

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS – EESC
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO – SHS
LABORATÓRIO DE PROCESSOS BIOLÓGICOS – LPB

Dr. Gustavo Mockaitis

REMOÇÃO DE Cd^{2+} E Cu^{2+} DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS
UTILIZANDO BIORREATOR ANAERÓBIO CONTÍNUO DE
LEITO FIXO ORDENADO

São Carlos

2011

Gustavo Mockaitis

***REMOÇÃO DE Cd^{2+} E Cu^{2+} DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS
UTILIZANDO BIORREATOR ANAERÓBIO CONTÍNUO DE
LEITO FIXO ORDENADO***

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências (Área de concentração: Engenharia Hidráulica e Saneamento).

Orientador: Prof. Associado Marcelo Zaiat

Co-Orientador: Prof. Associado José Alberto Domingues Rodrigues

São Carlos

2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

M688r Mockaitis, Gustavo
Remoção de Cd^{2+} e Cu^{2+} de águas residuárias utilizando
biorreator anaeróbio contínuo de leito fixo ordenado /
Gustavo Mockaitis ; orientador Marcelo Zaiat. -- São
Carlos, 2011.


Tese (Doutorado-Programa de Pós-Graduação e Área de
Concentração em Engenharia Hidráulica e Saneamento) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São
Paulo, 2011.

1. Reatores anaeróbios. 2. Cobre - remoção biológica.
3. Cádmio - remoção biológica. 4. Leito fixo ordenado.
I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

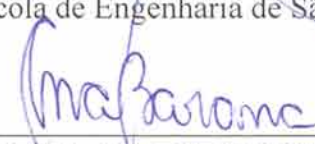
Candidato: Engenheiro GUSTAVO MOCKAITIS

Tese defendida e julgada em 21/03/2011 perante a Comissão Julgadora:




Prof. Associado **MARCELO ZAIAT** – (Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado



Prof.^a. Dr.^a. **ANA CLAUDIA BARANA**
(Universidade Estadual de Ponta Grossa/UEPG)

APROVADO



Prof. Dr. **MARIO TAKAYUKI KATO**
(Universidade Federal de Pernambuco/UFPE)

APROVADO




Prof. Dr. **CARLOS AUGUSTO DE LEMOS CHERNICHARO**
(Universidade Federal de Minas Gerais/UFMG)

APROVADO




Prof. Titular **WILLIBALDO SCHMIDELL NETTO** – (aposentado)
(Escola Politécnica/USP)

APROVADO



Prof. Titular **EDSON CEZAR WENDLAND**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Hidráulica e Saneamento



Prof. Associado **PAULO CÉSAR LIMA SEGANTINE**
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Para toda a minha família: Jomar, Nanci, Silvia, Eric e Hilda; mas especialmente para minha querida filhinha Nicole. Que este trabalho possa ser útil para melhorar o mundo que ela e a geração dela irá viver.

Agradecimentos

“If I have seen further it is only by standing on the shoulders of giants”

Isaac Newton (1643 – 1727)

A Deus em todas as suas formas e denominações, seja ele como a natureza, o universo, ou ainda como o infinito. Agradeço muito também os meus amigos espirituais que inspiraram e ajudaram, por muitas vezes sem merecimento, durante todo o decurso deste pequeno trabalho.

A meus pais, Prof. Jomar Mockaitis e Prof. Nanci Carboni Mockaitis, cujos esforços e sacrifícios pessoais me lapidaram às custas de muita renúncia. Nunca serei grato à vocês o suficiente!

A minha esposa, Silvia Yaniero Fernandes Mockaitis e minha filhinha linda, Nicole Yaniero Mockaitis, pelo carinho que me devotam no dia a dia, me dando sempre muita força para prosseguir em frente.

Ao meu querido orientador, Prof. Marcelo Zaiat, não só pela orientação, mas principalmente pela amizade e dedicação ao meu trabalho. Obrigado por sempre acreditar em mim!

Ao Prof. José Alberto Domingues Rodrigues, não somente pela co-orientação, mas principalmente por ter sido (e continuar sendo) minha porta de entrada no meu sonho de infância de me tornar um cientista.

Ao Prof. Eugenio Foresti, sempre disposto a conversar, filosofar e discutir. Obrigado por redefinir de uma maneira singular a palavra “Mestre”!

Ao Prof. Walter Borzani (*in memoriam*), pois se o Prof. José Alberto é meu “Pai científico”, o Prof. Borzani foi meu “Avô científico”. Obrigado pelos conselhos e pela orientação, de onde você estiver!

A todos os integrantes da banca de defesa deste trabalho: Professores Ana Cláudia Barana, Carlos Augusto de Lemos Chernicharo, Mário Takayuki Kato e Willibaldo Schmidell Netto. Sou enormemente grato por toda a contribuição que vocês trouxeram ao meu trabalho.

A todos os amigos do LPB, em especial: Adis Ivonne Tery Brown, Bruna de Souza Moraes, Daniele Vital Vich, Débora Faria Fonseca, Eloísa Pozzi, Flávia Talarico Saia, Guilherme Peixoto, Jorge Luis Rodrigues Pantoja Filho, José Alberto Corrêa Leite, Maria Angêla Tallarico Adorno, Priscila Rossetto Camiloti, Regiane Cristina Corrêa, Renata Piacentini Barrera e Theo Syrto Octavio de Souza, pelos belos momentos e pela grande ajuda durante meu trabalho. Obrigado pela amizade e pelos cafês, cervejas, pizzadas, almoços, jantares e barzinhos!

A todos os amigos do Laboratório de Saneamento, em especial para o Júlio César Trofino, pela inestimável ajuda fazendo minhas inúmeras análises de absorção atômica, sempre com muito cuidado e muita competência.

A Eloísa Pozzi por toda a “filosofia de cafezinho”, que além de dividir a amizade, dividiu os segredos da biologia molecular. Muito obrigado pela ajuda!

Ao Nelson José Heraldo Gallo, pela importante ajuda com as técnicas de EDX e MEV.

A todos os funcionários do Departamento de Hidráulica e Saneamento, mas em especial para a Maria Auxiliadora de Campos Altieri Pin (Sá), Pavlovna Damião Rocha Bueno e Rosemeire Aparecida de Jesus (Rose), pela ajuda a singrar o oceano de burocracia.

A Universidade de São Paulo, por ser este esplêndido templo do conhecimento.

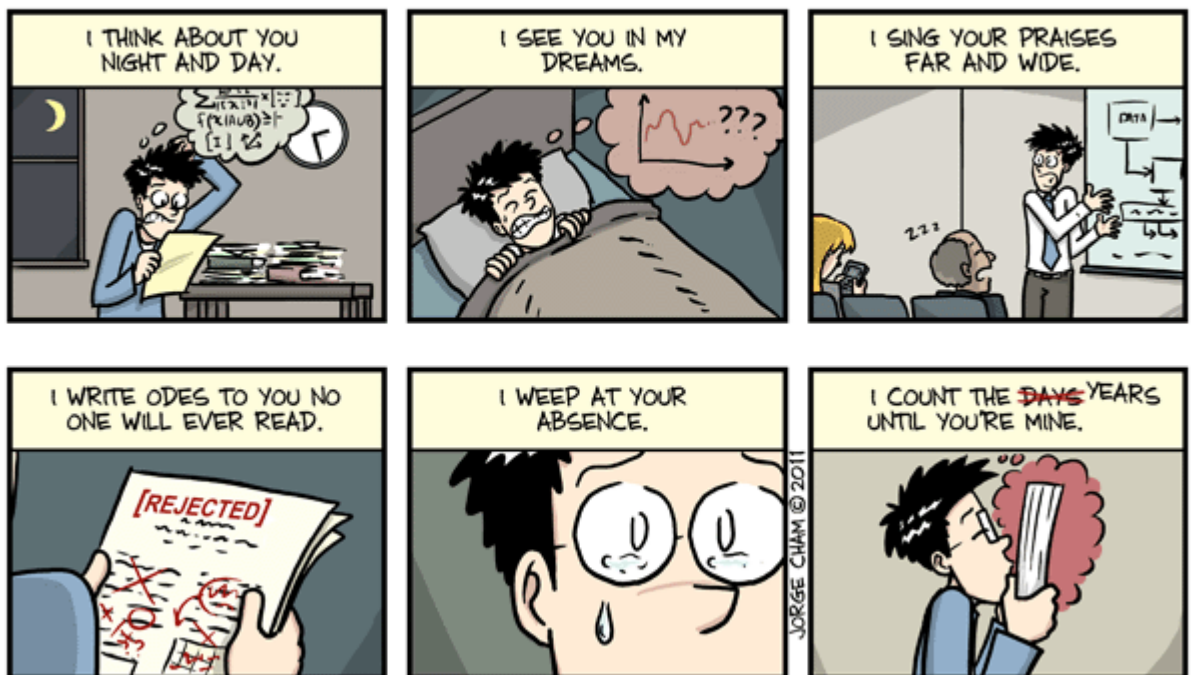
A Escola de Engenharia de São Carlos e ao Departamento de Hidráulica e Saneamento pela oportunidade singular deste doutorado.

A FAPESP – Fundação de Auxílio a Pesquisa do Estado de São Paulo, pela bolsa, e por sempre acreditar no meu trabalho, na pessoa dos valiosos e anônimos assessores.

Não poderia deixar de agradecer meus filósofos e humanitários inspiradores: François-Marie Arouet (Voltaire), Hippolyte Léon Denizard Rivail (Allan Kardec), Siddarta Gautama (Sakkiamuni Buda), Jesus Cristo, Friedrich Wilhelm Nietzsche, Richard Stallman, Linus Torvalds, Jimmy Donald Wales, Chistopher Anthony John Martin, Mark Richard Shuttleworth e tantos outras almas virtuosas!

Por fim, agradeço a todos que, por um imperdoável esquecimento, me ajudaram nessa árdua e gratificante tarefa.

HOW DO I LOVE YOU, THESIS? LET ME COUNT THE WAYS...



WWW.PHDCOMICS.COM

Charge extraída do site www.phdcomics.com/comics/archive.php?comid=1420 criada por Jorge Cham e publicada 11/02/2011.

“Aquilo a que chamamos acaso não é,
não pode deixar de ser, senão a causa
ignorada de um efeito conhecido”

Voltaire (1694-1778)

Resumo

MOCKAITIS, G. (2011) *Remoção de Cd²⁺ e Cu²⁺ de Águas Residuárias Utilizando Biorreator Anaeróbio Contínuo de Leito Fixo Ordenado*. 325 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

O presente trabalho apresenta o biorreator anaeróbio contínuo de leito fixo ordenado como alternativa ao tratamento de efluentes contendo os íons Cu²⁺ e Cd²⁺, sendo que cada metal foi estudado isoladamente. O biorreator operou sempre com um tempo de detenção hidráulica de 12 à 15 horas, com uma água residuária sintética simulando o esgoto sanitário, na concentração de 500 mg O₂·L⁻¹ (em termos de DQO), a uma temperatura de 30 °C. Durante a fase na qual o biorreator operou com água residuária em condições metanogênicas o biorreator foi alimentado, em condições distintas, com concentrações crescentes de Cu²⁺ e de Cd²⁺. O acúmulo dos metais na matriz de imobilização levou ao bioreator apresentar instabilidade na operação, sendo determinadas as concentrações críticas para o Cu²⁺ (50,8 mg Cu²⁺·L⁻¹) e para o Cd²⁺ (29,8 mg Cd²⁺·L⁻¹). Durante a operação nas condições metanogênicas foi observado o efeito tóxico pela diminuição na eficiência de remoção de matéria orgânica, mas sem perder a estabilidade operacional até que as concentrações críticas foram atingidas. A partir dos valores das concentrações críticas, o biorreator foi operado em condições sulfetogênicas em duas relações DQO/[SO₄²⁻] distintas (0,68 e 1,99 para o uma concentração média de 36 mg Cu²⁺·L⁻¹; e 0,69 e 8,02 para uma concentração média de 27 mg Cd²⁺·L⁻¹). Nas operações em condições sulfetogênicas, o biorreator operou de maneira estável, no entanto, não foi capaz de remover todo o metal alimentado.

Palavras-chave: reatores anaeróbios; cobre – remoção biológica; cádmio – remoção biológica; leito fixo ordenado.

Abstract

MOCKAITIS, G. (2011) Wastewater Cd²⁺ e Cu²⁺ Removal Using a Continuous Anaerobic Bioreactor with Fixed-Structured Bed. 325 p. Ph.D. Thesis – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

This work presents the anaerobic continuous bioreactor with fixed-structured bed as a viable configuration of treatment of wastewater containing Cu²⁺ and Cd²⁺ ions. Each metallic ion were studied separately. The bioreactor was operated with 12 to 15 hours of hydraulic retention time, with a synthetic wastewater simulating domestic sewage (500 mg O₂·L⁻¹, in COD terms), at 30 °C. In methanogenic conditions, the bioreactor was fed with crescent amount of Cu²⁺ and Cd²⁺. The metal accumulation in the immobilization matrix caused instability on bioreactor when achieving the critical concentrations for Cu²⁺ (50,8 mg Cu²⁺·L⁻¹) and for Cd²⁺ (29,8 mg Cd²⁺·L⁻¹). Also it was observed that this crescent metal concentration affected the efficiency of bioreactor in removing organic matter, although without operational instability until the system reach these critical metal concentrations. The bioreactor was operated in sulfidogenic conditions fed with a wastewater containing Cu²⁺ and Cd²⁺ at critical concentrations considering two different COD/[SO₄²⁻] (0,68 and 1,99 for a mean influent Cu²⁺ concentration of 36 mg Cu²⁺·L⁻¹; and 0,69 and 8,02 para for a mean influent Cd²⁺ concentration of 27 mg Cd²⁺·L⁻¹). During the sulfidogenic conditions operations the bioreactor operated showing stability, however the system was not able to achieve the maximum efficiency in metal removal.

Keywords: anaerobic bioreactors; copper – biological removal; cadmium – biological removal; fixed-structured bed.

Sumário

| | |
|--|----|
| 1. Apresentação..... | 47 |
| 2. Introdução..... | 53 |
| 3. Objetivos e Hipóteses..... | 55 |
| 4. Revisão Bibliográfica..... | 57 |
| 4.1. Os Metais Pesados nos Recursos Hídricos | 58 |
| 4.1.1. Efeitos da Exposição ao Cádmio na Saúde | 59 |
| 4.1.2. Efeitos da Exposição ao Cobre na Saúde | 60 |
| 4.2. O Tratamento de Águas Residuárias Contendo Metais Pesados | 61 |
| 4.2.1. Remoção Físico-Química de Metais Pesados | 61 |
| 4.2.2. Remoção Biológica de Metais Pesados de Águas Residuárias | 63 |
| 4.3. Considerações Finais | 66 |
| 5. Materiais e Métodos..... | 69 |
| 5.1. Materiais..... | 69 |
| 5.1.1. Configuração do Biorreator Anaeróbio Contínuo de Leito Fixo Ordenado..... | 69 |
| 5.1.2. Inóculo..... | 74 |
| 5.1.3. Água Residuária Sintética..... | 76 |
| 5.2. Métodos..... | 77 |

| | |
|---|-----|
| 5.2.1. Análises Físico-Químicas do Efluente e do Afluente..... | 77 |
| 5.2.2. Análise da Matriz de Imobilização (Suporte)..... | 79 |
| 5.2.3. Variáveis Calculadas a Partir das Análises Físico-Químicas do Efluente e do Afluente..... | 83 |
| 5.2.4. Determinação do Coeficiente Cinético Aparente de Primeira Ordem (k_{1App}) e do Coeficiente Aparente de Inibição Competitiva (k_{iApp})..... | 95 |
| 5.2.5. Concentração de Ácidos Voláteis – Cromatografia Líquida (HPLC)..... | 96 |
| 5.2.6. Álcoois e Ácidos Voláteis – Cromatografia Gasosa de Headspace..... | 99 |
| 5.2.7. Concentrações de Cu^{2+} e Cd^{2+} por Espectrofotometria de Absorção Atômica..... | 100 |
| 5.3. Procedimento Experimental..... | 100 |
| 5.3.1. Operação do Biorreator Anaeróbico Contínuo de Leito Fixo Ordenado na Remoção de Matéria Orgânica de Água Residuária Sintética..... | 102 |
| 5.3.2. Operação do Biorreator Anaeróbico Contínuo de Leito Fixo Ordenado na Redução de Sulfato de Água Residuária Sintética..... | 102 |
| 5.3.3. Avaliação dos Efeitos Tóxicos do Aumento da Concentração dos Cátions Cu^{2+} e Cd^{2+} no Biorreator Anaeróbico Contínuo de Leito Fixo Ordenado Tratando Água Residuária Sintética Não Contendo Sulfato..... | 103 |
| 5.3.4. Avaliação dos Efeitos Tóxicos do Aumento da Concentração dos Cátions Cu^{2+} e Cd^{2+} no Biorreator Anaeróbico Contínuo de Leito Fixo Ordenado Tratando Água Residuária Sintética Contendo Sulfato..... | 104 |
| 6. Resultados e Discussões..... | 105 |

| | |
|-----------------------------------|-----|
| | 19 |
| 6.1.Ensaios Preliminares..... | 106 |
| 6.2.Condição Controle (C)..... | 108 |
| 6.3.Condição I-a..... | 120 |
| 6.4.Condição I-b..... | 131 |
| 6.5.Análise da Condição I..... | 142 |
| 6.6.Condição II-a..... | 149 |
| 6.7.Condição II-b..... | 159 |
| 6.8.Condição II-c..... | 172 |
| 6.9.Condição II-d..... | 185 |
| 6.10.Análise da Condição II..... | 197 |
| 6.11.Condição III-a..... | 205 |
| 6.12.Condição III-b..... | 218 |
| 6.13.Condição III-c..... | 231 |
| 6.14.Análise da Condição III..... | 245 |
| 6.15.Condição IV-a..... | 252 |
| 6.16.Condição IV-b..... | 266 |
| 6.17.Análise da Condição IV..... | 280 |
| 6.18.Condição V-a..... | 286 |
| 6.19.Condição V-b..... | 300 |

| | |
|-----------------------------------|-----|
| 6.20.Análise da Condição V..... | 312 |
| 7.Conclusões..... | 317 |
| 8.Referências Bibliográficas..... | 321 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|-----|
| Tabela 5.1 - Características e dimensões do biorreator anaeróbio contínuo de leito ordenado.. | 71 |
| Tabela 5.2 - Valores de TDH e de L/D para cada amostrador no biorreator anaeróbio contínuo de leito ordenado para um TDH total de 12 horas..... | 74 |
| Tabela 5.3 - Características físicas do inóculo utilizado no suporte no biorreator anaeróbio contínuo de leito ordenado..... | 74 |
| Tabela 5.4 - Composição média da água residuária sintética..... | 76 |
| Tabela 5.5 - Relação das variáveis analisadas no afluente e efluente do biorreator..... | 78 |
| Tabela 5.6 - Variáveis obtidas pela análise da matriz de imobilização..... | 80 |
| Tabela 5.7 - Variáveis obtidas pela análise do efluente e do afluente do biorreator..... | 84 |
| Tabela 5.8 - Relação dos ácidos voláteis orgânicos analisados por HPLC, suas fórmulas estruturais e o valor relativo de sua concentração em termos de DQO..... | 98 |
| Tabela 5.9 - Delineamento experimental do presente projeto de pesquisa..... | 101 |
| Tabela 6.1 - Valores médios das variáveis monitoradas na condição controle (C)..... | 108 |
| Tabela 6.2 - Carregamentos volumétricos e específicos na condição controle (C)..... | 109 |
| Tabela 6.3 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na condição controle (C).. | 113 |
| Tabela 6.4 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (CST) e total (CSD) obtidos durante a operação do biorreator na condição controle (C)..... | 116 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 6.5 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição I-a..... | 120 |
| Tabela 6.6 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição I-a..... | 121 |
| Tabela 6.7 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição I-a..... | 125 |
| Tabela 6.8 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (CSD), de sulfato (CSO ₄) e de sulfetos totais dissolvidos (STD), obtidos durante a operação do biorreator na Condição I-a..... | 129 |
| Tabela 6.9 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição I-b..... | 131 |
| Tabela 6.10 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição I-b..... | 132 |
| Tabela 6.11 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição I-b..... | 136 |
| Tabela 6.12 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (CSD), de sulfato (CSO ₄) e de sulfetos totais dissolvidos (STD), obtidos durante a operação do biorreator na Condição I-b..... | 140 |
| Tabela 6.13 - Comparação dos valores médios das variáveis monitoradas nas condições controle (C), I-a e I-b..... | 143 |
| Tabela 6.14 - Comparação das composições da matéria orgânica efluente como valores médios das concentrações de ácidos voláteis nas condições controle (C), I-a e I-b..... | 145 |
| Tabela 6.15 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (CSD), obtidos durante a operação do biorreator nas condições controle (C), I-a e I-b..... | 146 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 6.16 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de sulfato (CSO_4), obtidos durante a operação do biorreator nas condições controle (C), I-a e I-b..... | 148 |
| Tabela 6.17 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição II-a..... | 150 |
| Tabela 6.18 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição II-a..... | 151 |
| Tabela 6.19 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (CST) e total (CSD) obtidos durante a operação do biorreator na Condição II-a..... | 157 |
| Tabela 6.20 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição II-b..... | 160 |
| Tabela 6.21 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição II-b..... | 161 |
| Tabela 6.22 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição II-b..... | 165 |
| Tabela 6.23 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (CST) e total (CSD) obtidos durante a operação do biorreator na Condição II-b..... | 168 |
| Tabela 6.24 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição II-c..... | 173 |
| Tabela 6.25 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição II-c..... | 174 |
| Tabela 6.26 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição II-c..... | 179 |
| Tabela 6.27 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (CST) e total (CSD) obtidos durante a operação do biorreator na Condição II-c..... | 182 |
| Tabela 6.28 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição II-d..... | 186 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 6.29 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição II-d..... | 187 |
| Tabela 6.30 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição II-d..... | 191 |
| Tabela 6.31 - Análise da matriz de imobilização e do material viscoso (polímero extracelular) ao término da Condição II-d..... | 195 |
| Tabela 6.32 - Determinação da concentração biodisponível de cobre ao término de cada condição da condição II..... | 199 |
| Tabela 6.33 - Comparação dos valores médios das variáveis monitoradas nas condições controle (C), II-a, II-b, II-c e II-d..... | 200 |
| Tabela 6.34 - Comparação das composições da matéria orgânica efluente como valores médios das concentrações de ácidos voláteis nas condições controle (C), II-b, II-c e II-d..... | 202 |
| Tabela 6.35 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (CSD), obtidos durante a operação do biorreator nas condições controle (C), II-a, II-b, II-c e II-d..... | 203 |
| Tabela 6.36 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição III-a..... | 206 |
| Tabela 6.37 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição III-a..... | 207 |
| Tabela 6.38 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição III-a..... | 212 |
| Tabela 6.39 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (CST) e total (CSD) obtidos durante a operação do biorreator na Condição III-a..... | 215 |
| Tabela 6.40 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição III-b..... | 219 |
| Tabela 6.41 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição III-b..... | 220 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 6.42 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição III-b..... | 224 |
| Tabela 6.43 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (CST) e total (CSD) obtidos durante a operação do biorreator na Condição III-b..... | 227 |
| Tabela 6.44 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição III-c..... | 232 |
| Tabela 6.45 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição III-c..... | 233 |
| Tabela 6.46 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição III-c..... | 237 |
| Tabela 6.47 - Análise da matriz de imobilização e do material viscoso (polímero extracelular) ao término da Condição III-c..... | 243 |
| Tabela 6.48 - Determinação da concentração biodisponível de cádmio ao término de cada condição do conjunto de condições III..... | 247 |
| Tabela 6.49 - Comparação dos valores médios das variáveis monitoradas nas condições controle (C), III-a, III-b e III-c..... | 248 |
| Tabela 6.50 - Comparação das composições da matéria orgânica efluente como valores médios das concentrações de ácidos voláteis nas condições controle (C), III-a, III-b e III-c..... | 249 |
| Tabela 6.51 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (CSD), obtidos durante a operação do biorreator nas condições controle (C), III-a, III-b e III-c..... | 250 |
| Tabela 6.52 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição IV-a..... | 253 |
| Tabela 6.53 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição IV-a..... | 254 |
| Tabela 6.54 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição IV-a..... | 260 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 6.55 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (CSD), de sulfato (CSO ₄) e de sulfetos totais dissolvidos (STD), obtidos durante a operação do biorreator na Condição IV-a..... | 264 |
| Tabela 6.56 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição IV-b..... | 267 |
| Tabela 6.57 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição IV-b..... | 268 |
| Tabela 6.58 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição IV-b..... | 274 |
| Tabela 6.59 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (CSD), de sulfato (CSO ₄) e de sulfetos totais dissolvidos (STD), obtidos durante a operação do biorreator na Condição IV-b..... | 278 |
| Tabela 6.60 - Comparação dos valores médios das variáveis monitoradas nas condições II-d, IV-a e IV-b..... | 281 |
| Tabela 6.61 - Comparação das composições da matéria orgânica efluente como valores médios das concentrações de ácidos voláteis nas condições II-d, IV-a e IV-b..... | 283 |
| Tabela 6.62 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (CSD), obtidos durante a operação do biorreator nas condições controle (C), IV-a e IV-b..... | 284 |
| Tabela 6.63 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição V-a..... | 287 |
| Tabela 6.64 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição V-a..... | 288 |
| Tabela 6.65 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição V-a..... | 294 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 6.66 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (CSD), de sulfato (CSO ₄) e de sulfetos totais dissolvidos (STD), obtidos durante a operação do biorreator na Condição V-a..... | 298 |
| Tabela 6.67 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição V-b..... | 301 |
| Tabela 6.68 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição V-b..... | 302 |
| Tabela 6.69 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição V-b..... | 306 |
| Tabela 6.70 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (CSD), de sulfato (CSO ₄) e de sulfetos totais dissolvidos (STD), obtidos durante a operação do biorreator na Condição V-b..... | 310 |
| Tabela 6.71 - Comparação dos valores médios das variáveis monitoradas nas condições III-c, V-a e V-b..... | 313 |
| Tabela 6.72 - Comparação das composições da matéria orgânica efluente como valores médios das concentrações de ácidos voláteis nas condições II-d, V-a e V-b..... | 315 |
| Tabela 6.73 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (CSD), obtidos durante a operação do biorreator nas condições controle (C), IV-a e IV-b..... | 316 |

Lista de Figuras

- Figura 1.1 - Diagrama representando o fluxo de conhecimento gerado a partir da Hipótese I.. 48
- Figura 1.2 - Diagrama representando o fluxo de conhecimento gerado a partir da Hipótese II.. 49
- Figura 1.3 - Diagrama representando o fluxo de conhecimento gerado a partir da Hipótese III. 50
- Figura 1.4 - Diagrama representando o fluxo de conhecimento gerado a partir da Hipótese IV. 51
- Figura 5.1 - Esquema construtivo do biorreator anaeróbico contínuo de leito fixo ordenado..... 70
- Figura 5.2 - Esquema de corte transversal do corpo do biorreator mostrando a disposição das aparas de espuma de poliuretano utilizado como meio suporte..... 72
- Figura 5.3 - Meio suporte no biorreator. A – Disposição das aparas na secção transversal; B – Aparas de espuma de poliuretano e C – Disposição das aparas ao longo do biorreator..... 73
- Figura 5.4 - Inoculação do material suporte..... 75
- Figura 5.5 - Biorreator anaeróbico contínuo de leito fixo ordenado..... 75
- Figura 5.6 - Dependência relativa ao pH das formas de sulfeto (— H_2S aquoso; — HS^- e — S^{2-})..... 93
- Figura 6.1 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (■ CST e ■ CSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na condição controle (C)... 110
- Figura 6.2 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido (◆ YST e ◆ YSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na condição controle (C)..... 110

| | |
|---|-----|
| Figura 6.3 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator na condição controle (C). | 111 |
| Figura 6.4 - Monitoramento da concentração de alcalinidade total (▼ AT) e alcalinidade em termos de bicarbonato (▲ AB) e ácidos voláteis totais (▼ AVT), durante a operação do biorreator na condição controle (C)..... | 112 |
| Figura 6.5 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a condição controle (C)..... | 114 |
| Figura 6.6 - Perfil espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (CSD), no biorreator operado na condição controle (C)..... | 115 |
| Figura 6.7 - Perfil espacial de concentração de substrato na forma total (CST), no biorreator operado na condição controle (C)..... | 115 |
| Figura 6.8 - Perfis espaciais de concentração de ácidos voláteis no biorreator operado na condição controle (C)..... | 117 |
| Figura 6.9 - Contribuição dos ácidos voláteis totais no perfil de concentração de matéria orgânica dissolvida na condição controle (C)..... | 118 |
| Figura 6.10 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (■ CST e ■ CSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição I-a..... | 122 |
| Figura 6.11 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido (◆ YST e ◆ YSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição I-a..... | 122 |
| Figura 6.12 - Comportamento da concentração de sulfato (▼ CSO ₄) e da eficiência de redução de sulfato (▲ YSO ₄) durante a operação do biorreator na Condição I-a..... | 123 |
| Figura 6.13 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator na Condição I-a..... | 124 |

- Figura 6.14 - Concentrações de sulfetos totais dissolvidos (\blacktriangledown STD), sulfeto iônico monoácido (\blacktriangledown CHS-), sulfeto de hidrogênio dissolvido (\blacktriangledown CH₂S) e sulfeto de hidrogênio no biogás (\blacktriangle CH₂SG) durante a operação do biorreator na Condição I-a.....124
- Figura 6.15 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição I-a.....126
- Figura 6.16 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (CSD), no biorreator operado na Condição I-a.....127
- Figura 6.17 - Perfil espacial de concentração de sulfato (CSO₄), no biorreator operado na Condição I-a.....127
- Figura 6.18 - Perfil espacial de concentração de sulfetos totais dissolvidos (\blacktriangledown STD), sulfeto iônico monoácido (\blacktriangledown CHS-), sulfeto de hidrogênio dissolvido (\blacktriangledown CH₂S) e sulfeto de hidrogênio no biogás (\blacktriangle CH₂SG) durante a operação do biorreator na Condição I-a.....128
- Figura 6.19 - Perfil espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (— CSD) e quantidade de matéria orgânica necessária para a redução do sulfato (— CSD) no biorreator operado na Condição I-a.....130
- Figura 6.20 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (\blacksquare CST e \blacksquare CSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição I-b.....133
- Figura 6.21 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido (\blacklozenge YST e \blacklozenge YSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição I-b.....133
- Figura 6.22 - Comportamento da concentração de sulfato (\blacktriangledown CSO₄) e da eficiência de redução de sulfato (\blacktriangle YSO₄) durante a operação do biorreator na Condição I-b.....134
- Figura 6.23 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator na Condição I-b.....135

- Figura 6.24 - Concentrações de sulfetos totais dissolvidos (\blacktriangledown STD), sulfeto iônico monoácido (\blacktriangledown CHS-), sulfeto de hidrogênio dissolvido (\blacktriangledown CH₂S) e sulfeto de hidrogênio no biogás (\blacktriangle CH₂SG) durante a operação do biorreator na Condição I-b.....135
- Figura 6.25 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição I-b.....137
- Figura 6.26 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (CSD), no biorreator operado na Condição I-b.....138
- Figura 6.27 - Perfil espacial de concentração de sulfato (CSO₄), no biorreator operado na Condição I-b.....138
- Figura 6.28 - Perfil espacial de concentração de sulfetos totais dissolvidos (\blacktriangledown STD), sulfeto iônico monoácido (\blacktriangledown CHS-), sulfeto de hidrogênio dissolvido (\blacktriangledown CH₂S) e sulfeto de hidrogênio no biogás (\blacktriangle CH₂SG) durante a operação do biorreator na Condição I-b.....139
- Figura 6.29 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (— CSD) e quantidade de matéria orgânica necessária para a redução do sulfato (— CSD) no biorreator operado na Condição I-b.....141
- Figura 6.30 - Efeito do aumento da concentração de sulfato afluente (ACSO₄) no parâmetro cinético aparente (k_{1App}).....147
- Figura 6.31 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (\blacksquare CST e \blacksquare CSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição II-a.....152
- Figura 6.32 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido (\blacklozenge YST e \blacklozenge YSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição II-a.....152

| | |
|--|-----|
| Figura 6.33 - Comportamento da concentração de cobre total (■ CCuT) durante a operação do biorreator na Condição II-a..... | 153 |
| Figura 6.34 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator durante a Condição II-a. | 154 |
| Figura 6.35 - Monitoramento da concentração de alcalinidade total (▼ AT) e alcalinidade em termos de bicarbonato (▲ AB) e ácidos voláteis totais (▼ AVT), durante a operação do biorreator na Condição II-a..... | 154 |
| Figura 6.36 - Perfil espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (CSD), no biorreator operado na Condição II-a..... | 155 |
| Figura 6.37 - Perfil espacial de concentração de substrato na forma total (CST), no biorreator operado na Condição II-a..... | 156 |
| Figura 6.38 - Perfil espacial de concentração de ácido acético (HAc), em termos de concentração de ácido (▼) e em termos de concentração de matéria orgânica (◆), durante a operação na Condição II-a..... | 158 |
| Figura 6.39 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (■ CST e ■ CSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição II-b..... | 162 |
| Figura 6.40 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido (◆ YST e ◆ YSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição II-b..... | 162 |
| Figura 6.41 - Comportamento da concentração de cobre total e livre (■ CCuT e ■ CCuL) durante a operação do biorreator na Condição II-b..... | 163 |
| Figura 6.42 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator durante a Condição II-b. | 164 |

| | |
|--|-----|
| Figura 6.43 - Monitoramento da concentração de alcalinidade total (▼ AT) e alcalinidade em termos de bicarbonato (▲ AB) e ácidos voláteis totais (▼ AVT), durante a operação do biorreator na Condição II-b..... | 164 |
| Figura 6.44 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição II-b..... | 166 |
| Figura 6.45 - Perfil espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (CSD), no biorreator operado na Condição II-b..... | 167 |
| Figura 6.46 - Perfil espacial de concentração de substrato na forma total (CST), no biorreator operado na Condição II-b..... | 167 |
| Figura 6.47 - Perfis espaciais de concentração de ácidos voláteis no biorreator operado na condição Condição II-b..... | 169 |
| Figura 6.48 - Contribuição dos ácidos voláteis totais no perfil de concentração de matéria orgânica dissolvida na Condição II-b..... | 170 |
| Figura 6.49 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (■ CST e ■ CSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição II-c..... | 175 |
| Figura 6.50 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido (◆ YST e ◆ YSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição II-c..... | 175 |
| Figura 6.51 - Comportamento da concentração de cobre total e livre (■ CCuT e ■ CCuL) durante a operação do biorreator na Condição II-c..... | 176 |
| Figura 6.52 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator durante a Condição II-c. | 178 |

| | |
|--|-----|
| Figura 6.53 - Monitoramento da concentração de alcalinidade total (▼ AT) e alcalinidade em termos de bicarbonato (▼ AB) e ácidos voláteis totais (▼ AVT), durante a operação do biorreator na Condição II-c..... | 178 |
| Figura 6.54 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição II-c..... | 180 |
| Figura 6.55 - Perfil espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (CSD), no biorreator operado na Condição II-c..... | 181 |
| Figura 6.56 - Perfil espacial de concentração de substrato na forma total (CST), no biorreator operado na Condição II-c..... | 181 |
| Figura 6.57 - Perfis espaciais de concentração de ácidos voláteis no biorreator operado na condição Condição II-c..... | 183 |
| Figura 6.58 - Contribuição dos ácidos voláteis totais no perfil de concentração de matéria orgânica dissolvida na Condição II-c..... | 184 |
| Figura 6.59 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (■ CST e ■ CSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição II-d..... | 188 |
| Figura 6.60 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido (◆ YST e ◆ YSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição II-d..... | 188 |
| Figura 6.61 - Comportamento da concentração de cobre total e livre (■ CCuT e ■ CCuL) durante a operação do biorreator na Condição II-d..... | 189 |
| Figura 6.62 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator durante a Condição II-d. | 190 |

| | |
|--|-----|
| Figura 6.63 - Monitoramento da concentração de alcalinidade total (▼ AT) e alcalinidade em termos de bicarbonato (▼ AB) e ácidos voláteis totais (▼ AVT), durante a operação do biorreator na Condição II-d..... | 190 |
| Figura 6.64 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição II-d..... | 192 |
| Figura 6.65 - Comportamento da concentração de ácido capróico durante o monitoramento da Condição II-d..... | 193 |
| Figura 6.66 - Fotografias do biorreator após desativação na operação do biorreator alimentado com 8,52 mgCu ²⁺ .L ⁻¹ , sendo A – Cabeçote; B – Zona de Mistura, C – Biorreator e D – Meio Suporte..... | 194 |
| Figura 6.67 - Efeito do aumento da concentração de cobre biodisponível (CCuBio) no parâmetro cinético aparente (k ₁ App)..... | 203 |
| Figura 6.68 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (■ CST e ■ CSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição III-a..... | 208 |
| Figura 6.69 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido (◆ YST e ◆ YSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição III-a..... | 208 |
| Figura 6.70 - Comportamento da concentração de cádmio total e livre (■ CCdT e ■ CCdL) durante a operação do biorreator na Condição III-a..... | 209 |
| Figura 6.71 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator durante a Condição III-a. | 210 |

| | |
|---|-----|
| Figura 6.72 - Monitoramento da concentração de alcalinidade total (▼ AT) e alcalinidade em termos de bicarbonato (▼ AB) e ácidos voláteis totais (▼ AVT), durante a operação do biorreator na Condição III-a..... | 211 |
| Figura 6.73 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição III-a..... | 213 |
| Figura 6.74 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (CSD), no biorreator operado na Condição III-a..... | 214 |
| Figura 6.75 - Perfil espacial de concentração de substrato na forma total (CST), no biorreator operado na Condição III-a..... | 214 |
| Figura 6.76 - Perfis espaciais de concentração de ácidos voláteis no biorreator operado na condição Condição III-a..... | 216 |
| Figura 6.77 - Contribuição dos ácidos voláteis totais no perfil de concentração de matéria orgânica dissolvida na Condição III-a..... | 217 |
| Figura 6.78 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (■ CST e ■ CSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição III-b..... | 221 |
| Figura 6.79 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido (◆ YST e ◆ YSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição III-b..... | 221 |
| Figura 6.80 - Comportamento da concentração de cádmio total e livre (■ CCdT e ■ CCdL) durante a operação do biorreator na Condição III-b..... | 222 |
| Figura 6.81 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator durante a Condição III-b. | 223 |

| | |
|---|-----|
| Figura 6.82 - Monitoramento da concentração de alcalinidade total (▼ AT) e alcalinidade em termos de bicarbonato (▼ AB) e ácidos voláteis totais (▼ AVT), durante a operação do biorreator na Condição III-b..... | 223 |
| Figura 6.83 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição III-b..... | 225 |
| Figura 6.84 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (CSD), no biorreator operado na Condição III-b..... | 226 |
| Figura 6.85 - Perfil espacial de concentração de substrato na forma total (CST), no biorreator operado na Condição III-b..... | 226 |
| Figura 6.86 - Perfis espaciais de concentração de ácidos voláteis no biorreator operado na condição Condição III-b..... | 228 |
| Figura 6.87 - Contribuição dos ácidos voláteis totais no perfil de concentração de matéria orgânica dissolvida na Condição III-b..... | 229 |
| Figura 6.88 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (■ CST e ■ CSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição III-c..... | 234 |
| Figura 6.89 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido (◆ YST e ◆ YSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição III-c..... | 234 |
| Figura 6.90 - Comportamento da concentração de cádmio total e livre (■ CCdT e ■ CCdL) durante a operação do biorreator na Condição III-c..... | 235 |
| Figura 6.91 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator durante a Condição III-c. | 236 |

