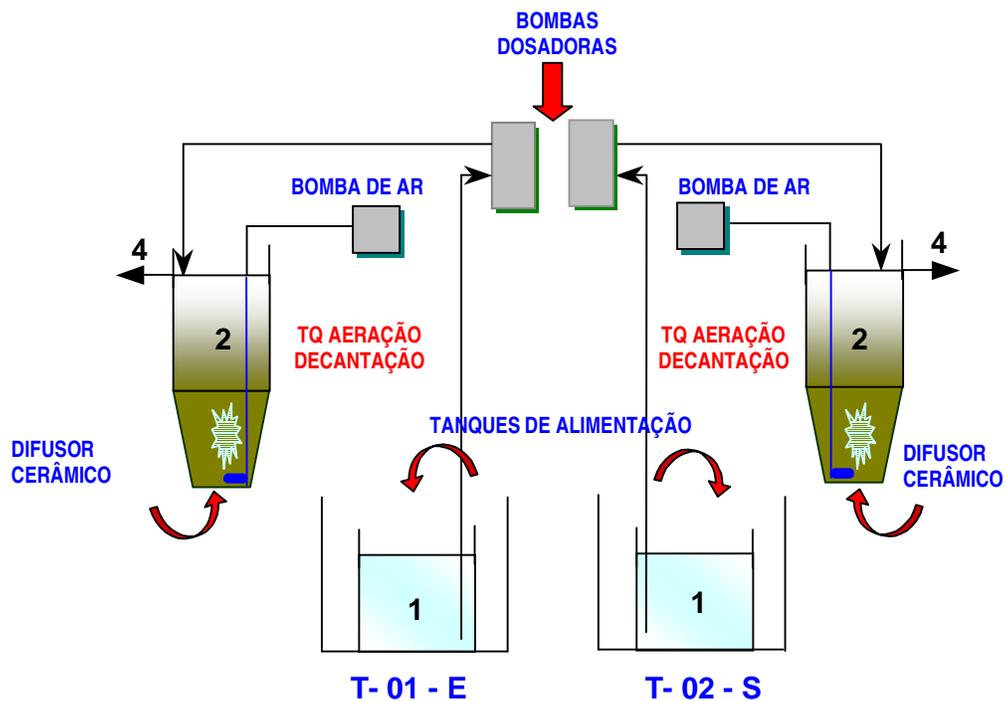


Figura 23 - Esquema representativo do sistema de tratamento

Devido a pequena capacidade volumétrica das unidades piloto, não foi necessário a adição de sistema de agitação complementar, visto ser a turbulência causada pelos difusores no interior do tanque de aeração, suficiente para a manutenção dos flocos biológicos em suspensão nas duas primeiras fases. Já para a terceira fase utilizou-se um agitador magnético como auxiliar no processo de manutenção dos sólidos em suspensão para as unidades T-01-E e T-02-S.

4.5 MÉTODOS UTILIZADOS NAS DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

As determinações analíticas de parâmetros físico-químicos foram realizadas de acordo com o “STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER” – 20^a. Edição.

Coletavam-se amostras nos pontos 1, 2 e 4 , correspondentes ao afluente, “liquor” aerado e efluente, com freqüência que variava entre 3 a 5 amostragens por semana. A Tabela 6 apresenta uma síntese da rotina seguida para a realização das análises.

Tabela 6 - Rotina seguida para realização das análises

FREQUENCIA	ANALISE	AFLUENTE	TANQUE EM MISTURA	EFLUENTE
		1	2	4
Semanal	DQO	X		X
Semanal	DBO	X		X
Diária	PH	X	X	X
2 x semana	SST		X	X
2 x semana	SSV		X	X
2 x semana	SSF		X	X
Semanal	N	X		X
Semanal	P	X		X
Semanal	Mn	X		X
Semanal	Mo	X		X
Diária	OD		X	

A DQO foi determinada pelo processo de refluxo aberto com o dicromato de potássio como agente oxidante e com a adição de sulfato mercúrio e de prata, sendo este último como agente catalisador da reação. As análises eram efetuadas com a corrida em paralelo de padrão de biftalato de potássio. Paralelamente as análises de DQO pelo refluxo aberto, realizou-se análises de DQO pelo refluxo fechado através da metodologia HACH, sendo as leituras realizadas através de espectrofotômetro (Figura24) em comprimento de onda 420 μm e 620 μm .



Figura 24 - Digestor e espectrofotômetro DR 2010 – HACH

A DBO5 foi determinada através do método respirométrico utilizando-se para tal os equipamentos Hach (manométrico) (Figura 25) e Oxitop da Merck (eletrônico) (Figura 26).



Figura 25 – Aparelho de DBO Manométrico - HACH



Figura 26 – Aparelho de DBO – OXITOP

Para a determinação dos sólidos suspenso, fixos e voláteis no tanque de aeração, utilizou-se o papel de fibra de vidro GF/C com porosidade da ordem de 1,2 μm , sendo a mensuração dos sólidos efetuada através de balança analítica SARTORIUS, modelo A 200S com precisão de 0,1mg (Figura 27).



Figura 27 – Balança analítica – Sartorius

Para o acompanhamento da concentração de oxigênio dissolvido dentro tanque de aeração, assim como avaliar a taxa de respiração, empregou-se oxímetro “Yellow Spring” Modelo 58 N^o. Serie 4580 utilizando membrana “Standard” (Figura 28).



Figura 28 – Oxímetro - “Yellow Spring” modelo 58

Na determinação do nitrogênio total foi utilizada a técnica de Kjeldahl com uso de macro destilador e digestores, sendo o destilado recebido em solução de ácido bórico e posteriormente titulada com ácido sulfúrico 0,02 N.

Para a determinação de teor de fósforo total utilizou-se o método do cloreto estanoso. Todas as medidas fotocolorimétricas foram efetuadas em espectrofotômetro HACH DR 2010, na faixa de comprimento de onda 690 μm sendo as curvas de calibração conferidas periodicamente.

O pH era determinado eletronicamente através do uso do potenciômetro Prazis – Digimed No. 2242 com eletrodo anadion P620N – cód. 502.

Os micronutrientes foram avaliados através de espectrofotômetro de chama acoplado a um forno de grafite modelo VARIAN AA 200 e AA 640 (Figuras 29 e 30).



Figura 29 – Espectrofotômetro de absorção atômica – VARIAN modelo AA 200



Figura 30 – Forno de grafite VARIAN – modelo AA 640

4.6 TÉCNICA EXPERIMENTAL

Caracterizaram-se inicialmente os substratos utilizados para identificar a falta ou a deficiência dos micronutrientes ou elementos traços contidos nos substratos em estudo, comparando-os a necessidade teórica destes elementos para os microorganismos existentes. A concentração disponível de nitrogênio e fósforo foi também quantificada e comparada com as necessidades teóricas destes elementos para as bactérias (Tabela 7).

Tabela 7 - Concentração necessária de nutrientes e a concentração média observada nos substratos brutos.

Nutrientes	Concentração Necessária de Nutrientes (mg/L)	Concentração Encontrada (mg/L)		
		Efluente Doméstico	Efluente Sintético	Efluente de Papel
Mn	0,01 – 0,05 ^(a) 0,02 – 0,05 ^(b)	0,18	< 0,01	1,30
Cu	0,01 – 0,05 ^(a)	0,027	< 0,01	0,168
Mo	0,1 – 0,7 ^(a) 0,02 – 0,05 ^(b)	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Se	-----	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Na	1,0 min ^(b)	44,48	24,23	62,20
K	0,8 - > 3,0 ^(a) 3,0 min ^(b)	10,8	12,05	33,11
Al	0,01 – 0,05 ^(a)	2,47	< 0,10	8,98
Fe	0,1 – 0,4 ^(a) 1,0 – 4,0 ^(b)	1,82	< 0,05	10,54
Mg	0,5 – 5,0 ^(a) 3 – 10 ^(b)	3,9	< 0,10	10,98
Zn	0,01 – 0,05 ^(a) 0,02 – 0,05 ^(b)	0,13	< 0,10	0,77
Co	0,1 – 5,0 ^(a) 0,02 – 0,05 ^(b)	< 0,10	< 0,10	< 0,10
Ca	0,4 – 1,4 ^(a) 3,0 – 5,0 ^(b)	10,22	0,56	30,65

^(a) Burgess et al (1999)

^(b) Wood and Tchobanoglous (1975)

4.6.1 Primeira Fase

Unidade T01 – E

Para o início das atividades, inoculou-se a unidade piloto T01 – E com um volume de 2 litros do lodo de reciclo da Estação de tratamento de esgoto de Curitiba – ETE Belém, sendo este aerado por uma hora antes de iniciar a alimentação do esgoto bruto. O esgoto bruto, já gradeado, era coletado em bombona plástica uma vez por semana, sendo encaminhado ao laboratório e conservado sob refrigeração a uma temperatura média de 4°C para seu uso ao longo da semana.

O tanque de alimentação era mantido sob refrigeração e agitação minimizando problemas de fermentação anaeróbia, mantendo desta forma o pH dentro da faixa de 5,80 a 7,1 e da sedimentação de material sólido no interior do tanque. Empregou-se para manutenção da temperatura do esgoto doméstico no tanque de alimentação gelo reciclável, repostado diariamente, mantendo desta forma temperaturas da ordem de 7 a 10°C.

O afluente era encaminhado ao tanque de aeração por intermédio de uma bomba peristáltica a uma vazão média de alimentação da ordem de 3,64 litros por dia, a alíquota da solução em estudo era bombeada durante 15 minutos com um intervalo de paralisação de 1 hora, sendo esta alimentação temporizada (Figura 31) ao longo de 15,15 horas (Tabela 8).

Tabela 8 – Condição de alimentação das unidades T01-E e T02-S

(continua...)

Período de Alimentação	Tempo de Alimentação (min)	Período de Pausa	Tempo de Pausa (horas)
11 as 11:15	15	11:15 as 12:15	1
12:15 as 12:30	15	12:30 as 13:30	1
13:30 as 13:45	15	13:45 as 14:45	1
14:45 as 15:00	15	15:00 as 16:00	1
16:00 as 16:15	15	16:15 as 17:15	1
17:15 as 17:30	15	17:30 as 18:30	1
18:30 as 18:45	15	18:45 as 19:45	1
19:45 as 20:00	15	20:00 as 21:00	1

(conclusão)			
21:00 as 21:15	15	21:15 as 22:15	1
22:15 as 22:30	15	22:30 as 23:30	1
23:30 as 23:45	15	23:45 as 00:45	1
00:45 as 1:00	15	1:00 as 2:00	1
2:00 as 2:15	15	2:15 as 9:00	6,75
	195		18,75



Figura 31 - Temporizador utilizado para o controle das duas bombas dosadoras.

O período compreendido entre as 9:00 e 10:45 horas destinava-se à decantação dos sólidos, sendo neste período desligado os aeradores.

A tubulação de recalque do esgoto ao tanque era vistoriada diariamente visando evitar a obstrução pela presença de sólidos, sendo que a cada 10 dias eram retiradas e limpas.

Foram realizadas análises semanais do efluente bruto visando a caracterização dos micronutrientes ou elementos traços existentes, utilizando-se digestão ácida para a preparação da amostra e posteriormente encaminhado à leitura em equipamento de absorção atômica.

Foram monitoradas periodicamente a concentração de oxigênio dissolvido, pH e temperatura no tanque de aeração, assim como pH e temperatura no tanque de alimentação.