- Figura 6.92 - Monitoramento da concentração de alcalinidade total (▼ AT) e alcalinidade em termos de bicarbonato (▼ AB) e ácidos voláteis totais (▼ AVT), durante a operação do biorreator na Condição III-c.....236
- Figura 6.93 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição III-c.....238
- Figura 6.94 - Fotografias do biorreator após desativação na operação do biorreator alimentado com 6,15 mgCd²⁺.L⁻¹, sendo A – Zona de Mistura; B – Parte inferior do meio suporte, C – Biorreator e D – Meio Suporte.....239
- Figura 6.95 - Microfotografias na análise da biodiversidade o polímero extracelular encontrado no biorreator ao término da condição III-c, sendo: A[1-3] – Microfotografias da microscopia ótica de contraste de fase e A4 – Microfotografia da microscopia ótica de epifluorescência.. 240
- Figura 6.96 - Análise da biodiversidade na operação do biorreator ao término da condição III-c, sendo: A – Divisão do meio suporte; B – Polímero extracelular e C – Biodiversidade através de análise de restrição de DNA ribossomal (ARDRA).....242
- Figura 6.97 - Efeito do aumento da concentração de cádmio biodisponível estimada (CCdBio) no parâmetro cinético aparente (k_{1App}).....250
- Figura 6.98 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (■ CST e ■ CSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição IV-a.....255
- Figura 6.99 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido (◆ YST e ◆ YSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição IV-a.....256
- Figura 6.100 - Comportamento da concentração de sulfato (▼ CSO₄) e da eficiência de redução de sulfato (▲ YSO₄) durante a operação do biorreator na Condição IV-a.....257

| | |
|--|-----|
| Figura 6.101 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator na Condição IV-a..... | 258 |
| Figura 6.102 - Concentrações de sulfetos totais dissolvidos (▼ STD), sulfeto iônico monoácido (▼ CHS-), sulfeto de hidrogênio dissolvido (▼ CH ₂ S) e sulfeto de hidrogênio no biogás (▲ CH ₂ SG) durante a operação do biorreator na Condição IV-a..... | 258 |
| Figura 6.103 - Comportamento da concentração de cobre total e dissolvido (■ CCuT e ■ CCuL) durante a operação do biorreator na Condição IV-a..... | 259 |
| Figura 6.104 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição IV-a..... | 261 |
| Figura 6.105 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (CSD), no biorreator operado na Condição IV-a..... | 262 |
| Figura 6.106 - Perfil espacial de concentração de sulfato (CSO ₄), no biorreator operado na Condição IV-a..... | 262 |
| Figura 6.107 - Perfil espacial de concentração de sulfetos totais dissolvidos (▼ STD), sulfeto iônico monoácido (▼ CHS-), sulfeto de hidrogênio dissolvido (▼ CH ₂ S) e sulfeto de hidrogênio no biogás (▲ CH ₂ SG) durante a operação do biorreator na Condição IV-a..... | 263 |
| Figura 6.108 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (— CSD) e quantidade de matéria orgânica necessária para a redução do sulfato (— CSD) no biorreator operado na Condição IV-a..... | 265 |
| Figura 6.109 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (■ CST e ■ CSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição IV-b.... | 269 |
| Figura 6.110 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido (◆ YST e ◆ YSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição IV-b..... | 270 |

| | |
|---|-----|
| Figura 6.111 - Comportamento da concentração de sulfato (\blacktriangledown CSO_4) e da eficiência de redução de sulfato (\blacktriangle YSO_4) durante a operação do biorreator na Condição IV-b..... | 271 |
| Figura 6.112 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator na Condição IV-b..... | 272 |
| Figura 6.113 - Concentrações de sulfetos totais dissolvidos (\blacktriangledown STD), sulfeto iônico monoácido (\blacktriangledown CHS^-), sulfeto de hidrogênio dissolvido (\blacktriangledown CH_2S) e sulfeto de hidrogênio no biogás (\blacktriangle CH_2SG) durante a operação do biorreator na Condição IV-b..... | 272 |
| Figura 6.114 - Comportamento da concentração de cobre total e dissolvido (\blacksquare CCuT e \blacksquare CCuD) durante a operação do biorreator na Condição IV-b..... | 273 |
| Figura 6.115 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição IV-b..... | 275 |
| Figura 6.116 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (CSD), no biorreator operado na Condição IV-b..... | 276 |
| Figura 6.117 - Perfil espacial de concentração de sulfato (CSO_4), no biorreator operado na Condição IV-b..... | 276 |
| Figura 6.118 - Perfil espacial de concentração de sulfetos totais dissolvidos (\blacktriangledown STD), sulfeto iônico monoácido (\blacktriangledown CHS^-), sulfeto de hidrogênio dissolvido (\blacktriangledown CH_2S) e sulfeto de hidrogênio no biogás (\blacktriangle CH_2SG) durante a operação do biorreator na Condição IV-b..... | 277 |
| Figura 6.119 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (— CSD) e quantidade de matéria orgânica necessária para a redução do sulfato (— CSD) no biorreator operado na Condição IV-b..... | 279 |
| Figura 6.120 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (\blacksquare CST e \blacksquare CSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição V-a..... | 289 |

| | |
|--|-----|
| Figura 6.121 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido (◆ YST e ◆ YSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição V-a..... | 290 |
| Figura 6.122 - Comportamento da concentração de sulfato (▼ CSO ₄) e da eficiência de redução de sulfato (▲ YSO ₄) durante a operação do biorreator na Condição V-a..... | 291 |
| Figura 6.123 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator na Condição V-a..... | 292 |
| Figura 6.124 - Concentrações de sulfetos totais dissolvidos (▼ STD), sulfeto iônico monoácido (▼ CHS ⁻), sulfeto de hidrogênio dissolvido (▼ CH ₂ S) e sulfeto de hidrogênio no biogás (▲ CH ₂ SG) durante a operação do biorreator na Condição V-a..... | 292 |
| Figura 6.125 - Comportamento da concentração de cádmio total e livre (■ CCdT e ■ CCdL) durante a operação do biorreator na Condição V-a..... | 293 |
| Figura 6.126 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição V-a..... | 295 |
| Figura 6.127 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (CSD), no biorreator operado na Condição V-a..... | 296 |
| Figura 6.128 - Perfil espacial de concentração de sulfato (CSO ₄), no biorreator operado na Condição V-a..... | 296 |
| Figura 6.129 - Perfil espacial de concentração de sulfetos totais dissolvidos (▼ STD), sulfeto iônico monoácido (▼ CHS ⁻), sulfeto de hidrogênio dissolvido (▼ CH ₂ S) e sulfeto de hidrogênio no biogás (▲ CH ₂ SG) durante a operação do biorreator na Condição V-a..... | 297 |
| Figura 6.130 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (— CSD) e quantidade de matéria orgânica necessária para a redução do sulfato (— CSD) no biorreator operado na Condição V-a..... | 299 |

- Figura 6.131 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (■ CST e ■ CSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição V-b.....303
- Figura 6.132 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido (◆ YST e ◆ YSD), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição V-b.....303
- Figura 6.133 - Comportamento da concentração de sulfato (▼ CSO₄) e da eficiência de redução de sulfato (▲ YSO₄) durante a operação do biorreator na Condição V-b.....304
- Figura 6.134 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator na Condição V-b.....305
- Figura 6.135 - Concentrações de sulfetos totais dissolvidos (▼ STD), sulfeto iônico monoácido (▼ CHS⁻), sulfeto de hidrogênio dissolvido (▼ CH₂S) e sulfeto de hidrogênio no biogás (▲ CH₂SG) durante a operação do biorreator na Condição V-b.....305
- Figura 6.136 - Comportamento da concentração de cádmio total e livre (■ CCdT e ■ CCdL) durante a operação do biorreator na Condição V-b.....306
- Figura 6.137 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição V-b.....307
- Figura 6.138 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (CSD), no biorreator operado na Condição V-b.....308
- Figura 6.139 - Perfil espacial de concentração de sulfato (CSO₄), no biorreator operado na Condição V-b.....309
- Figura 6.140 - Perfil espacial de concentração de sulfetos totais dissolvidos (▼ STD), sulfeto iônico monoácido (▼ CHS⁻), sulfeto de hidrogênio dissolvido (▼ CH₂S) e sulfeto de hidrogênio no biogás (▲ CH₂SG) durante a operação do biorreator na Condição V-b.....309

Figura 6.141 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (— CSD) e quantidade de matéria orgânica necessária para a redução do sulfato (— CSD) no biorreator operado na Condição V-b.....311

Nomenclatura

| | |
|--|---------------------------------|
| Alcalinidade em Termos de Bicarbonato | AB |
| Alcalinidade Intermediária | AI |
| Alcalinidade Total | AT |
| Carga de Cádmio Aplicada | CA _{Cd} |
| Carga de Cádmio Removida | CR _{Cd} |
| Carga de Cobre Aplicada | CA _{Cu} |
| Carga de Cobre Removida | CR _{Cu} |
| Carga de Sulfato Específica Aplicada | CSA ^E |
| Carga de Sulfato Específica Removida | CSR ^E |
| Carga de Sulfato Volumétrica Aplicada | CSA |
| Carga de Sulfato Volumétrica Removida | CSR |
| Carga Orgânica Específica Aplicada | COA ^E |
| Carga Orgânica Específica Removida | COR ^E |
| Carga Orgânica Volumétrica Aplicada | COA |
| Carga Orgânica Volumétrica Removida | COR |
| Concentração Crítica de Cádmio | C ^{Cd} _{Crit} |
| Concentração Crítica de Cobre | C ^{Cu} _{Crit} |
| Concentração de Ácidos Voláteis Totais | AVT |
| Concentração de Cádmio Livre | C _{Cd} ^L |
| Concentração de Cádmio Total | C _{Cd} ^T |
| Concentração de Cobre Livre | C _{Cu} ^L |
| Concentração de Cobre Total | C _{Cu} ^T |
| Concentração de Matéria Orgânica (Substrato) Dissolvida | C _S ^D |
| Concentração de Matéria Orgânica (Substrato) Total | C _S ^T |
| Concentração de Matéria Oxidável Dissolvida | C _O ^D |
| Concentração de Matéria Oxidável Total | C _O ^T |
| Concentração de Sulfato Solúvel | C _{SO4} |
| Concentração de Sulfeto de Hidrogênio Dissolvido (H ₂ S _{aquoso}) | C _{H2S} |
| Concentração de Sulfeto de Hidrogênio no Biogás (H ₂ S) | C _{H2S} ^G |
| Concentração de Sulfeto Iônico (S ²⁻) Dissolvido | C _{S2-} |

| | |
|--|----------------|
| Concentração de Sulfeto Iônico Monoácido (HS ⁻) Dissolvido | C_{HS^-} |
| Concentração de Sulfetos Totais Dissolvidos | STD |
| Concentração Específica de Cádmio Biodisponível | X_{Bio}^{Cd} |
| Concentração Específica de Cádmio Total | X_T^{Cd} |
| Concentração Específica de Cobre Biodisponível | X_{Bio}^{Cu} |
| Concentração Específica de Cobre Total | X_T^{Cu} |
| Eficiência de Redução de Sulfato | Y_{SO_4} |
| Eficiência de Remoção de Matéria Orgânica Dissolvida | Y_S^D |
| Eficiência de Remoção de Matéria Orgânica Total | Y_S^T |
| pH – Potencial Hidrogeniônico | pH |
| Sólidos Totais | ST |
| Sólidos Totais Voláteis | SVT |
| Tempo de Detenção Hidráulica Real | TDH_R |
| Teor de Cádmio Particulado | Y_{Cd} |
| Teor de Cobre Particulado | Y_{Cu} |
| Vazão do Biorreator | Q |

1. Apresentação

O bjetivando uma estrutura de texto que melhor represente o método científico e o conhecimento gerado neste trabalho, a presente tese de doutorado está organizada de maneira a facilitar o acesso às informações científicas (hipóteses consideradas, testadas, refutadas ou confirmadas). Desta maneira, a estrutura do texto foi dividida em capítulos relacionados com o tópico principal da tese, à entender:

- **Introdução:** apresenta o tópico e a problemática;
- **Objetivos e Hipóteses:** apresenta os objetivos, relacionando-os ao tópico e à problemática e a consequente transformação desses objetivos nas respectivas hipóteses;
- **Revisão Bibliográfica:** estrutura o conhecimento prévio, estabelecendo a problemática, e definindo o tópico;
- **Materiais e Métodos:** define não somente as metodologias de análise, mas também os protocolos experimentais que testam, comprovam ou refutam as hipóteses levantadas;
- **Resultados e Discussão:** caracteriza a prática de cada protocolo experimental e discute os resultados de maneira a formar a tese a partir das hipóteses. Vale ressaltar que a organização desse capítulo foi estruturada de forma que cada condição experimental pode ser lida independentemente das outras condições sem prejuízo das discussões e conclusões parciais referentes à aquela condição;
- **Conclusões:** apresenta a tese ou a antítese das hipóteses estabelecidas;

As Figuras 1.1, 1.2, 1.3 e 1.4 apresentam os diagramas das hipóteses testadas, o protocolo experimental utilizado e as teses geradas pelo presente trabalho.

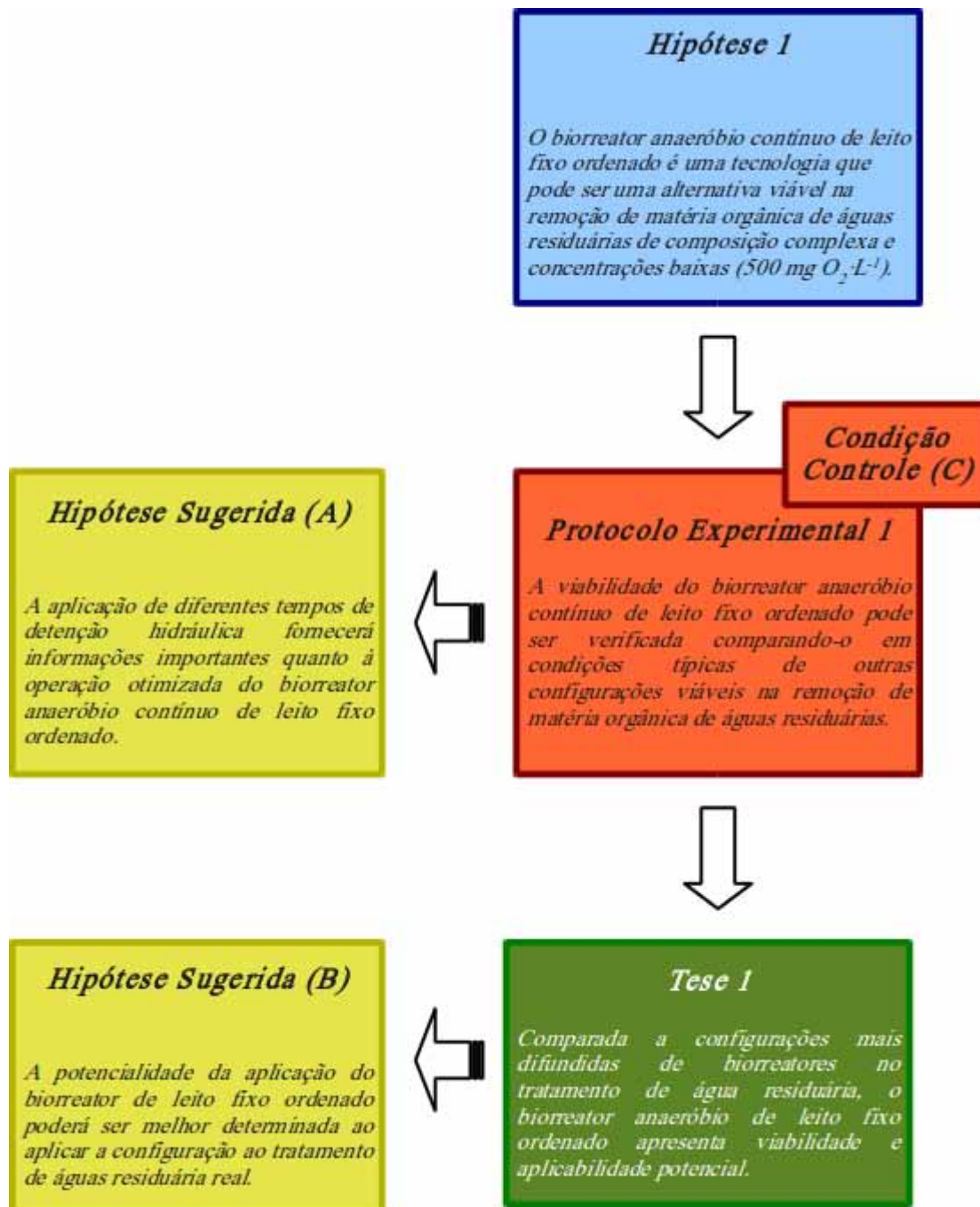


Figura 1.1 - Diagrama representando o fluxo de conhecimento gerado a partir da Hipótese 1.

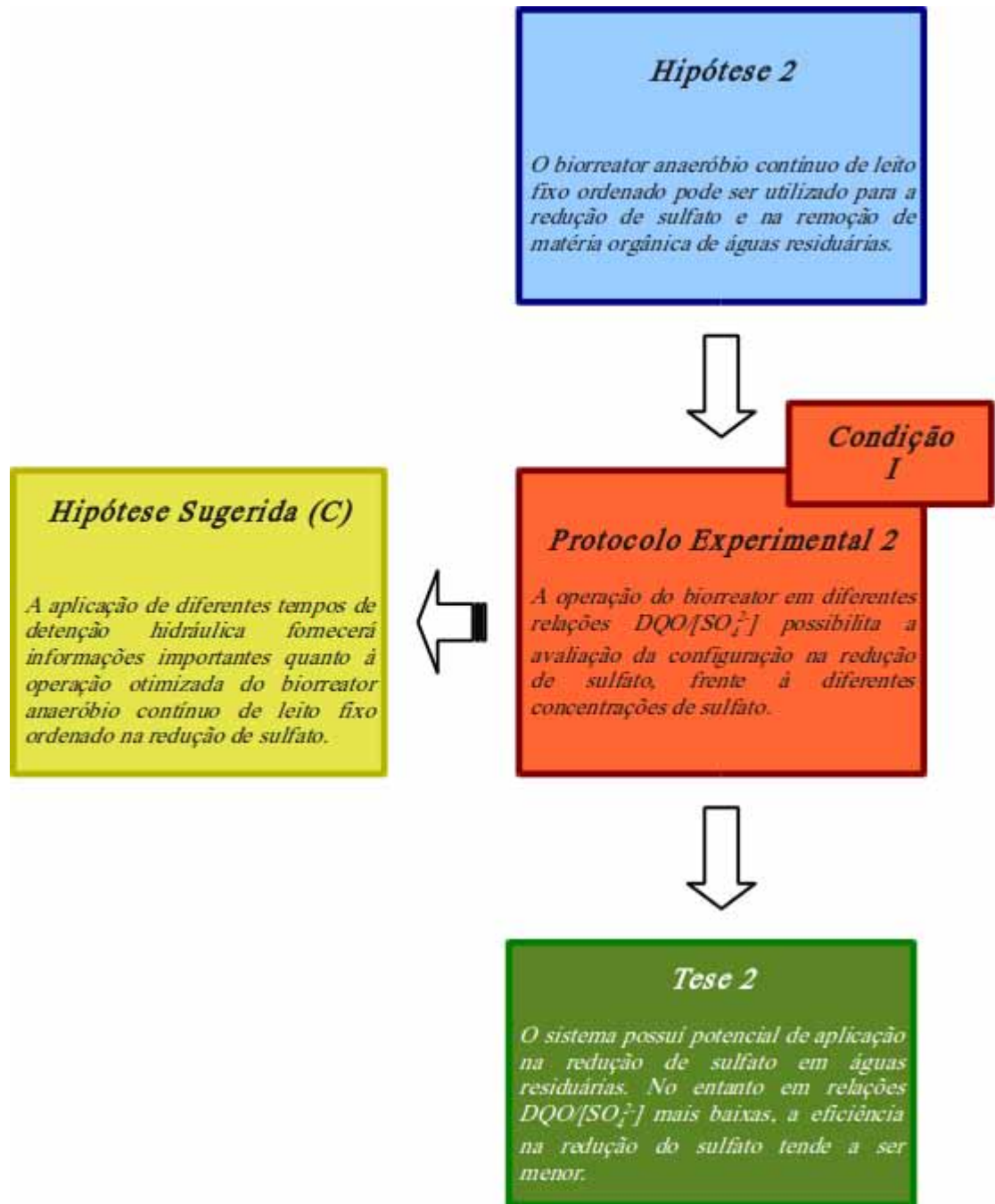


Figura 1.2 - Diagrama representando o fluxo de conhecimento gerado a partir da Hipótese II.

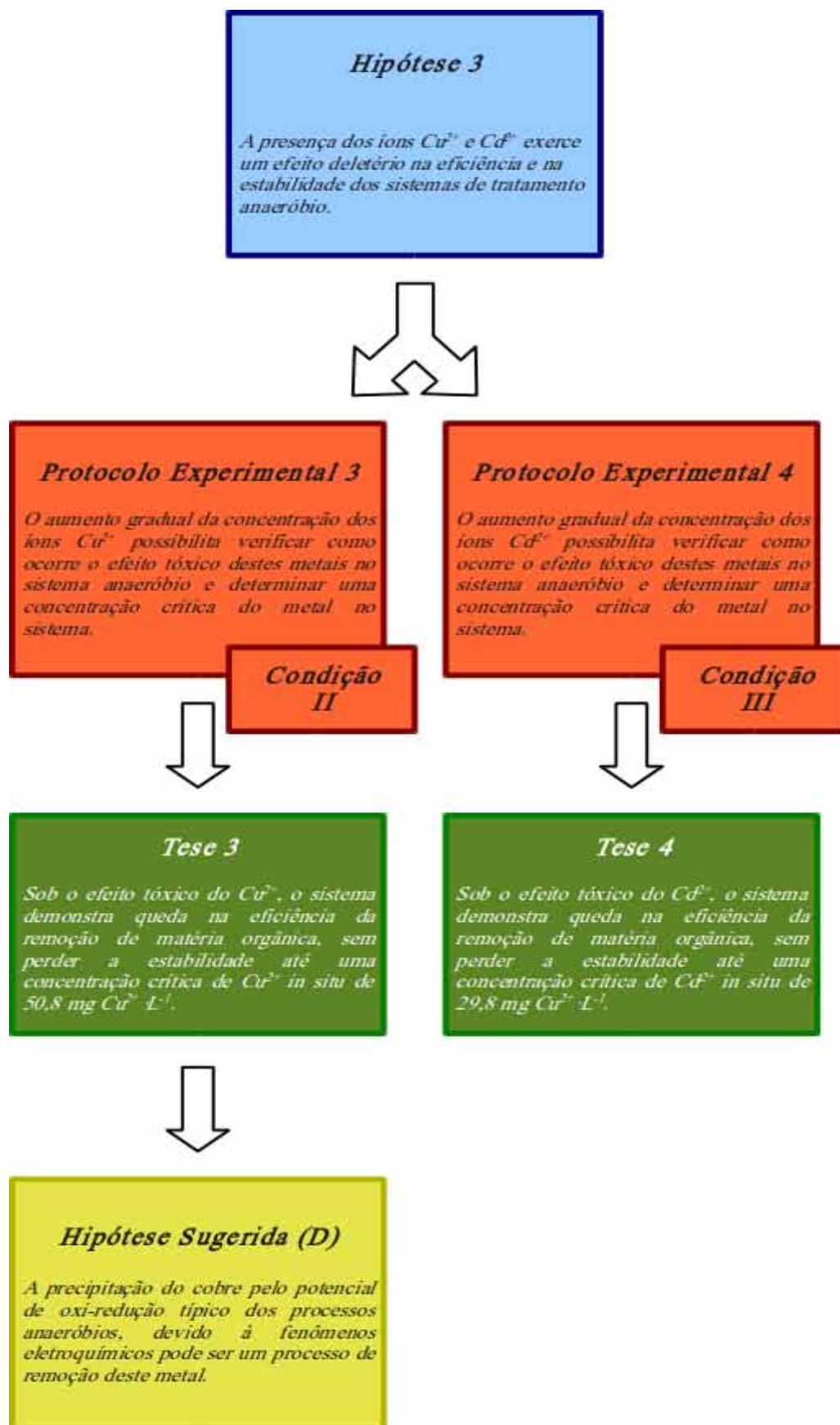


Figura 1.3 - Diagrama representando o fluxo de conhecimento gerado a partir da Hipótese III.

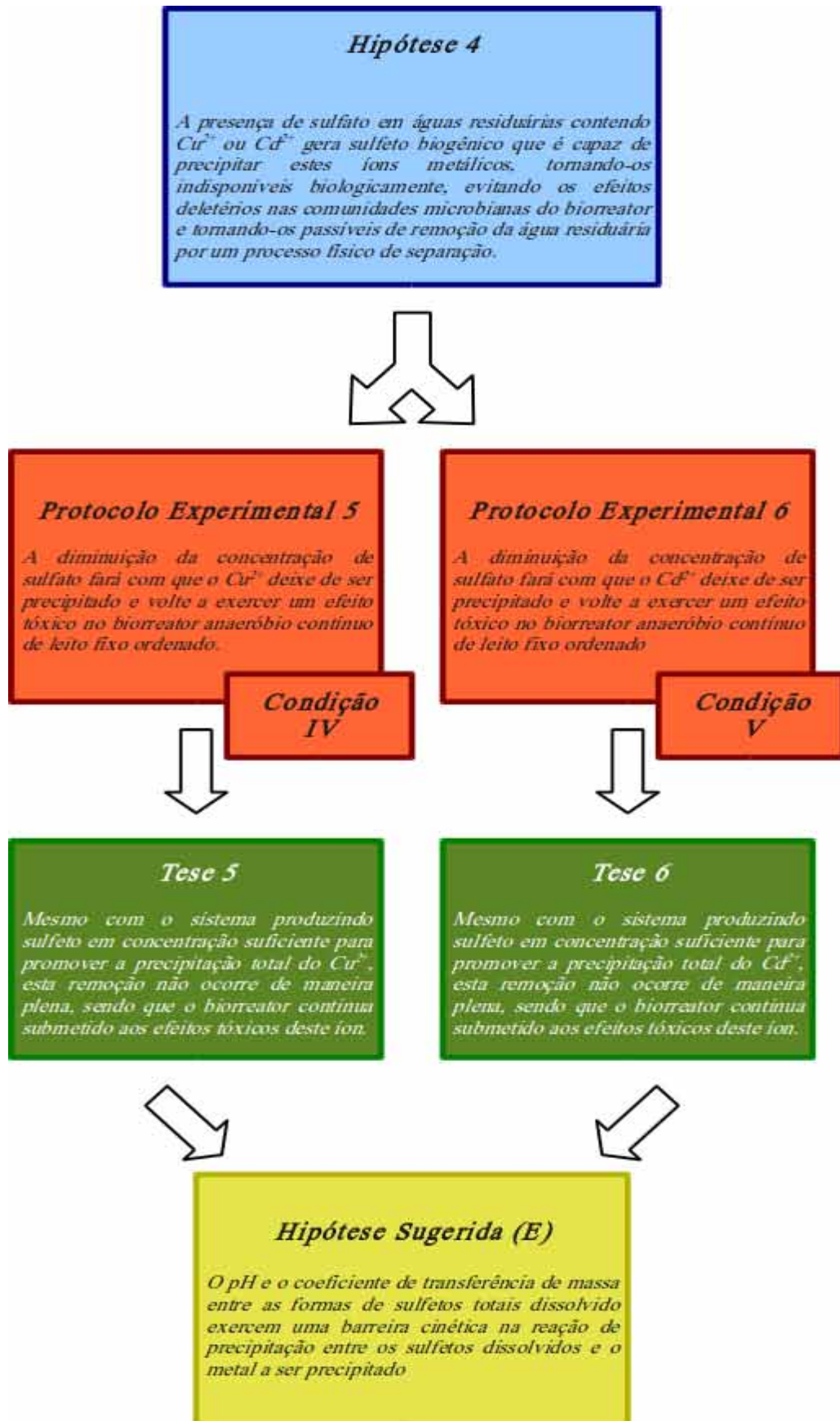


Figura 1.4 - Diagrama representando o fluxo de conhecimento gerado a partir da Hipótese IV.

2. Introdução

“Nothing in this world is to be feared... only understood”

Marie Curie (1867-1934)

A presença de íons de metais de transição em águas residuárias, mesmo quando em baixas concentrações, constitui um problema ambiental sério devido ao efeito deletério que estas espécies químicas podem conferir à biota dos corpos hídricos. Estes íons ainda vão se acumulando na cadeia alimentar por não serem eliminados dos organismos que os consomem, tornando-os mais perigosos para o ser humano, sendo este o topo da cadeia alimentar.

As formas de eliminação destas substâncias dos efluentes variam muito, sendo mais difundidos os tratamentos físico-químicos, seja pela precipitação desses íons em compostos insolúveis seja pela oxidação/redução desses íons para formas ambientalmente estáveis, cujas eficiências são elevadas, porém muito específicos e muitas vezes de custo elevado devido à adição de outros compostos. Os processos biológicos de eliminação de metais solúveis constituem alternativas interessantes, nas quais se destacam a adsorção dos metais na biomassa e a precipitação do metal pela reação com sulfeto gerado biogenicamente na redução de sulfato pelas bactérias redutoras de sulfato.

A atratividade dos processos biológicos no tratamento de efluentes contendo íons metálicos, considera principalmente os elementos de custo e abrangência de aplicabilidade. Enquanto os processos de tratamento físico-químico são específicos para cada metal e apresentam um custo energético, de manutenção e de operação elevado, os processos biológicos são menos seletivos (considerando que o produto de solubilidade da maioria dos sulfetos metálicos apresenta valores extremamente baixos) e ainda apresentam um custo de aplicação mais viável.

No entanto, sobre os processos biológicos de remoção de metais, a literatura aborda o tema de maneira incipiente, sendo que se fazem necessários estudos fundamentais com o objetivo de guiar futuras aplicações em escala real, possibilitando a obtenção de maiores eficiências em unidades mais estáveis e melhores dimensionadas; bem como orientar futuros trabalhos de pesquisa neste contexto.

O cádmio e o cobre são metais de importância ambiental, pois a presença de seus íons em águas residuárias (como drenagem ácida de minas, efluentes de indústrias metalmeccânicas e de galvanoplastia) traz consequências nefastas para o meio ambiente, visto que estes metais estão associados com uma série de enfermidades, desde descalcificação óssea até mesmo teratogênese e carcinogênese, tanto no ser humano como em outros seres vivos.

Dessa forma, o presente projeto propõe a remoção dos íons metálicos cobre (Cu^{2+}) e cádmio (Cd^{2+}) pelo processo de precipitação pela reação com o ânion sulfeto (S^{2-}), sendo este gerado biologicamente pela redução do sulfato (SO_4^{2-}) em anaerobiose em um biorreator contínuo de leito fixo ordenado, estudando fatores como: fonte de matéria orgânica; concentração de matéria orgânica; variação do íon metálico e sua concentração; variações na ecologia da biota presente no processo; toxicidade dos metais no próprio sistema. Assim, o mesmo tratamento agrega a remoção da matéria orgânica, a redução do sulfato e a remoção dos cátions metálicos por meio de precipitação, avaliando a eficiência e estabilidade do processo, assim como as adaptações da biota anaeróbia quanto à presença destes metais. Vale ressaltar que as fontes de carbono das águas residuárias utilizadas nesse projeto possuem aplicabilidade em um eventual aumento de escala, se notabilizando o etanol pelo baixo custo e fácil biodegradabilidade e o esgoto sintético pela similaridade em composição de matéria orgânica que apresenta com o esgoto sanitário, porém sem estar sujeito a variabilidades de composição e concentração que prejudicariam as conclusões deste estudo.

3. Objetivos e Hipóteses

“Only those who will risk going too far can possibly find out how far one can go”

Thomas Stearns Eliot (1888-1965)

Esta tese aborda dois focos distintos como objetivos gerais: a avaliação do desempenho do biorreator anaeróbio contínuo de leito fixo ordenado como configuração inovadora e alternativa aos processos anaeróbios difundidos de tratamento de água residuárias e, também, a aplicação desta configuração ao tratamento de água residuária sintética contendo os metais cobre (Cu^{2+}) e cádmio (Cd^{2+}).

No tocante a avaliação do desempenho do biorreator anaeróbio de leito fixo ordenado, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- 1.1) Avaliar a estabilidade e eficiência desta configuração na remoção de matéria orgânica, utilizando uma água residuária sintética que simule o esgoto sanitário, tanto em composição como em concentração;

Hipótese 1:

O biorreator anaeróbio contínuo de leito fixo ordenado é uma tecnologia que pode ser uma alternativa viável na remoção de matéria orgânica de águas residuárias de composição complexa e concentrações baixas ($500 \text{ mg O}_2\text{-L}^{-1}$).

- 1.2) Avaliar a estabilidade e eficiência desta configuração na redução de sulfato e na remoção de matéria orgânica, frente à diferentes relações $\text{DQO}/[\text{SO}_4^{2-}]$.

Hipótese 2:

O biorreator anaeróbio contínuo de leito fixo ordenado pode ser utilizado para a redução de sulfato e na remoção de matéria orgânica de águas residuárias.

Os objetivos específicos relacionados à aplicação desta configuração ao tratamento de água residuária sintética contendo Cu^{2+} e Cd^{2+} são:

- 2.1) Avaliar o efeito tóxico dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} presentes em uma água residuária sintética nas comunidades microbianas, considerando um processo tipicamente metanogênico;

Hipótese 3:

A presença dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} exerce um efeito deletério na eficiência e na estabilidade dos sistemas de tratamento anaeróbio.

- 2.2) Avaliar a remoção dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} presentes em uma água residuária sintética contendo sulfato, considerando um processo tipicamente sulfetogênico.

Hipótese 4:

A presença de sulfato em águas residuárias contendo Cu^{2+} ou Cd^{2+} gera sulfeto biogênico que é capaz de precipitar estes íons metálicos, tornando-os indisponíveis biologicamente, evitando os efeitos deletérios nas comunidades microbianas do biorreator e tornando-os passíveis de remoção da água residuária por um processo físico de separação.

4. Revisão Bibliográfica

“The beautiful thing about learning is nobody can take it away from you”

B.B.King (1925)

No presente capítulo, serão abordados os fundamentos teóricos para a realização de todo o trabalho de pesquisa, desde a formulação das hipóteses até a definição dos protocolos experimentais utilizados para comprovar as hipóteses.

Primeiramente, serão elucidados os efeitos dos íons dos metais pesados nos recursos hídricos, atentando para a importância de processos que possam remover estes íons ou diminuir o seu efeito deletério. Depois, serão discutidos os métodos de tratamento de águas residuárias contendo metais pesados, seus mecanismos de atuação e suas limitações.

A seguir, introduz-se o tratamento biológico de águas contaminadas por metais pesados e serão estudados em detalhes os processos biológicos e físico-químicos que estão envolvidos na remoção biológica de metais pesados. Em seguida, serão analisados os tipos de biorreatores utilizados no tratamento de águas residuárias, indicando utilizações em estudos envolvendo remoção de metais pesados e redução de sulfato.

Por fim, baseando-se no levantamento bibliográfico realizado, serão fundamentadas todas as hipóteses e apresentadas as justificativas para a execução deste projeto de pesquisa.

4.1. Os Metais Pesados nos Recursos Hídricos

Segundo a definição clássica, metais pesados são aqueles que possuem alta densidade quando comparado com os demais metais como os alcalinos, alcalinos terrosos e dos metais chamados leves, apresentando uma massa específica maior que a do ferro ($7,87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Com o avanço industrial, estes metais foram cada vez mais utilizados e dispostos no ambiente, sendo observado um grande efeito deletério. Devido a este efeito, o conceito de metal pesado passou a representar os metais que conferem toxicidade ao ambiente, sendo em muitos casos incluído o arsênio (As) como metal pesado, apesar de não se tratar de um metal (BAIRD, 2002).

Dentre os metais pesados, os mais utilizados e conhecidos estão o mercúrio (Hg), o chumbo (Pb) e o cádmio (Cd). Todos estes metais apresentam toxicidade elevada para o ambiente e no ser humano, eles causam uma série de problemas no sistema nervoso central (BAIRD, 2002; MANAHAN, 2005). A forma mais comum de contaminação desses metais é por alimentação, e também através da poluição de corpos hídricos, muito embora a maior via de transporte desses metais seja o ar, seja como vapor, ou como espécie adsorvida ou absorvida em materiais particulados em suspensão (BAIRD, 2002). Além da atividade de mineração, as principais fontes de emissão de metais pesados são a queima de combustíveis fósseis (como o carvão) e de resíduos sólidos domésticos (oriundos de baterias).

Nos corpos hídricos, estes metais se encontram na forma catiônica, que é a forma mais tóxica ao meio ambiente. À exceção do chumbo, tanto o cádmio como o mercúrio apresentam alta solubilidade em água, o que contribui para se encontrar frequentemente concentrações mais altas destes metais frente a um mesmo impacto de contaminação, e isso é verificado principalmente em regiões onde existe muita atividade de mineração. É pela água contaminada que os metais pesados geram maiores problemas ambientais, pois ainda eles se acumulam na

biota dos corpos hídricos, tal que a concentração desses metais em animais aquáticos é muito maior do que no próprio meio aquático, especialmente nos animais mais ao topo da cadeia alimentar (MANAHAN, 2005).

Segundo BAIRD (2002), as principais fontes de contaminação de cádmio são a mineração do zinco (pois estes metais ocorrem juntos), o descarte não controlado de baterias e pilhas do tipo níquel-cádmio e, ainda, pelo pigmento amarelo cádmio, que encontra caminho para o meio ambiente pela incineração de plásticos e outros materiais pintados com este pigmento.

4.1.1. Efeitos da Exposição ao Cádmio na Saúde

Diversos estudos foram realizados com a finalidade de se determinar os efeitos do cádmio na saúde humana, considerando diversos tipos de exposição ao íon. O trabalho de IKEDA et al. (1999) cita um importante caso de contaminação endêmica por cádmio na bacia do rio Jinzu, na prefeitura de Toyama, no Japão, durante as décadas de 50 e 60, que causou uma doença chamada de “Itai-Itai”, cujo quadro clínico é a disfunção renal que leva à descalcificação, levando as pessoas expostas a contaminação à ter frequentes fraturas ósseas. A contaminação tinha como vetor a dieta, especialmente o arroz, tal que o consumo médio de cádmio era cerca de $600 \mu\text{g Cd}\cdot\text{dia}^{-1}$. O mesmo trabalho estudou a média de consumo diário em várias localidades no Japão que não possuem histórico de contaminação por cádmio e concluiu que a média de consumo de cádmio era de $42,5 \mu\text{g Cd}\cdot\text{dia}^{-1}$ nos anos 80 e de $25,9 \mu\text{g Cd}\cdot\text{dia}^{-1}$ nos anos 90.

SHIWEN et al. (1990) estudaram os efeitos na saúde devido a exposição ao cádmio em residentes em uma área de irrigação com água residuária oriunda de beneficiamento de minério, onde o consumo diário de cádmio foi de $367\text{-}382 \mu\text{g Cd}\cdot\text{dia}^{-1}$ para não fumantes e de

417 $\mu\text{gCd}\cdot\text{dia}^{-1}$ para fumantes, e a comunidade foi exposta a contaminação por aproximadamente 25 anos. Os pesquisadores concluíram que além do efeito de descalcificação, foram observados casos de anemia e de hipertensão.

O artigo de NOMIYAMA (1980) mostra um estudo completo sobre os efeitos do cádmio na saúde do ser humano. Dentre os problemas de saúde apresentados, se destacam a osteomalacia (descalcificação dos ossos); β 2-microglobulinúria (cessação do metabolismo da β 2-microglobulina, indicando disfunção renal); enfraquecimento do trato intestinal (aparecimento de ulcerações e de erosões na mucosa do intestino delgado); danos hepáticos (necrose nas células parentais e anomalias subcelulares em diversas organelas citoplasmáticas) e também carcinogenicidade (estando ligado ao aparecimento de câncer na próstata e câncer nos brônquios).

4.1.2. Efeitos da Exposição ao Cobre na Saúde

Embora o cobre não seja considerado um metal pesado e apresente um papel essencial na dieta humana como co-fator de diversas enzimas e ainda apresente baixa toxicidade, existem alguns problemas relacionados com a intoxicação com cobre, nos quais destacam-se os danos hepáticos e distúrbios gastrointestinais. FEWTRELL et al. (1996) investigaram possíveis efeitos na saúde humana da presença do cobre em águas de abastecimento e citaram a possível ligação entre a contaminação alimentar por cobre e a doença chamada cirrose infantil indiana, causada pelo acúmulo de cobre nas células hepáticas. Além disso, existem doenças como a doença de Wilson, que consiste em uma anomalia no metabolismo do cobre no fígado, que torna o cobre especialmente tóxico para os portadores desta doença.

Os possíveis efeitos do cobre em águas de abastecimento na saúde infantil foi o tema do trabalho de ZIETZ et al. (2003), que estudaram uma forma da cirrose infantil indiana que ataca crianças caucasianas (denominada como cirrose infantil não-indiana) e concluíram que, embora

não fosse possível confirmar que o cobre é o causador deste tipo de enfermidade, não é possível excluí-lo. Os autores inferiram que a doença provavelmente é causada por uma série de fatores exógenos e endógenos, e não por uma causa única.

4.2. O Tratamento de Águas Residuárias Contendo Metais Pesados

Existem várias formas conhecidas de tratamento de águas contendo metais pesados. Dentre os métodos de remoção de metais pesados mais conhecidos, estão a precipitação química, eletrólise (separação por membranas) e troca iônica (FERREIRA et al., 2009). O estudo do tratamento dessas águas é de fundamental importância, pois as áreas próximas a atividades que extraíam, utilizem ou descartem metais pesados podem ser contaminadas, o que representa um sério risco ambiental.

4.2.1. Remoção Físico-Química de Metais Pesados

A grande maioria dos mecanismos de remoção utilizados nos processos mais difundidos de remoção de metais pesados de águas residuárias ou de abastecimento se baseiam em processos físico-químicos. FERREIRA et al. (2009) utilizaram uma zeólita artificial microporosa de titanossilicato (ETS-4) para remover o íon cádmio (Cd^{2+}) de soluções aquosas, e obtiveram uma remoção de 94%, partindo-se de uma solução aquosa com $0,62 \text{ mgCd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$ em experimentos em batelada, considerando um tempo de 2 horas e uma concentração de ETS-4 de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Vale ressaltar que a seletividade da zeólita pelo íon Cd^{2+} , frente aos componentes mais comuns em águas residuárias contendo cádmio, não foi avaliada neste trabalho.

Outro trabalho sobre o mecanismo de adsorção do íon Cd^{2+} foi realizado por MEMON et al. (2008), que avaliaram o uso da casca de banana como adsorvente e observaram que trata-se de um adsorvente adequado para a remoção de cádmio, visto que além de pouco oneroso, apresenta alto potencial de adsorção e atinge rapidamente a fase de equilíbrio. Entretanto, à

exemplo do trabalho de FERREIRA et al. (2009), a seletividade do adsorvente na remoção de Cd^{2+} , quando comparada com outras substâncias presentes em águas residuárias, não foi analisada.

Os pesquisadores WANG & MING (2008) propuseram a remoção de cádmio por adsorção em hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) que é o material bioinorgânico mais presente no corpo humano (encontrado nos ossos e dentes), e possui a capacidade de adsorver metais. Neste estudo, um compósito de hidroxiapatita (ou HAp) e poli vinil álcool (PVA) foi imobilizado na forma de criogel em matrizes de espuma de PVA e espuma de poliuretano. O estudo mostrou que a forma de secagem do criogel na matriz de imobilização tem influência no tempo no qual o criogel atinge o equilíbrio de adsorção e também na capacidade de adsorção, sendo que o equilíbrio foi atingido mais rapidamente quando o criogel foi imobilizado em espuma de poliuretano. A capacidade de adsorção máxima (no equilíbrio) foi de $53,3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para o criogel não imobilizado, $53,1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para o criogel imobilizado em espuma de PVA e de $47,7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para o criogel imobilizado em espuma de poliuretano.

Embora a maioria dos trabalhos de remoção de metais pesados esteja relacionada ao mecanismo de adsorção, existem outras alternativas abordadas pela literatura. LE et al. (2008) estudaram a remoção de metais pesados por meio de eletrólise em eletrodos poliméricos e concluíram que tais eletrodos podem aprisionar e depois liberar os metais conforme a tensão aplicada.

HUANG et al. (2009) utilizaram ultrafiltração de micelas de surfactantes iônicos e não-iônicos para a remoção de cádmio de águas residuárias e observaram que a adição de uma combinação de surfactantes demonstra potencial na remoção de cádmio em águas residuárias pela ultrafiltração.

Outra alternativa pesquisada para a remoção de cádmio em águas residuárias é a utilização de banhados construídos (*constructed wetlands*) como pesquisado por PIMPAN & JINDAL (2009), que apresentaram um modelo matemático deste mecanismo de remoção, que representou bem os dados experimentais neste tipo de técnica.

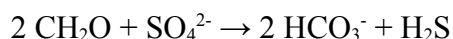
Considerando as alternativas de remoção de metais pesados em águas residuárias e de abastecimento mais estudadas, pode-se notar a necessidade de estudos no sentido de tornar estas técnicas de tratamento de água mais simples e menos onerosas. O emprego de substâncias adsorventes têm sido muito abordado, porém requer uma fase de separação do complexo adsorvente/adsorbato após o tratamento, enquanto a utilização de técnicas eletroquímicas requer muita energia no processo, o que torna a técnica dispendiosa, e por fim, a utilização de banhados construídos (*constructed wetlands*) requer uma área grande que nem sempre está disponível junto aos recursos hídricos contaminados.

4.2.2. Remoção Biológica de Metais Pesados de Águas Residuárias

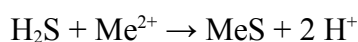
A remoção de metais pesados pela via biológica é um tema pouco abordado na literatura, talvez pela dificuldade das comunidades microbianas em desenvolverem-se em meios cuja concentração desses metais é elevada. Além disso, tais metais não são metabolizados, o que torna o processo biológico, *a priori*, desinteressante. Grande parte dos efluentes de atividades que emitem íons de metais pesados possui baixa carga orgânica, o que, conseqüentemente, dificulta ainda mais a aplicação de um processo biológico.

Uma das maneiras de tornar uma espécie metálica indisponível ambientalmente é através de precipitação química, onde se notabiliza o ânion sulfeto (S^{2-}) cujos compostos metálicos apresentam um produto de solubilidade muito baixo. Desta maneira, a geração de sulfeto biogênico pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS) possibilita uma forma biológica indireta de tornar os íons metálicos indisponíveis.

NECULITA et al. (2007) sumarizaram os trabalhos atuais de tratamento de drenagem ácida de minas em reatores anaeróbios. Devido a grande quantidade de sulfato nesses efluentes, foi observada a precipitação dos metais dissolvidos pelo sulfeto gerado biogenicamente por meio da redução de sulfato (Equação 4.1 e Equação 4.2), nas quais Me^{2+} é um íon metálico genérico bivalente.



Equação 4.1



Equação 4.2

Além desse mecanismo de remoção de metais do efluente líquido, mecanismos de adsorção, polimerização em um suporte inorgânico, formação de complexos com a matéria orgânica dissolvida e coloidal também podem ocorrer. BEECH & CHEUNG (1995) estudaram a interação dos exopolímeros produzidos por culturas de bactérias redutoras de sulfato (BRS) marinhas e em culturas selecionadas com os íons metálicos cromo (Cr^{3+}), níquel (Ni^{2+}) e molibdênio (Mo^{6+}) nas concentrações de 57, 20 e 3 $mg.L^{-1}$, respectivamente, concluindo que esses exopolímeros poderiam aprisionar os metais, sendo o cromo o menos susceptível a esse aprisionamento.

O trabalho de TSUKAMOTO et al. (2004) compreendeu um estudo da influência de reduzidos valores de pH, da matriz de imobilização dos microrganismos e de baixas temperaturas sobre o tratamento de água de drenagem ácida de minas, observando que etanol e metanol são fontes de carbono adequadas para a redução do sulfato e do ferro, sendo que o etanol reduziu o tempo de adaptação da biomassa. Os autores propõem a adição de uma fonte de alcalinidade que eleve o pH para um valor acima de 3,0 para que não haja inibição que possa tornar o processo inviável. Em baixas temperaturas de até um mínimo de 6 °C reduziram a habilidade de adaptação da biomassa, porém, após a adaptação à 22° C, o reator manteve a eficiência (cerca de 84% para a

redução de sulfato e 95% para precipitação do ferro presente no efluente). Os metais presentes no efluente utilizado foram o alumínio (41 mg.L^{-1}), arsênio¹ ($0,41 \text{ mg.L}^{-1}$), ferro (310 mg.L^{-1}) e níquel ($1,8 \text{ mg.L}^{-1}$), e a concentração de sulfato foi de 1690 mg.L^{-1} .

KAKSONEN et al. (2006) operaram um reator contínuo de leito fluidificado, no qual os tempos de detenção hidráulica variaram de 1 a 16 horas, aplicado ao tratamento de uma água ácida contendo zinco ($176\text{-}230 \text{ mg.L}^{-1}$) e ferro ($57\text{-}87 \text{ mg.L}^{-1}$), além de sulfato ($1920\text{-}2290 \text{ mg.L}^{-1}$), empregando etanol e lactato como fonte de carbono. O pH do efluente variou entre 2,5 e 3,0 e o sistema apresentou eficiência de 99,9% na remoção desses metais e de 57 a 81% na remoção de sulfato.

A remoção de cobre (Cu^{2+}) em águas de drenagem ácida de minas foi tema do trabalho de LUPTAKOVA & KUSNIEROVA (2005) que utilizaram BRS isoladas de um reservatório de água potável e de água residuária industrial. Os ensaios foram realizados em três estágios, sendo o primeiro responsável pela adaptação da biomassa visando maximizar a produção de sulfeto de hidrogênio (H_2S). O reator foi operado com água contendo os nutrientes do meio Postgate C, em pH de 7,5 e lactato como fonte de matéria orgânica (LUPTAKOVA & KUSNIEROVA, 2005 apud POSTGATE², 1941). Na segunda etapa o biogás produzido no reator foi arrastado com nitrogênio gasoso (N_2) até um segundo reator com uma solução de Cu^{2+} cujo pH variou de 1,5 até 3,5. Na terceira e última etapa foram realizadas as análises do precipitado formado. Vale ressaltar que os reatores foram operados de forma descontínua e a biomassa não teve contato com a solução contendo Cu^{2+} . Os resultados obtidos permitiram concluir que as culturas de BRS utilizadas apresentaram resultados muito próximos, e que a eficiência de precipitação do metal no segundo reator diminuía de acordo com o aumento do pH da solução de Cu^{2+} .

1 Embora o arsênio seja um semi-metal, ele é comumente enquadrado como um metal pesado pela sua toxicidade e pelo efeito cumulativo nos organismos vivos (BAIRD, 2002).

2 POSTGATE, J.R. The Sulphate Reducing Bactéria, 2nd Edition, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1984.

ALVAREZ et al. (2007) também utilizaram uma câmara de precipitação separada do biorreator para precipitar os íons zinco (Zn^{2+}), cobre (Cu^{2+}) e chumbo (Pb^{2+}) em pH 3,0 com o sulfeto biogênico por meio da utilização de ácidos graxos voláteis como fonte de carbono. A água residuária alimentada apresentava $1,144 \text{ mg.L}^{-1}$ de cobre, $87,61 \text{ mg.L}^{-1}$ de zinco e $0,477 \text{ mg.L}^{-1}$ de chumbo. O estudo demonstrou que a eficiência de remoção dos metais foi de 100% para o cobre, entre 94 e 100% para o zinco e entre 92 e 100% para o chumbo. O biorreator operou de forma contínua, de maneira que a quantidade de H_2S produzida no reator fosse máxima.

A remoção de chumbo (Pb^{2+}) por um processo de redução de sulfato foi tema do trabalho de HOA et al. (2007), que utilizaram um reator contínuo Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) para remover o metal por precipitação. Foi utilizada a relação $DQO/[SO_4^{2-}]$ de 0,67 e o reator foi alimentado com um afluente contendo 50 mg.L^{-1} de Pb^{2+} , em uma faixa de pH de 7,5 a 8,5, e obtiveram uma eficiência de 80% na remoção de Pb^{2+} , utilizando etanol como fonte de carbono.

De acordo com o trabalho de NECULITA et al. (2007), que elaboraram uma revisão sobre o tratamento de águas de drenagem ácidas de minas em biorreatores usando BRS, fatores como a biodegradabilidade da fonte de carbono e a habilidade microbiana em produzir sulfeto e remover metais são problemas chave que devem ser investigados. Os autores também citam como necessários os estudos sobre a avaliação dos mecanismos de remoção de metal, já que o metal pode se ligar à matéria orgânica dissolvida e coloidal, apresentando assim uma alta mobilidade, o que pode fazer com que o metal “escape” ao tratamento.

4.3. Considerações Finais

Considerando o estado da técnica da remoção de metais em biorreatores anaeróbios, o efeito dos metais pesados no homem e no ambiente, a carência de matéria orgânica que as águas residuárias contendo metais geralmente apresentam e, ainda, a gama de efluentes que contém

estes metais, o presente trabalho discorre sobre a aplicação do biorreator anaeróbio de leito expandido contínuo aplicado à remoção de cobre (Cu^{2+}) e cádmio (Cd^{2+}) presentes em diversas águas residuárias, e elucida alguns mecanismos de remoção e a dependência destes mecanismos com as condições de processo, tais como: fonte de matéria orgânica; a variação do íon metálico e a sua concentração; as variações na ecologia da biota presente no processo; e a toxicidade dos metais no próprio sistema.

5. Materiais e Métodos

“Everything that is really great and inspiring is created by the individual who can labor in freedom”

Albert Einstein (1879 – 1955)

Neste capítulo, serão descritos detalhadamente os materiais utilizados na execução do projeto, os métodos analíticos utilizados para a determinação dos valores das variáveis de maior importância para a verificação da eficiência e estabilidade dos biorreatores, bem como a fundamentação teórica dos métodos utilizados nos cálculos para a obtenção de algumas variáveis a partir dos valores medidos. Por fim serão descritos todos os procedimentos e o delineamento experimental realizados em todas as fases do projeto.

5.1. Materiais

5.1.1. Configuração do Biorreator Anaeróbio Contínuo de Leito Fixo Ordenado

A construção do biorreator foi realizada utilizando o conceito de módulos cambiáveis, tal sorte que eventuais alterações no projeto possam ser aplicadas mais facilmente e de maneira menos onerosa. O desenvolvimento e projeto desta configuração foi realizado em vista do potencial de acúmulo de sólidos oriundos dos processos de precipitação dos metais estudados, que poderia entupir o leito, gerando problemas operacionais como caminhos preferenciais no escoamento. Embora o biorreator de leito expandido ou fluidificado pudessem vir a minimizar ou mesmo solucionar este problema, as dificuldades na aplicação, bem como o custo energético na fluidificação ou expansão do leito poderiam inviabilizar o processo. Além disso, manter um biorreator operando com um leito expandido ou fluidificado em um regime de escoamento de fluxo pistonado requer uma escolha delicada no tamanho e na densidade da partícula na qual serviria de matriz de imobilização, ressaltando que um regime de escoamento de mistura

perfeita prejudicaria algumas conclusões deste trabalho de cunho fundamental, dada a dificuldade apresentada na obtenção de parâmetros cinéticos. A Figura 5.1 apresenta o esquema simplificado do biorreator contínuo de leito ordenado utilizado no presente projeto de pesquisa. Salienta-se que as partes enumeradas 4 (cabeçote) e 3 (zona de mistura) são módulos cambiáveis e estão unidas ao corpo do biorreator por flanges.

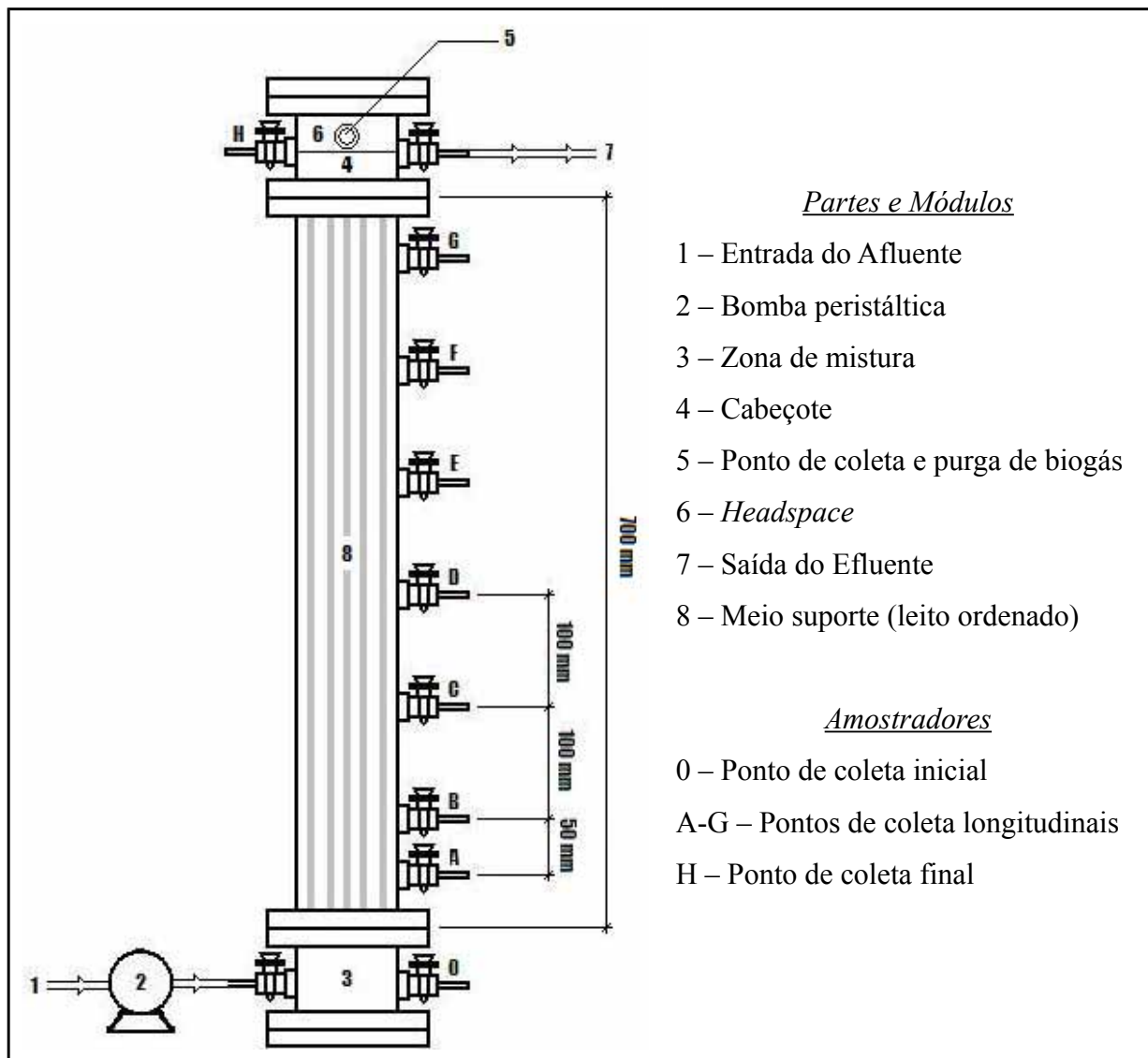


Figura 5.1 - Esquema construtivo do biorreator anaeróbico contínuo de leito fixo ordenado.

O biorreator foi construído em acrílico transparente e as dimensões do reator foram obtidas adotando-se o volume do reator como sendo um típico reator de bancada, e o diâmetro interno foi fixado em um valor comercial disponível do tubo de acrílico. As demais dimensões foram

calculadas a partir destes dois valores, conforme descrito na Tabela 5.1. A denominação do biorreator como sendo de leito fixo ordenado serve de contraste a configuração do leito fixo empacotado, cuja distribuição do material suporte é aleatória.

Tabela 5.1 - Características e dimensões do biorreator anaeróbio contínuo de leito ordenado.

| Característica | Dimensão |
|------------------|----------|
| Diâmetro Interno | 90 mm |
| Altura Total | 900 mm |
| Altura Útil | 750 mm |
| <i>Headspace</i> | 30 mm |
| Volume Útil | 4,77 L |

As tubulações e conexões entre a zona de mistura do biorreator e a bomba peristáltica, assim como entre a bomba peristáltica e o frasco do afluente foram mangueiras de PVC flexível *Tygon*[®] de 3 mm de diâmetro externo (2,0 mm de diâmetro interno). A escolha na utilização de mangueiras de PVC flexível na alimentação tentou eliminar a entrada de oxigênio molecular (O₂) juntamente com o afluente no reator, visto que as mangueiras de silicone mais comumente utilizadas apresentam alta permeabilidade ao oxigênio atmosférico. A bomba peristáltica utilizada foi a *Gilson Minipuls Evolution*[®], de quatro roletes compressores e quatro cabeçotes, operando com mangueiras de PVC flexível *Tygon*[®] de 5 mm de diâmetro externo (3,0 mm de diâmetro interno). Para todas as condições experimentais do presente projeto de pesquisa, o controle de velocidade de rotação do motor da bomba foi ajustado para uma vazão aproximada de 0,4 L·h⁻¹ (6,6 mL·min⁻¹), o que corresponde a um tempo de detenção hidráulica (TDH) no biorreator de 12 horas.

O suporte da biomassa consistiu em 17 aparas de espuma de poliuretano, cuja área superficial corresponde a 43,8 m³·g⁻¹, no formato de um prisma de base quadrada com 700 mm de comprimento e 10 mm de aresta de base, perfazendo 31 g de suporte no biorreator; sendo que o

leito ordenado foi composto dispondo as aparas em dois octógonos circunscritos concêntricos e uma apara central, conforme ilustrado pela Figura 5.2. A Figura 5.3 mostra a fotografia da disposição das aparas na secção transversal do reator (*A*), as aparas de espuma de poliuretano (*B*) e a disposição das aparas ao longo do biorreator (*C*).

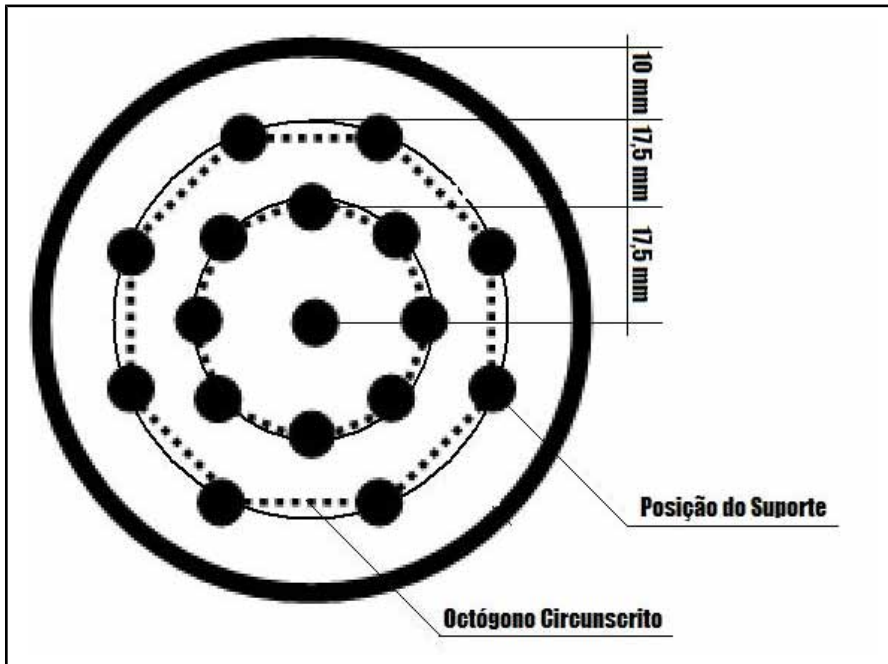


Figura 5.2 - Esquema de corte transversal do corpo do biorreator mostrando a disposição das aparas de espuma de poliuretano utilizado como meio suporte.

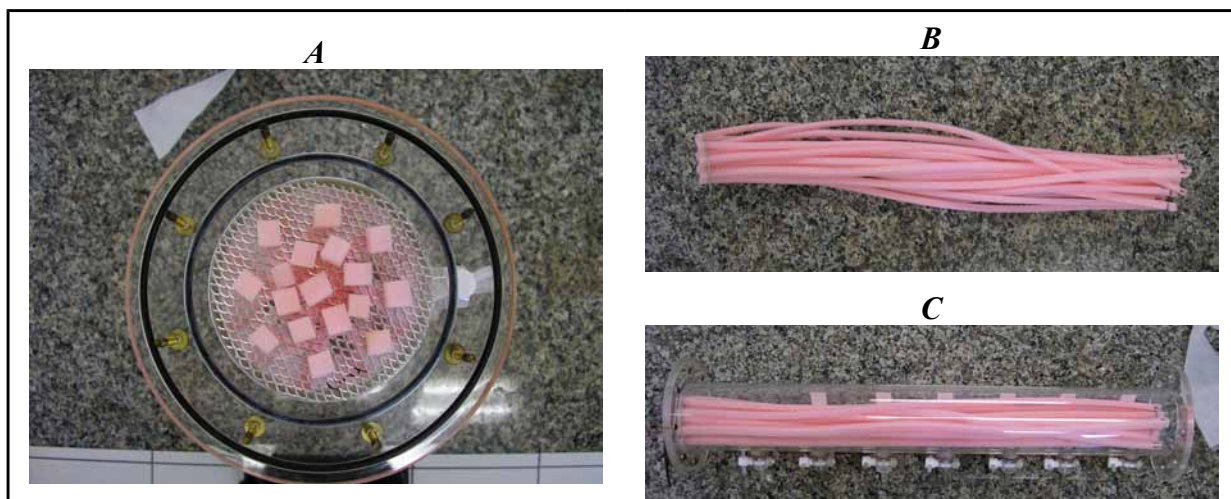


Figura 5.3 - Meio suporte no biorreator. *A* – Disposição das aparas na secção transversal; *B* – Aparas de espuma de poliuretano e *C* – Disposição das aparas ao longo do biorreator.

Os amostradores foram posicionados no corpo do biorreator de forma a realizar os perfis de amostragem longitudinalmente no reator. Para cada amostrador existe um tempo de detenção hidráulica (TDH) e uma relação comprimento/diâmetro (L/D) associados; a Equação 5.1 mostra a relação entre a posição do amostrador e o TDH do reator, enquanto a Tabela 5.2 exibe os valores de TDH para cada amostrador considerando o TDH total do biorreator sendo 12 horas. Vale ressaltar que a definição de pontos de amostragem espaciais só é válida se o biorreator operar em um regime de escoamento de fluxo pistonado, o que se aplica às condições operacionais de volume e vazão estabelecidas.

$$TDH_n = \frac{TDH_{Total} \cdot L_n}{L_T}$$

Equação 5.1

Sendo:

TDH_n – tempo de detenção hidráulica no amostrador n (h);

TDH_{Total} – tempo de detenção hidráulica total do biorreator (h);

L_n – altura do amostrador n em relação ao início do leito no biorreator (cm);

L_T – altura total do biorreator (cm).

Tabela 5.2 - Valores de TDH e de L/D para cada amostrador no biorreator anaeróbio contínuo de leito ordenado para um TDH total de 12 horas.

| Amostrador | L_n (cm) | TDH_n (h) | L/D |
|------------|---------------|----------------|------|
| 0 | 0 | 0,0 | 0,00 |
| A | 5 | 0,8 | 0,56 |
| B | 10 | 1,6 | 1,11 |
| C | 20 | 3,2 | 2,22 |
| D | 30 | 4,8 | 3,33 |
| E | 40 | 6,4 | 4,44 |
| F | 50 | 8 | 5,56 |
| G | 60 | 9,6 | 6,67 |
| H | 75 | 12,0 | 7,78 |

5.1.2. Inóculo

Em todos os experimentos foi utilizado o inóculo proveniente de reator anaeróbio de manta de lodo e escoamento ascendente (UASB) tratando água residuária de abatedouro de aves (Dacar Industrial S.A.), sediada na cidade de Tietê (SP), cujas características estão descritas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Características físicas do inóculo utilizado no suporte no biorreator anaeróbio contínuo de leito ordenado.

| Sólidos Totais (mgST·L ⁻¹) | Sólidos Fixos Totais (mgSFT·L ⁻¹) | Sólidos Voláteis Totais (mgSVT·L ⁻¹) |
|---|--|---|
| 45,8 | 9,9 | 35,8 |

O procedimento de inoculação do suporte do biorreator consistiu na maceração dos grânulos do lodo e imersão das aparas de espuma no lodo macerado por 2 horas em temperatura ambiente (25 °C). A Figura 5.4 ilustra o procedimento de inoculação do suporte de poliuretano, enquanto a Figura 5.5 mostra o biorreator montado e inoculado.



Figura 5.4 - Inoculação do material suporte .



Figura 5.5 - Biorreator anaeróbio contínuo de leito fixo ordenado.

5.1.3. Água Residuária Sintética

A água residuária sintética simulou, em composição e em concentração, o esgoto sanitário doméstico, apresentando uma concentração de $500 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ em termos de DQO e uma composição conforme TORRES (1992), cuja descrição está na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Composição média da água residuária sintética.

| Constituinte | Concentração ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) |
|---|--|
| Sacarose | 35 |
| Amido | 114 |
| Celulose | 34 |
| Extrato de Carne | 208 |
| Óleo de Soja | 51 |
| Cloreto de Sódio (NaCl) | 250 |
| Cloreto de Magnésio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) | 7 |
| Cloreto de Cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) | 4,5 |
| Bicarbonato de Sódio (NaHCO_3) | 200 |

Além desses compostos, foi adicionado também $0,5 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ de uma solução de detergente comercial ($200 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$) tal que a concentração de LAS (alquilbenzeno linear sulfonato) fosse de aproximadamente $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, que é o valor comumente encontrado em esgoto sanitário doméstico. A função da adição de um tensoativo na forma de detergente, além de melhor simular o efluente doméstico, foi de emulsionar o óleo de soja para incorporá-lo de maneira homogênea na água residuária sintética.

Durante os ensaios nos quais a água residuária foi contaminada por metais pesados, as fontes dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} foram soluções de CuCl_2 e CdCl_2 , cujas concentrações variaram de acordo com a condição experimental imposta ao biorreator. Nas operações nas quais o biorreator foi alimentado com o íon SO_4^{2-} , a fonte desse íon na água residuária foi Na_2SO_4 .

5.2. Métodos

5.2.1. Análises Físico-Químicas do Efluente e do Afluente

Neste tópico serão descritos e referenciados os métodos de medição das variáveis operacionais necessárias no presente projeto, tal que se possa discutir sobre a eficiência e estabilidade do processo. A Tabela 5.5 sumariza os métodos analíticos utilizados e os relaciona com as respectivas referências, de forma que sempre que referenciado o método ou seu símbolo correspondente no texto, deve remeter-se a estas referências.

As análises de metais e os respectivos parâmetros calculados abordados neste capítulo consideraram a forma deste metal no sistema de tratamento, a entender:

- *Na fase líquida* – O metal presente na fase líquida foi considerado como duas espécies distintas: a quantidade *total* de metal e a *fração livre*, compreendida pelo metal na sua forma iônica e livre, pois o metal pode tanto manter sua forma iônica como estar adsorvido em alguma substância dissolvida. A diferença entre esses dois valores é definido como metal adsorvido em partículas coloidais.
- *Na fase sólida* – O metal retido na fase sólida foi definido como a quantidade *total* de metal na fase sólida, mas também foi analisado como uma *fração biodisponível*, compreendida pela concentração de metal adsorvido na qual a biomassa estava efetivamente submetida.