Buscou-se ao longo de quatro semanas observar o comportamento da estação na remoção do substrato em termos de DQO e DBO total, vinculados à idade do lodo. Neste período os descartes de lodo eram limitados as alíquotas

retiradas para análise de sólidos suspensos, levando com isto a uma elevada idade do lodo.

Após este período reduziu-se a idade de lodo a valores da ordem de 20 dias sendo este mantido ao longo desta fase.

Unidade T02 – S

Seguindo a mesma linha de raciocínio utilizada para a unidade T01 – E, inoculou-se a unidade piloto T02 – S com 2 litros do lodo de reciclo da Estação de tratamento de esgoto de Curitiba – ETE Belém, sendo este aerado por uma hora antes de iniciar a alimentação do esgoto sintético, composto de 150 mg/l de ácido glutâmico e 150 mg/l de glicose preparado com água deionizada. A esta solução foram adicionados os macronutrientes nitrogênio (N) e fósforo (P) buscando a manutenção do equilíbrio nutricional básico, sendo a uréia e o ácido fosfórico os fornecedores destes elementos.

A solução sintética era devidamente neutralizada com hidróxido de sódio (NaOH 1N) a um pH 7,5 e transferida ao tanque de alimentação em PVC com capacidade de 10 litros, sendo este substituído após a primeira semana por recipiente de vidro com capacidade volumétrica de 15 litros.

O tanque de alimentação era mantido a temperatura ambiente sendo a cada dois dias (em média) elaborada nova solução para continuidade do experimento. Ao longo das quatro primeiras semanas, a nova solução era adicionada a solução ainda restante, levando ao aparecimento de fungos e alterações nos valores de DQO e DBO esperados, assim como o abaixamento dos valores de pH. A alternativa para minimizar este fato sem que fosse necessário acrescentar uma cuba de resfriamento para a solução de alimentação, foi o de renovar toda a solução a cada dois dias com ajustes dos valores de pH sempre que este caísse abaixo de pH 6,5.

Como na unidade anterior, a solução sintética era encaminhada ao tanque de aeração por intermédio de uma bomba peristáltica a uma vazão média de alimentação da ordem de 2,4 litros por dia, sendo esta alimentação temporizada ao longo de 15,15 horas.

A solução sintética foi caracterizada analiticamente através de absorção atômica, visando observar sua composição frente aos micronutrientes ou elementos traços.

Foram monitoradas periodicamente a concentração de oxigênio dissolvido, pH e temperatura no tanque de aeração, assim como pH e temperatura no tanque de alimentação.

Buscou-se ao longo de quatro semanas observar o comportamento da estação na remoção do substrato em termos de DQO e DBO total, vinculados à idade do lodo. Como na unidade anterior durante o período de aclimação inicial os descartes de lodo eram limitados as alíquotas retiradas para análise de sólidos suspensos, levando como consequência a uma elevada idade do lodo.

Após este período reduziu-se a idade de lodo a valores da ordem de 15 dias sendo este mantido ao longo do experimento.

4.6.2 Segunda Fase

Unidade T01 – E e Unidade T02 – S

Nesta fase manteve-se as mesmas condições operacionais da primeira fase, sendo adicionado aos tanques de alimentação do esgoto doméstico e do esgoto sintético o micronutriente molibdênio (Mo) na concentração de 43×10^{-5} mg de Mo / mg DBO₅.

O micronutriente Molibdênio (Mo) foi escolhido por não se apresentar em concentrações significativas quando da caracterização do efluente bruto. Para a adição deste micronutriente preparou-se solução de molibdato de sódio di hidratado ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) facilitando sua adição a cada nova amostra.

Acompanhou-se a evolução das unidades após a incorporação do elemento traço pelo período de 2 semanas, observando o comportamento da estação na remoção do substrato em termos de DQO total, vinculados à idade do lodo que apresentou valores médios de 19 dias para a unidade T01 – E e de 17 dias para a unidade T02 – S.

4.6.3 Terceira fase

Unidade T01 – E

Buscou-se nesta fase trabalhar com um substrato com piores condições de biodegradabilidade se comparadas ao esgoto doméstico, assim como deficiências de caráter nutricional (macronutrientes e/ou micronutrientes), para tanto o efluente de uma indústria papelreira que utiliza processo de pasta termo mecânica foi selecionada. A água residuária proveniente do processo produtivo era coletada em bombona plástica na saída do decantador primário uma vez por semana, sendo encaminhada ao laboratório e conservada sob refrigeração a uma temperatura média de 4°C para seu uso ao longo da semana.

Devido às características do processo produtivo o efluente industrial apresentava-se com pH na faixa entre 4 e 5, sendo este neutralizado com hidróxido de sódio a pH ao redor de 7,5. O efluente devidamente neutralizado sofria a adição de uréia e solução de ácido fosfórico para a complementação dos macronutrientes nitrogênio (N) e fósforo (P), buscando o equilíbrio nutricional básico DBO: N: P \Rightarrow 100: 5: 1. Apesar do efluente apresentar certas quantidades de nitrogênio e fósforo optou-se por considerar a ausência destes elementos, procurando desta forma ficar com uma relação DQO: N: P intermediária aos citados por JEFFERSON (2001).

O tanque de alimentação, como descrito na primeira fase com o esgoto doméstico, manteve-se sob refrigeração e agitação minimizando problemas de fermentação anaeróbia e sedimentação de material sólido no interior do tanque. Empregou-se para manutenção da temperatura do esgoto industrial no tanque de alimentação gelo reciclável, repostado diariamente, mantendo desta forma temperaturas da ordem de 7 a 10°C.

O esgoto industrial era encaminhado ao tanque de aeração por intermédio de uma bomba peristáltica a uma vazão média de alimentação da ordem de 4,0 litros por dia, mantendo-se as mesmas características quanto aos intervalos de alimentação conforme já descrito no item 6.5.1.

Seguindo a mesma rotina estabelecida para a primeira fase a tubulação de recalque do esgoto industrial ao tanque era vistoriada diariamente visando evitar a obstrução pela presença de sólidos, sendo que a cada 10 dias eram retiradas e limpas.

Foram realizadas análises semanais do efluente bruto visando a caracterização dos micronutrientes ou elementos traços existentes, utilizando-se digestão ácida para a preparação da amostra e posteriormente encaminhado a leitura em equipamento de absorção atômica.

Foram monitoradas periodicamente a concentração de oxigênio dissolvido, pH e temperatura no tanque de aeração, assim como pH e temperatura no tanque de alimentação.

Buscou-se ao longo de duas semanas observar o comportamento da estação na remoção do substrato em termos de DQO total, vinculados à idade do lodo que ficava ao redor dos 15 dias.

Decorridas duas semanas do início desta fase instalou-se sistema de agitação complementar, através de um agitador magnético, objetivando desta forma a manutenção dos sólidos em suspensão, visto sua aderência as paredes da unidade.

Unidade T02 – S

Após ter acompanhado o comportamento da unidade com apenas a adição de um micronutriente, o molibdênio (Mo), iniciou-se a adição em conjunto de mais um micronutriente ao tanque de alimentação, o manganês (Mn), na relação de 10×10^{-5} mg de Mn / mg de DBO_5 , permanecendo as dosagens do micronutriente molibdênio (Mo) assim como as dosagens de nitrogênio e fósforo.

Para a adição do micronutriente manganês (Mn) preparou-se solução de sulfato de manganês ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) facilitando sua adição a cada nova amostra.

Acompanhou-se a evolução das unidades após a incorporação do elemento traço pelo período de 4 semanas, observando o comportamento da estação na remoção do substrato em termos de DQO total, vinculados à idade do lodo que apresentou valores médios de 17 dias.

Como nas fases anteriores o esgoto sintético era encaminhado ao tanque de aeração por intermédio de bomba peristáltica a uma vazão média de alimentação da ordem de 4,55 litros por dia, mantendo-se as mesmas características quanto aos intervalos de alimentação conforme já descrito no item 4.6.

Decorridas duas semanas do inicio desta fase instalou-se sistema de agitação complementar, através de um agitador magnético, objetivando desta forma

a manutenção dos sólidos em suspensão, visto a sua aderência as paredes da unidade.

4.6.4 Quarta fase

No início desta fase optou-se por manter a unidade T01-E em operação, alterando-se apenas a idade do lodo para 5 dias, utilizando-se para tal, maiores volumes de descartes de lodos. A unidade T02-S que na fase anterior estava operando com esgoto sintético, com a adição dos respectivos micronutrientes molibdênio e manganês, passou a receber o esgoto industrial apenas com o balanceamento nutricional básico nitrogênio e fósforo.

Após acompanhar a evolução das unidades por um período de 11 dias optou-se por paralisar o experimento devido à evolução e resposta dos parâmetros analíticos de controle.

A nova partida da fase 4 (quatro) seguiu conforme abaixo descrito.

Unidade T01– E e T02-S

Para o início dos trabalhos seguiu-se os mesmos passos da primeira fase, ou seja, utilizou-se uma alíquota de 2 litros do lodo de reciclo da estação de lodos ativados da cidade de Curitiba – ETE Belém, como semente ou inóculo. Este lodo passou a ser aerado uma hora antes da alimentação do novo substrato.

O esgoto industrial antes de ser conduzido as unidades recebia a complementação nutricional básica (N e P), sendo adicionado ao esgoto da unidade T01-E o micronutriente molibdênio (Mo) a uma concentração de 43×10^{-5} mg de Mo / mg DBO₅. A aclimação do lodo ao novo substrato se deu em um período de 3 a 4 dias.

Os dispositivos de aeração foram mantidos conforme fases anteriores, sendo a concentração de oxigênio dissolvido conduzidos acima de 3 mg/l. O sistema de aeração foi suficiente para manter os sólidos em suspensão não necessitando de um sistema complementar de agitação.

As duas bombas peristálticas foram mantidas para a alimentação das unidades seguindo as mesmas condições operacionais anteriores.

Nesta fase o efluente industrial era mantido nos respectivos tanques de alimentação a temperatura ambiente.

O acompanhamento analítico para a condução operacional, assim como para o acompanhamento da eficiência na remoção da DQO seguiram as mesmas rotinas das fases anteriores.

A idade do lodo foi mantida em 5 dias ao longo do período de estudo.

A evolução da unidade foi acompanhada pelo período de 20 dias.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PRIMEIRA FASE

Esta primeira fase visou acompanhar as duas unidades experimentais chamadas de T01- E – esgoto sanitário sem adição de macro e micronutrientes e T02 - S – esgoto sintético adicionado de nitrogênio e fósforo. O esgoto sanitário utilizado era proveniente da estação de tratamento de esgoto de Curitiba (ETE Belém)

5.1.1 Caracterização das águas residuárias

Os parâmetros obtidos no acompanhamento das unidades piloto estão anotados no Anexo 1, sendo apresentado na seqüência valores médios obtidos no período de acompanhamento.

As Tabelas 9 e 10 apresentam os valores médios de DQO e idade do lodo nas águas residuárias bruta doméstica e sintética, assim como os valores médios de DQO após tratamento.

As altas eficiências observadas na remoção de DQO eram esperadas face às características de biodegradabilidade de esgoto doméstico. Estas eficiências se mantiveram dentro de uma certa constância mesmo frente a uma variação de 200% em relação a DQO de entrada, demonstrando um sistema em equilíbrio.

Tabela 9 – Valores médios de DQO afluente, DQO total no efluente final e a eficiência em relação a remoção de DQO

T01-E – Esgoto Doméstico sem adição de micronutrientes				
Semana	DQO total média de entrada (mg/l)	DQO total média de saída (mg/l)	Eficiência ² média de remoção (%)	Idade do lodo θ (dias)
1	492,94 (165,39 a 742)	22,01 (10 a 53,41)	95,53	89,38
2	712 (374 a 1035)	21 (10 a 122)	97,05	95,6
3	375,25 (253,59 a 409)	13,75 (5 a 41,51)	96,33	15,83
4	1144,78 (364 a 1350,56)	21,75 (20 a 24)	98,10	19,67
Média			96,75	

OBS: Valores em parêntesis correspondem à faixa de variação do parâmetro.

$$^2 \text{Eficiência} = \left[\frac{\text{DQO entrada} - \text{DQO saída}}{\text{DQO entrada}} \right] * 100$$

Pode-se observar na Tabela 9 e 10 e melhor visualizado nas figuras 32 e 33 que a variação da idade do lodo de 15 a 95 dias não influenciou na eficiência final de remoção de DQO, observação esta que vem de encontro ao estudo realizado por ALEM (1981) indicando que a idade do lodo entre 3 dias até um valor de 15 dias a DQO é reduzida a valores mínimos.

Figura 32– Comparativo entre eficiência de remoção de DQO e a idade do lodo – Esgoto doméstico sem adição de micronutrientes.

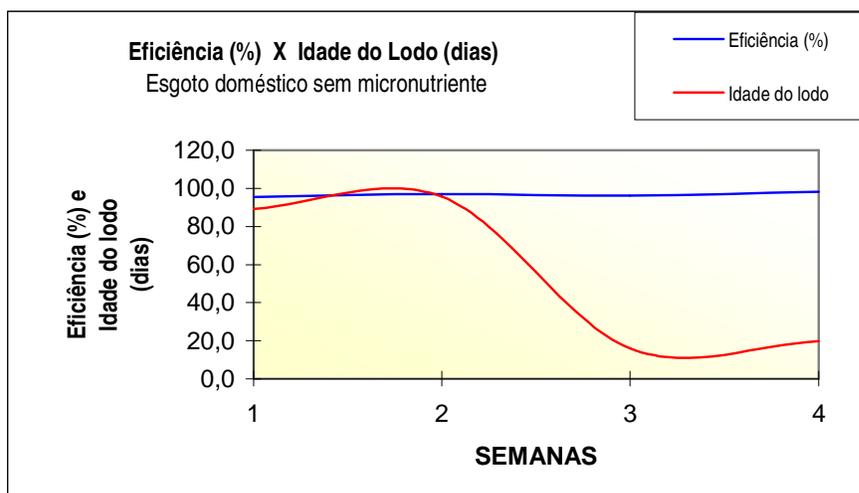
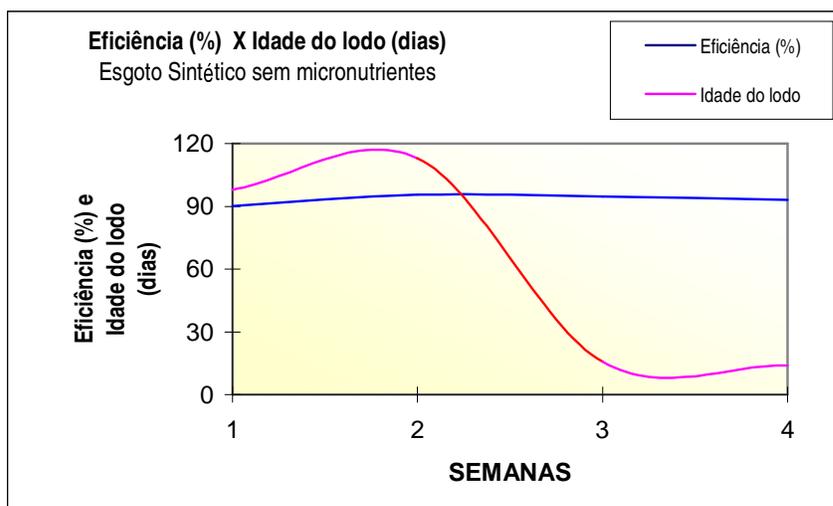


Figura 33 – Comparativo entre eficiência de remoção de DQO e a idade do lodo – Esgoto sintético sem adição de micronutrientes.



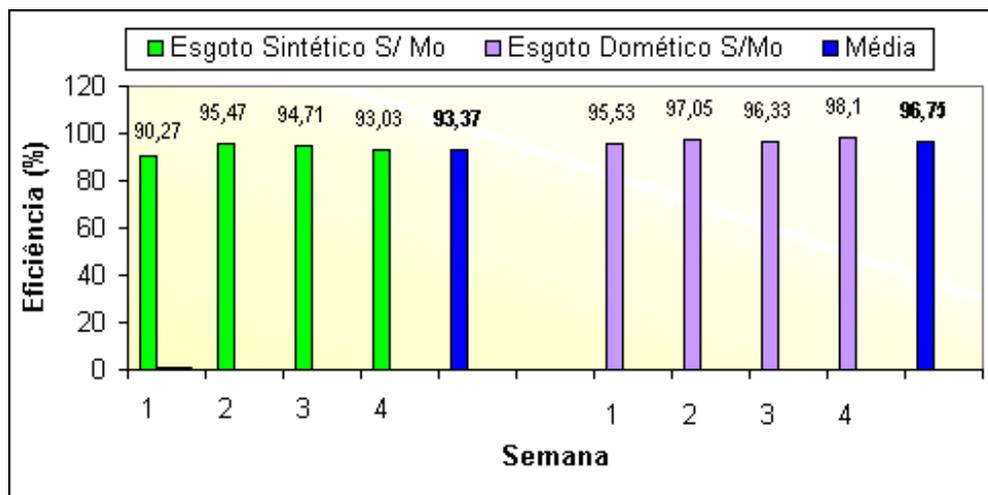
O esgoto sintético apesar de ser um preparado que procura se aproximar das características de biodegradabilidade do esgoto doméstico e sofrer uma menor variação da DQO de entrada, apresentou eficiências ligeiramente inferiores em relação às eficiências apresentadas para o esgoto doméstico (figura 34).

Tabela 10 - Valores médios de DQO afluente, DQO total no efluente final e a eficiência em relação a remoção de DQO

T02-S – Esgoto Sintético sem micronutrientes				
Semana	DQO total média de entrada (mg/l)	DQO total média de saída (mg/l)	Eficiência média de remoção (%)	Idade do lodo θ (dias)
1	308,55 (304 a 310,82)	30,02 (8 a 49,05)	90,27	98
2	298,67 (296 a 304)	13,53 (12 a 16,6)	95,47	113
3	271 (267 a 273)	14,33 (7 a 23)	94,71	15,66
4	294,04 (257,15 a 326)	20,5 (18 a 24)	93,03	13,92
média			93,37	

OBS: Valores em parêntesis correspondem a faixa de variação do parâmetro

Figura 34 – Comparativo entre eficiências de remoção de DQO entre Esgoto doméstico e esgoto sintético sem adição de micronutrientes.



Para os valores apresentados estimou-se que a DQO permanece com as mesmas concentrações até uma nova carga de alimentação.

As Tabelas 11 e 12 apresentam os valores da concentração dos macronutrientes e micronutrientes contidos nas águas residuárias domésticas e sintéticas brutas. Estes valores serviram de base para a escolha do(s) micronutrientes a serem adicionados na segunda fase.

O esgoto doméstico apresentou 75 % dos micronutrientes relacionados como ideais ao bom funcionamento biológico e em quantidades suficientes segundo a Tabela 7, o mesmo não ocorrendo com o efluente sintético o qual apresentou apenas a presença de sódio (Na), potássio (K) e cálcio (Ca) oriundos da correção do pH da solução de alimentação.

Tabela 11 – Concentração de macro e micronutrientes

T01-E – Esgoto Doméstico bruto sem adição de micronutrientes														
Amostragem	Mn	Cu	Mo	Se	Na	K	Al	Fe	Mg	Zn	Co	Ca	N	P
1	0,22								4,48				34,51	12,63
2	0,21	< 0,01	< 0,01	< 0,005	34,54	7,33	1,5	1,59	4,04	0,14		6,55	24,74	6,24
3	0,16	0,03	< 0,01	< 0,005	54,87	14,15	3,28	1,72	4,34	0,12		8,13	31,17	15,06
4	0,18	0,02	< 0,01	< 0,005	27,71	9,36	2,69	3,6	3,15	< 0,10	< 0,10	9,92		
5	0,18	< 0,01	< 0,01	< 0,005	52,03	10,5	2,98	1,17	3,89	0,13	< 0,10	9,93	54,23	25,98
Média	0,22	0,025	---	---	42,29	10,34	2,61	2,02	3,98	0,13	---	8,63	36,16	14,98

Tabela 12 – Concentração de macro e micronutrientes

T02-S – Esgoto Sintético bruto sem adição de micronutrientes														
Amostragem	Mn	Cu	Mo	Se	Na	K	Al	Fe	Mg	Zn	Co	Ca	N	P
1	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,005	5,7	40,59	< 0,10	< 0,05	< 0,10	< 0,10	< 0,10	0,74	----	----
2	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,005	26,77	0,64	< 0,10	< 0,05	< 0,10	< 0,10	< 0,10	0,67	----	----
3	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,005	28,03	< 0,10	< 0,10	< 0,05	< 0,10	< 0,10	< 0,10	0,59	----	----
Média	----	----	----	----	20,17	20,62	----	----	----	----	----	0,67	----	----

Observa-se nas Tabelas 11 e 12 a ausência de alguns micronutrientes. Dado a este fato optou-se pela adição do molibdênio como micronutriente e verificação de sua eficiência para a fase 2.

Para finalizar esta primeira fase apresenta-se na Tabela 13 o valor médio da taxa de respiração e taxa de respiração específica atrelada a média das eficiências registradas nos dias de medição da taxa de respiração.

A taxa de respiração ou taxa de utilização de oxigênio reflete a atividade dos microorganismos no sistema, sendo observado na Tabela 13 que apesar dos dois efluentes, doméstico e sintético, apresentarem taxas semelhantes de respiração o esgoto sintético teve um decréscimo de 4,5 % em relação ao doméstico na eficiência de remoção de DQO, indicando provável fator de inibição do metabolismo.

Tabela 13 – Taxas médias de respiração e respiração específica, eficiência média de remoção.

T01-E – Esgoto Doméstico sem micronutrientes			T02-S – Esgoto Sintético sem micronutrientes		
Taxa de respiração (mg O ₂ /l. min)	Taxa de respiração específica (mg O ₂ / mg SSVA.d)	Eficiência média de remoção (%)	Taxa de respiração (mg O ₂ / l.min)	Taxa de respiração específica (mg O ₂ / mg SSVA.d)	Eficiência média de remoção (%)
0,2462	0,106	98,46	0,2491	0,115	93,97

5.2 SEGUNDA FASE

Esta fase acompanhou as unidades T01- E e T02 – S, já em regime oriundas da fase anterior, agora com a adição do micronutriente molibdênio (Mo) mantendo-se as condições nutricionais básicas da fase anterior.

5.2.1 Caracterização das águas residuárias

Seguindo a mesma linha de apresentação anterior, os parâmetros obtidos no acompanhamento das unidades piloto estão apresentados no Anexo1, sendo na seqüência observados os valores médios obtidos no período de acompanhamento.