Tabela 5.5 - Relação das variáveis analisadas no afluente e efluente do biorreator.

| Parâmetros Analisados | Símbolo | Método | Unidade | Referência |
|---|------------|---|---|---|
| Concentração de Matéria Oxidável Total ^[1] (amostra bruta) | C_{o^T} | Demanda Química de Oxigênio (DQO) | mg O ₂ ·L ⁻¹ | STANDARD METHODS (2005) 5220. Chemical Oxygen Demand |
| Concentração de Matéria Oxidável Dissolvida ^[1,2] (amostra filtrada) | C_{o^D} | | | |
| Concentração de Cobre Total (amostra bruta) | C_{Cu^T} | Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) Lâmpada de Cátodo Oco de Cobre (Cu ⁰) ^[4] | mg Cu ²⁺ ·L ⁻¹ | STANDARD METHODS (2005) 3110. Metals by Atomic Absorption Spectrometry |
| Concentração de Cobre Livre ^[3] (amostra filtrada) | C_{Cu^L} | | | |
| Concentração de Cádmio Total (amostra bruta) | C_{Cd^T} | Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) Lâmpada de Cátodo Oco de Cádmio (Cd ⁰) ^[4] | mg Cd ²⁺ ·L ⁻¹ | STANDARD METHODS (2005) 3110. Metals by Atomic Absorption Spectrometry |
| Concentração de Cádmio Livre ^[3] (amostra filtrada) | C_{Cd^L} | | | |
| Concentração de Ácidos Voláteis Totais | AVT | Titulometria de Ácidos Voláteis Totais (AVT) em termos de ácido acético | mg HAc·L ⁻¹ | DILLALO & ALBERTSON (1961) |
| Alcalinidade em Termos de Bicarbonato | AB | Titulometria de Alcalinidade em termos de bicarbonato, total e intermediária | mg CaCO ₃ ·L ⁻¹ | RIPLEY <i>et al.</i> (1986) |
| Alcalinidade Total | AT | | | |
| Alcalinidade Intermediária | AI | | | |
| Concentração de Sulfato Solúvel | C_{SO_4} | Turbidimetria de precipitação | mg SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹ | STANDARD METHODS (2005) 4500-SO ₄ ²⁻ .E Turbidimetric Method |
| Concentração de Sulfetos Totais Dissolvidos ^[4] | STD | Colorimetria de Azul de Metileno | mg STD·L ⁻¹ | STANDARD METHODS (2005) 4500-S ²⁻ .D Methylene Blue Method |
| pH – Potencial Hidrognênico | pH | Potenciometria de eletrodo combinado de vidro | Adimensional | STANDARD METHODS (2005) 4500-H ⁺ .B Electrometric Method |
| Potencial de Oxirredução | POR | Potenciometria de eletrodo padrão | mV | STANDARD METHODS (2005) 2580. Oxidation Reduction Potential |

A Tabela 5.5 requer algumas considerações relativas às metodologias descritas:

[1] Os valores de C_{O^T} e C_{O^D} consideram toda a matéria oxidável, orgânica e inorgânica. A distinção calculada entre os valores de matéria oxidável e de matéria orgânica oxidável (concentração de substrato) pode ser verificada no item G, página 86.

[2] A denominação matéria oxidável dissolvida, neste trabalho, sempre se refere à soma da fração de matéria oxidável solúvel e da fração de matéria oxidável particulada coloidal. As amostras para a determinação deste parâmetro foram filtradas à vácuo em uma membrana de filtração Millipore[®] de fibra de vidro cujo tamanho de poro é de 1,2 μm .

[3] A denominação metais solúveis considera somente a fração da concentração do metal ionizada livre na fase líquida, desconsiderando a fração ionizada adsorvida na matéria oxidável particulada coloidal. As amostras para a determinação desta variável foram filtradas sob pressão em uma seringa com *holder* de membrana de filtração Sartorius[®] de acetato de celulose dupla face, cujo tamanho de poro é de 0,22 μm .

[4] O método de espectrofotometria de absorção atômica (EAA) está descrito no capítulo 5.2.7 na página 100.

[5] O valor de concentração de sulfetos totais dissolvidos compreende a soma das frações iônicas (S^{2-} e HS^-) e da fração molecular solúvel (H_2S_{aquoso}), cuja especiação está descrita no item K na página 91.

5.2.2. Análise da Matriz de Imobilização (Suporte)

Ao final de cada operação, foram realizadas análises na matriz de imobilização, tal que se possa avaliar as concentrações de sólidos, biomassa e metais acumulados durante a operação. Ressalta-se que as amostras da matriz de imobilização foram obtidas somente no final de cada

conjunto de condições experimentais (que serão definidas na Tabela 5.9, na página 101), visto que o biorreator não foi reinoculado em cada condição experimental dentro de cada conjunto, impossibilitando a amostragem. Portanto, a Tabela 5.6 relaciona todos as variáveis experimentais obtidas na análise da matriz de imobilização.

Tabela 5.6 - Variáveis obtidas pela análise da matriz de imobilização.

| Parâmetros Calculados | Símbolo | Unidade | Descrição |
|---|-----------------|--|----------------------------|
| Sólidos Totais | ST | mg ST · mg suporte ⁻¹ | A; página 80 (Equação 5.2) |
| Sólidos Totais Voláteis | SVT | mg SVT · mg suporte ⁻¹ | B; página 81 (Equação 5.3) |
| Concentração Específica de Cádmio Total | X^{Cd}_T | mg Cd ²⁺ · mg SVT ⁻¹ | C; página 82 (Equação 5.4) |
| Concentração Específica de Cádmio Biodisponível | X^{Cd}_{Bio} | mg Cd ²⁺ · mg SVT ⁻¹ | C; página 83 (Equação 5.5) |
| Concentração Crítica de Cádmio | C^{Cd}_{Crit} | mg Cd ²⁺ · L ⁻¹ | D; página 83 (Equação 5.6) |
| Concentração Específica de Cobre Total | X^{Cu}_T | mg Cu ²⁺ · mg SVT ⁻¹ | C; página 82 (Equação 5.4) |
| Concentração Específica de Cobre Biodisponível | X^{Cu}_{Bio} | mg Cu ²⁺ · mg SVT ⁻¹ | C; página 83 (Equação 5.5) |
| Concentração Crítica de Cobre | C^{Cu}_{Crit} | mg Cu ²⁺ · L ⁻¹ | D; página 83 (Equação 5.6) |

As definições das variáveis calculados estão pormenorizadas nos itens A até D descritos à seguir:

A) Concentração de Sólidos Totais (ST ; [mg ST · mg suporte⁻¹])

A concentração de sólidos totais é a relação entre a massa de matéria seca total do sistema suporte + inóculo com a massa de suporte. É definida pela Equação 5.2:

$$ST = \frac{m_S^{105} \cdot m_T}{m_S \cdot m_m}$$

Equação 5.2

Sendo:

m_S^{105} – massa da amostra após secagem por 24 horas à 105 °C (mg);

m_S – massa da amostra inicial (mg);

m_T – massa total da matriz de imobilização (suporte + inóculo) (mg);

m_m – massa do suporte (mg).

A relação entre m_T e m_m define a quantidade de suporte relativa à massa total da biomassa imobilizada e do suporte, de maneira que as grandezas se relacionem com a massa de suporte. Para utilizar essa relação, considera-se que esta relação seja constante em todo o sistema suporte + inóculo em todo o biorreator e que a quantidade de biomassa presente no meio líquido é desprezível em relação à quantidade de biomassa imobilizada no suporte.

B) Concentração de Sólidos Voláteis Totais (SVT; [mg SVT·mg suporte⁻¹])

A concentração de sólidos voláteis totais é a relação entre a massa de matéria sólida degradável à 550 °C com a massa de suporte. A Equação 5.3 define a concentração de sólidos voláteis totais:

$$SVT = \frac{(m_S^{105} - m_S^{550}) \cdot m_T}{m_S \cdot m_m}$$

Equação 5.3

Sendo:

m_S^{550} – massa da amostra calcinada por 2 horas à 550 °C (mg);

m_S^{105} – massa da amostra após secagem por 24 horas à 105 °C (mg);

m_S – massa da amostra inicial (mg);

m_T – massa total da matriz de imobilização (suporte + inóculo) (mg);

m_m – massa do suporte (mg).

A *SVT* é uma grandeza que, neste trabalho, está relacionada com a concentração de biomassa total, no entanto, para esta associação ser válida, considera-se como biomassa toda a matéria orgânica insolúvel presente no sistema suporte + inóculo.

C) Concentrações Específicas de Metal (X^{Me}_T e X^{Me}_{Bio} ; [mg Me·mg SVT⁻¹])

A concentração específica de metal total, mostrada pela Equação 5.4, relaciona a massa total de metal presente no sistema suporte + inóculo com a massa de biomassa (em termos de SVT) deste sistema. A determinação da massa de metal na amostra foi realizada pelo ataque das cinzas obtidas após a calcinação da amostra na determinação de m_S^{550} com *Aqua regia* sob aquecimento.

$$X_T^{Me} = \frac{m_S^{Me} \cdot m_T}{m_S \cdot m_m \cdot STV}$$

Equação 5.4

Sendo:

m_S^{Me} – massa do metal Me presente na amostra (mg);

m_S – massa da amostra inicial (mg);

m_T – massa total da matriz de imobilização (suporte + inóculo) (mg);

m_m – massa do suporte (mg);

STV – concentração de sólidos totais voláteis definido pelo item B na página 81 (mg SVT · mg suporte⁻¹).

Considerando os trabalhos de NURSITA et al. (2009) e AHNSTROM & PARKER (1999), nos quais se definiu que a concentração total de metais, mesmo em sua forma iônica e solúvel é maior do que sua parcela efetivamente biodisponível, é importante conhecer a concentração de metal na qual a biomassa está efetivamente submetida. Os mesmos autores desenvolveram e validaram um método de extração da parcela biodisponível desses metais e, embora estes trabalhos tenham tido como objeto o estudo da biodisponibilidade do íon Cd²⁺, no presente estudo foi aplicado o mesmo método na extração das parcelas biodisponíveis de ambos os íons metálicos Cd²⁺ e Cu²⁺. A extração da parcela biodisponível foi realizada com uma solução 0,1 mol·L⁻¹ de Sr(NO₃)₂, imergindo a amostra (sistema suporte + inóculo) nessa solução e agitando em um shaker à 100 RPM por 24 horas em uma temperatura de 25 °C Decorrido este período é realizada uma nova extração da mesma amostra, nas mesmas condições com uma nova solução. As suas parcelas de extrato são misturadas e avolumadas para então serem analisadas por espectrofotometria de absorção atômica (capítulo 5.2.7). Desta maneira, a partir da massa de metal presente na amostra, é possível calcular as concentrações específicas de metal na forma biodisponível, conforme ilustrado pela Equação 5.5:

$$X_{Bio}^{Me} = \frac{m_S^{MeBio} \cdot m_T}{m_S \cdot m_m \cdot STV}$$

Equação 5.5

Sendo:

m_S^{MeBio} – massa do metal Me, na sua forma biodisponível, presente na amostra (mg);

m_S – massa da amostra inicial (mg);

m_T – massa total da matriz de imobilização (suporte + inóculo) (mg);

m_m – massa do suporte (mg);

STV – concentração de sólidos totais voláteis definido pelo item B na página 81 (mg SVT·mg suporte⁻¹).

D) Concentração Crítica de Metal (C_{Crit}^{Me} ; [mg Me·L⁻¹])

Define-se como concentração crítica de metal a concentração biodisponível acumulada deste metal no biorreator em uma operação na qual este operou apresentando instabilidade, afetado pelo efeito tóxico deste metal. A Equação 5.6 mostra a definição dessa variável:

$$C_{Crit}^{Me} = \frac{X_{Bio}^{Me} \cdot STV \cdot m_m}{V_{\acute{u}til}}$$

Equação 5.6

Sendo:

X_{Bio}^{Me} – concentração específica de metal biodisponível definido pelo item C na página 81 (mg Me·mg SVT⁻¹);

m_m – massa do suporte (mg);

STV – concentração de sólidos totais voláteis definido pelo item B na página 81 (mg SVT·mg suporte⁻¹);

$V_{\acute{u}til}$ – Volume útil do biorreator (L).

5.2.3. Variáveis Calculadas a Partir das Análises Físico-Químicas do Efluente e do Afluente

Na análise do desempenho, eficiência e estabilidade do biorreator anaeróbio contínuo de leito fixo algumas grandezas foram calculadas a partir de alguns valores médios determinados pelos métodos de análise físico-químicas, descritos na Tabela 5.7. Como convenção, na pormenorização dos tratamentos matemáticos, o índice ^A a esquerda do símbolo define uma grandeza para o afluente, enquanto o símbolo sem índices à esquerda refere-se à uma grandeza do efluente.

Tabela 5.7 - Variáveis obtidas pela análise do efluente e do afluente do biorreator.

| Parâmetros Calculados | Símbolo | Unidade | Descrição |
|---|--------------|---|-----------------------------|
| Vazão do Biorreator | Q | $L \cdot h^{-1}$ | E; página 85 (Equação 5.7) |
| Tempo de Detenção Hidráulica Real | TDH_R | h | F; página 85 (Equação 5.8) |
| Concentração de Matéria Orgânica (Substrato) Total | C_S^T | $mg O_2 \cdot L^{-1}$ | G; página 86 (Equação 5.9) |
| Concentração de Matéria Orgânica (Substrato) Dissolvida | C_S^D | $mg O_2 \cdot L^{-1}$ | G; página 86 (Equação 5.10) |
| Eficiência de Remoção de Matéria Orgânica Total | Y_S^T | Adimensional | H; página 86 (Equação 5.11) |
| Eficiência de Remoção de Matéria Orgânica Dissolvida | Y_S^D | Adimensional | H; página 87 (Equação 5.12) |
| Carga Orgânica Volumétrica Aplicada | COA | $g O_2 \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ | I; página 88 (Equação 5.14) |
| Carga Orgânica Volumétrica Removida | COR | $g O_2 \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ | I; página 88 (Equação 5.17) |
| Carga Orgânica Específica Aplicada | COA^E | $g O_2 \cdot g SVT^{-1} \cdot d^{-1}$ | J; página 89 (Equação 5.20) |
| Carga Orgânica Específica Removida | COR^E | $g O_2 \cdot g SVT^{-1} \cdot d^{-1}$ | J; página 90 (Equação 5.22) |
| Concentração de Sulfeto Iônico (S^{2-}) Dissolvido | $C_{S^{2-}}$ | $mg S^{2-} \cdot L^{-1}$ | K; página 93 (Equação 5.32) |
| Concentração de Sulfeto Iônico Monoácido (HS^-) Dissolvido | C_{HS^-} | $mg HS^- \cdot L^{-1}$ | K; página 93 (Equação 5.33) |
| Concentração de Sulfeto de Hidrogênio Dissolvido (H_2S_{aquoso}) | C_{H_2S} | $mg H_2S \cdot L^{-1}$ | K; página 93 (Equação 5.34) |
| Concentração de Sulfeto de Hidrogênio no Biogás (H_2S) | $C_{H_2S}^G$ | $mg H_2S \cdot L^{-1}$ | L; página 94 (Equação 5.35) |
| Eficiência de Redução de Sulfato | Y_{SO_4} | Adimensional | H; página 87 (Equação 5.13) |
| Carga de Sulfato Volumétrica Aplicada | CSA | $g SO_4^{2-} \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ | I; página 88 (Equação 5.15) |
| Carga de Sulfato Volumétrica Removida | CSR | $g SO_4^{2-} \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ | I; página 89 (Equação 5.18) |
| Carga de Sulfato Específica Aplicada | CSA^E | $g SO_4^{2-} \cdot g SVT^{-1} \cdot d^{-1}$ | J; página 90 (Equação 5.21) |
| Carga de Sulfato Específica Removida | CSR^E | $g SO_4^{2-} \cdot g SVT^{-1} \cdot d^{-1}$ | J; página 90 (Equação 5.23) |
| Teor de Cádmio Particulado | Y_{Cd} | Adimensional | M; página 94 (Equação 5.36) |
| Carga de Cádmio Aplicada | CA_{Cd} | $g Cd^{2+} \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ | I; página 88 (Equação 5.16) |
| Carga de Cádmio Removida | CR_{Cd} | $g Cd^{2+} \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ | I; página 89 (Equação 5.19) |
| Teor de Cobre Particulado | Y_{Cu} | Adimensional | M; página 94 (Equação 5.36) |
| Carga de Cobre Aplicada | CA_{Cu} | $g Cu^{2+} \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ | I; página 88 (Equação 5.16) |
| Carga de Cobre Removida | CR_{Cu} | $g Cu^{2+} \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ | I; página 89 (Equação 5.19) |

E) *Vazão do Biorreator (Q ; [L·h⁻¹])*

A vazão do biorreator é uma grandeza importante de controle de processo. Esta variável foi determinada de forma a sempre corrigir a potência da bomba de alimentação, tal que a vazão média no biorreator não se afastasse do valor de 0,40 L·h⁻¹. A determinação da vazão foi realizada pela cronometragem do enchimento de uma proveta de 150 mL. Desta maneira a Equação 5.7 define a vazão do biorreator:

$$Q = \frac{0,15}{t}$$

Sendo:

t – Tempo de enchimento da proveta de 150 mL (h).

Equação 5.7

F) *Tempo de Detenção Hidráulica Real (TDH_R ; [h])*

O tempo de detenção hidráulica real foi calculado a partir da vazão e do volume útil do biorreator que é o tempo médio no qual o afluente permanece no biorreator. É definido pela Equação 5.8:

$$TDH_R = \frac{V_{\text{útil}}}{Q}$$

Sendo:

$V_{\text{útil}}$ – Volume útil do biorreator (L);

Q – vazão do biorreator definida pelo item E na página 85 (L·h⁻¹).

Equação 5.8

O volume útil do biorreator foi considerado como sendo o valor de volume total do biorreator, conforme apresentado na Tabela 5.1 (página 71), desconsiderando o volume ocupado pela espuma devido a alta porosidade desse material.

G) *Concentrações de Matéria Orgânica (Substrato) (C_S^T e C_S^D ; [mg O₂·L⁻¹])*

As concentrações de matéria orgânica são obtidas pela subtração das concentrações das frações inorgânicas oxidáveis presentes na amostra. No entanto, somente no efluente das operações nas quais o biorreator operou com sulfato, produzindo sulfeto biogênico, é que se faz necessário este cálculo. Para todas as amostras do afluente e em todas as operações nas quais o biorreator foi operado sem produção de sulfeto, considerou-se $C_{O^T} = C_S^T$ e $C_{O^D} = C_S^D$. No entanto, em amostras nas quais foi detectada a presença de sulfeto, Equação 5.9 define a concentração de matéria orgânica total, enquanto a Equação 5.10 demonstra a concentração de matéria orgânica dissolvida:

$$C_S^T = C_{O^T} - 2 \cdot STD$$

Equação 5.9

Sendo:

C_{O^T} – concentração de matéria oxidável total (mg O₂·L⁻¹);

STD – concentração de sulfetos totais dissolvidos (mg STD·L⁻¹).

$$C_S^D = C_{O^D} - 2 \cdot STD$$

Equação 5.10

Sendo:

C_{O^D} – concentração de matéria oxidável dissolvida (mg O₂·L⁻¹);

STD – concentração de sulfetos totais dissolvidos (mg STD·L⁻¹).

H) *Eficiências (Y_S^T , Y_S^D e Y_{SO_4} ; [Adimensional])*

A eficiência de remoção de matéria orgânica total no sistema (Y_S^T) relativiza o consumo da matéria orgânica no biorreator com a concentração de matéria orgânica total no afluente do biorreator, sendo definida pela Equação 5.11:

$$Y_S^T = \frac{{}^A C_S^T - C_S^T}{{}^A C_S^T}$$

Equação 5.11

Sendo:

${}^A C_S^T$ – concentração de matéria orgânica (substrato) total no afluente definida pelo item G na página 86 (mg O₂·L⁻¹);

C_S^T – concentração de matéria orgânica (substrato) total no efluente definida pelo item G na página 86 (mg O₂·L⁻¹).

Esta eficiência também foi calculada para a remoção de matéria orgânica dissolvida, (Y_S^D) tal que a concentração de sólidos suspensos não é considerada, conforme ilustrado pela Equação 5.12:

$$Y_S^D = \frac{{}^A C_S^T - C_S^D}{{}^A C_S^T}$$

Equação 5.12

Sendo:

${}^A C_S^T$ – concentração de matéria orgânica (substrato) total no afluente definida pelo item G na página 86 ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$);

C_S^D – concentração de matéria orgânica (substrato) dissolvida no efluente definida pelo item G na página 86 ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$).

No entanto, para sistemas alimentados com sulfato, a eficiência na redução deste íon (Y_{SO_4}) para a formação de sulfetos foi calculada conforme mostra a Equação 5.13:

$$Y_{SO_4} = \frac{{}^A C_{SO_4} - C_{SO_4}}{{}^A C_{SO_4}}$$

Equação 5.13

Sendo:

${}^A C_{SO_4}$ – concentração de sulfato no afluente ($\text{mg SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$);

C_{SO_4} – concentração de sulfato no efluente ($\text{mg SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$).

I) Cargas Volumétricas

O conceito de carregamento volumétrico pode ser aplicado para cada componente do afluente o qual se deseja avaliar a sua eficiência de remoção diária, frente a unidade de volume do biorreator. No presente estudo, foram calculadas as cargas volumétricas relativas à matéria orgânica (COA e COR), ao sulfato (CSA e CSR) e aos metais (CA_{Me} e CR_{Me}).

As cargas volumétricas aplicadas estão relacionadas com o aporte diário de alguma substância afluente no biorreator. A Equação 5.14 define a carga orgânica volumétrica aplicada (COA ; $[\text{g O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}]$), enquanto a Equação 5.15 e a Equação 5.16 definem os carregamentos aplicados de sulfato (CSA ; $[\text{g SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}]$) e de metal (CA_{Me} ; $[\text{g Me} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}]$), respectivamente:

$$COA = \frac{{}^A C_S^T}{TDH_R} \cdot 2,4 \cdot 10^{-2}$$

Equação 5.14

Sendo:

${}^A C_S^T$ – concentração de matéria orgânica (substrato) total no afluente definida pelo item G na página 86 ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$);

TDH_R – tempo de detenção hidráulica real definido pelo item F, na página 85 (h).

$$CSA = \frac{{}^A C_{SO_4}^T}{TDH_R} \cdot 2,4 \cdot 10^{-2}$$

Equação 5.15

Sendo:

${}^A C_{SO_4}^T$ – concentração de sulfato no afluente ($\text{mg SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$);

TDH_R – tempo de detenção hidráulica real definido pelo item F, na página 85 (h).

$$CA_{Me} = \frac{{}^A C_{Me}^T}{TDH_R} \cdot 24$$

Equação 5.16

Sendo:

${}^A C_{Me}^T$ – concentração de metal total no afluente ($\text{mg Me} \cdot \text{L}^{-1}$);

TDH_R – tempo de detenção hidráulica real definido pelo item F, na página 85 (h).

As cargas volumétricas removidas representam a remoção diária da espécie química afluente no biorreator. A Equação 5.17 define a carga orgânica volumétrica removida (COR ; [$\text{g O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$]), enquanto as Equação 5.18 e Equação 5.19 definem os carregamentos removidos de sulfato (CSR ; [$\text{g SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$]) e de metal (CR_{Me} ; [$\text{g Me} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$]), respectivamente:

$$COR = \frac{{}^A C_S^T - C_S^T}{TDH_R} \cdot 2,4 \cdot 10^{-2}$$

Equação 5.17

Sendo:

${}^A C_S^T$ – concentração de matéria orgânica (substrato) total no afluente definida pelo item G na página 86 ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$);

C_S^T – concentração de matéria orgânica (substrato) total no efluente definida pelo item G na página 86 ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$);

TDH_R – tempo de detenção hidráulica real definido pelo item F, na página 85 (h).

$$CSR = \frac{{}^A C_{SO_4}^T - C_{SO_4}^T}{TDH_R} \cdot 2,4 \cdot 10^{-2}$$

Equação 5.18

Sendo:

 ${}^A C_{SO_4}$ – concentração de sulfato no afluente ($\text{mg SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$); C_{SO_4} – concentração de sulfato no efluente ($\text{mg SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$); TDH_R – tempo de detenção hidráulica real definido pelo item F, na página 85 (h).

$$CR_{Me} = \frac{{}^A C_{Me}^T - C_{Me}^T}{TDH_R} \cdot 24$$

Equação 5.19

Sendo:

 ${}^A C_{Me}^T$ – concentração de metal total no afluente ($\text{mg Me} \cdot \text{L}^{-1}$); C_{Me}^T – concentração de metal total no efluente ($\text{mg Me} \cdot \text{L}^{-1}$); TDH_R – tempo de detenção hidráulica real definido pelo item F, na página 85 (h).

J) Cargas Específicas

Os carregamentos específicos, a exemplo das cargas volumétricas, podem ser aplicados para cada componente do afluente objetivando avaliar a sua eficiência de remoção diária, relativa à quantidade de biomassa do biorreator. Foram calculadas as cargas específicas relativas à matéria orgânica (COA^E e COR^E) e ao sulfato (CSA^E e CSR^E).

As cargas específicas aplicadas estão relacionadas ao aporte diário de alguma substância afluente no biorreator. A Equação 5.20 define a carga orgânica específica aplicada (COA^E ; $[\text{g O}_2 \cdot \text{g SVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}]$), enquanto a Equação 5.21 define a carga de sulfato específica aplicada (CSA^E ; $[\text{g SO}_4^{2-} \cdot \text{g SVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}]$):

$$COA^E = \frac{{}^A C_S^T \cdot Q}{SVT \cdot m_m} \cdot 24$$

Equação 5.20

Sendo:

 ${}^A C_S^T$ – concentração de matéria orgânica (substrato) total no afluente definida pelo item G na página 86 ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$); Q – Vazão de alimentação do biorreator definida pelo item E na página 85 ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$); m_m – massa do suporte (mg); SVT – concentração de sólidos voláteis totais na matriz de imobilização do biorreator definido pelo item B, na página 81 ($\text{mg SVT} \cdot \text{mg suporte}^{-1}$).

$$CSA^E = \frac{{}^A C_{SO_4} \cdot Q}{SVT \cdot m_m} \cdot 24$$

Equação 5.21

Sendo:

 ${}^A C_{SO_4}$ – concentração de sulfato no afluente ($\text{mg SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$); Q – Vazão de alimentação do biorreator definida pelo item E na página 85 ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$); m_m – massa do suporte (mg); SVT – concentração de sólidos voláteis totais na matriz de imobilização do biorreator definido pelo item B, na página 81 ($\text{mg SVT} \cdot \text{mg suporte}^{-1}$).

As cargas específicas removidas relacionam a remoção diária da espécie química afluente no biorreator à quantidade de biomassa. A Equação 5.22 define a carga orgânica específica removida (COR^E ; [$\text{g O}_2 \cdot \text{SVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$]), enquanto a Equação 5.23 define o carregamentos específico removido de sulfato (CSR^E ; [$\text{g SO}_4^{2-} \cdot \text{SVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$]):

$$COR^E = \frac{({}^A C_S^T - C_S^T) \cdot Q}{SVT \cdot m_m} \cdot 24$$

Equação 5.22

Sendo:

 ${}^A C_S^T$ – concentração de matéria orgânica (substrato) total no afluente definida pelo item G na página 86 ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$); C_S^T – concentração de matéria orgânica (substrato) total no efluente definida pelo item G na página 86 ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$); Q – Vazão do biorreator definida pelo item E na página 85 ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$); m_m – massa do suporte (mg); SVT – concentração de sólidos voláteis totais na matriz de imobilização do biorreator definido pelo item B, na página 81 ($\text{mg SVT} \cdot \text{mg suporte}^{-1}$).

$$CSR^E = \frac{({}^A C_{SO_4} - C_{SO_4}) \cdot Q}{SVT \cdot m_m} \cdot 24$$

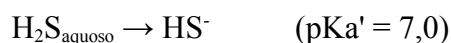
Equação 5.23

Sendo:

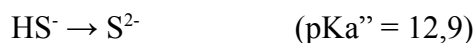
 ${}^A C_{SO_4}$ – concentração de sulfato no afluente ($\text{mg SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$); C_{SO_4} – concentração de sulfato no efluente ($\text{mg SO}_4^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$); Q – Vazão do biorreator definida pelo item E na página 85 ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$); m_m – massa do suporte (mg); SVT – concentração de sólidos voláteis totais na matriz de imobilização do biorreator definido pelo item B, na página 81 ($\text{mg SVT} \cdot \text{mg suporte}^{-1}$).

K) *Especiação dos Sulfetos Totais Dissolvidos*

As diferentes frações do sulfeto em fase líquida podem apresentar as seguintes formas, de acordo com a dependência do equilíbrio com o pH: S^{2-} , HS^- e H_2S_{aquoso} . A Equação 5.24 e a Equação 5.25 mostram os equilíbrios para o H_2S_{aquoso} e para o HS^- , respectivamente, apresentando os pKa:



Equação 5.24



Equação 5.25

A especiação pode ser determinada pelo cálculo das frações molares, como função dos valores de pKa e de pH, conforme mostram as Equações 5.26, 5.27 e 5.28 para S^{2-} , HS^- e H_2S_{aquoso} , respectivamente:

$$X_{S^{2-}} = \frac{1}{\left\{ 1 + 10^{(pKa'' - pH)} \cdot \left[1 + 10^{(pKa' - pH)} \right] \right\}}$$

Equação 5.26

Sendo:

$X_{S^{2-}}$ – fração molar de S^{2-} (adimensional);

pKa' – logaritmo negativo da constante de equilíbrio representado pela Equação 5.24 (adimensional);

pKa'' – logaritmo negativo da constante de equilíbrio representado pela Equação 5.25 (adimensional).

$$X_{HS^-} = \frac{X_{S^{2-}}}{10^{(pKa'' - pH)}}$$

Equação 5.27

Sendo:

X_{HS^-} – fração molar de HS^- (adimensional);

$X_{S^{2-}}$ – fração molar de S^{2-} (adimensional);

pKa'' – logaritmo negativo da constante de equilíbrio representado pela Equação 5.25 (adimensional).

$$X_{H_2S} = \frac{X_{HS^-}}{10^{(pKa' - pH)}}$$

Equação 5.28

Sendo:

X_{H_2S} – fração molar de H_2S (adimensional);

X_{HS^-} – fração molar de HS^- (adimensional);

pKa' – logaritmo negativo da constante de equilíbrio representado pela Equação 5.24 (adimensional).

No entanto, a concentração de sulfetos totais dissolvidos (STD) é expressa em termos mássicos ($\text{mg STD}\cdot\text{L}^{-1}$), é necessária a conversão dessas frações molares obtidas para frações mássicas, pela média ponderada dessas frações pela massa molecular da espécie, como ilustram a Equação 5.29, a Equação 5.30 e a Equação 5.31, respectivamente para S^{2-} , HS^- e $\text{H}_2\text{S}_{\text{aquoso}}$:

$$w_{\text{S}^{2-}} = \frac{\left(\frac{X_{\text{S}^{2-}}}{32}\right)}{\left(\frac{X_{\text{S}^{2-}}}{32}\right) + \left(\frac{X_{\text{HS}^-}}{33}\right) + \left(\frac{X_{\text{H}_2\text{S}}}{34}\right)}$$

Equação 5.29

Sendo:

 $w_{\text{S}^{2-}}$ – fração mássica de S^{2-} (adimensional); $X_{\text{S}^{2-}}$ – fração molar de S^{2-} (adimensional); X_{HS^-} – fração molar de HS^- (adimensional); $X_{\text{H}_2\text{S}}$ – fração molar de H_2S (adimensional).

$$w_{\text{HS}^-} = \frac{\left(\frac{X_{\text{HS}^-}}{33}\right)}{\left(\frac{X_{\text{S}^{2-}}}{32}\right) + \left(\frac{X_{\text{HS}^-}}{33}\right) + \left(\frac{X_{\text{H}_2\text{S}}}{34}\right)}$$

Equação 5.30

Sendo:

 w_{HS^-} – fração mássica de HS^- (adimensional); $X_{\text{S}^{2-}}$ – fração molar de S^{2-} (adimensional); X_{HS^-} – fração molar de HS^- (adimensional); $X_{\text{H}_2\text{S}}$ – fração molar de H_2S (adimensional).

$$w_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{\left(\frac{X_{\text{H}_2\text{S}}}{34}\right)}{\left(\frac{X_{\text{S}^{2-}}}{32}\right) + \left(\frac{X_{\text{HS}^-}}{33}\right) + \left(\frac{X_{\text{H}_2\text{S}}}{34}\right)}$$

Equação 5.31

Sendo:

 $w_{\text{H}_2\text{S}}$ – fração mássica de H_2S (adimensional); $X_{\text{S}^{2-}}$ – fração molar de S^{2-} (adimensional); X_{HS^-} – fração molar de HS^- (adimensional); $X_{\text{H}_2\text{S}}$ – fração molar de H_2S (adimensional).

A Figura 5.6 mostra a relação de dependência entre as frações mássicas das espécies de sulfeto dissolvido presentes em fase líquida com o valor de pH.

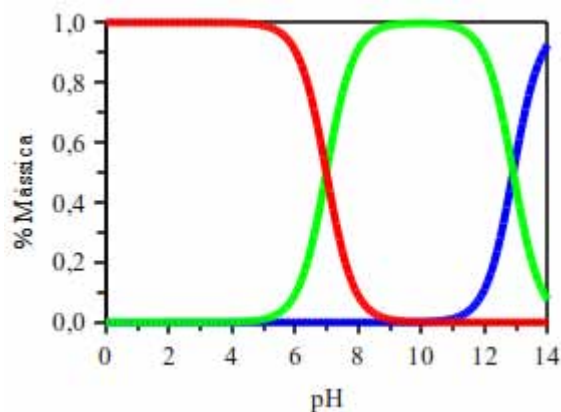


Figura 5.6 - Dependência relativa ao pH das formas de sulfeto (— H_2S_{aquoso} ; — HS^- e — S^{2-}).

Desta maneira é possível especiar a concentração de sulfetos totais dissolvidos em suas diferentes formas, de acordo com as Equações 5.32, 5.33 e 5.34, respectivamente, para S^{2-} , HS^- e H_2S_{aquoso} :

$$C_{S^{2-}} = w_{S^{2-}} \cdot STD$$

Equação 5.32

Sendo:

$C_{S^{2-}}$ – Concentração de sulfeto iônico (S^{2-}) dissolvido ($\text{mg } S^{2-} \cdot \text{L}^{-1}$);

$w_{S^{2-}}$ – fração molar de S^{2-} (adimensional);

STD – Concentração de sulfetos totais dissolvidos ($\text{mg } STD \cdot \text{L}^{-1}$).

$$C_{HS^-} = w_{HS^-} \cdot STD$$

Equação 5.33

Sendo:

C_{HS^-} – Concentração de sulfeto iônico (HS^-) monoácido dissolvido ($\text{mg } HS^- \cdot \text{L}^{-1}$);

w_{HS^-} – fração molar de HS^- (adimensional);

STD – Concentração de sulfetos totais dissolvidos ($\text{mg } STD \cdot \text{L}^{-1}$).

$$C_{H_2S} = w_{H_2S} \cdot STD$$

Equação 5.34

Sendo:

C_{H_2S} – Concentração de sulfeto de hidrogênio (H_2S) dissolvido ($\text{mg } H_2S \cdot \text{L}^{-1}$);

w_{H_2S} – fração molar de H_2S (adimensional);

STD – Concentração de sulfetos totais dissolvidos ($\text{mg } STD \cdot \text{L}^{-1}$).

Vale ressaltar que, conforme demonstrado na Figura 5.6, os valores de C_{S_2} são desprezíveis na faixa de pH compreendida entre 6,0 e 8,0, que é característica deste processo biológico. Desta maneira, todas as concentrações de sulfeto na forma S^{2-} , neste trabalho, são consideradas nulas.

L) *Concentração de Sulfeto de Hidrogênio no Biogás ($C_{H_2S}^G$; [mg $H_2S \cdot L^{-1}$])*

A concentração de sulfeto no biogás foi obtida pela relação de Henry de solubilidade de gases, definida pela Equação 5.35.

$$C_{H_2S}^G = \frac{C_{H_2S}}{k_h \cdot R \cdot T}$$

Equação 5.35

Sendo:

- $C_{H_2S}^G$ – Concentração de sulfeto de hidrogênio (H_2S) no biogás (mg $H_2S \cdot L^{-1}$);
- C_{H_2S} – Concentração de sulfeto de hidrogênio (H_2S) dissolvido (mg $H_2S \cdot L^{-1}$);
- k_h – Constante de Henry para a temperatura T (0,0974 mol·atm⁻¹);
- R – Constante universal dos gases (0,082 L·atm·K⁻¹·mol⁻¹);
- T – Temperatura do biogás (K).

M) *Teor de Metais Particulados (Y_{Me} ; [Adimensional])*

O teor de metal particulado é a razão entre a concentração de metal particulado adsorvido em colóides, precipitado na forma coloidal e quelado com a concentração total deste metal em fase líquida. A Equação 5.36 demonstra o cálculo dessa grandeza:

$$Y_{Me} = \frac{(C_{Me}^L - C_{Me}^T)}{C_{Me}^T}$$

Equação 5.36

Sendo:

- $C_{H_2S}^G$ – Concentração de sulfeto de hidrogênio (H_2S) no biogás (mg $H_2S \cdot L^{-1}$);
- C_{H_2S} – Concentração de sulfeto de hidrogênio (H_2S) dissolvido (mg $H_2S \cdot L^{-1}$);
- k_h – Constante de Henry para a temperatura T (0,0974 mol·atm⁻¹);
- R – Constante universal dos gases (0,082 L·atm·K⁻¹·mol⁻¹);
- T – Temperatura do biogás (K).

5.2.4. *Determinação do Coeficiente Cinético Aparente de Primeira Ordem (k_1^{App}) e do Coeficiente Aparente de Inibição Competitiva (k_i^{App})*

O modelo de cinética de primeira ordem foi ajustado aos perfis experimentais de concentração de matéria orgânica na forma total (C_S^T), dissolvida (C_S^D) e de sulfato (C_{SO4}). Este modelo é uma simplificação do modelo de cinética microbiana de Monod (Equação 5.37), para baixas concentrações de substrato, tal que se considere o membro ($K_M + C_S$) como uma constante K_M' , assim como C_X é considerado constante devido ao lento crescimento da biomassa anaeróbia frente ao período de ensaio. Desta forma, a Equação 5.38 define o modelo de primeira ordem utilizado nos ajustes dos perfis cinéticos de concentração de matéria orgânica, enquanto a Equação 5.39 define k_1^{App} em termos das constantes do modelo cinético de Monod.

$$\frac{-dC_S}{dT DH_X} = \mu_{máx} \cdot \frac{C_S}{K_M + C_S} \cdot \frac{C_X}{Y_{X/S}}$$

Equação 5.37

Sendo:

$-dC_S/dT DH_X$ – Velocidade de consumo de substrato ao longo do biorreator ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$);

C_S – Concentração de substrato ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

C_X – Concentração de biomassa ($\text{mg SVT}\cdot\text{L}^{-1}$);

K_M – Constante de meia saturação ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

$\mu_{máx}$ – Velocidade máxima de crescimento específico (h^{-1});

$Y_{X/S}$ – Fator de crescimento ($\text{mg SVT}\cdot\text{mg}^{-1}$).

$$C_S = C_S^R + (C_S^I - C_S^R) \cdot e^{-k_1^{App} \cdot T DH_X}$$

Equação 5.38

Sendo:

C_S – Concentração de substrato ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

C_S^R – Concentração de substrato residual ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

C_S^I – Concentração de substrato inicial ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

k_1^{App} – Coeficiente cinético aparente (h^{-1});

$T DH_X$ – Tempo de detenção hidráulica no biorreator referente à concentração de substrato C_S (h).

$$k_1^{App} = \frac{\mu_{máx}}{(K_M + C_S)} \cdot \frac{C_X}{Y_{X/S}} \quad |_{(K_M + C_S) = K_M'}$$

Equação 5.39

Sendo:

 k_1^{App} – Coeficiente cinético aparente (h^{-1}); C_S – Concentração de substrato ($mg \cdot L^{-1}$); C_X – Concentração de biomassa ($mg \text{ SVT} \cdot L^{-1}$); K_M – Constante de meia saturação ($mg \cdot L^{-1}$); $\mu_{máx}$ – Velocidade máxima de crescimento específico (h^{-1}); $Y_{X/S}$ – Fator de crescimento ($mg \text{ SVT} \cdot mg^{-1}$).

Para avaliar o potencial tóxico do metal no processo, os resultados de k_1^{App} foram relacionados com os valores de concentração do metal, ajustando o modelo enzimático de inibição competitiva, descrito pela Equação 5.40.

$$k_1^{App} = k_1^{App} |_{C_i=0} \left(1 + \frac{C_i}{K_i^{App}} \right)^{-1}$$

Equação 5.40

Sendo:

 k_1^{App} – Coeficiente cinético aparente (h^{-1}); K_i^{App} – Coeficiente de inibição competitiva aparente ($mg \cdot L^{-1}$); k_1^{App} – Coeficiente cinético aparente (h^{-1});

Os ajustes foram efetuados utilizando-se o algoritmo de otimização de Levenberg-Marquadt para o método de ajuste não linear dos mínimos quadrados, pelo software QtiPlot 0.9.7.10 para Linux. Vale ressaltar que todos os parâmetros foram calculados a partir do ajuste do modelo, e que os coeficientes cinéticos aparentes incorporam tanto os parâmetros cinéticos intrínsecos como as resistências de transferência de massa internas e externas.

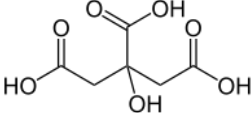
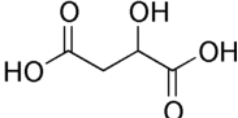
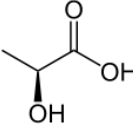
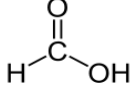
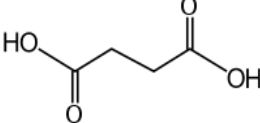
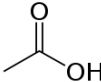
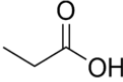
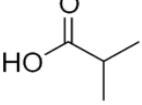
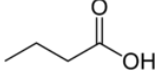
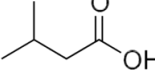
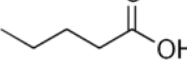
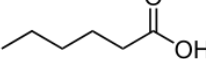
5.2.5. Concentração de Ácidos Voláteis – Cromatografia Líquida (HPLC)

As análises de ácidos voláteis por cromatografia foram realizadas utilizando um cromatógrafo HPLC (*High-Performance Liquid Chromatography*) modelo Shimadzu® modular, utilizando um sistema de bombas LC-10AD, um forno para coluna CTO-20A, um controlador SCL-10A e um detector de matriz luminosa (PDA – *Photo Diode Array*) ajustado para uma varredura compreendendo uma faixa de comprimentos de onda de 190 a 370 nm (região UV), com um passo de 1 nm, sendo realizada a leitura do cromatograma em 205 nm. A fase fixa compreendeu

uma coluna BIO-RAD Aminex[®] HPX-87H 3000 x 7,8 mm, com uma pré coluna de mesmo tipo, operando a uma temperatura constante de 55 °C. O eluente utilizado foi uma solução de H₂SO₄ de 0,005 mol·L⁻¹, na vazão de 0,8 ml·min⁻¹ e o volume de injeção foi de 100 µL. Os ácidos analisados pela HPLC foram o cítrico, málico, láctico, fórmico, succínico, acético, propiônico, butírico, isobutírico, valérico, isovalérico e capróico. A integração e identificação dos picos foi realizada através do software Shimadzu Class-VP[®] versão 5.032.

Os valores de ácidos voláteis foram normalizados pelo valor médio da concentração de matéria orgânica filtrada, tal que se considerou que haviam somente estes ácidos constituindo a matéria orgânica presente nas amostras. As concentrações de ácidos voláteis foram expressas em termos de concentração de matéria orgânica (mg O₂·L⁻¹). Essas manipulações foram realizadas objetivando tornar os valores de ácidos voláteis comparáveis com os valores de concentração de matéria orgânica, além de eliminar efeitos de interferentes nas resoluções dos cromatogramas.

Tabela 5.8 - Relação dos ácidos voláteis orgânicos analisados por HPLC, suas fórmulas estruturais e o valor relativo de sua concentração em termos de DQO.

| Ácido Orgânico | Fórmula Estrutural | DQO relativa à 1 mg·L ⁻¹ do ácido |
|----------------|---|--|
| Cítrico |  | 0,666 |
| Málico |  | 0,716 |
| Lático |  | 1,066 |
| Fórmico |  | 0,348 |
| Succínico |  | 0,948 |
| Acético |  | 1,066 |
| Propiônico |  | 1,512 |
| Isobutírico |  | 1,816 |
| Butírico |  | 1,816 |
| Isovalérico |  | 2,193 |
| Valérico |  | 2,193 |
| Capróico |  | 2,204 |

5.2.6. Álcoois e Ácidos Voláteis – Cromatografia Gasosa de Headspace

Devido a indisponibilidade do cromatógrafo que realiza as análises de HPLC, à época na qual o biorreator foi operado alimentado com um afluente contendo cobre em uma concentração de $0,91 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$ (condição II-a, descrita adiante no item 5.3. Procedimento Experimental, página 101, na Tabela 5.9) a análise da concentração de ácido acético, propiônico, isobutírico, butírico, isovalérico, valérico e capríco, assim como etanol, metanol, n-butanol e acetona foram realizadas por cromatografia gasosa de *headspace*, utilizando um cromatógrafo Shimadzu® GC2010, com um sistema de injeção automática e utilizando um detector de ionização de chama (FID – *Flame Ionization Detector*) mantido à temperatura constante de $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e alimentado com gases de chama hidrogênio (H_2) a $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e ar sintético a $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e coluna Hewllet-Packard INNOWAX®, de $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm}$ e $0,25 \text{ } \mu\text{m}$ de espessura de filme. A fase móvel utilizou hidrogênio (H_2) como gás de arraste a uma vazão de $1,6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; o injetor foi mantido à uma temperatura constante de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ e a temperatura do forno seguiu a seguinte rampa: $35 \text{ }^\circ\text{C}$ (na injeção da amostra) e uma taxa de $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até $38 \text{ }^\circ\text{C}$ seguido de uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até $75 \text{ }^\circ\text{C}$, a seguir foi aplicada uma taxa de $35 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até atingir $120 \text{ }^\circ\text{C}$ mantendo-se constante por 1 minuto, e por fim aplicada uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até $170 \text{ }^\circ\text{C}$ mantendo-se constante por 2 minutos. O gás de “*make-up*” foi nitrogênio à uma vazão de $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. O preparo da amostra consistiu na adição de 1 g NaCl ; $70 \text{ } \mu\text{L}$ de solução de isobutanol $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (padrão interno para acetona e álcoois); $100 \text{ } \mu\text{L}$ de solução de ácido crotônico $700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (padrão interno para ácidos); $200 \text{ } \mu\text{L}$ de solução de H_2SO_4 2M ; para cada 2 mL de amostra. O tempo de aquecimento da amostra foi de 13 min a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e o volume injetado foi de $400 \text{ } \mu\text{L}$ pela seringa aquecida à $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.2.7. Concentrações de Cu^{2+} e Cd^{2+} por Espectrofotometria de Absorção Atômica

As concentrações de Cu^{2+} e Cd^{2+} foram determinadas pela Espectrofotometria de Absorção Atômica conforme descrito por STANDARD METHODS (2005), utilizando um espectrofotômetro Varian[®] AA240FS, com as vazões operacionais de 6,8 mL.min⁻¹ (aspiração), 13,5 L.min⁻¹ (ar) e 2,0 L.min⁻¹ (acetileno). As fontes luminosas foram lâmpadas de cátodo oco operando sob uma corrente de 4 mA (single element Varian coded lamp 5610100800 para Cd^{2+} e 5610101400 para Cu^{2+}), operando em um comprimento de onda de 228,8 nm para o Cd^{2+} e de 324,8 para o Cu^{2+} , através de uma fenda de 0,5 mm.

5.3. Procedimento Experimental

Neste capítulo estão descritos os procedimentos experimentais que originam o protocolo que testa as hipóteses formuladas. O biorreator operou, durante todas as condições experimentais, com uma vazão de alimentação mantida em aproximadamente 0,4 L.h⁻¹, mantendo o tempo de detenção hidráulica (TDH) sempre em torno de 12 a 15 horas, e a temperatura de operação do biorreator foi de $30 \pm 1,5$ °C. A Tabela 5.9 mostra o delineamento experimental, relacionando as concentrações reais do afluente com todos os protocolos experimentais realizados e encerra a nomenclatura de cada condição experimental. É importante ressaltar que em cada condição o biorreator operou de maneira independente das demais, e um novo suporte foi reinoculado ao início de cada uma das operações C, I, II, III, IV e V, para desta maneira, manter a adaptação da biomassa em um mesmo conjunto de condições operacionais, sem deixar um conjunto de condições experimentais interferir com outro.

Tabela 5.9 - Delineamento experimental do presente projeto de pesquisa.

| Condição Experimental | | Concentrações Afluentes Reais (mg·L ⁻¹) | | | | Resultados e Discussões |
|-----------------------|----------|---|--|--|---|-----------------------------------|
| | | ^A C _{SO4} | ^A C _{Cu^T} | ^A C _{Cd^T} | ^A C _{S^T} | |
| C | Controle | - | - | - | 540 | Condição Controle (C); página 108 |
| I | I-a | 711 | - | - | 510 | Condição I-a; página 120 |
| | I-b | 149 | - | - | 409 | Condição I-b; página 131 |
| II | II-a | - | 0,91 | - | 539 | Condição II-a; página 149 |
| | II-b | - | 1,68 | - | 510 | Condição II-b; página 159 |
| | II-c | - | 5,50 | - | 522 | Condição II-c; página 172 |
| | II-d | - | 8,52 | - | 494 | Condição II-d; página 185 |
| III | III-a | - | - | 0,40 | 485 | Condição III-a; página 205 |
| | III-b | - | - | 4,41 | 517 | Condição III-b; página 218 |
| | III-c | - | - | 6,15 | 513 | Condição III-c; página 231 |
| IV | IV-a | 673 | 36,5 | - | 462 | Condição IV-a; página 252 |
| | IV-b | 220 | 36,8 | - | 439 | Condição IV-b; página 266 |
| V | V-a | 672 | - | 24,8 | 464 | Condição V-a; página 286 |
| | V-b | 66 | - | 26,9 | 531 | Condição V-b; página 300 |

Após o biorreator atingir o regime permanente, pela verificação dos dados de monitoramento, foram realizados os perfis espaciais ao longo do comprimento do biorreator para algumas das variáveis monitoradas. As variáveis de interesse foram as concentrações de substrato orgânico na forma filtrada e não filtrada (em termos de DQO), de ácidos voláteis (pela metodologia instrumental utilizando HPLC) e concentração de metal na forma solúvel e total. Os itens 5.3.1 a 5.3.4 nas páginas subsequentes apresentam os procedimentos experimentais relacionando-os aos protocolos experimentais que testaram as hipóteses levantadas.

5.3.1. Operação do Biorreator Anaeróbio Contínuo de Leito Fixo Ordenado na Remoção de Matéria Orgânica de Água Residuária Sintética

A avaliação da operação do biorreator anaeróbio contínuo de leito fixo ordenado foi realizada em uma condição na qual o biorreator operou alimentado com água residuária sintética (cuja composição está descrita na página 76 capítulo 5.1.3), sem a presença de sulfato e sem contaminação por metais pesados. Esta operação também objetivou criar uma referência de eficiência e estabilidade para as demais operações. A condição experimental vinculada a esse protocolo é a Condição Controle (C).

Protocolo Experimental 1:

A viabilidade do biorreator anaeróbio contínuo de leito fixo ordenado pode ser verificada comparando-o em condições típicas de outras configurações viáveis na remoção de matéria orgânica de águas residuárias.

5.3.2. Operação do Biorreator Anaeróbio Contínuo de Leito Fixo Ordenado na Redução de Sulfato de Água Residuária Sintética

Com a finalidade de verificar a influência da concentração de sulfato na redução de desse íon e na remoção de matéria orgânica, o biorreator foi operado em duas condições distintas, nas quais foram adicionadas as concentrações de sulfato próximas às razões DQO/[SO₄²⁻] de 0,64 e de 3,26 (correspondendo, respectivamente, ^AC_{SO₄} de 711 e 149 mg SO₄²⁻·L⁻¹). A exemplo da operação anterior, nenhuma contaminação por Cu²⁺ ou Cd²⁺ foi adicionada ao afluente do biorreator. O conjunto de condições experimentais vinculadas a este protocolo é a Condição I.

Protocolo Experimental 2:

A operação do biorreator em diferentes relações DQO/[SO₄²⁻] possibilita a avaliação da configuração na redução de sulfato, frente à diferentes concentrações de sulfato.

5.3.3. Avaliação dos Efeitos Tóxicos do Aumento da Concentração dos Cátions Cu²⁺ e Cd²⁺ no Biorreator Anaeróbico Contínuo de Leito Fixo Ordenado Tratando Água Residuária Sintética Não Contendo Sulfato

Os efeitos tóxicos dos cátions Cu²⁺ e Cd²⁺ foram avaliados aumentando a concentração dessas espécies químicas no afluente do biorreator até que o mesmo deixe de operar com estabilidade. Para tanto, o biorreator foi alimentado com uma água residuária contendo concentrações de cobre de 0,91, 1,68, 5,50 e 8,52 mg Cu²⁺·L⁻¹. O biorreator que tratou cádmio foi alimentado com as concentrações de 0,40, 4,41 e 6,15 mg Cd²⁺·L⁻¹. Os conjuntos de condições experimentais vinculadas a este protocolo são a Condição II (associado ao protocolo experimental 3, para o Cu²⁺) e a Condição III (associado ao protocolo experimental 4, para o Cd²⁺).

Protocolo Experimental 3 e 4:

O aumento gradual da concentração dos íons Cu²⁺ e Cd²⁺ possibilita verificar como ocorre o efeito tóxico destes metais no sistema anaeróbico e determinar uma concentração crítica do metal no sistema.

5.3.4. Avaliação dos Efeitos Tóxicos do Aumento da Concentração dos Cátions Cu^{2+} e Cd^{2+} no Biorreator Anaeróbio Contínuo de Leito Fixo Ordenado Tratando Água Residuária Sintética Contendo Sulfato

Determinadas as concentrações críticas de Cu^{2+} e de Cd^{2+} , foram realizadas duas operações para cada metal, uma operação contendo sulfato em uma concentração próxima de 0,67, que é o correspondente estequiométrico para a oxidação de toda a matéria orgânica no sistema, e outra concentração próxima da concentração de sulfato necessária para que o sulfeto biogênico seja suficiente para precipitar todo o metal presente na concentração crítica. Os conjuntos de condições experimentais vinculadas a este protocolo são a Condição IV (associado ao protocolo experimental 5, para o Cu^{2+}) e a Condição V (associado ao protocolo experimental 6, para o Cd^{2+}).

Protocolo Experimental 5 e 6:

A diminuição da concentração de sulfato fará com que os íons metálicos deixem de ser precipitados e voltem a exercer um efeito tóxico no biorreator anaeróbio contínuo de leito fixo ordenado.

6. Resultados e Discussões

“Refusal to believe until proof is given is a rational position; denial of all outside of our own limited experience is absurd”

Annie Wood Besant (1847-1933)

Os estudos relatados e analisados no presente capítulo consistem nas etapas de ensaios preliminares, na caracterização e avaliação da eficiência e estabilidade do biorreator anaeróbico contínuo de leito fixo ordenado operado em condições metanogênicas e sulfetogênicas, na avaliação da toxicidade pelo aumento gradativo da concentração dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} no biorreator e ainda a avaliação da remoção dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} por produtos do metabolismo sulfetogênico.

Em seguida, serão apresentados os resultados referentes à operação do biorreator anaeróbico de leito fixo ordenado alimentado com água residuária sintética sem a adição de metais no afluente. Estes ensaios objetivaram caracterizar a nova configuração de biorreator e tornar possível uma comparação com os resultados de toxicidade das operações subsequentes.

Por fim, serão apresentados os resultados do estudo de avaliação da toxicidade dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} no biorreator anaeróbico contínuo de leito fixo ordenado, operado com água residuária sintética.

6.1. Ensaio Preliminares

A etapa inicial consistiu em verificar a performance de diferentes vazões de recirculação e de diferentes materiais como meio suporte. Foram testados os seguintes suportes: carvão vegetal e o carvão mineral; biomassa granulada (auto imobilizada) e ainda os polímeros PBT (polibutileno tereftalato), PP (polipropileno) e PS (poliestireno) nas formas peletizadas. A granulometria utilizadas desses materiais suportes variou de 1 a 10 mm de diâmetro equivalente, pois nem todos os materiais apresentavam a forma esférica. Em todos os casos, a expansão do leito só foi conseguida com velocidades ascensionais muito elevadas (maiores que $10 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$), o que levaria consequentemente a um desvio grande do escoamento pistonado pretendido devido às altas razões de recirculação necessárias. Dessa forma, tal configuração não se mostrou viável para aplicação nesse trabalho. Vale ressaltar que se considerou a expansão do leito quando o mesmo apresentou aumento de cerca de 30% da altura do leito inicial.

Após verificada a inviabilidade do biorreator contínuo de leito expandido para a execução dos estudos do efeito do aumento da concentração de metais pesados propostos para a presente pesquisa, foi decidido utilizar um reator de leito fixo, que não dependesse de recirculação, não inserindo efeito de mistura no reator. Entretanto, no reator de leito fixo mais comumente estudado o leito é acomodado de forma aleatória, ocupando totalmente a seção do reator. Esta característica é uma desvantagem na aplicação de uma configuração deste tipo em um tratamento onde poderia haver a produção de sólidos insolúveis, pois poderia haver a colmatação e entupimento do leito. Neste contexto, criou-se uma configuração onde o leito permanecesse fixo e o mesmo apresentasse espaços por onde as partículas insolúveis pudessem sedimentar ou fluir junto da fase líquida deixando o reator junto com seu efluente, não

permanecendo aderido ou preso ao material suporte do leito. Desta forma surgiu o biorreator contínuo de leito fixo ordenado, em contraste aos biorreatores de leito fixo aleatório estudados como alternativa mais difundida de tratamento de águas residuárias.

6.2. Condição Controle (C)

Após a etapa de ensaios preliminares e definida a nova configuração, foi necessária uma caracterização da operação do biorreator. A avaliação da eficiência e da estabilidade do biorreator anaeróbio contínuo de leito fixo ordenado durou ao todo 35 dias, nos quais o tempo de detenção hidráulica real da água residuária no biorreator foi de $15,8 \pm 2,7$ horas, correspondendo à uma vazão de afluente de $0,31 \pm 0,07$ L·h⁻¹. A Tabela 6.1 sumariza os resultados obtidos durante a etapa experimental, enquanto a Tabela 6.2 mostra as cargas aplicadas e removidas no biorreator que operou na condição controle.

Tabela 6.1 - Valores médios das variáveis monitoradas na condição controle (C).

| Variável | Afluente | Efluente |
|---|----------------------------|----------------------------|
| C_s^T (mg O ₂ ·L ⁻¹) | 540 ± 123 [728-324] (9) | 85 ± 49 [172-21] (10) |
| Y_s^T | - | 0,84 ± 0,09 |
| C_s^D (mg O ₂ ·L ⁻¹) | - | 47 ± 37 [89-0] (10) |
| Y_s^D | - | 0,91 ± 0,07 |
| AVT (mgHAc·L ⁻¹) | 27 ± 7 [38-19] (5) | 20 ± 11 [35-5] (6) |
| AT (mgCaCO ₃ ·L ⁻¹) | 72 ± 4 [76-67] (5) | 91 ± 37 [112-10] (7) |
| AI (mgCaCO ₃ ·L ⁻¹) | 30 ± 4 [36-25] (5) | 41 ± 18 [51-2] (7) |
| AP (mgCaCO ₃ ·L ⁻¹) | 42 ± 4 [49-38] (5) | 50 ± 19 [63-8] (7) |
| AB (mgCaCO ₃ ·L ⁻¹) | 53 ± 8 [61-40] (5) | 74 ± 35 [103-6] (6) |
| AI/AP | 0,67 | 0,75 |
| pH | 7,6 ± 0,3 [8,1-7,4] (6) | 7,2 ± 0,3 [7,4-6,6] (7) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Tabela 6.2 - Carregamentos volumétricos e específicos na condição controle (C).

| Variável | Valor | |
|--|----------------------------|------|
| COA (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,82 ± 0,19 [1,10-0,49] | (9) |
| COR (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,69 ± 0,20 [1,04-0,29] | (10) |
| COA ^E (mg O ₂ ·g SVT ¹ ·d ⁻¹) | 69 ± 16 [93-41] | (9) |
| COR ^E (mg O ₂ ·g SVT ¹ ·d ⁻¹) | 58 ± 6 [66-47] | (10) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Durante a condição controle, pode-se verificar que o reator se manteve estável, consumindo ácidos voláteis totais e gerando alcalinidade à bicarbonato, operando com um pH próximo da neutralidade. As eficiências de remoção de matéria orgânica se mantiveram sempre em níveis satisfatórios (acima de 70%), o que mostra que esta configuração com leito fixo ordenado é adequada para o tratamento desta água residuária. A configuração ainda se apresentou eficiente na remoção de carga orgânica, tanto com relação ao volume do biorreator como quanto a quantidade de biomassa.

A Figura 6.1 mostra o comportamento da concentração de matéria orgânica total (C_S^T) e dissolvida (C_S^D), enquanto as respectivas eficiências de remoção (Y_S^T e Y_S^D) estão ilustradas na Figura 6.2:

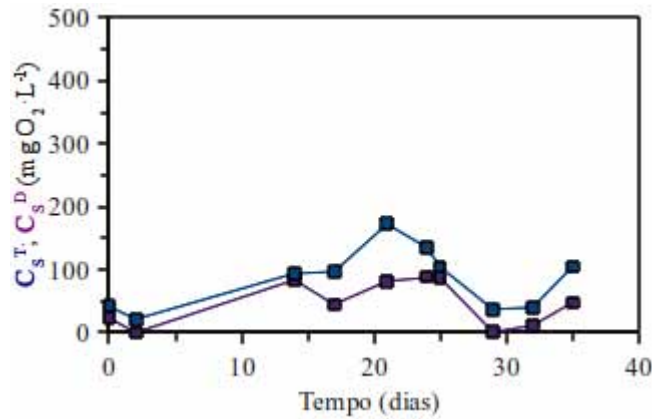


Figura 6.1 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (C_s^T e C_s^D), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na condição controle (C).

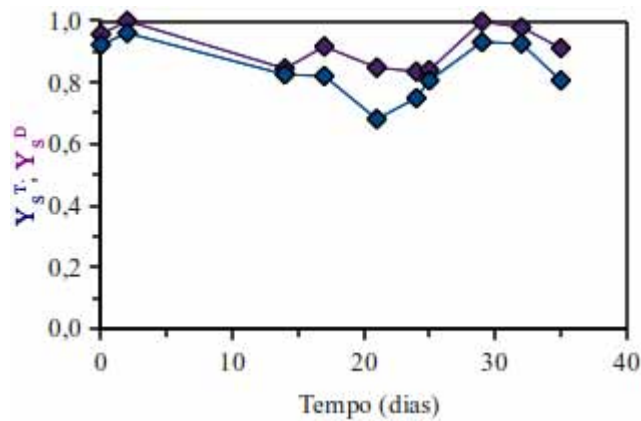


Figura 6.2 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido (Y_s^T e Y_s^D), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na condição controle (C).

Pode-se observar, através de uma análise do gráfico representado pela Figura 6.1 que houve uma diferença média de 45% entre os valores de concentração de matéria orgânica total e dissolvida, o que indica que houve uma retenção de matéria orgânica na forma insolúvel e/ou coloidal no reator durante toda a operação. Os resultados dessa operação também mostram eficiências de remoção sempre superiores a 70%, sendo um pouco inferiores aos valores

comparáveis com os observados em sistemas anaeróbios de tratamento de águas residuárias deste tipo (87% encontrado por CUBAS et al., 2011 em um ASBR; 84% por PINHEIRO et al., 2008, ASBR; 86% para ASBR e 74% para UASB por VERONEZ et al., 2005); mostrando que este sistema possui potencial de aplicabilidade.

A Figura 6.3 mostra o comportamento do pH no biorreator anaeróbio contínuo de leito fixo ordenado, enquanto a Figura 6.4 ilustra as concentrações de alcalinidade total (*AT*) e bicarbonato (*AB*), em termos de concentração equivalente de carbonato de cálcio (CaCO_3), e ainda a concentração de ácidos voláteis totais (*AVT*) em termos de equivalência com uma concentração de ácido acético (HAc , HC_3COOH).

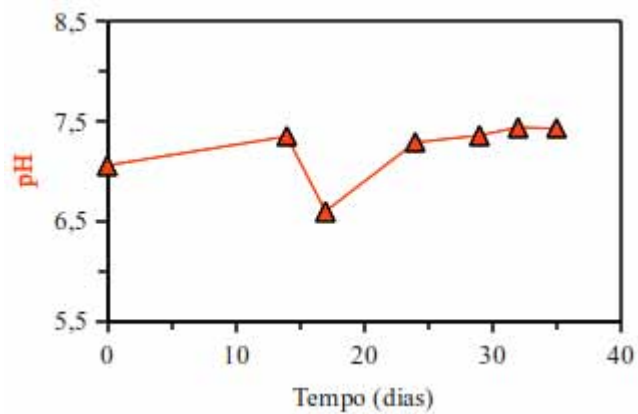


Figura 6.3 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator na condição controle (C).

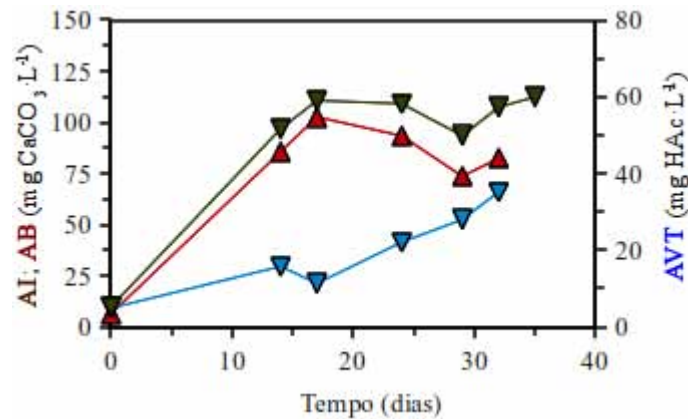


Figura 6.4 - Monitoramento da concentração de alcalinidade total (\blacktriangledown AT) e alcalinidade em termos de bicarbonato (\blacktriangle AB) e ácidos voláteis totais (\blacktriangledown AVT), durante a operação do biorreator na condição controle (C).

Nas Figura 6.3 e Figura 6.4 pode-se verificar que a operação do reator se mostrou estável, considerando que o pH sempre se manteve próximo da neutralidade e que o sistema passou a gerar alcalinidade rapidamente, tanto em termos totais como em termos de bicarbonato (sendo que a média dos valores de 4AT foi de 71 ± 4 e 53 ± 8 mgCaCO₃.L⁻¹ para 4AB). O comportamento crescente no início das medidas de ácidos voláteis totais por titulometria poderia evidenciar alguma instabilidade oriunda do acúmulo de ácidos no reator. Entretanto, o valor da concentração dos ácidos voláteis, conforme descrita na Tabela 6.3, não registrou a presença de nenhum ácido em acúmulo, sendo que os valores de concentração se mantiveram constantes e em valores compatíveis com uma operação estável.

Tabela 6.3 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na condição controle (C).

| Ácido | Concentração (mg·L ⁻¹) | Concentração (mg O ₂ ·L ⁻¹) |
|-------------|---------------------------------------|---|
| Cítrico | - | - |
| Málico | - | - |
| Lático | 4,2 ± 0,5 (5) | 4,5 ± 0,6 (5) |
| Fórmico | 1,2 ± 0,2 (4) | 0,4 ± 0,1 (4) |
| Succínico | 3,9 ± 2,4 (4) | 3,7 ± 2,3 (4) |
| Acético | 2,6 ± 0,2 (4) | 2,8 ± 0,2 (4) |
| Propiônico | 3,4 ± 1,6 (5) | 5,1 ± 2,5 (5) |
| Isobutírico | 4,2 ± 2,9 (5) | 7,6 ± 5,3 (5) |
| Butírico | 3,8 ± 2 (5) | 6,9 ± 2,8 (5) |
| Isovalérico | 12 ± 1 (5) | 27 ± 3 (5) |
| Valérico | 14 ± 1 (5) | 30 ± 1 (5) |
| Capróico | - | - |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas

A partir dos resultados obtidos pela análise de ácidos e mostrada na Tabela 6.3, é possível caracterizar o efluente do biorreator em termos de ácidos voláteis. A Figura 6.5 mostra a composição percentual da concentração de matéria orgânica dissolvida (C_S^D) em termos dos ácidos voláteis determinados.

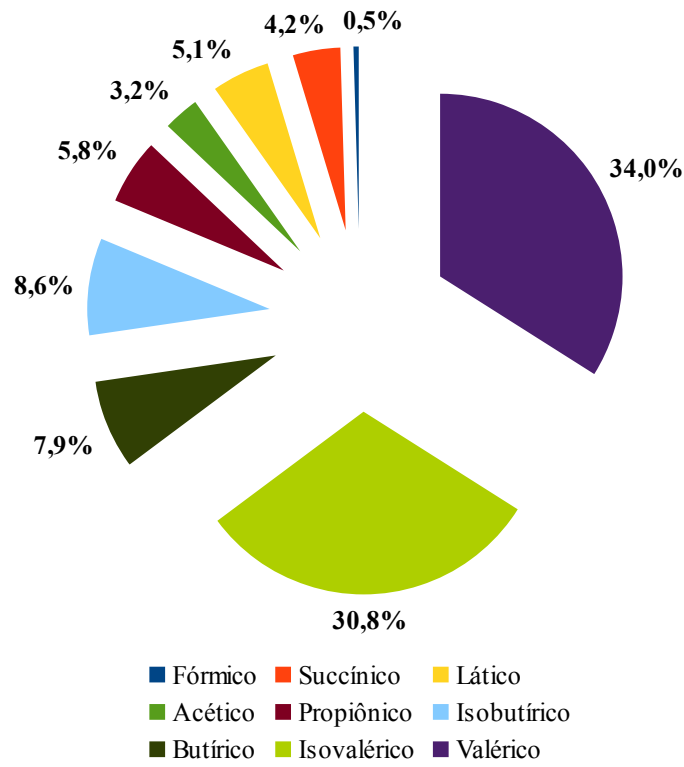


Figura 6.5 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a condição controle (C).

Os ácidos valérico e isovalérico compreendem a maior parte da matéria orgânica dissolvida no efluente (64,8%). Os ácidos de cadeia menor encontravam-se em menor proporção no efluente, provavelmente por serem mais facilmente degradáveis e dependerem dos ácidos de cadeia mais longa para serem biossintetizados.

Após constatado regime permanente no biorreator, foram realizados os perfis de concentração de matéria orgânica, tanto na forma dissolvida (C_S^D) como na forma total (C_S^T), demonstrados respectivamente na Figura 6.6 e na Figura 6.7. Os perfis de ácidos voláteis determinados por cromatografia líquida (HPLC) também foram determinados e estão ilustrados na Figura 6.8.

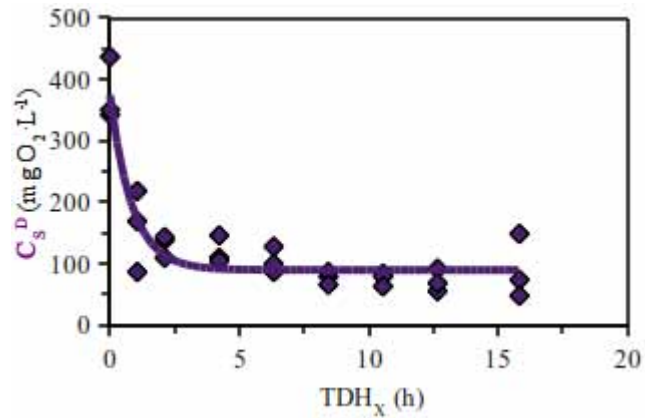


Figura 6.6 - Perfil espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (C_s^D), no biorreator operado na condição controle (C).

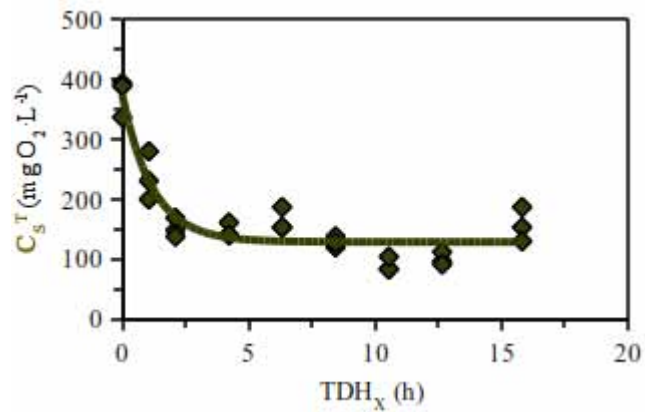


Figura 6.7 - Perfil espacial de concentração de substrato na forma total (C_s^T), no biorreator operado na condição controle (C).

O modelo de cinética de primeira ordem, descrito no capítulo 5.2.4, página 95, foi conseqüentemente ajustado aos perfis de concentração de matéria orgânica, sendo calculados os parâmetros cinéticos intrínsecos da condição. A Tabela 6.4 compara os valores desses parâmetros entre a concentração de matéria orgânica total (C_s^T) e dissolvida (C_s^D).