As Tabelas 14 e 15 apresentam os valores médios de DQO e idade do lodo no esgoto doméstico e sintético, assim como os valores médios de DQO após tratamento.

Da mesma forma da fase anterior, estimou-se que os valores da DQO permanecem com as mesmas concentrações até uma nova carga de alimentação.

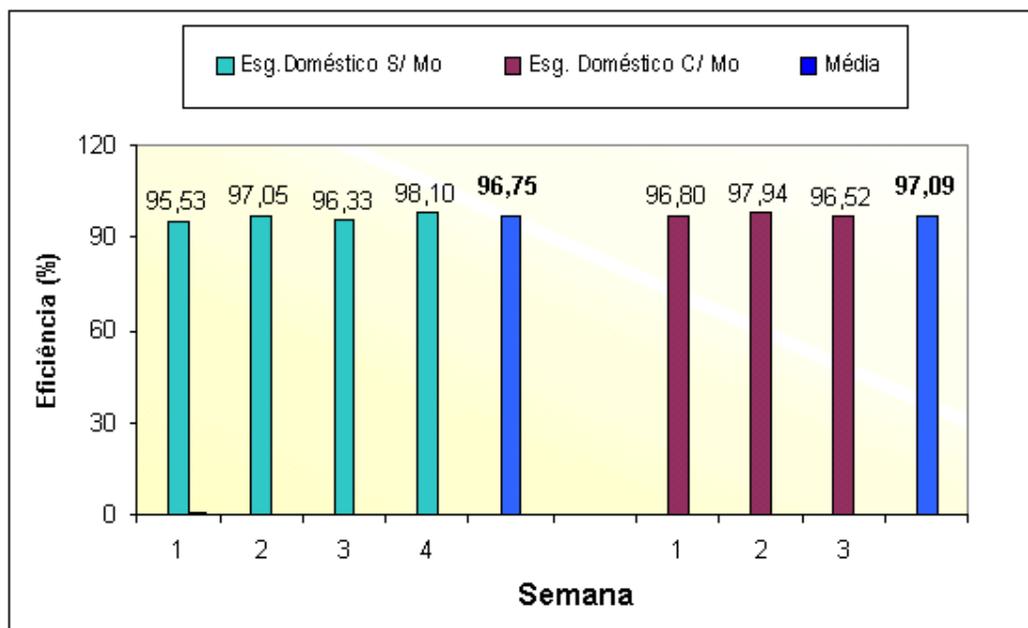
A eficiência média apresentada na Tabela 14 – esgoto doméstico com molibdênio, permanece dentro dos mesmos patamares aos observados na Tabela 9 – esgoto doméstico sem molibdênio, indicando que um sistema de tratamento operando em fase endógena com altos valores de remoção de substrato, aliados a uma condição nutricional (macro e micronutrientes) adequada, a adição de mais um micronutriente não apresenta ganhos para a remoção carbonácea conforme mostra a figura 35.

Tabela 14– Valores médios de DQO afluente, DQO total no efluente final e a eficiência em relação a remoção de DQO

T01-E – Esgoto Doméstico com micronutriente molibdênio (Mo)				
Semana	DQO total média de entrada (mg/l)	DQO total média de saída(mg/l)	Eficiência média de remoção (%)	Idade do lodo θ (dias)
1	446,67 (381 a 578)	14,29 (10 a 39)	96,80	19,89
2	751,25 (668 a 779)	15,50 (10 a 45)	97,94	19,65
3	657,00 (650 a 671)	22,83 (13,49 a 32)	96,52	16,54
média			97.09	18.69

OBS: Valores em parêntesis correspondem à faixa de variação do parâmetro.

Figura 35 – Comparativo entre eficiências de remoção de DQO entre Esgoto doméstico sem molibdênio e esgoto doméstico com molibdênio.



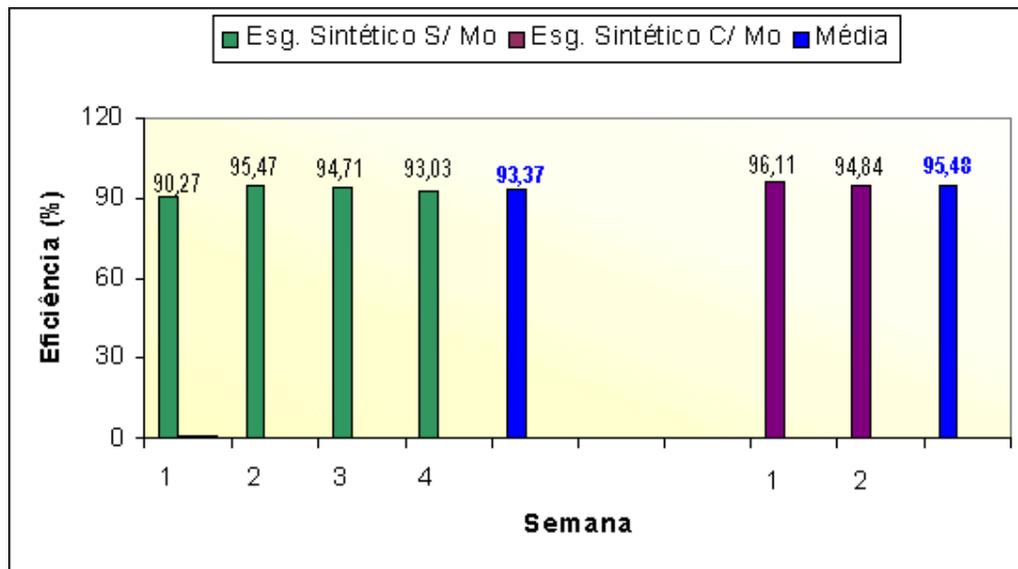
Seguindo na mesma linha de raciocínio, a eficiência média apresentada na Tabela 15 – esgoto sintético com molibdênio se comparadas com a Tabela 10 – esgoto sintético sem molibdênio indica um pequeno incremento na eficiência de remoção da DQO de 2,1 % conforme mostra a figura 36. O valor apresentado no pequeno aumento de eficiência pode se tornar significativo se considerada a energia à ser acrescentada ao sistema de tratamento para elevar-se a eficiência de 93% para 95 %, aliado ainda a necessidade de mudanças operacionais, quando comparadas com os mesmos ganhos com apenas adição de um micronutriente

Tabela 15– Valores médios de DQO afluente, DQO total no efluente final e a eficiência em relação a remoção de DQO

T02-S – Esgoto Sintético com micronutriente molibdênio (Mo)				
Semana	DQO total média de entrada (mg/l)	DQO total média de saída (mg/l)	Eficiência média de remoção (%)	Idade do lodo θ (dias)
1	311,50 (307 a 316)	12,09 (9 a 32)	96,11	17,54
2	353,50 (303 a 372)	18,25 (9 a 24)	94,84	16,97
Média	-----	-----	95,48	17,25

OBS: Valores em parêntesis correspondem à faixa de variação do parâmetro.

Figura 36 – Comparativo entre eficiências de remoção de DQO entre Esgoto sintético sem molibdênio e esgoto sintético com molibdênio.



As Tabelas 16 e 17 apresentam os valores da concentração dos macronutrientes e micronutrientes contidos nas águas residuárias domésticas e sintéticas brutas agora com o incremento do micronutriente molibdênio.

Tabela 16 – Concentração de macro e micronutrientes

T01-E – Esgoto Doméstico bruto com adição do micronutriente molibdênio (Mo)														
Amostragem	Mn	Cu	Mo	Se	Na	K	Al	Fe	Mg	Zn	Co	Ca	N	P
1	0,12	0,03	0,03	< 0,005	53,27	12,8	1,9	1,04	3,5	< 0,10	< 0,10	16,57	17,29	12,59

Tabela 17 – Concentração de macro e micronutrientes em (mg/l)

T02-S – Esgoto Sintético bruto com adição do micronutriente molibdênio (Mo)														
Amostragem	Mn	Cu	Mo	Se	Na	K	Al	Fe	Mg	Zn	Co	Ca	N	P
1	< 0,10	< 0,10	0,02	< 0,005	26,86	6,43	< 0,10	< 0,05	< 0,5	< 0,10	< 0,10	0,51	18,13	10,07
2	4,38	< 0,10	0,03	< 0,005	23,63	0,54	< 0,10	< 0,05	< 0,5	< 0,10	< 0,10	0,64	16,65	22,04
Média	---	---	0,025	---	25,24	3,48	---	---	---	---	---	0,57	17,39	16,05

Observa-se na Tabela 17 o valor de 4,38 mg/l de manganês extrapolou em muito a realidade do experimento, visto que o mesmo não fora adicionado a esta fase. O valor apresentado é um indicativo de um desvio analítico (contaminação de vidraria, contaminação na digestão, erro analítico,..) durante o processamento da amostra.

Na Tabela 18 são apresentados os valores médios da taxa de respiração e taxa de respiração específica atrelada a eficiência média durante o período de medição.

Os valores apresentados para o esgoto doméstico na Tabela 13 se comparados com os valores da Tabela 18, observa-se que houve um pequeno aumento da atividade metabólica com uma redução na eficiência média de 2,2 %, condição esta visualizada por outros pesquisadores, nem sempre o aumento da atividade metabólica leva a um aumento na remoção do substrato (DQO ou DBO).

Os valores apresentados para o esgoto sintético na Tabela 13 se comparados com os valores da Tabela 18, observa-se que houve um pequeno aumento da atividade metabólica com a manutenção da eficiência média, condição esta que indica uma pequena estimulação.

Observou-se, ainda nesta fase, que após a adição do micronutriente molibdênio a unidade T02-S operando com esgoto sintético, apresentou uma redução do tempo de sedimentação dos sólidos em suspensão, estando o efluente clarificado e apto para ser descartado em 45 minutos, reduzindo em uma hora o tempo anteriormente observado.

Tabela 18 – Taxas médias de respiração e respiração específica, eficiência média de remoção.

T01-E – Esgoto Doméstico com micronutriente (Mo)			T02-S – Esgoto Sintético com micronutriente (Mo)		
Taxa de respiração (mg O ₂ /l. min)	Taxa de respiração específica (mg O ₂ / mg SSVA.d)	Eficiência média de remoção (%)	Taxa de respiração (mg O ₂ / l.min)	Taxa de respiração específica (mg O ₂ / mg SSVA.d)	Eficiência média de remoção (%)
0,2424	0,136	96,26	0,136	0,149	94,26

5.3 TERCEIRA FASE

Acompanhou-se a unidade T01- E a qual sofreu a substituição do substrato doméstico por um substrato industrial (ind. de papel) acrescido dos macronutrientes nitrogênio e fósforo sendo após sua estabilização acrescido do micronutriente molibdênio (Mo) e a T02 – S a qual permaneceu nas condições operacionais anteriores, sendo adicionado ao micronutriente molibdênio (Mo) o micronutriente manganês (Mn).

5.3.1 Caracterização das águas residuárias

Os parâmetros obtidos no acompanhamento das unidades piloto estão apresentados no Anexo 1, sendo na seqüência observados os valores médios obtidos no período de acompanhamento.

Mantendo-se a mesma linha de ordenação dos dados das fases anteriores, estimou-se que os valores da DQO permanecem com as mesmas concentrações até uma nova carga de alimentação.