Tabela 6.4 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (C_S^T) e total (C_S^D) obtidos durante a operação do biorreator na condição controle (C).

| Parâmetro | Valor | |
|----------------------------------|----------------|----------------|
| | C_S^T | C_S^D |
| R^2 | 0,88 | 0,93 |
| C_S^I (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | 374 ± 18 | 374 ± 15 |
| C_S^R (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | 129 ± 8 | 90 ± 6 |
| k_1^{App} (h^{-1}) | $0,84 \pm 0,2$ | $1,17 \pm 0,2$ |

Verificando-se o comportamento do perfil de concentração de matéria orgânica, tanto total como dissolvida, pode-se observar o decaimento acentuado até o TDH de 4 horas, demonstrando um rápido consumo seguido por uma estabilidade nesses valores de concentração.

A Figura 6.8 mostra o perfil de concentração dos ácidos voláteis no biorreator operado durante a condição controle.

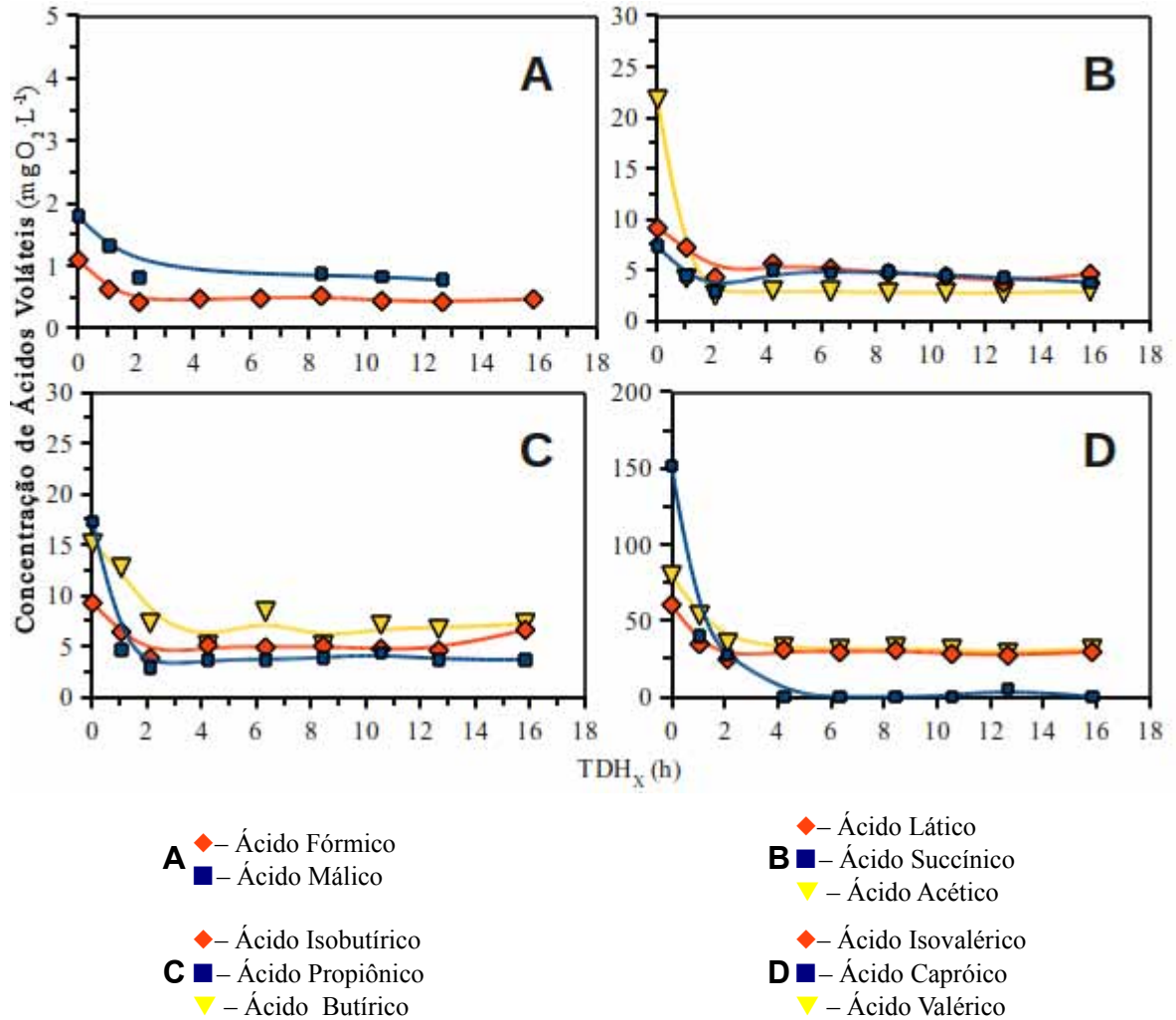


Figura 6.8 - Perfis espaciais de concentração de ácidos voláteis no biorreator operado na condição controle (C).

Os perfis de ácidos voláteis mostram uma produção muito rápida e acentuada dos ácidos caprótico, valérico, isovalérico, butírico, isobutírico e acético na região de entrada do biorreator, seguido por um consequente consumo dessas espécies. O ácido cítrico manteve-se sempre em concentrações abaixo do limite de detecção do método. A produção desses ácidos de cadeia maior na parte inicial do biorreator indica o metabolismo dos microrganismos hidrolíticos, acidogênicos e acetogênicos, convertendo a matéria orgânica complexa em ácidos graxos, sendo este um comportamento típico de processos anaeróbios estáveis. A Figura 6.9 mostra a contribuição de cada ácido no perfil de concentração de matéria orgânica dissolvida, ressaltando

que a soma das concentrações dos ácidos voláteis foi normalizada para o valor total de concentração de matéria orgânica obtido pelo modelo cinético do consumo de matéria orgânica dissolvida (C_s^D).

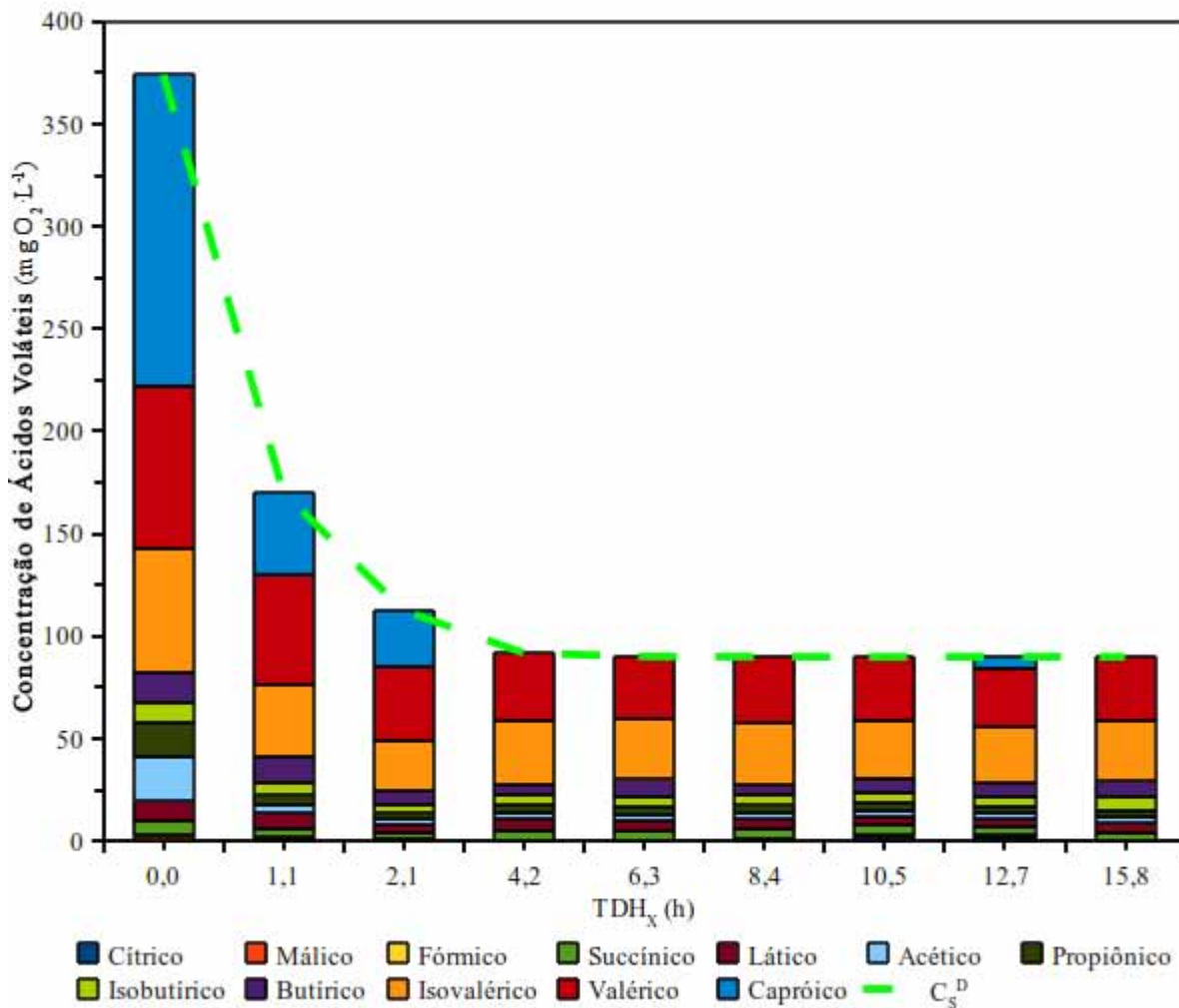


Figura 6.9 - Contribuição dos ácidos voláteis totais no perfil de concentração de matéria orgânica dissolvida na condição controle (C).

Analisando o consumo dos ácidos voláteis em cada ponto do perfil de C_s^D , pode-se verificar que os ácidos isovalérico e valérico mantiveram sua proporção em todo o reator, mostrando que se encontram em equilíbrio ou foram pouco consumidos, sem no entanto acumularem ao longo do biorreator. Esta tendência se mostrou contrária a dos ácidos capróico e acético, que foram rapidamente produzidos e consumidos na parcela inicial do biorreator.

Comparando os valores médios de remoção de matéria orgânica C_s^T e C_s^D , houve perda de biomassa aderida no reator e, ainda que os valores de ácidos voláteis e de ácido acético se mostraram dentro de limites satisfatórios, compreende-se que a operação ocorreu de maneira estável e eficiente e que o reator tem grande potencial de aplicação no tratamento de águas residuárias de composição complexa e de baixa degradabilidade.

6.3. Condição I-a

A operação na condição I-a, na qual o biorreator foi alimentado em uma relação DQO/[SO₄²⁻] média de 0,72, durou ao todo 25 dias, nos quais o tempo de detenção hidráulica real da água residuária no biorreator foi de 12,4 ± 0,5 horas, correspondendo à uma vazão de 0,39 ± 0,03 L·h⁻¹. Na Tabela 6.5 estão os resultados das variáveis monitoradas e na Tabela 6.6 estão as cargas de matéria orgânica e de sulfato, aplicadas e removidas no biorreator durante a condição I-a.

Tabela 6.5 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição I-a.

| Variável | Afluente | | Efluente | |
|---|------------------------|-----|---------------------------|------|
| C _S ^T (mg O ₂ ·L ⁻¹) | 510 ± 90 [654-434] | (7) | 199 ± 38 [269-134] | (13) |
| Y _S ^T | - | | 0,61 ± 0,07 | |
| C _S ^D (mg O ₂ ·L ⁻¹) | - | | 166 ± 33 [227-90] | (13) |
| Y _S ^D | - | | 0,67 ± 0,06 | |
| C _{SO4} (mg SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹) | 711 ± 52 [772-618] | (7) | 573 ± 49 [642-488] | (11) |
| Y _{SO4} | - | | 0,19 ± 0,07 | |
| DQO/[SO ₄ ²⁻] | 0,72 | | 0,35 | |
| STD (mg STD·L ⁻¹) | - | | 34,6 ± 8,4 [57,4-23,8] | (14) |
| C _{HS} (mg HS·L ⁻¹) | - | | 15,4 ± 3,7 [25,5-10,6] | (14) |
| C _{H2S} (mg H ₂ S·L ⁻¹) | - | | 19,2 ± 4,7 [31,9-13,2] | (14) |
| C _{H2S} ^G (mg H ₂ S·L ⁻¹) | - | | 7,4 ± 1,8 [12,4-5,1] | (14) |
| pH | 6,9 ± 0,4 [7,6-6,5] | (8) | 6,9 ± 0,3 [7,6-6,5] | (7) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Tabela 6.6 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição I-a.

| Variável | Valor | |
|---|----------------------------|------|
| COA (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 1,04 ± 0,18 [1,26-0,84] | (5) |
| COR (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,60 ± 0,07 [0,73-0,47] | (13) |
| CSA (mg SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 1,35 ± 0,10 [1,46-1,19] | (5) |
| CSR (g SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,27 ± 0,09 [0,43-0,13] | (11) |
| COA ^E (mg O ₂ ·g SVT ¹ ·d ⁻¹) | 85 ± 14 [103-68] | (5) |
| COR ^E (mg O ₂ ·g SVT ¹ ·d ⁻¹) | 49 ± 6 [59-38] | (13) |
| CSA ^E (mg SO ₄ ²⁻ ·g SVT ¹ ·d ⁻¹) | 110 ± 8 [119-97] | (5) |
| CSR ^E (mg SO ₄ ²⁻ ·g SVT ¹ ·d ⁻¹) | 22 ± 8 [35-11] | (11) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Na condição I-a, embora o processo tenha se mantido estável, as eficiências de remoção de matéria orgânica apresentaram um declínio sensível, quando comparadas à condição controle (C). As cargas removidas de matéria orgânica (*COR* e *COR^E*) e de sulfato (*CSR* e *CSR^E*) mostram que o biorreator sofreu algum tipo de inibição, provavelmente devido ao grande aporte de sulfato no afluente ou ainda devido à algum efeito tóxico pela produção de sulfeto dissolvido.

A Figura 6.10 mostra o comportamento da concentração de matéria orgânica total (*C_s^T*) e dissolvida (*C_s^D*), enquanto as respectivas eficiências de remoção (*Y_s^T* e *Y_s^D*) estão ilustradas na Figura 6.11:

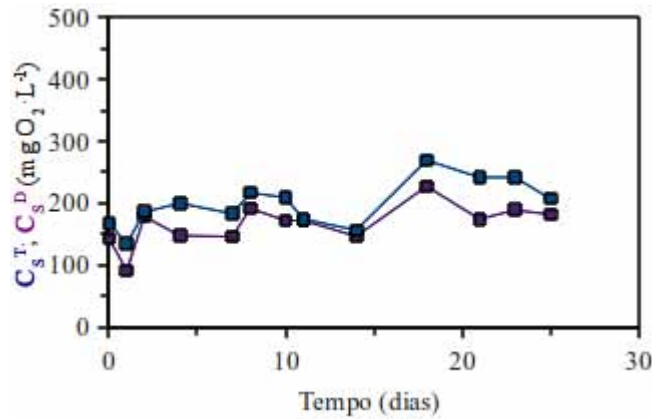


Figura 6.10 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (C_s^T e C_s^D), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição I-a.

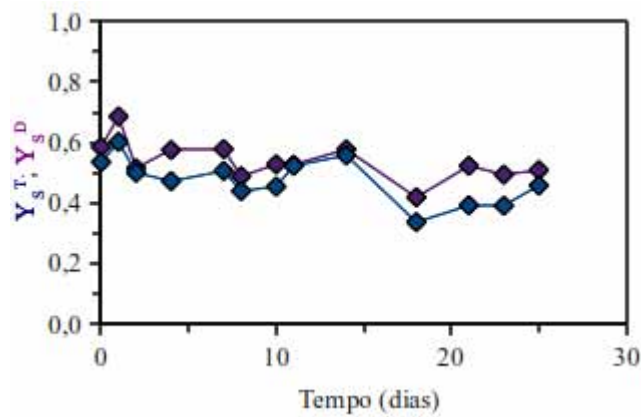


Figura 6.11 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido (Y_s^T e Y_s^D), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição I-a.

Em uma análise do gráfico representado pela Figura 6.10 pode-se verificar que houve uma diferença média de 17% entre os valores de concentração de matéria orgânica total e dissolvida, indicando que a biomassa, embora tenha diminuído a eficiência na remoção de matéria orgânica, manteve-se aderida ao suporte. Esta retenção de biomassa pode indicar que o sulfato

(ou os produtos de seu metabolismo) exerceram um efeito inibitório em um grau no qual a biomassa ainda se manteve no biorreator. Impactos tóxicos em sistemas biológicos fazem com que o tempo de retenção celular diminua (e consequentemente deixe o biorreator) devido ao impacto da contaminação no crescimento microbiano.

A Figura 6.12 exibe o comportamento da concentração de sulfato e sua respectiva eficiência de redução no biorreator, durante o período de monitoramento da condição I-a.

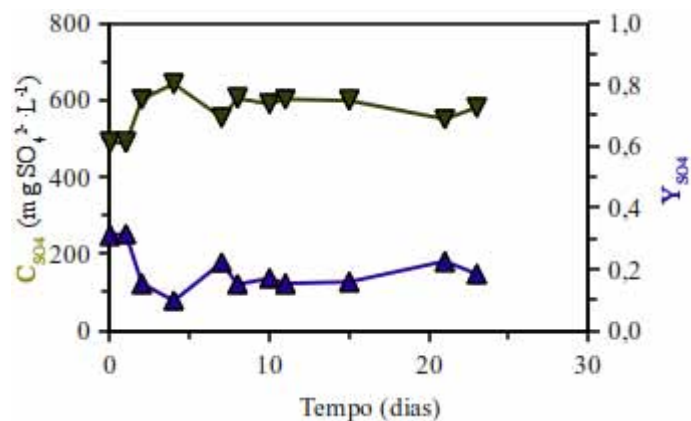


Figura 6.12 - Comportamento da concentração de sulfato (∇C_{SO_4}) e da eficiência de redução de sulfato ($\blacktriangle Y_{SO_4}$) durante a operação do biorreator na Condição I-a.

A Figura 6.13 mostra o comportamento do pH no biorreator anaeróbico contínuo de leito fixo ordenado, enquanto a Figura 6.14 ilustra as concentrações de sulfetos totais dissolvidos (STD), sulfeto iônico monoácido (C_{HS^-}) e sulfeto de hidrogênio, nas formas dissolvidas (C_{H_2S}) e gasosa ($C_{H_2S^g}$).

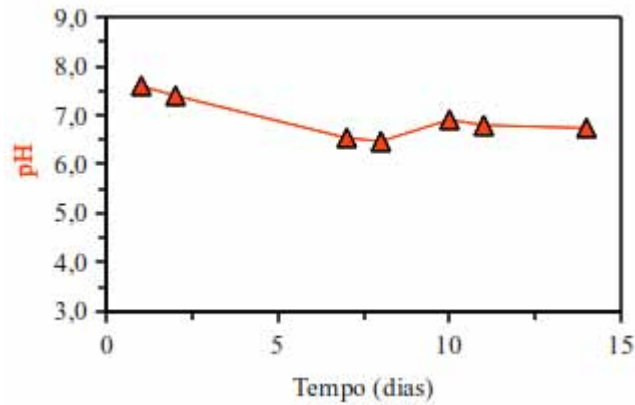


Figura 6.13 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator na Condição I-a.

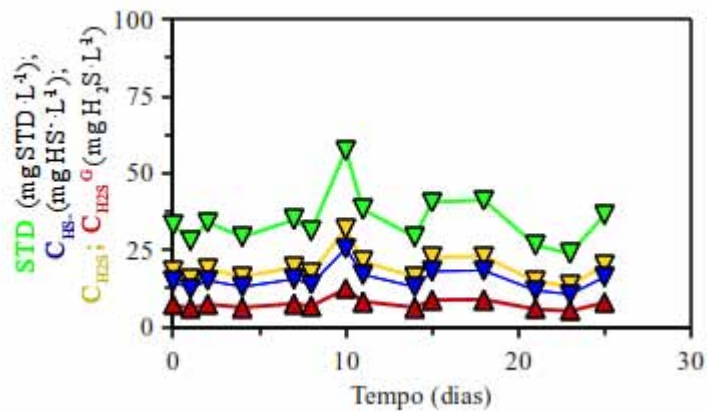


Figura 6.14 - Concentrações de sulfetos totais dissolvidos (\blacktriangledown STD), sulfeto iônico monoácido (\blacktriangledown C_{HS⁻}), sulfeto de hidrogênio dissolvido (\blacktriangledown C_{H₂S}) e sulfeto de hidrogênio no biogás (\blacktriangle C_{H₂S^G}) durante a operação do biorreator na Condição I-a.

Na Figura 6.13 é possível verificar que a operação do reator se mostrou estável, considerando que o pH sempre se manteve próximo da neutralidade e com valores constantes. A dependência das espécies de sulfetos dissolvidos com o pH foi observada através da especiação das forma de sulfeto, conforme demonstra a Figura 6.14, na qual se observa a produção de sulfetos no

biorreator. É importante ressaltar que o sulfeto iônico bivalente (S^{2-}) não está presente em concentrações significativas no biorreator na faixa de pH na qual ele operou, sendo portanto $C_{S^{2-}} = 0 \text{ mg } S^{2-} \cdot L^{-1}$.

A estabilidade do biorreator poder ser inferida pelos valores mostrados na Tabela 6.7, que mostra as concentrações de ácidos voláteis no biorreator durante a condição I-a.

Tabela 6.7 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição I-a.

| Ácido | Concentração ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | Concentração ($\text{mg } O_2 \cdot \text{L}^{-1}$) |
|-------------|---|--|
| Cítrico | $2,0 \pm 0,1$ (6) | $2,9 \pm 0,1$ (6) |
| Málico | $1,3 \pm 0,1$ (4) | $0,9 \pm 0,1$ (4) |
| Lático | $4,8 \pm 0,4$ (11) | $5,1 \pm 0,4$ (11) |
| Fórmico | $2,8 \pm 0,6$ (11) | $1,0 \pm 0,2$ (11) |
| Succínico | $5,1 \pm 1,1$ (11) | $4,8 \pm 1,1$ (11) |
| Acético | 16 ± 4 (11) | 17 ± 4 (11) |
| Propiônico | $2,8 \pm 0,1$ (11) | $4,3 \pm 0,2$ (11) |
| Isobutírico | $3,2 \pm 0,2$ (11) | $5,8 \pm 0,4$ (11) |
| Butírico | $5,4 \pm 0,7$ (11) | $9,7 \pm 1,3$ (11) |
| Isovalérico | 12 ± 2 (11) | 27 ± 5 (11) |
| Valérico | 16 ± 3 (11) | 35 ± 7 (11) |
| Capróico | 25 ± 6 (11) | 54 ± 13 (11) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas

A partir dos resultados obtidos pela análise de ácidos, mostrada na Tabela 6.7, é possível caracterizar o efluente do biorreator em termos de ácidos voláteis. A Figura 6.15 mostra a composição percentual da concentração de matéria orgânica dissolvida (C_S^D) em termos dos ácidos voláteis determinados.

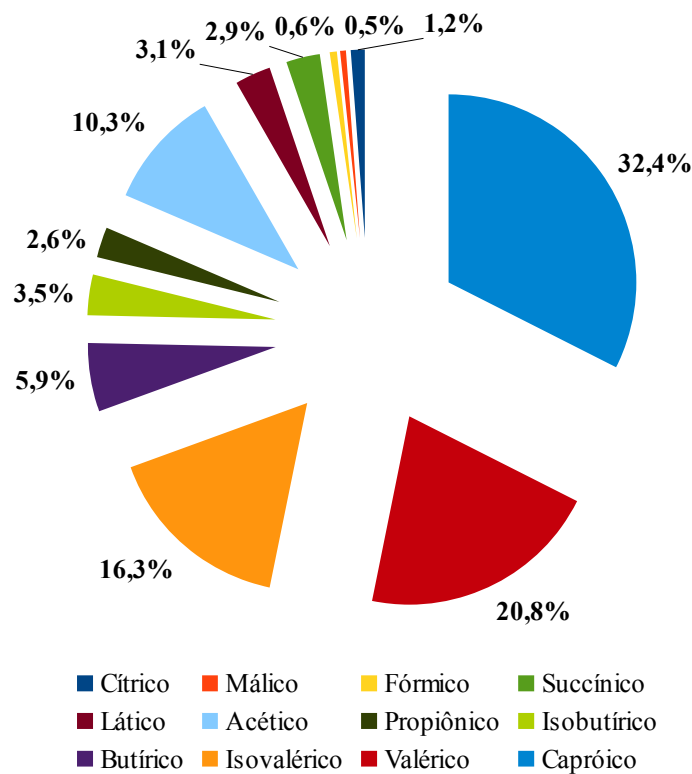


Figura 6.15 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição I-a.

Os ácidos de cadeia mais longa, considerando os ácidos valérico, isovalérico e capróico constituem a parte mais significativa da matéria orgânica dissolvida no efluente (69,6%). O ácido acético também constituiu uma parcela significativa da matéria orgânica (10,3%), observando que é um substrato importante, tanto para as bactéria redutoras de sulfato como para as archaeas metanogênicas acetoclásticas. Assim como na condição controle, os ácidos de cadeia menor encontravam-se em menor proporção no efluente, provavelmente devido à maior facilidade em metabolizar estes ácidos.

Constatada a estabilidade operacional do reator, foi realizado o perfil de concentração de matéria orgânica na forma dissolvida (C_S^D), conforme demonstrado na Figura 6.16. A Figura 6.17 mostra o perfil de concentração de sulfato (C_{SO_4}), enquanto a Figura 6.18 mostra os perfis

de concentrações de sulfetos totais dissolvidos (STD), assim como suas parcelas de sulfeto iônico monoácido (C_{HS^-}), sulfeto de hidrogênio dissolvido (C_{H_2S}) e de sulfeto de hidrogênio no biogás ($C_{H_2S^G}$).

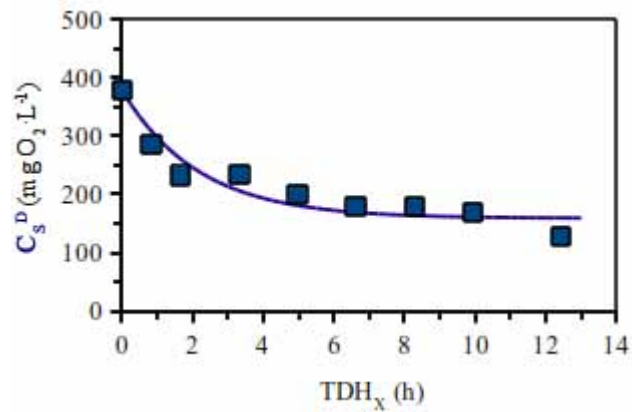


Figura 6.16 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (C_s^D), no biorreator operado na Condição I-a.

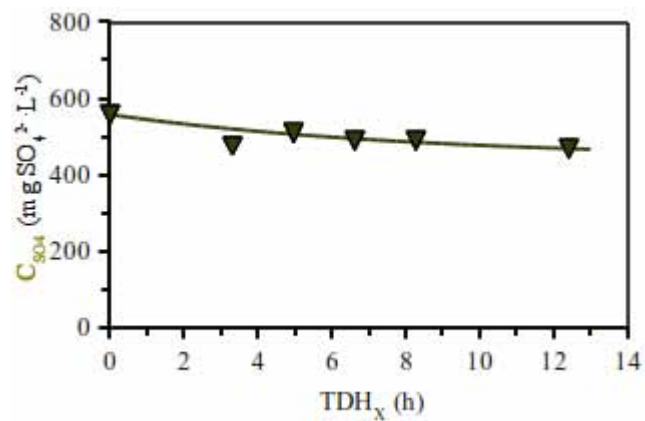


Figura 6.17 - Perfil espacial de concentração de sulfato (CSO_4), no biorreator operado na Condição I-a.

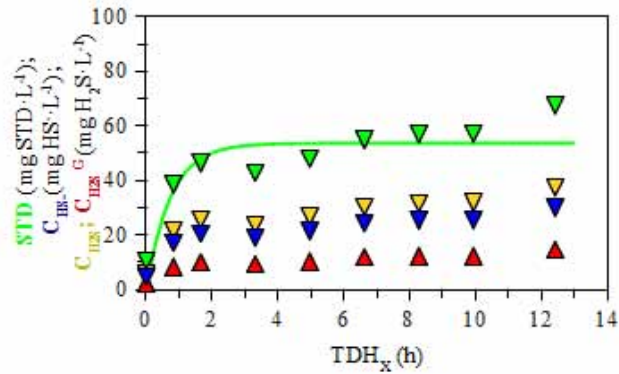


Figura 6.18 - Perfil espacial de concentração de sulfetos totais dissolvidos (∇ STD), sulfeto iônico monoácido (∇ C_{HS}), sulfeto de hidrogênio dissolvido (∇ C_{H_2S}) e sulfeto de hidrogênio no biogás (\blacktriangle $C_{H_2S}^G$) durante a operação do biorreator na Condição I-a.

O modelo de cinética de primeira ordem, descrito no capítulo 5.2.4, página 95, foi ajustado aos perfis de concentração de matéria orgânica, de sulfato e de sulfetos totais dissolvidos, obtendo os parâmetros cinéticos aparentes da condição. A Tabela 6.8 mostra os valores desses parâmetros, para os perfis de concentração de matéria orgânica dissolvida (C_S^D), de sulfato (C_{SO_4}) e de sulfetos totais dissolvidos (STD).

Tabela 6.8 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (C_S^D), de sulfato (C_{SO_4}) e de sulfetos totais dissolvidos (STD), obtidos durante a operação do biorreator na Condição I-a.

| Parâmetro | Valor | | |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | C_S^D | C_{SO_4} | STD |
| R^2 | 0,89 | 0,93 | 0,99 |
| C_S^I (mg·L ⁻¹) | 378 ± 0 | 557 ± 6 | 0 |
| C_S^R (mg·L ⁻¹) | 159 ± 13 | 442 ± 22 | 53 ± 5 |
| k_i^{APP} (h ⁻¹) | 0,46 ± 0,12 | 0,12 ± 0,04 | 1,36 ± 0,66 |

No perfil de concentração de matéria orgânica dissolvida e no perfil de produção de sulfetos totais dissolvidos, pode-se observar um período transiente até o TDH de 4 horas, seguido por uma estabilidade nesses valores de concentração. O perfil de redução de sulfato mostra uma cinética lenta, comparada com a cinética de consumo de matéria orgânica, fazendo com que logo na secção inicial do biorreator a quantidade de matéria orgânica fosse insuficiente para reduzir o restante de sulfato, conforme descrito no trabalho de LENS et al. (1998), e como ilustra a Figura 6.19, que compara o perfil cinético de matéria orgânica com a quantidade de matéria orgânica necessária para promover a redução do sulfato no biorreator.

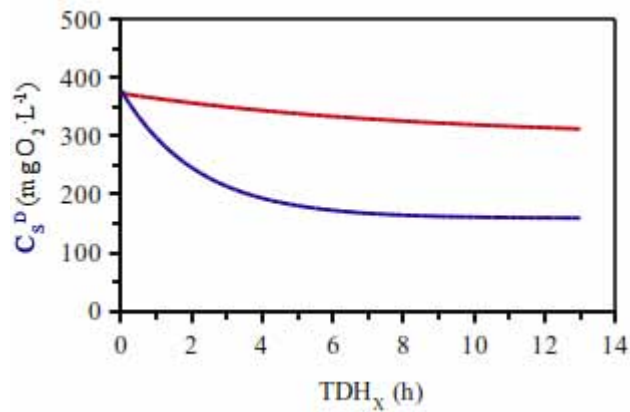


Figura 6.19 - Perfil espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (— C_s^D) e quantidade de matéria orgânica necessária para a redução do sulfato (— C_s^D) no biorreator operado na Condição I-a.

A partir dos resultados de eficiência, tanto de remoção de matéria orgânica como de redução de sulfato, é possível inferir que a presença do sulfato, ou os produtos do metabolismo do sulfato, provavelmente exerceram efeitos inibitórios no sistema. No entanto, durante toda a operação o biorreator foi operado de maneira estável e sem acúmulo de ácidos voláteis, assim como não foi observado nenhum desprendimento observável de biomassa da matriz de imobilização que é característico de sistemas operando com agentes tóxicos.

6.4. Condição I-b

A condição I-b, na qual o biorreator foi alimentado em uma relação DQO/[SO₄²⁻] média de 2,74 durou 21 dias, nos quais o tempo de detenção hidráulica real da água residuária no biorreator foi de $12,8 \pm 0,9$ horas, correspondendo à uma vazão de $0,37 \pm 0,02$ L·h⁻¹. Na Tabela 6.9 estão os resultados das variáveis monitoradas e na Tabela 6.10 estão as cargas de matéria orgânica e de sulfato, aplicadas e removidas no biorreator durante a condição I-b.

Tabela 6.9 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição I-b.

| Variável | Afluente | Efluente |
|---|------------------------|----------------------------|
| C _S ^T (mg O ₂ ·L ⁻¹) | 409 ± 57 [539-346] | 269 ± 30 [321-261] |
| Y _S ^T | - | 0,34 ± 0,07 |
| C _S ^D (mg O ₂ ·L ⁻¹) | - | 249 ± 26 [293-202] |
| Y _S ^D | - | 0,39 ± 0,06 |
| C _{SO4} (mg SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹) | 149 ± 16 [168-124] | 19,9 ± 8,05 [34,6-13,5] |
| Y _{SO4} | - | 0,87 ± 0,05 |
| DQO/[SO ₄ ²⁻] | 2,74 | 10,0 |
| STD (mg STD·L ⁻¹) | - | 34,1 ± 13,2 [48,7-15,9] |
| C _{HS-} (mg HS ⁻ ·L ⁻¹) | - | 22,8 ± 8,84 [32,6-10,7] |
| C _{H2S} (mg H ₂ S·L ⁻¹) | - | 11,3 ± 4,37 [16,1-5,26] |
| C _{H2S} ^G (mg H ₂ S·L ⁻¹) | - | 4,37 ± 1,69 [6,24-2,04] |
| pH | 6,8 ± 0,3 [7,4-6,5] | 7,3 ± 0,3 [7,9-6,9] |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Tabela 6.10 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição I-b.

| Variável | Valor | |
|---|----------------------------|-----|
| COA (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,77 ± 0,11 [1,01-0,65] | (8) |
| COR (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,39 ± 0,06 [0,49-0,29] | (9) |
| CSA (g SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,28 ± 0,03 [0,32-0,23] | (8) |
| CSR (g SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,24 ± 0,02 [0,25-0,22] | (9) |
| COA ^E (mg O ₂ ·g SVT ¹ ·d ⁻¹) | 63 ± 9 [82-53] | (8) |
| COR ^E (mg O ₂ ·g SVT ¹ ·d ⁻¹) | 32 ± 5 [40-24] | (9) |
| CSA ^E (mg SO ₄ ²⁻ ·g SVT ¹ ·d ⁻¹) | 23 ± 3 [26-19] | (8) |
| CSR ^E (mg SO ₄ ²⁻ ·g SVT ¹ ·d ⁻¹) | 20 ± 1 [21-18] | (9) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

O efeito deletério do íon SO₄²⁻ ou os produtos de seu metabolismo na remoção de matéria orgânica é novamente verificado pela análise dos valores das eficiências de remoção de matéria orgânica. As cargas removidas de matéria orgânica (COR e COR^E) indicam um fenômeno de inibição nos organismos responsáveis pelo metabolismo da matéria orgânica. No entanto, foi observada uma alta eficiência na redução de sulfato (87%). Desta maneira é possível inferir que o efeito de inibição não ocorreu nas BRS, mas somente nas comunidades responsáveis por metabolizar a matéria orgânica.

A Figura 6.20 mostra o comportamento da concentração de matéria orgânica total (C_s^T) e dissolvida (C_s^D), enquanto as respectivas eficiências de remoção (Y_s^T e Y_s^D) estão ilustradas na Figura 6.21:

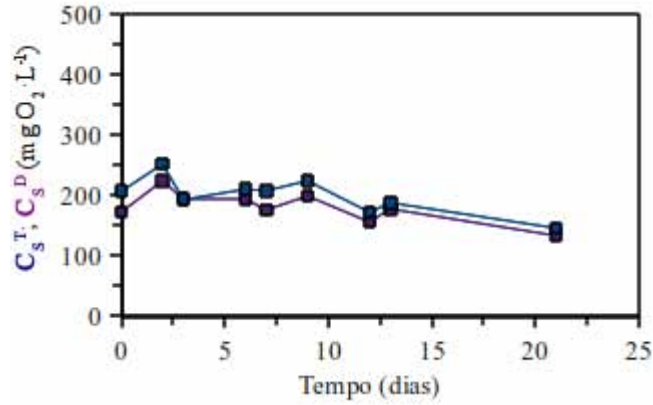


Figura 6.20 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (■ C_s^T e ■ C_s^D), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição I-b.

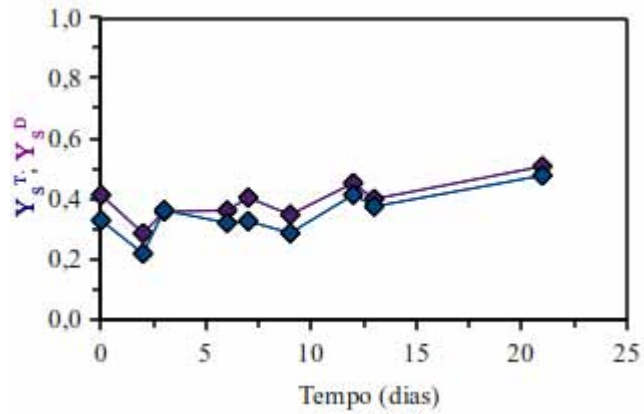


Figura 6.21 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido (◆ Y_s^T e ◆ Y_s^D), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição I-b.

A retenção de biomassa e sólidos oxidáveis no biorreator pode ser verificada pela Figura 6.20 que mostra uma diferença média de 10% entre os valores de concentração de matéria orgânica total e dissolvida. Além disso, é possível inferir sobre a estabilidade do sistema (regime permanente) através da relativa constância dos resultados em torno de seu valor médio.

A redução de sulfato pode ser avaliada pela Figura 6.22, que ilustra o comportamento da concentração de sulfato e sua respectiva eficiência de redução no biorreator, durante o período de monitoramento da condição I-b.

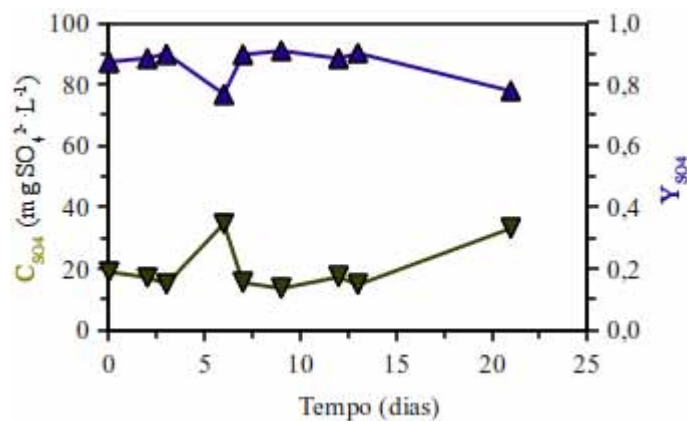


Figura 6.22 - Comportamento da concentração de sulfato ($\blacktriangledown C_{SO_4}$) e da eficiência de redução de sulfato ($\blacktriangle Y_{SO_4}$) durante a operação do biorreator na Condição I-b.

Durante a condição I-b, a redução de sulfato se mostrou sempre estável e eficiente, mostrando que o biorreator é adequado para a redução de sulfato nessas condições, a despeito da remoção de matéria orgânica apresentar valores de eficiência menores. Esta constatação corrobora a observação que as comunidades sulfetogênicas não sofreu o efeito deletério pela presença do sulfato.

A Figura 6.23 mostra o comportamento do pH no biorreator anaeróbico contínuo de leito fixo ordenado, enquanto a Figura 6.24 ilustra as concentrações de sulfetos totais dissolvidos (*STD*), sulfeto iônico monoácido (C_{HS^-}) e sulfeto de hidrogênio, nas formas dissolvidas (C_{H_2S}) e gasosa ($C_{H_2S^G}$).

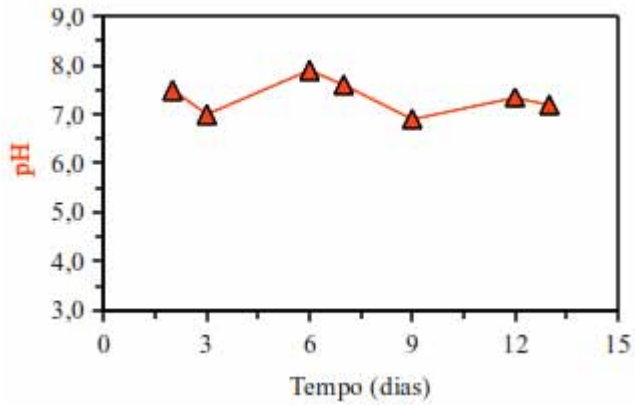


Figura 6.23 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator na Condição I-b.

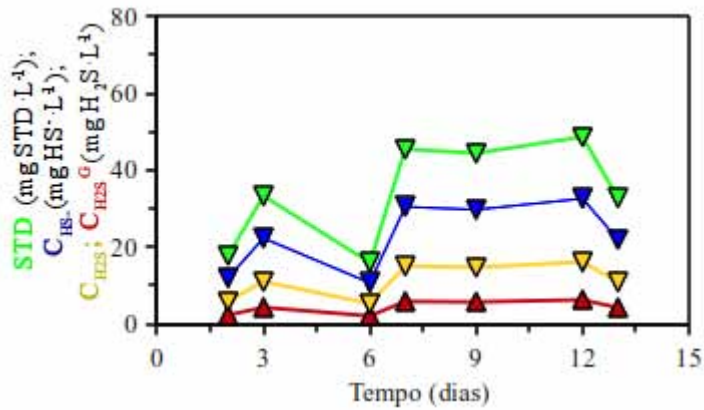


Figura 6.24 - Concentrações de sulfetos totais dissolvidos (▼ *STD*), sulfeto iônico monoácido (▼ C_{HS^-}), sulfeto de hidrogênio dissolvido (▼ C_{H_2S}) e sulfeto de hidrogênio no biogás (▲ $C_{H_2S^G}$) durante a operação do biorreator na Condição I-b.

A exemplo de todas as condições estáveis, a partir da Figura 6.23 é possível verificar que o biorreator atingiu o regime permanente. A especiação das formas de sulfeto, em suas parcelas solúveis e em fase gasosa, está demonstrada pela Figura 6.24, onde se observa o comportamento da produção de sulfetos no biorreator.

A produção de ácidos voláteis no biorreator, durante a condição I-b, está discriminada na Tabela 6.11.

Tabela 6.11 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição I-b.

| Ácido | Concentração (mg·L ⁻¹) | Concentração (mg O ₂ ·L ⁻¹) |
|-------------|------------------------------------|--|
| Cítrico | 3,4 ± 0,2 (2) | 2,3 ± 0,2 (2) |
| Málico | 1,4 ± 0,1 (2) | 1,0 ± 0,1 (2) |
| Lático | 4,7 ± 0,3 (10) | 5,0 ± 0,3 (10) |
| Fórmico | 2,4 ± 0,5 (9) | 0,85 ± 0,16 (9) |
| Succínico | 4,7 ± 0,3 (10) | 5,0 ± 0,3 (10) |
| Acético | 21 ± 4 (10) | 22 ± 4 (10) |
| Propiônico | 3,7 ± 1,3 (10) | 5,6 ± 1,9 (10) |
| Isobutírico | 3,3 ± 0,4 (10) | 6,1 ± 0,7 (10) |
| Butírico | 4,6 ± 0,9 (9) | 8,3 ± 1,7 (9) |
| Isovalérico | 14 ± 1 (9) | 30 ± 3 (9) |
| Valérico | 16 ± 2 (10) | 36 ± 4 (10) |
| Capróico | 27 ± 5 (10) | 59 ± 10 (10) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas

A partir dos resultados obtidos pela análise de ácidos e mostrada na Tabela 6.11, é possível caracterizar o efluente do biorreator em termos de ácidos voláteis. A Figura 6.25 mostra a composição percentual da concentração de matéria orgânica dissolvida (C_S^D) em termos dos ácidos voláteis determinados.

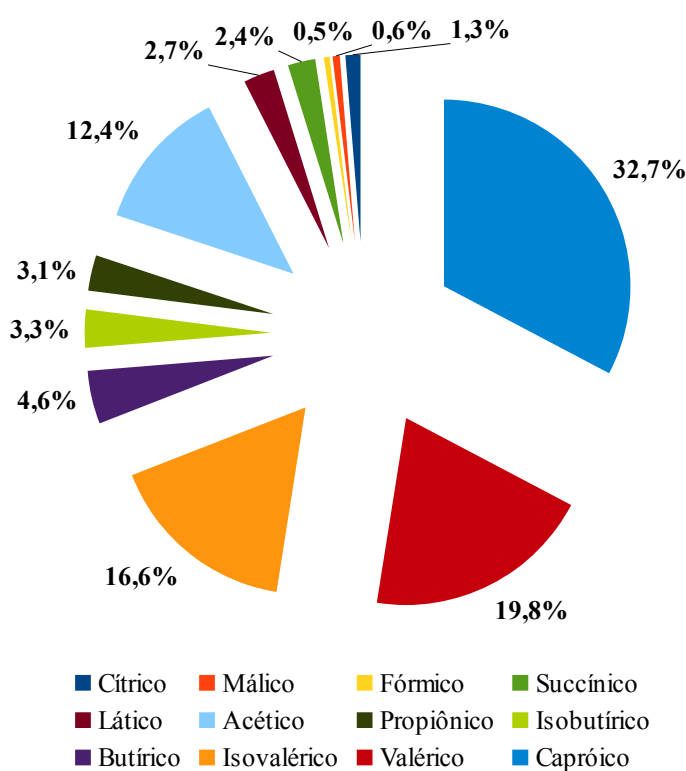


Figura 6.25 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição I-b.

Os ácidos de cadeia mais longa, considerando os ácidos valérico, isovalérico e capróico constituem a parte mais significativa da matéria orgânica dissolvida no efluente (69,1%). O consumo desses ácidos está relacionado a bactérias acidogênicas e acetogênicas, que provavelmente foram inibidas nessa condição. O ácido acético também constituiu uma parcela significativa da matéria orgânica (12,4%), observando que é um substrato importante, tanto para as bactéria redutoras de sulfato como para as bactérias metanogênicas acetoclásticas. Novamente, os ácidos de cadeia menor encontravam-se em menor proporção no efluente. Apesar desta condição ter apresentado estes valores na composição dos ácidos voláteis, o biorreator operou com estabilidade, e, portanto, sem acumular nenhum ácido orgânico.

Constatada a estabilidade operacional do reator, foi realizado o perfil de concentração de matéria orgânica na forma dissolvida (C_s^D), conforme demonstrado na Figura 6.26. A Figura 6.27 mostra o perfil de concentração de sulfato (C_{SO_4}), enquanto a Figura 6.28 mostra os perfis de concentrações de sulfetos totais dissolvidos (STD), assim como suas parcelas de sulfeto iônico monoácido (C_{HS^-}), sulfeto de hidrogênio dissolvido (C_{H_2S}) e de sulfeto de hidrogênio no biogás ($C_{H_2S^G}$)

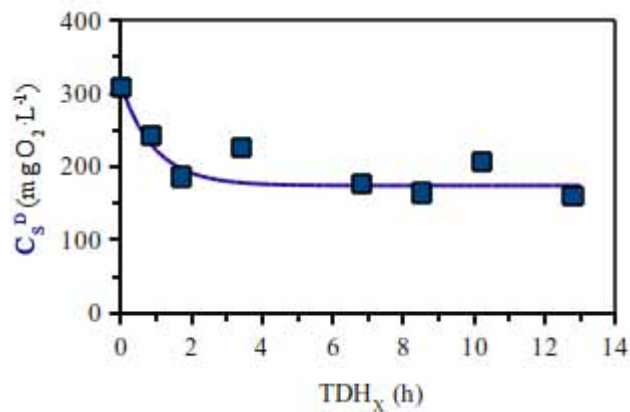


Figura 6.26 - Perfil espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (C_s^D), no biorreator operado na Condição I-b.

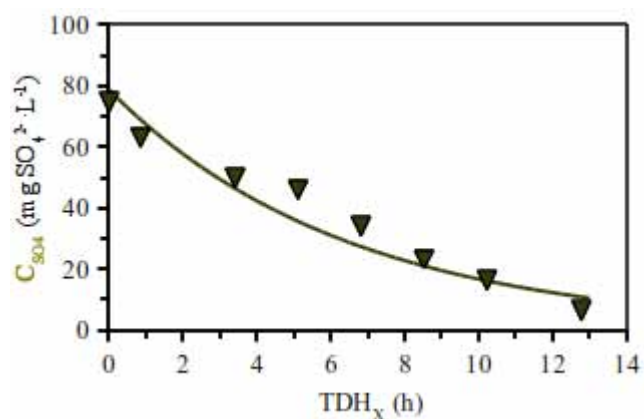


Figura 6.27 - Perfil espacial de concentração de sulfato (C_{SO_4}), no biorreator operado na Condição I-b.

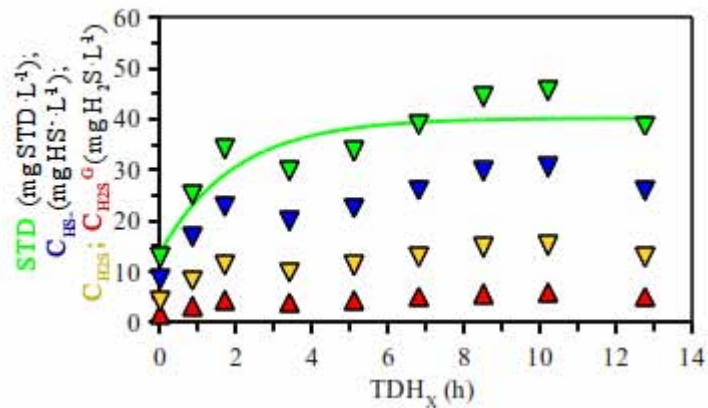


Figura 6.28 - Perfil espacial de concentração de sulfetos totais dissolvidos (\blacktriangledown STD), sulfeto iônico monoácido (\blacktriangledown C_{HS^-}), sulfeto de hidrogênio dissolvido (\blacktriangledown C_{H_2S}) e sulfeto de hidrogênio no biogás (\blacktriangle $C_{H_2S^g}$) durante a operação do biorreator na Condição I-b.

O modelo de cinética de primeira ordem, descrito no capítulo 5.2.4, página 95, foi ajustado aos perfis de concentração de matéria orgânica, de sulfato e de sulfetos totais dissolvidos, obtendo os parâmetros cinéticos aparentes da condição I-b. A Tabela 6.12 mostra os valores desses parâmetros, para os perfis de concentração de matéria orgânica dissolvida (C_s^D), de sulfato (C_{SO_4}) e de sulfetos totais dissolvidos (STD).

Tabela 6.12 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (C_s^D), de sulfato (C_{SO_4}) e de sulfetos totais dissolvidos (STD), obtidos durante a operação do biorreator na Condição I-b.

| Parâmetro | Valor | | |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | C_s^D | C_{SO_4} | STD |
| R^2 | 0,88 | 0,97 | 0,92 |
| C_s^I (mg·L ⁻¹) | 311 ± 25 | 79 ± 7 | 14 ± 3 |
| C_s^R (mg·L ⁻¹) | 174 ± 10 | 0 | 40 ± 3 |
| k_i^{APP} (h ⁻¹) | 1,04 ± 0,41 | 0,16 ± 0,02 | 0,51 ± 0,03 |

No perfil de concentração de matéria orgânica dissolvida foi observado um rápido declínio na concentração, sendo que após o TDH de 2 horas, a concentração de matéria orgânica já se apresenta em um valor estável. No entanto, o perfil de produção de sulfetos totais dissolvidos apresenta uma estabilidade nos resultados após o TDH de 4 horas, a exemplo da condição I-a. O perfil de redução de sulfato mostra um consumo que não atingiu um equilíbrio no biorreator, onde vale ressaltar que a concentração residual de sulfato (C_s^R) teve seu valor forçado em zero para que o modelo pudesse convergir adequadamente. Este valor de concentração residual de sulfato, mesmo tendo que ser imposto ao modelo, indica uma atividade pronunciada das BRS embora as outras comunidades responsáveis pelo metabolismo dos ácidos voláteis se mostraram submetidas a algum efeito inibitório. A capacidade de remoção de sulfato pelo biorreator pode ser inferida pela Figura 6.29 que ilustra o perfil cinético de matéria orgânica e a quantidade de matéria orgânica necessária para promover a redução do sulfato no biorreator.

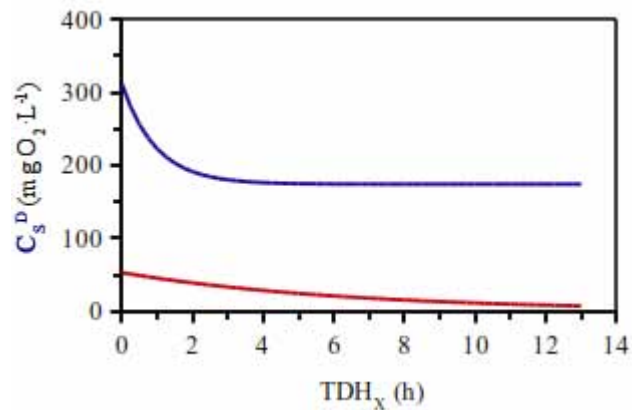


Figura 6.29 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (C_s^D) e quantidade de matéria orgânica necessária para a redução do sulfato (C_s^D) no biorreator operado na Condição I-b.

Analisando a Figura 6.29, pode-se verificar que ao longo de todo o comprimento o biorreator foi operado com uma concentração de matéria orgânica mais do que suficiente para reduzir todo o sulfato presente.

Assim como observado na condição I-a, a presença do sulfato, ou os produtos do seu metabolismo, provavelmente exerceram efeitos inibitórios no sistema, tal que nesta condição a eficiência na redução de sulfato não foi particularmente afetada. No entanto, durante toda a operação o biorreator foi operado de maneira estável e sem acúmulo de ácidos voláteis, assim como não foi observado nenhum desprendimento de biomassa da matriz de imobilização característico de sistemas operando com agentes tóxicos.

6.5. Análise da Condição I

A condição I encerra um experimento completo que permite uma avaliação do biorreator anaeróbio contínuo de leito fixo ordenado na redução de sulfato em águas residuárias. Esta condição é constituída por duas outras condições, a saber:

- *Condição I-a* – Na qual o biorreator foi alimentado com água residuária contendo sulfato em uma relação DQO/[SO₄²⁻] de 0,72 (711 mg SO₄²⁻·L⁻¹).
- *Condição I-b* – Na qual o biorreator foi alimentado com água residuária contendo sulfato em uma relação DQO/[SO₄²⁻] de 2,74 (149 mg SO₄²⁻·L⁻¹).

Além dessas condições experimentais, a condição controle (C) também está discriminada como parâmetro de comparação entre as condições experimentais. Desta maneira, a Tabela 6.13 compara os valores médios das principais variáveis monitoradas em todas as condições experimentais da condição I.

Tabela 6.13 - Comparação dos valores médios das variáveis monitoradas nas condições controle (C), I-a e I-b.

| Variável | Condição Experimental | | |
|--|-----------------------|-------------|-------------|
| | Controle (C) | I-a | I-b |
| C_s^T (mg O ₂ ·L ⁻¹) | 85 ± 49 | 199 ± 38 | 200 ± 30 |
| Y_s^T | 0,84 ± 0,09 | 0,61 ± 0,07 | 0,34 ± 0,07 |
| C_s^D (mg O ₂ ·L ⁻¹) | 47 ± 37 | 166 ± 33 | 181 ± 26 |
| Y_s^D | 0,91 ± 0,07 | 0,67 ± 0,06 | 0,39 ± 0,06 |
| C_{SO_4} (mg SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹) | - | 573 ± 49 | 19,9 ± 8,05 |
| Y_{SO_4} | - | 0,19 ± 0,07 | 0,87 ± 0,05 |
| ^A (DQO/[SO ₄ ²⁻]) | ∞ | 0,72 | 2,74 |
| STD (mg STD·L ⁻¹) | - | 34 ± 6 | 34 ± 13 |
| pH | 7,2 ± 0,3 | 6,9 ± 0,3 | 7,3 ± 0,3 |
| COA (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,82 ± 0,19 | 1,04 ± 0,18 | 0,77 ± 0,11 |
| COR (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,69 ± 0,20 | 0,60 ± 0,07 | 0,39 ± 0,06 |
| CSA (g SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | - | 1,35 ± 0,10 | 0,28 ± 0,03 |
| CSR (g SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | - | 0,27 ± 0,09 | 0,24 ± 0,02 |
| COA ^E (mg O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 69 ± 16 | 85 ± 14 | 63 ± 9 |
| COR ^E (mg O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 58 ± 6 | 49 ± 6 | 32 ± 5 |
| CSA ^E (mg SO ₄ ²⁻ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | - | 110 ± 8 | 23 ± 3 |
| CSR ^E (mg SO ₄ ²⁻ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | - | 22 ± 8 | 20 ± 1 |

Comparando os valores de eficiência de remoção de matéria orgânica, podemos inferir que a presença do sulfato ou dos produtos de seu metabolismo exerceu um efeito deletério na remoção de matéria orgânica. Entretanto, ao observar os valores de concentração de sulfetos totais dissolvidos, pode-se inferir que o efeito de toxicidade não foi exercido pelo sulfeto, pois houve uma queda de eficiência de remoção de matéria orgânica da condição I-a para a condição I-b, visto que os valores de concentração de sulfetos totais dissolvidos de ambas as condições se mantiveram em valores similares. A observação de que em sistemas que operam com altas concentrações de sulfato as relações DQO/[SO₄²⁻] mais próximas de 0,67 tendem a tornar o

sistema mais eficiente na remoção de matéria orgânica, corrobora as mesmas inferências realizadas nos trabalhos de FRIEDL *et al.* (2009) e MOCKAITIS *et al.* (2010), que estudaram a redução de sulfato em relações DQO/[SO₄²⁻] de 0,34, 0,67 e de 1,34 em biorreatores operados em bateladas sequenciais.

O efeito do aumento da carga aplicada de sulfato na carga removida de sulfato mostra que o biorreator manteve a carga removida, independente do aumento da carga afluyente. A exemplo do comportamento da eficiência da remoção de matéria orgânica, o sistema, quando operado com um afluyente contendo sulfato, apresenta uma redução do carregamento orgânico removido em relações DQO/[SO₄²⁻] mais altas. Este comportamento provavelmente ocorre devido a uma possível pressão no consumo de matéria orgânica exercido pelos consórcios microbianos quando a concentração de sulfato é mais alta, pois com o sulfato presente no meio, o consumo de matéria orgânica pode ser realizado por ambos os grupos de bactérias redutoras de sulfato como pelas bactérias metanogênicas, tal que a soma do consumo de matéria orgânica destes dois grupos pode ser maior do que em um sistema tipicamente metanogênico, mesmo quando a presença do sulfeto biogênico oriundo na redução de sulfato possa exercer algum efeito deletério nas comunidades metanogênicas.

As condições nas quais o sistema demonstrou a estabilidade no equilíbrio de produção e consumo dos ácidos orgânicos estão comparadas na Tabela 6.14, que sumariza as composições da matéria orgânica efluente (em termos de DQO), nas condições controle (C), I-a e I-b.

Tabela 6.14 - Comparação das composições da matéria orgânica efluente como valores médios das concentrações de ácidos voláteis nas condições controle (C), I-a e I-b.

| Ácido | Concentração (mg O ₂ ·L ⁻¹) | | |
|-------------|--|-----------|-------------|
| | Controle (C) | I-a | I-b |
| Cítrico | - | 2,9 ± 0,1 | 2,3 ± 0,2 |
| Málico | - | 0,9 ± 0,1 | 1,0 ± 0,1 |
| Lático | 4,2 ± 0,5 | 5,1 ± 0,4 | 5,0 ± 0,3 |
| Fórmico | 1,2 ± 0,2 | 1,0 ± 0,2 | 0,85 ± 0,16 |
| Succínico | 3,9 ± 2,4 | 4,8 ± 1,1 | 5,0 ± 0,3 |
| Acético | 2,6 ± 0,2 | 17 ± 4 | 22 ± 4 |
| Propiônico | 3,4 ± 1,6 | 4,3 ± 0,2 | 5,6 ± 1,9 |
| Isobutírico | 4,2 ± 2,9 | 5,8 ± 0,4 | 6,1 ± 0,7 |
| Butírico | 3,8 ± 2 | 9,7 ± 1,3 | 8,3 ± 1,7 |
| Isovalérico | 12 ± 1 | 27 ± 5 | 30 ± 3 |
| Valérico | 14 ± 1 | 35 ± 7 | 36 ± 4 |
| Capróico | - | 54 ± 13 | 59 ± 10 |

Os ácidos lático, fórmico, succínico, propiônico, isobutírico, butírico, isovalérico e valérico apresentaram concentrações médias similares em todas as condições da condição I e na condição controle (C), onde se verificou que os ácidos de cadeia mais longa foram os de concentração mais alta no efluente, talvez pela maior dificuldade dos consórcios microbianos em degradá-los, mostrando que a acetogênese e alguns processos acidogênicos foram provavelmente afetados. Os ácidos cítrico e málico, ausentes na operação na condição controle (C), passaram a ser detectados, embora em concentrações baixas, nas condições I-a e I-b, nas quais o biorreator foi alimentado com sulfato. O mesmo ocorreu com o ácido capróico, que no entanto apresentou valores preponderantes na composição da matéria orgânica efluente nas condições I-a e I-b. Isso pode ser um indicativo de que as bactérias acetogênicas responsáveis pela degradação deste ácido estejam sofrendo um efeito antagônico pela presença do sulfeto como principal produto do processo sulfetogênico. O ácido acético, produto da acetogênese também mostrou um aumento de concentração na composição da matéria orgânica, indicando

que pode ter havido uma inibição das comunidades responsáveis por metabolizar acetato, ou seja, as *Archaeas* metanogênicas acetoclásticas e as bactérias redutoras de sulfato utilizadoras de acetato (oxidadoras completas). Este aumento na concentração de acetato pode também estar vinculado à produção de sulfeto pelas bactérias redutoras de sulfato oxidadoras incompletas, cujo produto de seu metabolismo é o acetato.

As Tabelas 6.15, 6.16 e 6.17, comparam os valores, respectivamente, dos parâmetros cinéticos aparentes obtidos para os perfis de concentração de matéria orgânica dissolvida, de sulfato e sulfetos totais dissolvidos, para as condições (C), I-a e I-b. A Figura 6.30 ilustra o efeito do aumento da concentração de sulfato no afluente do biorreator no parâmetro cinético aparente k_I^{App} .

Tabela 6.15 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (C_s^D), obtidos durante a operação do biorreator nas condições controle (C), I-a e I-b.

| Parâmetro | C_s^D | | |
|--------------------------------|--------------|-------------|-------------|
| | Controle (C) | I-a | I-b |
| C_s^I (mg·L ⁻¹) | 374 ± 15 | 378 ± 0 | 311 ± 25 |
| C_s^R (mg·L ⁻¹) | 90 ± 6 | 159 ± 13 | 174 ± 10 |
| k_I^{App} (h ⁻¹) | 1,17 ± 0,20 | 0,46 ± 0,12 | 1,04 ± 0,41 |

Uma análise dos valores do coeficiente cinético aparente mostra que a concentração de sulfato no biorreator tem uma relação inversamente proporcional ao valor do parâmetro cinético aparente. Este comportamento parece explicar o efeito tóxico do sulfato nas comunidades microbianas responsáveis pela conversão da matéria orgânica no biorreator. Observa-se que a concentração de matéria orgânica na condição I-b atinge um valor residual maior que na condição I-a, o que explica a menor eficiência de remoção de matéria orgânica nesta condição, a despeito do coeficiente cinético aparente apresentar um valor maior. Embora a carga orgânica

aplicada na condição I-b ter sido 26% maior que a aplicada na condição I-a, a diferença entre as cargas removidas foi de 34%. Pode-se inferir que o efeito tóxico do aumento da concentração de sulfato está diretamente vinculado à velocidade na qual a remoção de matéria orgânica ocorre, e que o efeito de pressão da biomassa em aumentar o consumo da matéria orgânica em concentrações mais altas de sulfato afeta o valor de matéria orgânica residual.

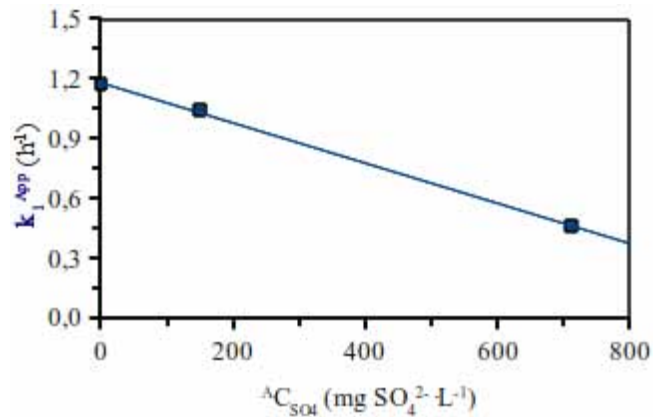


Figura 6.30 - Efeito do aumento da concentração de sulfato afluente ($^A C_{SO_4}$) no parâmetro cinético aparente (k_1^{App}).

Observa-se pela análise da Figura 6.30 que a relação entre o decaimento no valor do parâmetro cinético aparente é linear. Como nenhum dos modelos mecanicistas de inibição apresenta este comportamento, a Equação 6.1 mostra o modelo empírico utilizado para se obter um parâmetro de inibição aparente que represente o comportamento do efeito do aumento da concentração de sulfato no coeficiente cinético aparente.

$$k_1^{App} = k_1^{App} |_{C_{SO_4}=0} - k_i^{SO_4} \cdot ^A C_{SO_4}$$

Equação 6.1

Sendo:

k_1^{App} – coeficiente cinético aparente (h^{-1});

$k_i^{SO_4}$ – parâmetro de inibição pelo sulfato aparente ($L \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$);

$^A C_{SO_4}$ – concentração de sulfato no afluente ($mg \ SO_4^{2-} \cdot L^{-1}$);

Desta maneira, a cinética de remoção de matéria orgânica, na condição I, apresentou um parâmetro de inibição pelo sulfato de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, e o ajuste obteve um coeficiente de correlação (R^2) de 1,0.

Tabela 6.16 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de sulfato (C_{SO_4}), obtidos durante a operação do biorreator nas condições controle (C), I-a e I-b.

| Parâmetro | C_{SO_4} | | |
|---|-------------------|-----------------|-----------------|
| | Controle (C) | I-a | I-b |
| C_s^I ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | - | 557 ± 6 | 79 ± 7 |
| C_s^R ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | - | 442 ± 22 | 0 |
| k_I^{APP} (h^{-1}) | - | $0,12 \pm 0,04$ | $0,16 \pm 0,02$ |

Pela análise da Tabela 6.16, o valor do parâmetro cinético aparente, para a redução de sulfato, apresentou um valor maior na condição I-b, mostrando que a alta concentração de sulfato na condição I-a também afetou a redução do sulfato. Outro parâmetro importante é o valor da concentração de sulfato residual, que na condição I-a apresentou um valor muito alto, mostrando que o sistema não foi eficiente no processo sulfetogênico nesta condição.

6.6. Condição II-a

Durante a condição II-a o biorreator anaeróbio contínuo de leito fixo ordenado tratou uma água residuária contendo uma concentração média do íon cobre bivalente (Cu^{2+}) de $0,91 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$. Durante os 35 dias de operação, a vazão de alimentação foi de $0,33 \pm 0,08 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, correspondendo a um tempo de detenção hidráulica real da água residuária no biorreator foi de $15,4 \pm 3,7$ horas. Na Tabela 6.17 estão os resultados das variáveis monitoradas e na Tabela 6.18 estão as cargas de matéria orgânica e de sulfato, aplicadas e removidas no biorreator durante a condição II-a. Vale salientar que, como em todas os conjuntos de condições experimentais, o reator foi reinoculado no início dessa operação, sendo mantido este mesmo inóculo até o fim da condição II.

Tabela 6.17 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição II-a.

| Variável | Afluente | | Efluente | |
|--|--------------------------------|------|--------------------------------|------|
| C_S^T (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | 539 ± 80 [671-438] | (9) | 137 ± 60 [237-48] | (10) |
| Y_S^T | - | | $0,75 \pm 0,11$ | |
| C_S^D (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | - | | 89 ± 36 [153-55] | (9) |
| Y_S^D | - | | $0,83 \pm 0,07$ | |
| C_{Cu}^T (mg $Cu^{2+} \cdot L^{-1}$) | $0,91 \pm 0,16$ [1,21-0,59] | (10) | $0,42 \pm 0,19$ [0,73-0,15] | (10) |
| AVT (mgHAc $\cdot L^{-1}$) | 34 ± 8 [45-22] | (6) | 22 ± 6 [28-13] | (6) |
| AT (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 73 ± 2 [74-70] | (6) | 92 ± 28 [107-29] | (7) |
| AI (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 29 ± 3 [31-22] | (6) | 43 ± 14 [53-13] | (7) |
| AP (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 44 ± 4 [51-41] | (6) | 49 ± 15 [60-15] | (7) |
| AB (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 49 ± 5 [56-42] | (6) | 75 ± 29 [92-15] | (6) |
| AI/AP | 0,66 | | 0,88 | |
| pH | $7,6 \pm 0,3$ [8,2-7,3] | (6) | $7,1 \pm 0,3$ [7,4-6,5] | (7) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Tabela 6.18 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição II-a.

| Variável | Valor | |
|--|----------------------------|------|
| COA (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,84 ± 0,13 [1,05-0,68] | (9) |
| COR (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,63 ± 0,09 [0,77-0,47] | (10) |
| COA ^E (mg O ₂ ·g SVT ¹ ·d ⁻¹) | 72 ± 11 [89-58] | (9) |
| COR ^E (mg O ₂ ·g SVT ¹ ·d ⁻¹) | 53 ± 8 [65-40] | (10) |
| CA _{Cu} (mg Cu ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 1,42 ± 0,25 [1,89-0,92] | (10) |
| CR _{Cu} (mg Cu ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,54 ± 0,21 [0,83-0,20] | (10) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Em uma análise dos resultados sumarizados na Tabela 6.17 e na Tabela 6.18, durante a operação do biorreator na condição II-a, verifica-se a estabilidade e alta eficiência do sistema na remoção de matéria orgânica, a exemplo da condição controle, sempre consumindo ácidos voláteis totais e produzindo alcalinidade a bicarbonato e operando com um pH próximo da neutralidade.

A Figura 6.31 mostra o comportamento da concentração de matéria orgânica total (C_s^T) e dissolvida (C_s^D), e na Figura 6.32 suas respectivas eficiências de remoção de matéria orgânica (Y_s^T e Y_s^D), para o biorreator alimentado com água residuária contendo 0,91 mgCu²⁺·L⁻¹.

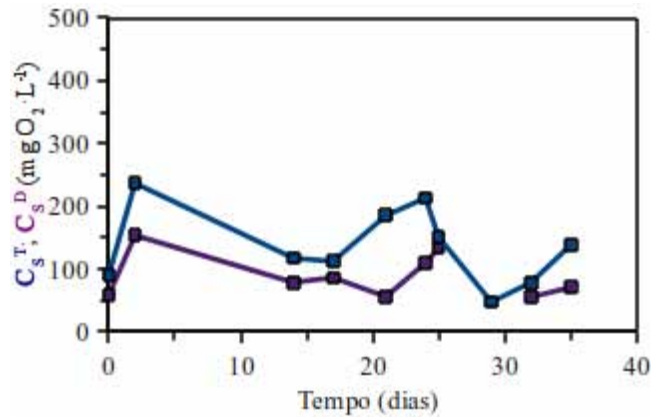


Figura 6.31 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido ($\blacksquare C_s^T$ e $\blacksquare C_s^D$), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição II-a.

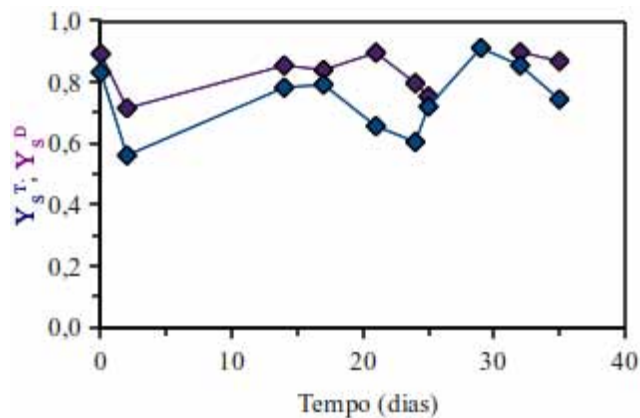


Figura 6.32 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido ($\blacklozenge Y_s^T$ e $\blacklozenge Y_s^D$), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição II-a.

Em uma análise dos gráficos representados na Figura 6.31 e na Figura 6.32, verifica-se que a diminuição na diferença entre os valores de concentração total e dissolvidas foi maior que a observada durante o ensaio controle (35 %), novamente mostrando que a biomassa manteve-se aderida no suporte durante a condição experimental. No entanto, os resultados de remoção de

matéria orgânica mostram uma diminuição na eficiência, quando comparados com os resultados obtidos na condição controle, provavelmente devido ao Cu^{2+} exercer algum efeito inibitório na biomassa nessa operação. Todavia, os valores se mostraram estáveis.

A Figura 6.33 mostra o comportamento da concentração de cobre total (solúvel + insolúvel + coloidal) no efluente do biorreator.

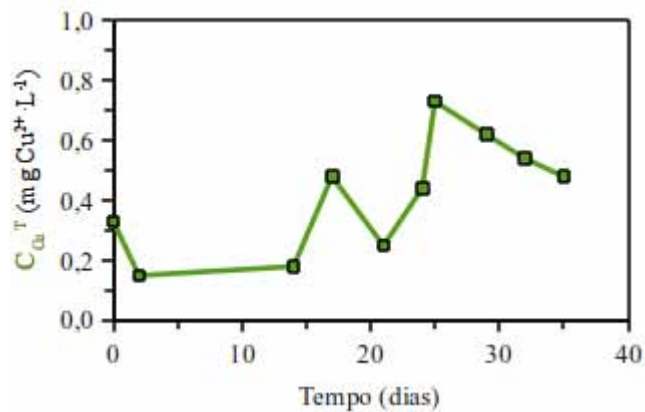


Figura 6.33 - Comportamento da concentração de cobre total ($\blacksquare C_{\text{Cu}}^T$) durante a operação do biorreator na Condição II-a.