A Tabela 19 apresenta os valores médios de DQO e idade do lodo nas águas residuárias bruta industrial sem a adição do micronutriente molibdênio (Mo) e após a adição do micronutriente, assim como os valores médios de DQO após tratamento para as duas situações.

O maior tempo para a evolução da massa microbiana oriunda da fase anterior (esgoto doméstico com adição de molibdênio) para esta fase já era esperada, apesar da relação média entre DQO/DBO (2,19) do esgoto industrial estar bem próxima a relação DQO/DBO (2,31) do esgoto doméstico, mas face a composição do efluente industrial o período de aclimação foi de 10 dias.

Observa-se ainda pela Tabela 19 que o sistema evoluiu até atingir uma eficiência média da ordem de 91,31 %, caindo a partir da segunda semana de adição do molibdênio atingindo um valor médio de eficiência na ultima semana de 78,28 %.

O decréscimo da eficiência na remoção carbonácea pode estar associada à complexidade das características físico-químicas do esgoto industrial junto com a presença de micronutrientes em concentrações acima do limite estequiométrico, levando ao antagonismo de outros elementos traços, inativando a condição de

catalisadores enzimáticos. Outro ponto visualizado aliado ao supracitado, está na ação do íon cálcio na permeabilidade da membrana celular, facilitando com que concentrações além do necessário entrem na célula atingindo níveis de toxicidade diminuindo ou até inativando o metabolismo bacteriano conforme já apresentado na Tabela 5.

A partir da terceira semana o experimento começou apresentar dificuldades na manutenção dos sólidos suspensos em total mistura, visualizando-se a aderência destes sólidos a parede da unidade piloto. O sistema de mistura auxiliar (agitador magnético) não foi eficaz na correção deste problema, levando a um menor contato da massa microbiana com o substrato adicionado.

Tabela 19– Valores médios de DQO afluente, DQO total no efluente final e a eficiência em relação a remoção de DQO

T01-E – Esgoto Industrial sem adição de micronutrientes				
Semana	DQO total média de entrada (mg/l)	DQO total média de saída (mg/l)	Eficiência média de remoção (%)	Idade do lodo θ (dias)
1	1359,64 (1198.56 a 1439)	360,12 (348 a 384)	73.51	17,35
2	1161,31 (1198.56 a 1152)	216,29 (189,47 a 231)	81.37	13,13
3	2234,67 (2107 a 2277.22)	194,14 (157 a 223,57)	91.31	14,42
Média	1585,21	256,85	82,06	14,97
T01-E – Esgoto Industrial com adição do micronutriente (Mo)				
Semana	DQO total média de entrada (mg/l)	DQO total média de Saída (mg/l)	Eficiência média de remoção (%)	Idade do lodo θ (dias)
1	2102,44 (1368 a 2836.88)	182,68 (116 a 211,75)	91,31	13,70
2	2117,55 (1638 a 2836.88)	192,49 (170 a 198)	90,91	15,15
3	1383,67 (1179 a 1793)	205,55 (184,66 a 206)	85,14	16,67
Média 1	1867,89	193,57	89,12	15,17
4 *	1710,75 (1190 a 1888)	371,5 (366 a 396)	78,28	15,83
Média 2	1828,60	238,05	86,41	15,33

OBS: Valores em parêntesis correspondem à faixa de variação do parâmetro.

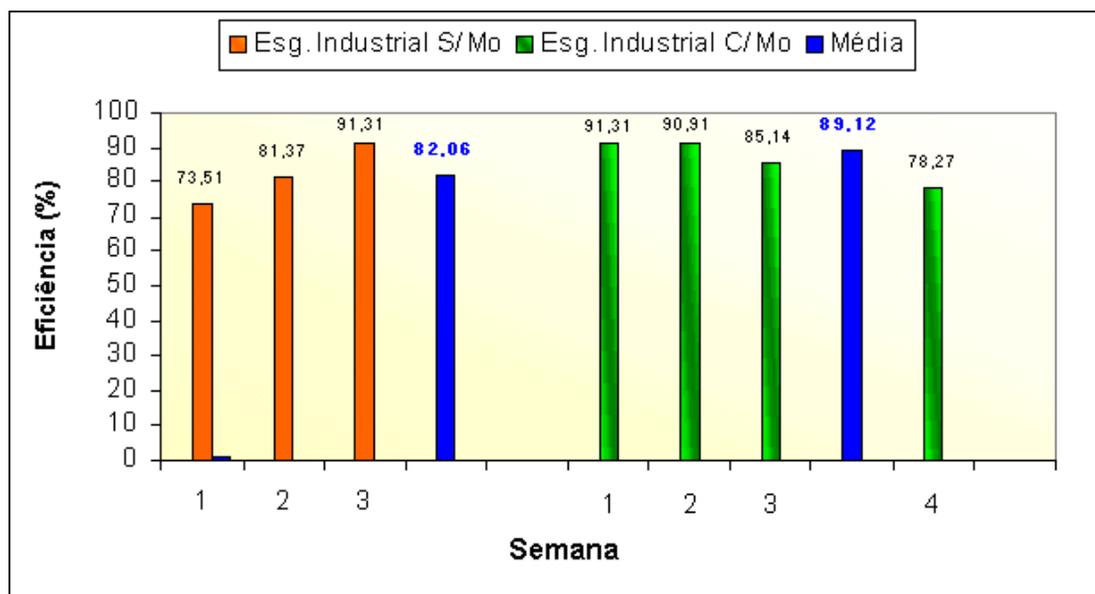
(*) unidade experimental com agitação

média 1 - consideradas as três primeiras semanas

média 2 - consideradas as quatro semanas

Considerando que no experimento a última semana de corrida apresentou problemas operacionais e que os resultados desta semana não estariam refletindo com consistência a realidade depurativa da fase 3, efetuou-se uma primeira análise da Tabela 19 desconsiderando os resultados da última semana. Esta análise mostra que a média das eficiências da unidade T01-E – Industrial sem molibdênio ficou em 82,06 % e se compararmos com a eficiência média desta unidade após adição do molibdênio até a terceira semana (89,12%), verifica-se um ganho de 7% na remoção de DQO total (figura 37).

Figura 37 – Comparativo entre eficiências de remoção de DQO entre Esgoto industrial sem molibdênio e esgoto industrial com molibdênio.



A Tabela 20 apresenta os valores médios de DQO e idade do lodo no esgoto sintético com adição dos micronutrientes molibdênio (Mo) e manganês (Mn), assim como os valores médios de DQO após tratamento.

O estudo comparativo da Tabela 15 – esgoto sintético com molibdênio com a Tabela 20 – esgoto sintético com molibdênio e manganês mostram um decréscimo da eficiência média de 7,04 % , fato este também visualizado por BURGESS (1999) em seu experimento, indicando efeitos inibidores quando se associa dois ou mais micronutrientes levando a antagonismos ou sinergismos benéficos ou maléficis a condução microbiológica (figura 38).

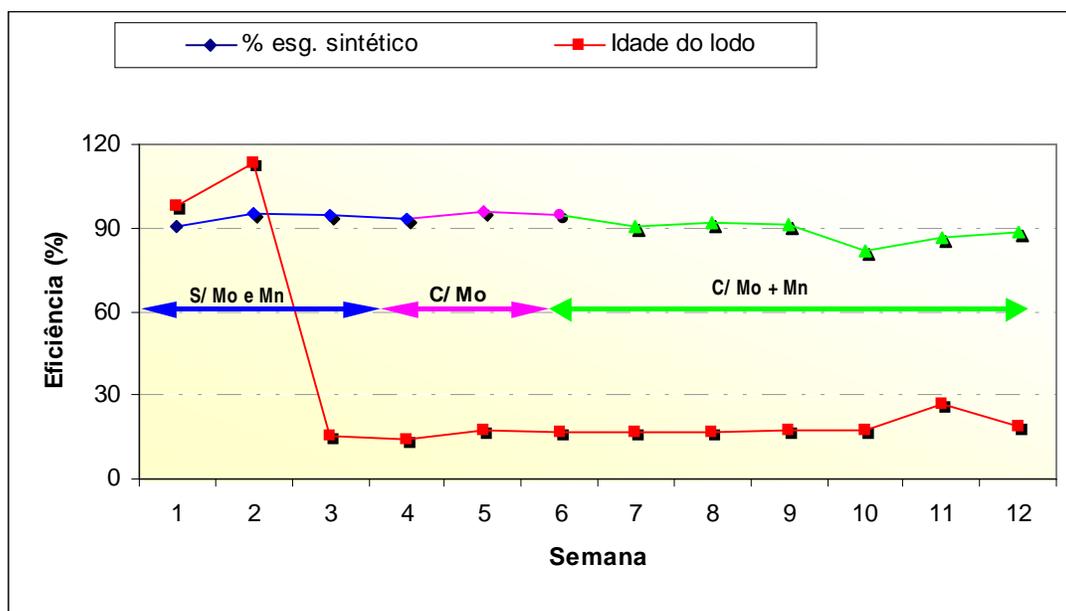
Tabela 20 – Valores médios de DQO afluente, DQO total no efluente final e a eficiência em relação à remoção de DQO

T02-S – Esgoto Sintético com micronutriente molibdênio (Mo) e manganês (Mn)				
Semana	DQO total média de entrada (mg/l)	DQO total média de saída (mg/l)	Eficiência média de remoção (%)	Idade do lodo θ (dias)
1	269,83 (233.33 a 287)	26,50 (19 a 34)	90.17	16,58
2	269,81 (246 a 293.62)	21,60 (21 a 43.82)	91,99	17,08
3	293,00	25,33 (14 a 32)	91.35	17,44
4	307,93	55,55 (26 a 44)	81,96	17,67
5	324,01 (257 a 493)	43,25 (23 a 88)	86,65	26,53
6 *	240,5 (235 a 246)	27,75 (21 a 41)	88,46	18,72
Média			88,43	19,00

OBS: Valores em parêntesis correspondem à faixa de variação do parâmetro.

(*) unidade experimental com agitação

Figura 38 – Comparativo entre eficiências de remoção de DQO entre Esgoto sintético sem micronutrientes, esgoto sintético com molibdênio e esgoto sintético com molibdênio e manganês.



As Tabelas 21 e 22 apresentam os valores da concentração dos macronutrientes e micronutrientes contidos no esgoto industrial e sintético bruto. O que mais chama atenção na Tabela 21 é a presença de 67% dos micronutrientes relacionados como necessários ao processo biológico, estando estes acima das condições observadas no esgoto doméstico, sendo este comparativo melhor visualizado na figura 39.

Tabela 21 – Concentração de macro e micronutrientes

T01-E – Esgoto Industrial bruto sem adição do micronutriente molibdênio (Mo)														
Amostragem	Mn	Cu	Mo	Se	Na	K	Al	Fe	Mg	Zn	Co	Ca	N	P
1	1,35	< 0,01	< 0,01	< 0,005	60,38	17,42	0,88	1,12	11,42	< 0,1	< 0,10	28,3	12,76	4,75
2	1,26	< 0,01	< 0,01	< 0,005	59,26	19,49	2,25	1,3	11,25	0,14	< 0,10	25,83	21,92	10,35
3	1,56	0,04	< 0,01	< 0,005	61,57	21,52	1,45	0,61	10,65	0,11	< 0,10	35,68	13,86	10,08
Média	1,39	0,013	----	----	60,40	19,48	1,53	1,01	11,11	0,08	---	29,94	16,18	8,39
T01-E – Esgoto Industrial bruto com adição do micronutriente molibdênio (Mo)														
4	1,41	< 0,01	0,03	< 0,005	55,28	127,84	1,2	0,48	12,32	< 0,10	< 0,10	26,93	11,08	12,49

Figura 39 – Comparativo entre as concentrações médias de micronutrientes no esgoto doméstico e esgoto industrial na amostra bruta.

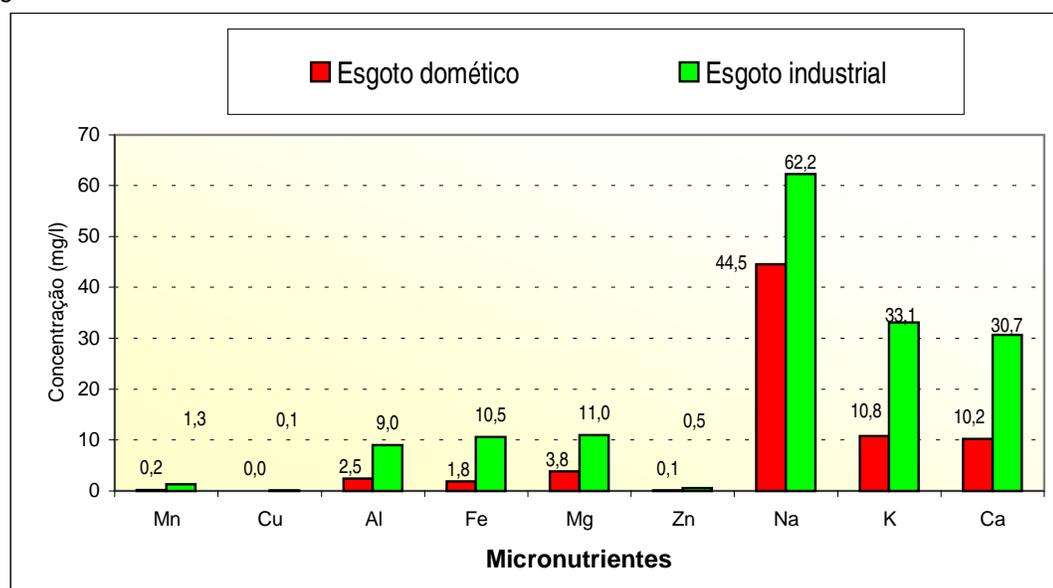


Tabela 22 – Concentração de macro e micronutrientes

T02-S – Esgoto Sintético bruto com adição do micronutriente molibdênio (Mo) e manganês (Mn)														
Amostragem	Mn	Cu	Mo	Se	Na	K	Al	Fe	Mg	Zn	Co	Ca	N	P
1	0,05		0,04										26,85	5,98
2	0,02	< 0,01	0,03	< 0,005	28,33	< 0,10	< 0,10	< 0,05	< 0,10	< 0,1	< 0,1	< 0,1	26,65	11,11
3	0,02	< 0,01	0,04	< 0,005	27,51	< 0,10	< 0,10	< 0,05	< 0,10	< 0,10	< 0,10	0,23	21,34	4,36
4	< 0,10	< 0,10	0,02	< 0,005	27,05	< 0,10	< 0,10	< 0,05	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	22,82	11,19
Média	0,022	---	0,032	---	27,63	---	---	---	---	---	---	0,08	24,41	8,16

Na Tabela 23 são apresentados os valores médios da taxa de respiração e taxa de respiração específica atreladas as eficiências médias durante o período de medição. Os valores mostram uma certa estabilidade no metabolismo com leve aumento da eficiência de remoção para a unidade operando com efluente industrial com molibdênio. Para o efluente sintético se comparado ao apresentado na Tabela 18 observa-se um leve aumento da taxa de respiração específica, sendo que este aumento não refletiu no aumento da eficiência para o período de acompanhamento, observação esta já comentada na fase 2.

Tabela 23 – Taxas médias de respiração e respiração específica, eficiência média de remoção.

T01-E – Esgoto Industrial sem adição de micronutrientes			T02-S – Esgoto Sintético com adição de micronutrientes (Mo) e (Mn)		
Taxa de respiração (mg O ₂ /l. min)	Taxa de respiração específica (mg O ₂ / mg SSVA.d)	Eficiência média de remoção (%)	Taxa de respiração (mg O ₂ / l.min)	Taxa de respiração específica (mg O ₂ / mg SSVA.d)	Eficiência média de remoção (%)
0,4152	0,128	84,42	0,1011	0,1925	90,99
T01-E – Esgoto Industrial com adição de micronutrientes (Mo)					
0,3188	0,127	85,75			

5.4 QUARTA FASE

Conforme descrito no item 4.6.4, a unidade T01- E – Esgoto industrial sofreu inicialmente um decréscimo na idade do lodo passando da casa dos 15 dias em média para a casa dos 8 (oito) dias, já a unidade T02-S - Esgoto sintético passou a receber o esgoto industrial sem a adição do micronutriente molibdênio (Mo), mantendo-se a condição nutricional básica e com a manutenção da idade do lodo em 8 (oito) dias.

Após observação do comportamento das unidades por duas semanas, constatou-se que a unidade T02-S apresentava-se com 2,5 % a mais na eficiência na remoção de DQO do que a unidade T01- E. Como a unidade T02-S vinha operando desde a fase 2 com adição de micronutrientes (molibdênio - fase 2 e molibdênio e manganês – fase 3) acredita-se que ao longo deste período (8 semanas) ocorreu a adsorção destes micronutrientes a massa biológica, podendo este fenômeno ter influenciado no ganho de eficiência acima mencionado. Face ao exposto decidiu-se reiniciar a fase 4 com as mesmas condições de aclimatação do inoculo e condução operacional evitando possíveis desvios.

5.4.1 Caracterização das águas residuárias

Os parâmetros obtidos no acompanhamento das unidades piloto estão apresentados no anexo 1, sendo na seqüência observados os valores médios obtidos na semana de acompanhamento.

As Tabelas 25 e 26 apresentam os valores médios de DQO e idade do lodo nas águas residuárias bruta industrial sem e com micronutrientes, assim como os valores médios de DQO após tratamento.

Mantendo-se a mesma linha de ordenação dos dados, estimou-se que os valores da DQO permanecem com as mesmas concentrações até uma nova carga de alimentação.

Analisando o valor apresentado da eficiência média de remoção de DQO da Tabela 25 T01-E – Esgoto industrial com molibdênio (idade do lodo 5 dias) com a Tabela 19 T01-E Esgoto industrial com molibdênio (idade do lodo 15 dias), observa-se uma queda na eficiência média de 8,36% (cálculos sem há quarta semana), e de

4,11 % quando se observa os valores da Tabela 19 T01-E Esgoto industrial sem molibdênio (idade do lodo 15 dias) e da Tabela 26 T02-S – Esgoto industrial sem molibdênio (idade do lodo 5 dias) quedas estas esperadas, podendo-se questionar as razões destas diferenças. Primeiramente observa-se que um sistema operando com uma idade do lodo mais alta, a fase de crescimento bacteriano é mais baixa, portanto necessitando de menores quantidades de micronutrientes, já um sistema operando com idades mais baixas a fase crescimento é mais acentuada, logo maiores quantidades de micronutrientes são necessários. Aliado ao acima exposto visualiza-se uma possível interação entre o substrato em alimentação e os demais micronutrientes existentes, diminuindo desta forma a disponibilidade destes micronutrientes a massa microbiológica acarretando desta forma uma menor diferença para idades mais baixas.

A condição acima é também visualizada quando se observa o valor da eficiência média nos sistemas com e sem molibdênio e com idades do lodo variando de 15 e 5 dias (Tabelas 26 e 25, e 19). Para uma melhor visualização a Tabela 24 e figura 40 mostram que a diferença na eficiência média de remoção de DQO é mais acentuada em sistemas operando em idades de lodo mais elevadas, sendo de 7,06 % (idade de 15 dias) e de 2,81 % (idade de 5 dias).

Tabela 24 – Comparativo de eficiências relacionados à idade do lodo

SISTEMA Efluente industrial	Idade do Lodo θ (dias)		Diferença de Eficiência (%)
	15 dias	5 dias	
Sem molibdênio	82,06	77,95	4,11
Com molibdênio	89,12	80,76	8,36
Diferença de Eficiência (%)	7,06	2,81	

Figura 40 – Comparativo de eficiências relacionados à idade do lodo.

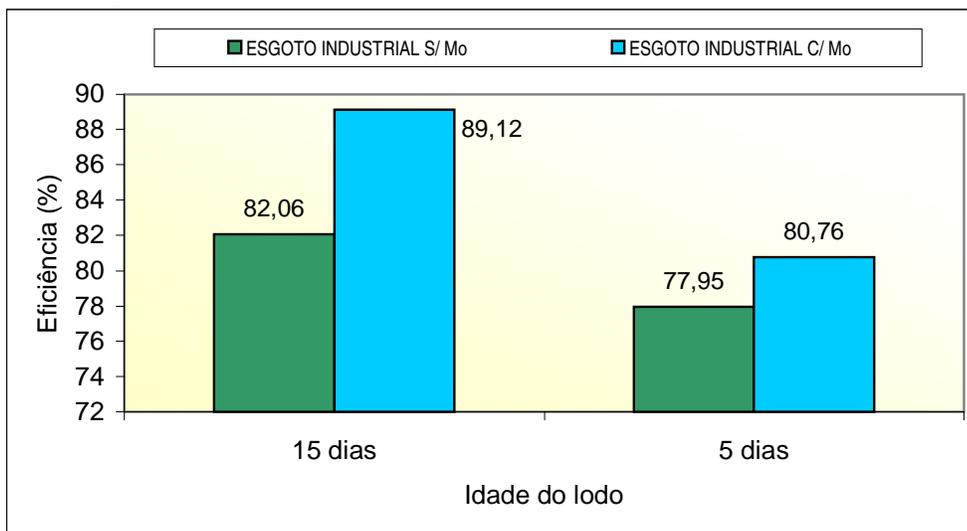


Tabela 25 – Valores médios de DQO afluente, DQO total no efluente final e a eficiência em relação a remoção de DQO

T01-E – Esgoto Industrial com adição de micronutrientes (Mo) - reduçã o idade do lodo				
Semana	DQO total média de entrada (mg/l)	DQO total média de saída (mg/l)	Eficiência média de remoção (%)	Idade do lodo θ (dias)
1	1366,80 (1190 a 1512)	328,00 (308 a 375)	76,00	7,85
2	1837 (1430 a 1837)	314,25 (291 a 426)	82,89	8,33
Média	1601,90	321,12	79,44	8,09
3	1373,57 (657,89 a 1373,57)	326,09 (124,26 a 348,16)	76,25	4,92
4	967,37 (831,97 a 1373,57)	238,42 (184,92 a 247,15)	75,35	5,00
5	990,48 (831,97 a 1624,51)	182,58 (169,96 a 204,55)	81,57	4,99
6	1624,51	164,42 (134,61 a 184,61)	89,88	5,00
Média	1238,98	227,88	80,76	4,98

OBS: Valores em parêntesis correspondem à faixa de variação do parâmetro

Tabela 26 – Valores médios de DQO afluente, DQO total no efluente final e a eficiência em relação a remoção de DQO

T02-S – Esgoto Industrial sem adição do micronutriente (Mo) – redução idade do lodo				
Semana	DQO total média de entrada (mg/l)	DQO total média de saída (mg/l)	Eficiência média de remoção (%)	Idade do lodo θ (dias)
1	992,67 (774 a 1430)	203 (126 a 336)	79,55	8,45
2	1769,17 (1430 a 1837)	277,00 (246 a 294)	84,34	8,30
Média	1380,58	240	81,94	8,09
3	1373,57 (657,89 a 1373,57)	315,41 (109,22 a 326,89)	77,03	4,93
4	940,29 (831,97 a 1373,57)	275,20 (230,09 a 314,27)	70,73	5,00
5	990,48 (831,97 a 1624,51)	219,20 (197,49 a 242,64)	76,34	5,00
6	1624,51	199,50 (190,3 a 250)	87,72	5,00
Média	1232,21	252,33	77,95	4,98

OBS: Valores em parêntesis correspondem à faixa de variação do parâmetro.

A Tabela 27 apresenta os valores da concentração dos macronutrientes e micronutrientes contidos na água residuária industrial.

O que mais chama a atenção quando compara-se os valores da Tabela 27 com a Tabela 21, são os valores apresentados pelos micronutrientes alumínio, ferro e zinco na primeira semana, estando estes muito acima da média, ao contrário do fósforo que apresentou valores baixos. Estas oscilações podem ser originadas por mudanças no processo produtivo ou manutenções, limpezas de equipamentos.

Tabela 27 – Concentração de macro e micronutrientes

T01-E – Esgoto Industrial bruto sem adição do micronutriente molibdênio (Mo)														
Amostra	Mn	Cu	Mo	Se	Na	K	Al	Fe	Mg	Zn	Co	Ca	N	P
1	0,86	0,43	< 0,01	< 0,01	46,2	20,04	34,06	40,59	11,51	1,84	< 0,10	39,83	10,54	1,98
2	1,75	0,02	< 0,01	< 0,005	82,89	15,51	1,04	4,11	9,68	0,13	< 0,10	26,25	---	---
3	1,49	0,01	< 0,01	< 0,005	83,53	24,15	0,89	1,47	10,34	< 0,10	< 0,10	25,69	15,71	2,78
Média	1,37	0,15	----	----	70,87	19,9	11,99	15,39	10,51	0,66	----	30,59	13,12	2,38
T01-E – Esgoto Industrial bruto com adição do micronutriente molibdênio (Mo)														
4	0,74	0,34	0,02	< 0,01	48,56	18,96	30,06	34,69	10,63	1,63	< 0,10	36,71	---	---

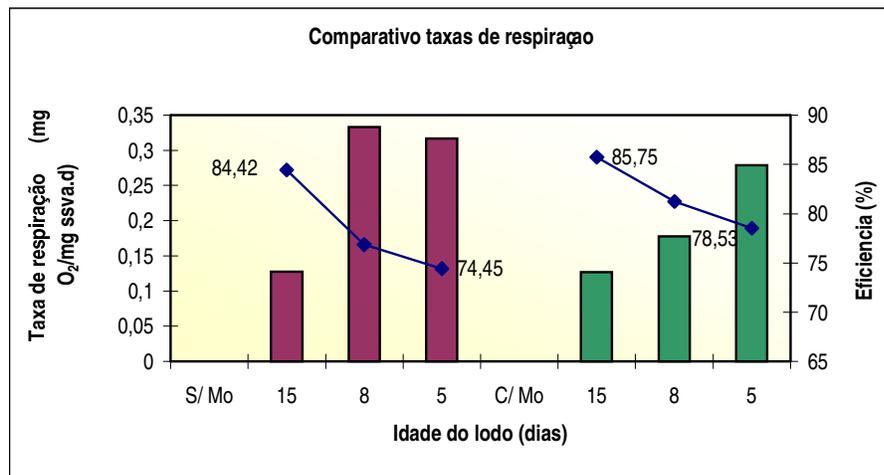
Na Tabela 28 são apresentados os valores médios da taxa de respiração e taxa de respiração específica atreladas as eficiências médias durante o período de medição.

Tabela 28 – Taxas médias de respiração e respiração específica, eficiência média de remoção.

T02-S – Esgoto Industrial sem adição de micronutrientes – idade do lodo 8 dias			T01-E – Esgoto Industrial com adição de micronutrientes - idade do lodo 8 dias		
Taxa de respiração (mg O ₂ /l. min)	Taxa de respiração específica (mg O ₂ / mg SSVA. d).	Eficiência média de remoção (%)	Taxa de respiração (mg O ₂ / l.min)	Taxa de respiração específica (mg O ₂ / mg SSVA. d).	Eficiência média de remoção (%)
0,352	0,333	76,86	0,417	0,178	81,24
T02 – S Esgoto Industrial sem adição de micronutrientes (Mo) - idade do lodo 5 dias			T01-E – Esgoto Industrial com adição de micronutrientes - idade do lodo 5 dias		
0,252	0,317	74,45	0,251	0,279	78,53

Comparando-se as taxas médias apresentadas acima e os da Tabela 23, verifica-se uma queda na eficiência com um aumento na taxa de respiração, oscilações estas já esperadas. Destaca-se na figura 41 a uniformidade apresentada para a taxa de respiração no efluente contendo molibdênio, o mesmo não ocorrendo para o efluente sem molibdênio.

Figura 41 – Comparativo entre taxa de respiração do esgoto industrial sem e com molibdênio em diferentes idades de lodo e suas respectivas eficiências na remoção de DQO.



Nesta fase, a título de observação, procurou-se acompanhar a evolução das concentrações dos micronutrientes no lodo, tendo como base o lodo de inoculação inicial. Nas Tabelas 29 e 30 e melhor visualizado nas figuras 42 e 43 um acúmulo destes micronutrientes na massa de lodo ativado, podendo, ao longo do tempo trazer efeitos tóxicos conforme comentado no item 3.5.4.2.

Tabela 29 – Micronutrientes acumulados no lodo ativado unidade com adição de molibdênio

		Mn	Cu	Mo	Se	Na	K	Al	Fe	Mg	Zn	Co	Ca
Lodo inoculo	23/jan	0,57	0,07	< 0,01	< 0,005	43,17	12,33	5,91	3,24	6,75	0,84	< 0,10	12,76
Lodo sedimentado	29/jan	3,54	0,78	0,26	< 0,005	125,79	38,32	13,29	17,91	17,78	5,4	< 0,10	50,69
	05/fev	27,67	1,23	0,3	< 0,005	129,7	33,38	33,76	62,58	25,3	2,47	< 0,10	70,48
	10/fev	33,29	2,03	0,28	< 0,005	106,99	44,12	21,09	60,58	26,52	2,77	< 0,10	77,06

Figura 42 – Comparativo entre concentrações de micronutrientes no lodo inoculado e seus respectivos acúmulos ao longo do experimento co esgoto industrial com molibdênio.

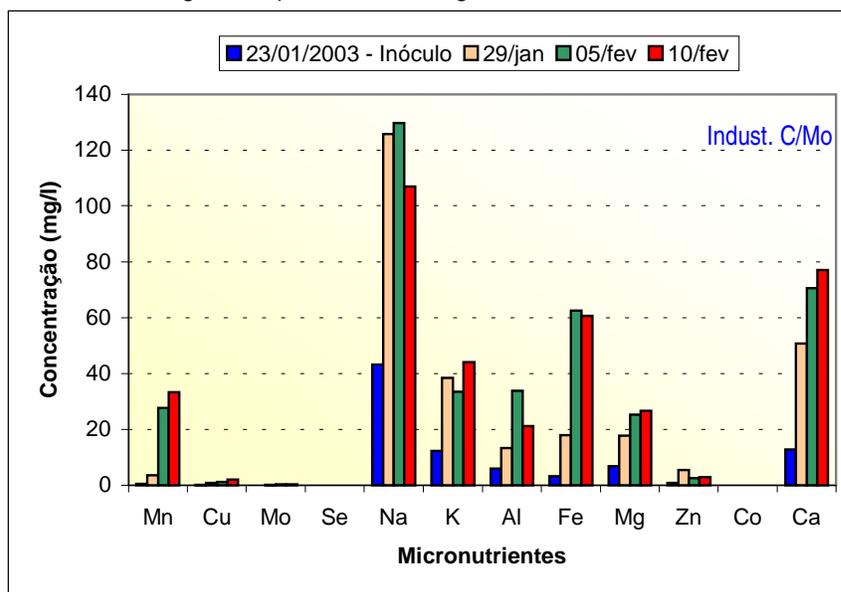
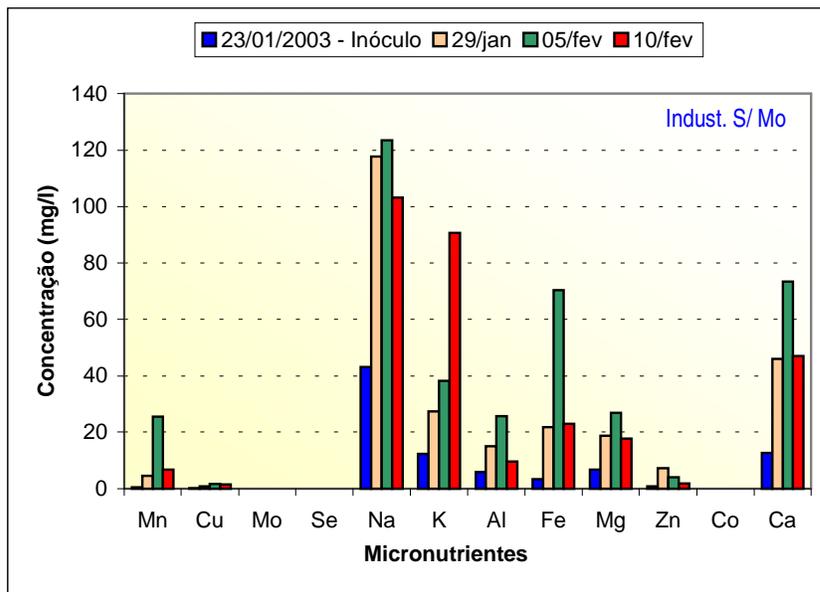


Tabela 30 - Micronutrientes acumulados no lodo ativado unidade sem adição de molibdênio

		Mn	Cu	Mo	Se	Na	K	Al	Fe	Mg	Zn	Co	Ca
Lodo inoculo	23/jan	0,57	0,07	< 0,01	< 0,005	43,17	12,33	5,91	3,24	6,75	0,84	< 0,10	12,76
Lodo sedimentado	29/jan	4,56	0,86	< 0,01	< 0,005	117,71	27,35	15,09	21,87	18,73	7,23	< 0,10	45,99
	05/fev	25,53	1,73	< 0,01	< 0,005	123,49	38,2	25,66	70,41	26,96	4	< 0,10	73,48
	10/fev	6,68	1,44	< 0,01	< 0,005	103,23	90,76	9,51	22,98	17,8	1,8	< 0,10	47,06

Figura 43 – Comparativo entre concentrações de micronutrientes no lodo inoculado e seus respectivos acúmulos ao longo do experimento com esgoto industrial sem molibdênio.



6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os dados obtidos ao longo dos experimentos, mostram que o balanço macronutricional associado à adição suplementar de micronutrientes, possui o potencial de melhorar a eficiência de remoção carbonácea expressos em DQO total.

Naturalmente muitos são os fatores que podem influenciar no potencial destes micronutrientes na efetividade microbiológica de degradação da matéria carbonácea, e da estabilidade da massa de lodos ativado conforme relatado ao longo do trabalho.

Reforçando ao acima exposto e com base na comparação entre as quatro fases apresentam-se pontos relevantes a conclusão:

1. Apesar dos efluentes doméstico e industrial apresentarem relações entre DQO/DBO bem próximas, indicativo de uma condição de biodegradabilidade semelhante, apresentaram resultados diferenciados, sendo observado aproximadamente 15% a mais na eficiência para o esgoto doméstico sem adição de micronutriente e de 8% quando da adição de micronutriente. Indicando que a composição das águas residuárias deve ser considerada neste processo.
2. Seguindo na mesma linha de raciocínio do item acima, o comparativo entre a composição de micronutrientes do esgoto doméstico e industrial, em seus valores médios, mostram que o esgoto industrial contém maiores concentrações em todos os micronutrientes observados, levando a possibilidades de interações mais acentuadas destes micronutrientes, dificultando sua disponibilidade a massa biológica ou agindo como agente de toxicidade ao meio.
3. Quando se compara o desempenho do sistema operando com esgoto industrial (sem e com molibdênio) a 15 dias de idade do lodo com o sistema operando com esgoto industrial (sem e com molibdênio) a 5 dias de idade do lodo, reforça as condições

supracitadas ou seja com uma menor idade do lodo a concentração de substrato no tanque de aeração é mais elevada, podendo, acentuar o processo de adsorção dos micronutrientes ao floco biológico assim como acentuar as interações físico-químicas com os componentes orgânicos do substrato, fatos estes que dificultariam a disponibilização dos micronutrientes a massa biológica em concentrações adequadas, tendo como consequência menores ganhos no processo de tratamento com alterações na atividade biológica.

O fato é que sistemas de tratamento que estão apresentando problemas na sua condução operacional e que estejam com seu balanço micronutricional não adequado, podem, ter seus problemas corrigidos ou minimizado apenas com a alteração da idade do lodo.

4. O efeito do antagonismo observado no esgoto sintético quando da adição do manganês em mistura com o molibdênio e apresentado na figura 38, demonstra que os micronutrientes são necessários ao crescimento e ao metabolismo dos microorganismos reforçando ao apresentado na Tabela 2, mas que esta necessidade pode variar conforme as características físico-químicas do substrato e da população microbiológica existente. No caso em questão a mistura pode ter levado a uma concorrência por "sítios" ativos em enzimas específicas, com a inativação do complexo enzimático diminuindo a capacidade de degradação do substrato.
5. Naturalmente que avaliando do ponto de vista prático, nem todo problema operacional de um sistema de tratamento por lodos ativados é resultado de uma deficiência de micronutrientes, no entanto recomenda-se que em face de sua importância no processo de crescimento biológico, que estes sejam sempre um fator a ser considerado seja para um projeto de uma estação de tratamento ou na condução operacional desta.

6. Para novos trabalhos envolvendo a utilização de micronutrientes em sistemas de tratamento por lodos ativados, recomenda-se o estudo da efetividade destes na minimização dos problemas de “*bulking*” ou intumescimento do lodo por filamentosas. Este trabalho seria de grande utilidade para estações industriais que buscam atualmente minimizar tais problemas com incremento na oxigenação, utilização de tanques seletores, alterações nas taxas de alimentação e reciclo do lodo.

7. Em função dos resultados observados no acúmulo dos micronutrientes na massa de lodo, na quarta fase, recomenda-se nova pesquisa visando à determinação dos níveis máximos destes micronutrientes na massa de lodo ativado que possam trazer alterações microbiológicas de crescimento, de consumo de substrato e de estrutura do floco formado e de suas implicações na condução operacional.

8. Face as características das águas residuárias, das interações e do nível de eficiência encontrado, recomenda-se para novos trabalhos aliar aos parâmetros físico-químicos, parâmetros microbiológicos (toxicidade, crescimento biológico, microorganismos predominantes, entre outros).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AISSE, M. M. Sedimentação do lodo secundário obtido no processo dos lodos ativados. Dissertação de Mestrado pela Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 1985.
2. ALEM SOB^o., P. A influencia da idade do lodo e das características hidráulicas do tanque de aeração no desempenho do processo de lodos ativados. Determinação dos parâmetros de crescimento biológico para esgoto predominantemente domestico., Tese de Doutorado pela Escola politécnica da USP, São Paulo,1981
3. APHA.AWWA.WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20 ed. Washington, 1998.
4.Wastewater Systems – Methods of Wastewater Treatment, vol. 2, second edition, Allerton Press, Inc / New York, 1986.
5. BARTH, E.F et al. Summary report on the effects of heavy metals on the biological treatment process, Journal of the Water Pollution Control Federation, V. 37, n.1, p.86 – 96, 1965.
6. BOYAJIAN, E ; GLUECKSTEIN, L. J. et alli. Activated Sludge – Manual of Practice N^o OM-9, Alexandria: Water Pollution Control Federation, 1987.
7. BRANCO, S. M. Depuração Biológica das Águas Residuárias. Hidrobiologia Aplicada à Engenharia Sanitária. 2^a ed. São Paulo: CETESB, 1978.
8. BRYNHILDSEN, L., et al. Effects of glucose concentrations on cadmium, copper, mercury, and zinc toxicity to a *klebsiella* sp. Applied and Environmental Microbiology, V.54, p.1689-1693, 1988.
9. BURGESS, J. E., QUARMBY, J., STEPHENSON, T. Micronutrient supplements for optimization of the treatment of Industrial wastewater using activated sludge. Water Research. V.33, n.18, p. 3707 – 3714, 1999.
10. CABRERO,A; FERNANDEZ, S; MIRANDA, F; GARCIA, J. Effects of copper and zinc on the activated sludge bacteria growth kinetics, Water Research. V.32, n. 5, p. 1355 – 1362, 1998.
11. CHUA, H., HUA, F. L. Effects of a heavy metal (zinc) on organic adsorption capacity and organic removal in activated sludge, Applied Biochemistry and Biotechnology, V.57/58, p. 845-849, 1996.

12. CURDS, C. R.; HAWKES, H. A. Ecological Aspects of Used-Water Treatment, London: Academic Press, Inc., 1993, V.3.
13. DA-RIN, B.P. Curso sobre tratamento de efluentes líquidos industriais, Apostila, 1980
14. DEGRÉMONT, Water Treatment Handbook, 15. ed. New York: Halsted Press, 1979.
15. ECKENFELDER, W. W. Industrial Water Pollution Control , Singapore: McGraw Hill, 1989.
16. ECKENFELDER, W.W. & FORD, D.L. Water Pollution Control. Austin: Pemberton Press, 1970.
17. FOSTER, C. F. The surface of activated sludge particles in relation to their settling characteristics, Water Research, V.2, 1968.
18. GAUDY, JR, A. F. & KINCANNON, D.F. Comparing design models for activated sludge. Water & Sewage Works, Chicago, V.124. n.2, p. 66-70, fev. 1977.
19. GERARDI, M.H. Effects of heavy metals upon the biological wastewater treatment process, Public Works, n.117, p.77 – 80, 1986.
20. GOETTEMES, E. M. P. Toxicidade. In: SEMINÁRIO DE TRANSFERÊNCIA DE TECNOLOGIA – TRATAMENTO DE ESGOTOS, Rio de Janeiro, 1992, Anais... Rio de Janeiro .ABES/WEF, 1992, p344.
21. GOKÇAY, C. F., YETIS, U. Effects of nickel(ii) on the biomass yield of the activated sludge. Water Science Technology, V..34, n.5-6, p.163-171, 1996.
22. GOODMAN, B.L. & ENGLANDE, Jr., A.J.A. Unified model of the activated sludge process. Journal W.P.C.F. Washington, V.46, n.2, p. 312-334. fev. 19
23. GRAU, P. Criteria for nutrient-balanced operation of activated sludge process. Water Science Technology, V.24, n.3/4, p251-258, 1991.
24. HARRIS, S. M. The secret to harnessing the full power of industrial wastewater microbes. Technical Report, disponível em <http://www.probiotic@probiotic.com>, acessado em 15/10/2002.
25. HUNTER, M.T; PAINTER, J.C; ECKENFELDER, W.W. The effects of sludge age and metal concentration on copper equilibrium in the activated sludge process, Environmental Technology Letters, V.4, p.475 – 484, 1983.

26. JEFFERSON, B et al. Nutrient addition to enhance biological treatment of greywater. Water Research. V. 35, n. 11, p. 2702 – 2710, 2001.
27. JENKINS, D; RICHARD, M. G; DAIGGER, G. T., Manual on the Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming, 2ed., Lewis Publishers, 1993.
28. KIELY, G. Environmental Engineering, New York: McGraw Hill, 1997.
29. KRUL, J. M Activity of zooglea ramigera growing in flocs and in suspension. Water Research. V.11, p. 45-50, 1977.
30. MALINA, J. F. Biological waste treatment. In: SEMINÁRIO DE TRANSFERÊNCIA DE TECNOLOGIA – TRATAMENTO DE ESGOTOS, Rio de Janeiro, 1992. Anais... Rio de Janeiro: ABES/WEF, 1992.
31. MARA, D. D. Sewage Treatment in Hot Climates, London: John Wiley & Sons, 1976.
32. McKEE, J. E. and WALF, H. W. Water Quality Criteria , 2ed., Control Board Publication 3A., 1963.
33. McKINNEY, R, E. Microbiology for Sanitary Engineers, New York: McGraw Hill Book, Inc, 1962.
34. MENDONÇA, S. R. et alli . Lagoas de Estabilização e Aeradas Mecanicamente : Novos Conceitos, João Pessoa: Editora Universitária / UFPB, 1990.
35. METACALF & EDY. INC. Water Engineering Collection Treatment, Disposal, McGraw-Hill, 1972
36. _____. Ingeniería Sanitaria, Tratamiento, Evacuación y `esiduales` ón de Aguas `esiduales, 2ª ed. New York: Editorial Labor SA, 1985.
37. _____. Wastewater Engineering : Treatment, Disposal and Reuse, 3ª ed.
38. PAWLOWSKY, U. “Tratamento Biológico de Águas Residuais”. Apostila, 1986.
39. _____. Dinâmica de processos biológicos aplicados ao tratamento de despejos. In: CONGRESSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA, 9, Belo Horizonte, 1977. anais... Rio de Janeiro: ABES, 1977.
40. RAMALHO, R. S. Introduction to Wastewater Treatment Processes, 2ª ed., New York, Academic Press, Inc., 1977.

41. _____. Water Pollution Control Engineering. Rio de Janeiro: UFPR. Mar, 1974, v.2
42. TENNEY, M. W. and STUMM, W. Chemical flocculation of microorganisms in biological waste treatment, Journal W. P. C. F., V. 37, 1965.
43. VISMARA, R. Depurazione Biologica – Teoria e Processi, Milano: Ulrico Hoepli Editore S.p.A, 1982.
44. VON SPERLING, M. V. Lodos Ativados, Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 1997, V. 4.
45. _____. Princípios Básicos do Tratamento de Esgotos, Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 1996, V.2.
46. WOOD, D. K ; TCHOBANOGLOUS, G. Trace elements in biological waste treatment, Journal of the Water Pollution Control Federation, V. 47, n.7, 1975.
42. YASUHIKO, T. A Zooglea Ramigera bacterium with gelatinous mucopolysaccharide matriz. Water Pollution Control Federation 45, 531-536,1973