No comportamento da concentração de cobre total no efluente do biorreator, mostrada na Figura 6.33, foi observado uma diferença entre os valores do efluente com os do afluente (cuja média foi $0,91 \text{ mgCu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$), entretanto, sendo um reator metanogênico, não se verificou a presença de sulfeto no efluente do reator. Desta forma, pode-se inferir que a aparente remoção do cobre se deu provavelmente pela adsorção do íon no meio suporte. Esse fato pode ser corroborado pela queda na eficiência de remoção do cobre total a partir do 20º dia de operação, onde pode ter havido algum fenômeno de dessorção do cobre. No entanto, no 25º dia a concentração de cobre no efluente voltou a cair.

O comportamento do pH no biorreator é ilustrado na Figura 6.34, enquanto a Figura 6.35 mostra a concentração de alcalinidade total (AT) em termos de concentração equivalente de carbonato de cálcio (CaCO_3), ácidos voláteis totais (AVT) em termos de equivalência com uma concentração de ácido acético (HAc, HC_3COOH). Ressalta-se que as concentrações de ácido acético foram obtidas pelo método de cromatografia gasosa de *headspace*, que não registrou a presença de nenhum álcool nem outro ácido volátil durante esta condição experimental.

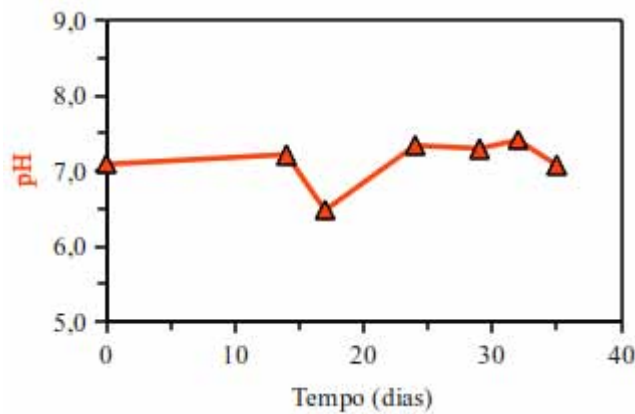


Figura 6.34 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator durante a Condição II-a.

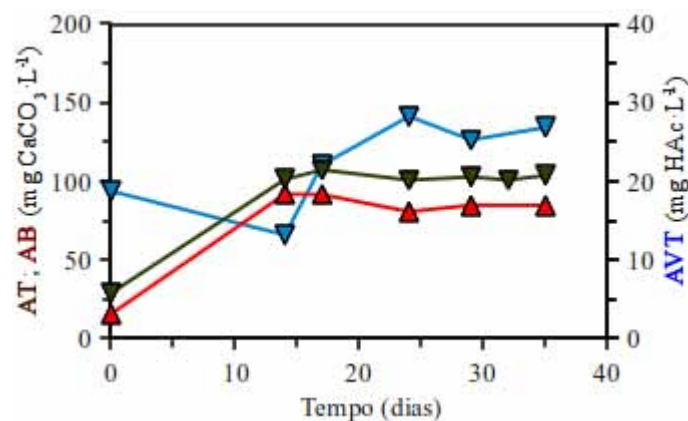


Figura 6.35 - Monitoramento da concentração de alcalinidade total (∇ AT) e alcalinidade em termos de bicarbonato (\blacktriangle AB) e ácidos voláteis totais (\blacktriangledown AVT), durante a operação do biorreator na Condição II-a.

A estabilidade da operação pode ser observada fazendo uma análise da Figura 6.34 e da Figura 6.35, nas quais verifica-se que a operação do reator se mostrou estável, pois o pH sempre se manteve próximo da neutralidade e que o sistema passou a gerar alcalinidade rapidamente (sendo que a média desta grandeza para o afluente foi de $73 \pm 2 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$). Os resultados constantes das concentrações de ácidos voláteis totais assim como as concentrações de ácido acético remetem à uma condição na qual não houve acúmulo desses ácidos voláteis e, conseqüentemente, mais estável e eficiente.

Após constatada a estabilidade do reator, foram realizados os perfis de concentração de matéria orgânica, tanto na forma dissolvida (C_s^D) como na forma total (C_s^T), demonstrados, respectivamente, nas Figura 6.36 e Figura 6.37. O perfil de ácido acético, determinado por cromatografia gasosa de *headspace*, está ilustrado na Figura 6.38, em termos de concentração de ácido acético e em termos de concentração de matéria orgânica como DQO.

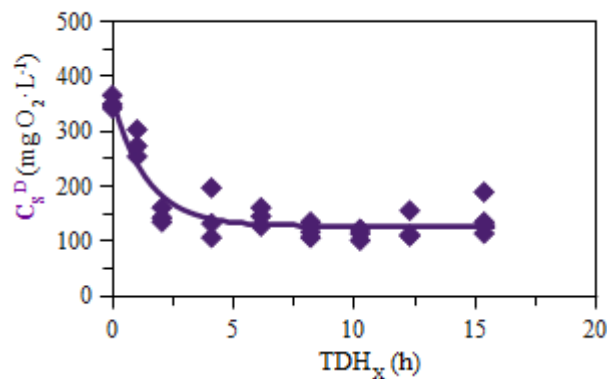


Figura 6.36 - Perfil espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (C_s^D), no biorreator operado na Condição II-a.

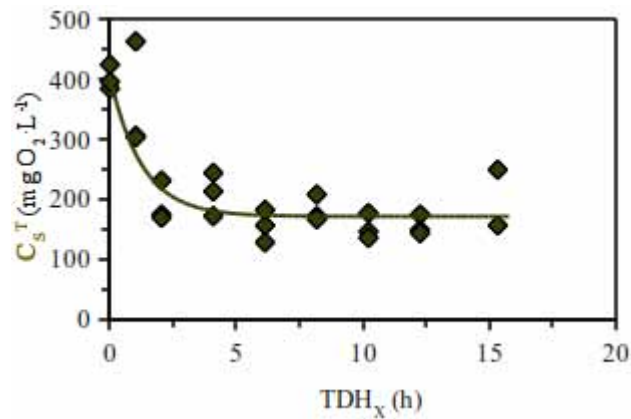


Figura 6.37 - Perfil espacial de concentração de substrato na forma total (C_s^T), no biorreator operado na Condição II-a.

O modelo de cinética de primeira ordem, descrito no capítulo 5.2.4, página 95, foi conseqüentemente ajustado aos perfis de concentração de matéria orgânica, sendo calculados os parâmetros cinéticos intrínsecos da condição. A Tabela 6.19 apresenta uma comparação entre os valores desses parâmetros, a concentração de matéria orgânica total (C_s^T) e dissolvida (C_s^D).

Tabela 6.19 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (C_S^T) e total (C_S^D) obtidos durante a operação do biorreator na Condição II-a.

| Parâmetro | Valor | |
|---|------------|------------|
| | C_S^T | C_S^D |
| R^2 | 0,82 | 0,85 |
| C_S^I (mg O ₂ ·L ⁻¹) | 359 ± 17 | 404 ± 19 |
| C_S^R (mg O ₂ ·L ⁻¹) | 128 ± 8 | 171 ± 9 |
| k_1^{APP} (h ⁻¹) | 0,71 ± 0,1 | 0,81 ± 0,2 |

A exemplo da condição controle, os comportamentos observados durante os perfis de concentração de matéria orgânica, tanto total como dissolvida, observa-se novamente o decaimento acentuado até o TDH de 4 horas, demonstrando um rápido consumo seguido por uma estabilidade nesses valores de concentração, indicando que o biorreator poderia, hipoteticamente, operar em um TDH de 4 horas sem prejuízo da eficiência na remoção de matéria orgânica.

A concentração de ácidos voláteis e álcoois foi realizada por cromatografia gasosa de *headspace* e está ilustrada na Figura 6.38. Esta análise foi realizada excepcionalmente nesta condição experimental devido à indisponibilidade da análise por HPLC. A maioria dos ácidos estava em concentrações menores que o limite de detecção do método, tal sorte que só foram encontrados o ácido acético e traços de etanol durante a realização do perfil.

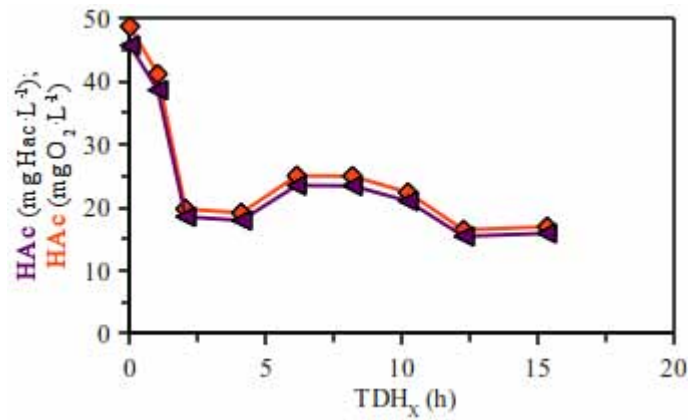


Figura 6.38 - Perfil espacial de concentração de ácido acético (HAc), em termos de concentração de ácido (▼) e em termos de concentração de matéria orgânica (◆), durante a operação na Condição II-a.

Ao longo do reator, a concentração de ácido acético no biorreator demonstrou a mesma tendência observada no perfil de concentração de matéria orgânica, verificando-se um rápido consumo seguido por uma estabilização. Também foi detectada a presença de etanol durante o perfil, em uma concentração média de 20 mg.L⁻¹.

Ao analisar os resultados da condição II-a, pode-se inferir que houve interferência do íon cobre no sentido de inibir a remoção da matéria orgânica no reator refletindo em uma queda na eficiência. No entanto, a operação do biorreator anaeróbico contínuo de leito fixo ordenado mostrou-se estável e a eficiência de remoção de matéria orgânica manteve-se em um nível satisfatório.

6.7. Condição II-b

A condição II-b, na qual o biorreator anaeróbico contínuo de leito ordenado operou tratando uma água residuária contendo $1,68 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$, teve uma duração de 32 dias de operação, sendo que o tempo de detenção hidráulica real da água residuária no biorreator foi de $13,9 \pm 1,1$ horas (correspondendo à uma vazão de $0,35 \pm 0,03 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$). Nessa condição, foi observado o aparecimento gradual de uma coloração avermelhada nas mangueiras de alimentação do biorreator. Ao final da condição experimental as mangueiras apresentavam bastante opacidade, apesar de serem efetuadas limpezas semanais das tubulações do biorreator para que não se formasse nenhum material que pudesse interromper ou causar grande alteração na vazão de operação. A Tabela 6.20 sumariza os valores médios do monitoramento da condição II-b, enquanto a Tabela 6.21 mostra os valores das cargas aplicadas e removidas pelo biorreator.

Tabela 6.20 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição II-b.

| Variável | Afluente | | Efluente | |
|--|--------------------------------|------|--------------------------------|------|
| C_S^T (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | 510 ± 109 [682-290] | (10) | 88 ± 23 [112-48] | (14) |
| Y_S^T | - | | $0,83 \pm 0,04$ | |
| C_S^D (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | - | | 62 ± 25 [101-13] | (14) |
| Y_S^D | - | | $0,88 \pm 0,05$ | |
| C_{Cu}^T (mg $Cu^{2+} \cdot L^{-1}$) | $1,68 \pm 0,11$ [1,89-1,56] | (8) | $0,58 \pm 0,13$ [0,74-0,40] | (11) |
| C_{Cu}^L (mg $Cu^{2+} \cdot L^{-1}$) | $1,51 \pm 0,29$ [1,96-1,14] | (7) | $0,41 \pm 0,13$ [0,59-0,23] | (11) |
| Y_{Cu} | $0,11 \pm 0,13$ | | $0,31 \pm 0,10$ | |
| AVT (mgHAc $\cdot L^{-1}$) | 29 ± 4 [33-25] | (3) | 24 ± 7 [40-17] | (8) |
| AT (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 111 ± 22 [132-88] | (3) | 115 ± 29 [162-89] | (8) |
| AI (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 63 ± 23 [82-38] | (3) | 60 ± 25 [100-40] | (8) |
| AP (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 48 ± 4 [50-44] | (3) | 56 ± 7 [70-48] | (8) |
| AB (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 90 ± 21 [111-70] | (3) | 98 ± 24 [142-77] | (8) |
| AI/AP | 1,31 | | 1,07 | |
| pH | $7,9 \pm 0,2$ [8,0-7,7] | (3) | $7,2 \pm 0,2$ [7,5-7,0] | (7) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Tabela 6.21 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição II-b.

| Variável | Valor | |
|---|----------------------------|------|
| COA (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,88 ± 0,19 [1,18-0,50] | (10) |
| COR (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,73 ± 0,04 [0,80-0,69] | (14) |
| COA ^E (mg O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 72 ± 15 [96-41] | (10) |
| COR ^E (mg O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 59 ± 3 [7,8-6,8] | (14) |
| CA _{Cu} (mg Cu ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 2,91 ± 0,18 [3,27-2,69] | (8) |
| CR _{Cu} (mg Cu ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 1,98 ± 0,36 [2,91-1,63] | (12) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Na operação do biorreator na condição II-b, na qual ele foi alimentado com água residuária contendo 1,68 mg Cu²⁺·L⁻¹, observou-se um aumento na eficiência média na remoção de matéria orgânica com relação a condição na qual o reator operou alimentado com água residuária sintética contendo 0,91 mgCu²⁺·L⁻¹ (Condição II-a com 83% e 75%, respectivamente, para a concentração de matéria orgânica dissolvida e total). Provavelmente nesta condição a biomassa presente no reator, que foi mantida da condição II-a, se adaptou à presença do cobre.

A Figura 6.39 mostra o comportamento da concentração de matéria orgânica total (C_S^T) e dissolvida (C_S^D), e na Figura 6.40 suas respectivas eficiências de remoção de matéria orgânica (Y_S^T e Y_S^D), para o biorreator operando na condição II-b.

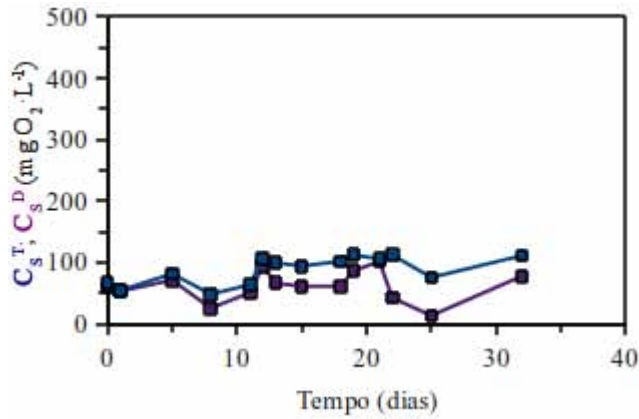


Figura 6.39 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido ($\blacksquare C_s^T$ e $\blacksquare C_s^D$), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição II-b.

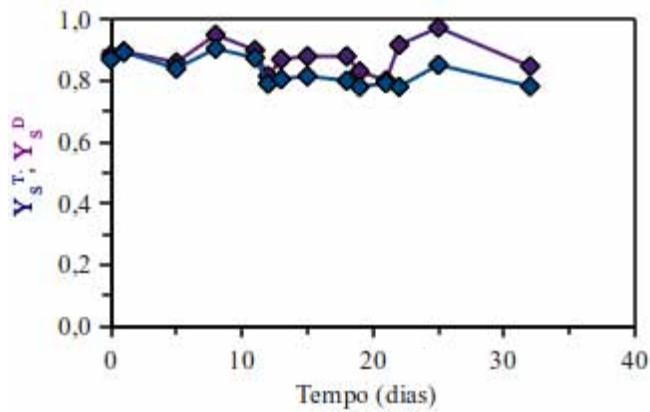


Figura 6.40 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido ($\blacklozenge Y_s^T$ e $\blacklozenge Y_s^D$), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição II-b.

Em uma análise dos gráficos representados pela Figura 6.39 e Figura 6.40, não foi observado nenhum despendimento de biomassa no meio suporte e também que o biorreator operou sempre eficiente. O aumento de eficiência na remoção de matéria orgânica da condição na qual o reator operou alimentado com um afluente contendo $0,91 \text{ mgCu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$ pode ser explicado por uma provável adaptação da biomassa do biorreator ao efeito inibitório do cobre.

O comportamento da concentração de cobre total (C_{Cu^T}) e livre (C_{Cu^L}) no efluente do biorreator é mostrado na Figura 6.41.

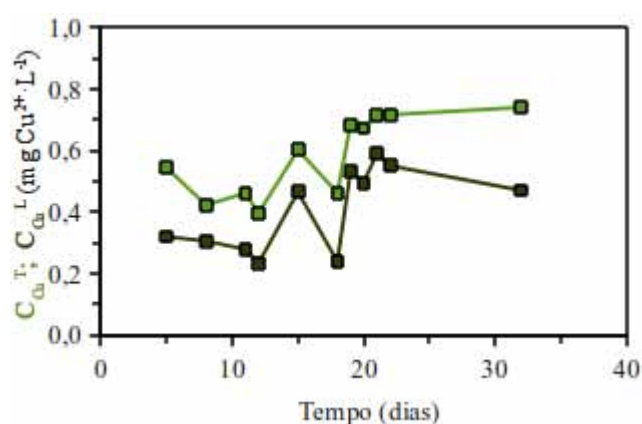


Figura 6.41 - Comportamento da concentração de cobre total e livre ($\blacksquare C_{Cu^T}$ e $\blacksquare C_{Cu^L}$) durante a operação do biorreator na Condição II-b.

A concentração de cobre total e solúvel no efluente do biorreator, mostrada na Figura 6.41, mostra novamente uma diferença entre os valores do efluente com os do afluente. Desta forma, pode-se inferir que a aparente remoção do cobre se deu provavelmente pela adsorção do íon no meio suporte, como ocorreu na condição II-a (na qual o reator foi alimentado com uma água residuária sintética contendo $0,91 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$). Além disso, a coloração avermelhada observada inicialmente nas mangueiras de alimentação do reator também foi verificada no material particulado suspenso presente no efluente do biorreator, indicando que é provável que o cobre esteja sendo reduzido até sua forma metálica (e conseqüentemente sendo precipitado), além da adsorção do cobre na matriz de imobilização.

O comportamento do pH no biorreator é ilustrado na Figura 6.42, enquanto a Figura 6.43 mostra a concentração de alcalinidade total (AT) em termos de concentração equivalente de carbonato de cálcio (CaCO_3), ácidos voláteis totais (AVT) em termos de equivalência com uma concentração de ácido acético (HAc , HC_3COOH).

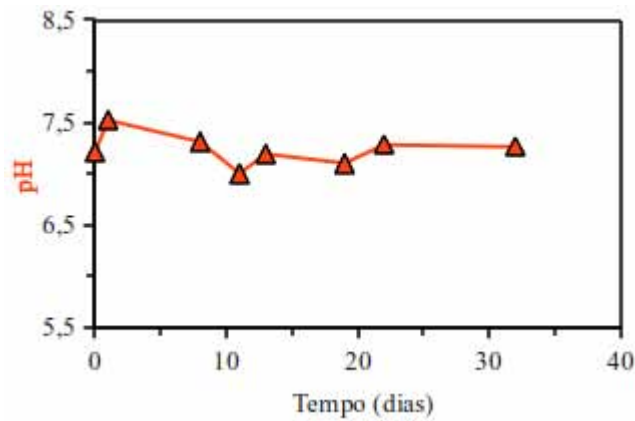


Figura 6.42 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator durante a Condição II-b.

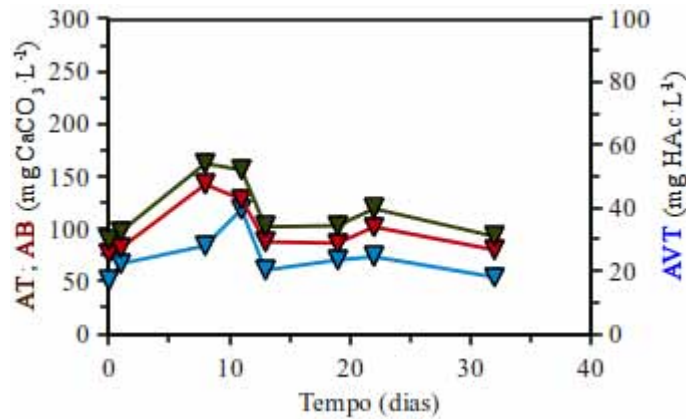


Figura 6.43 - Monitoramento da concentração de alcalinidade total (\blacktriangledown AT) e alcalinidade em termos de bicarbonato (\blacktriangle AB) e ácidos voláteis totais (\blacktriangledown AVT), durante a operação do biorreator na Condição II-b.

Novamente, a estabilidade da operação pode ser observada fazendo uma análise da Figura 6.42 e da Figura 6.43, pois o pH sempre se manteve próximo da neutralidade e o sistema passou a gerar alcalinidade a bicarbonato rapidamente (sendo que a média deste parâmetro para o afluente foi de $115 \pm 29 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$). Os resultados constantes e em valores satisfatórios das concentrações de ácidos voláteis totais significam que na condição não houve acúmulo desses ácidos.

Durante a condição II-b, foram realizados monitoramentos do comportamento dos ácidos voláteis por cromatografia líquida (HPLC). A Tabela 6.22 mostra o comportamento dos ácidos voláteis detectados.

Tabela 6.22 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição II-b.

| Ácido | Concentração ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | Concentração ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) |
|-------------|---|---|
| Cítrico | $2,7 \pm 0,0$ (6) | $1,8 \pm 0,0$ (6) |
| Málico | $2,2 \pm 0,1$ (4) | $1,6 \pm 0,1$ (4) |
| Lático | $4,8 \pm 2,7$ (5) | $5,2 \pm 2,9$ (5) |
| Fórmico | $2,4 \pm 0,1$ (14) | $0,8 \pm 0,1$ (14) |
| Succínico | $4,8 \pm 2,4$ (14) | $4,6 \pm 1,3$ (14) |
| Acético | $3,5 \pm 1,3$ (12) | $3,8 \pm 1,4$ (12) |
| Propiônico | $3,1 \pm 0,4$ (14) | $4,7 \pm 0,5$ (14) |
| Isobutírico | $3,1 \pm 0,2$ (4) | $5,7 \pm 0,3$ (4) |
| Butírico | $3,9 \pm 1,6$ (6) | $7,0 \pm 2,9$ (6) |
| Isovalérico | $5,9 \pm 3,2$ (6) | 13 ± 7 (6) |
| Valérico | $6,1 \pm 2,6$ (12) | 13 ± 6 (12) |
| Capróico | - | - |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas

A partir dos resultados obtidos pela análise de ácidos e mostrada na Tabela 6.22, é possível caracterizar a matéria orgânica do efluente do biorreator em termos de ácidos voláteis. A Figura 6.44 mostra a composição percentual da concentração de matéria orgânica dissolvida (C_S^D) em termos dos ácidos voláteis determinados.

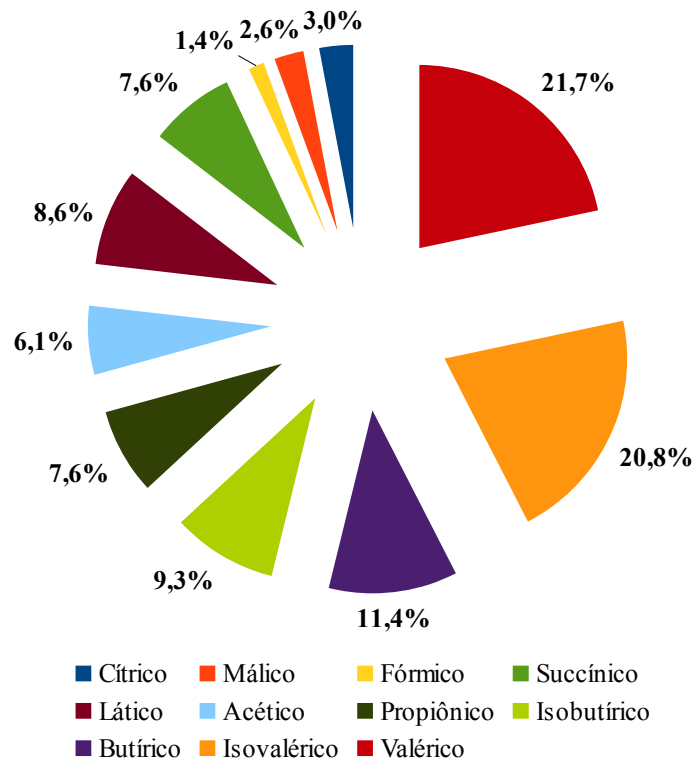


Figura 6.44 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição II-b.

A exemplo das condições anteriores, os ácidos de cadeia mais longa corresponderam à maior parte da concentração de matéria orgânica no efluente (53,9%, considerando o ácido butírico, isovalérico e valérico). O ácido capróico não foi detectado nesta condição experimental. Nesta operação, todos os ácidos se mantiveram em concentrações compatíveis com uma operação estável e eficiente.

Os perfis de concentração de matéria orgânica da condição II-b, tanto na forma dissolvida (C_s^D) como na forma total (C_s^T) estão ilustrados respectivamente nas Figura 6.36 e Figura 6.37.

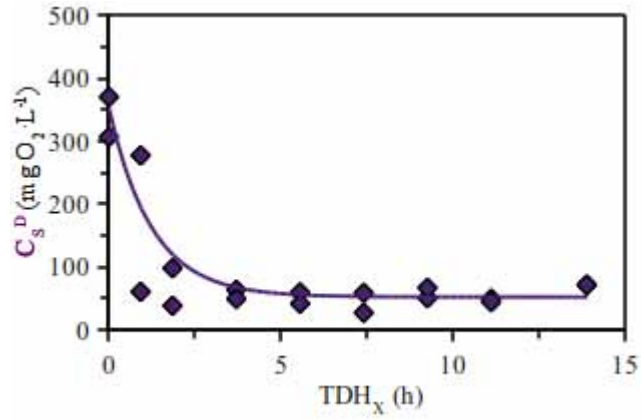


Figura 6.45 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (C_s^D), no biorreator operado na Condição II-b.

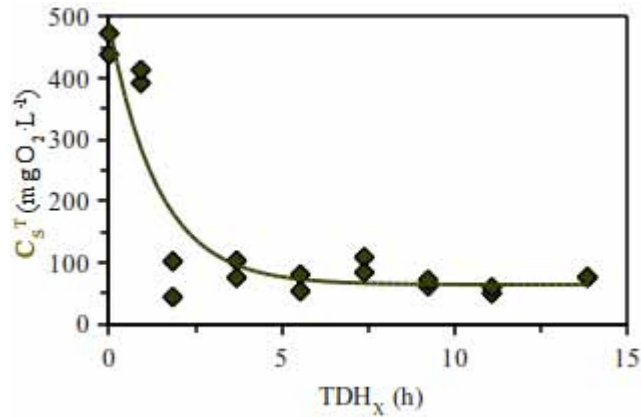


Figura 6.46 - Perfil espacial de concentração de substrato na forma total (C_s^T), no biorreator operado na Condição II-b.

O modelo de cinética de primeira ordem, descrito no capítulo 5.2.4, página 95, foi conseqüentemente ajustado aos perfis de concentração de matéria orgânica, sendo calculados os parâmetros cinéticos intrínsecos da condição. A Tabela 6.23 compara os valores desses parâmetros entre a concentração de matéria orgânica total (C_s^T) e dissolvida (C_s^D).

Tabela 6.23 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (C_S^T) e total (C_S^D) obtidos durante a operação do biorreator na Condição II-b.

| Parâmetro | Valor | |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|
| | C_S^T | C_S^D |
| R^2 | 0,86 | 0,88 |
| C_S^I (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | 488 ± 44 | 353 ± 28 |
| C_S^R (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | 64 ± 24 | 53 ± 13 |
| k_1^{App} (h^{-1}) | $0,70 \pm 0,20$ | $1,08 \pm 0,30$ |

Durante o perfil de concentração de matéria orgânica, tanto total como dissolvida, pode-se observar o decaimento acentuado até o TDH de 3,7 horas, demonstrando um rápido consumo da matéria orgânica, seguido por uma estabilidade nesses valores de concentração.

O perfil espacial de concentração dos ácidos voláteis, na condição II-b está ilustrado pela Figura 6.47.

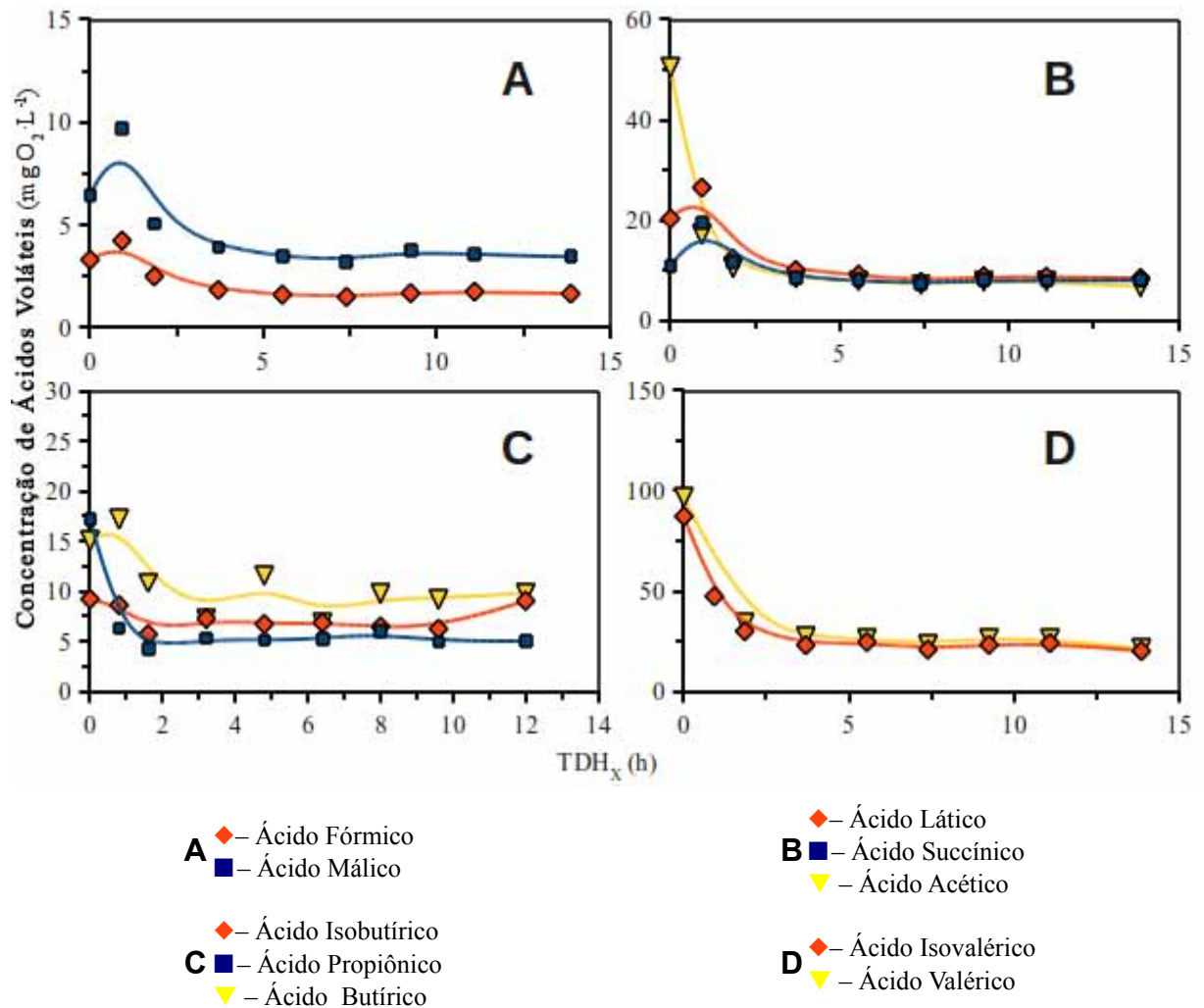


Figura 6.47 - Perfis espaciais de concentração de ácidos voláteis no biorreator operado na condição Condição II-b.

Conforme observado em condições anteriores, os perfis de ácidos voláteis da condição II-b mostram que houve uma rápida produção dos ácidos analisados logo no início do reator, todavia eles foram rapidamente consumidos até valores estáveis, conforme observado no perfil de concentração de matéria orgânica. Os ácidos cítrico e capróico não foram detectados no biorreator durante o perfil de ácidos voláteis, e os ácidos valérico, isovalérico e acético foram produzidos em maior quantidade na parte inicial do biorreator, porém foram rapidamente consumidos até suas concentrações residuais, que se mantiveram em valores compatíveis com uma operação estável e eficiente. Nenhum acúmulo desses ácidos foi detectado durante a operação. Desta forma, durante a condição experimental na qual o biorreator foi operado

alimentado com uma água residuária contendo $1,68 \text{ mgCu}^{2+} \cdot \text{l}^{-1}$, não foram observadas mudanças no metabolismo dos ácidos voláteis ao longo do biorreator. A Figura 6.48 mostra a parcela de cada ácido no perfil de concentração de matéria orgânica dissolvida.

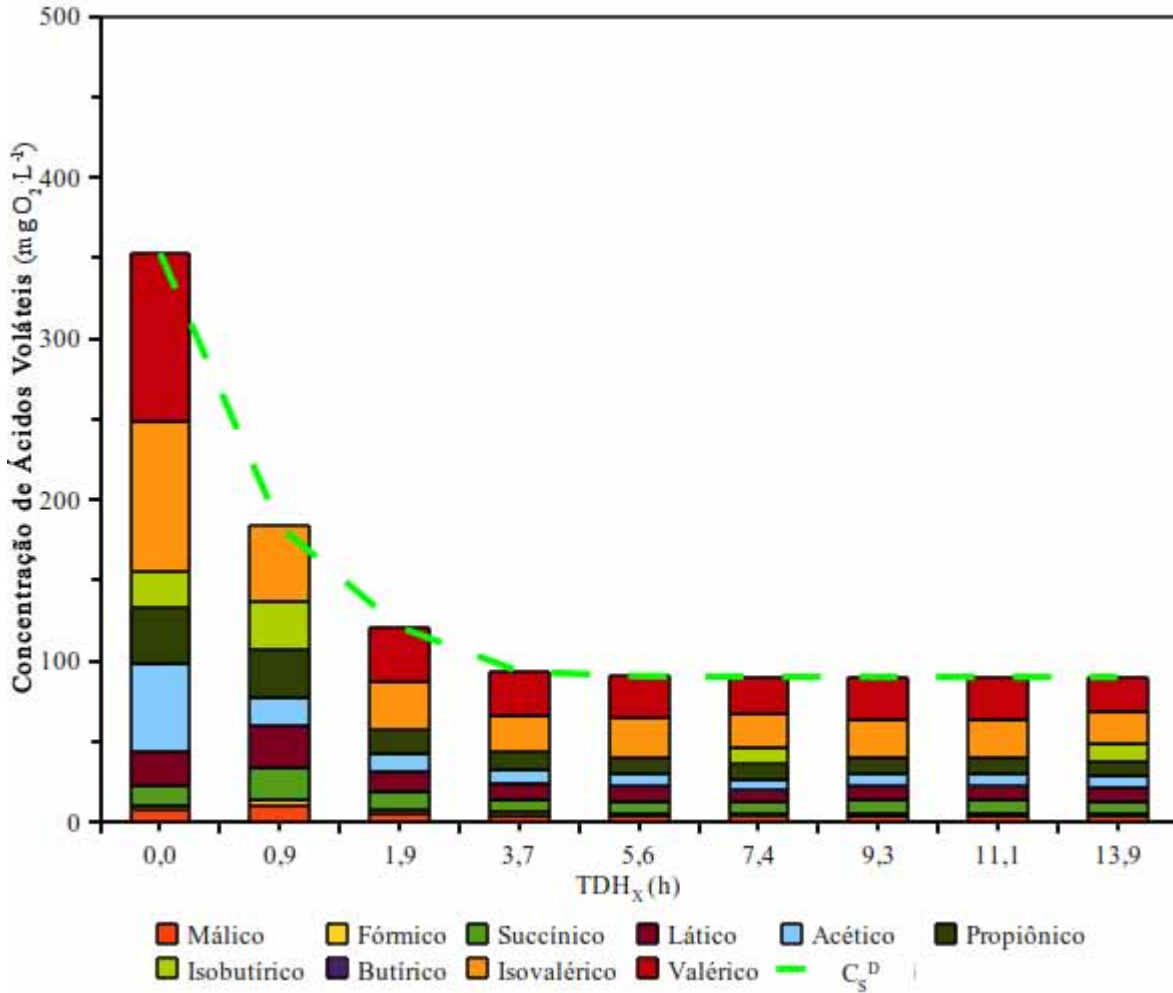


Figura 6.48 - Contribuição dos ácidos voláteis totais no perfil de concentração de matéria orgânica dissolvida na Condição II-b.

Os ácidos acético, isovalérico e valérico mostraram uma queda em sua proporção e se mantiveram-se em concentrações baixas a partir do TDH de 3,7 horas, mostrando que se encontram em equilíbrio. Todos os demais ácidos se mantiveram em concentrações residuais ao longo do biorreator.

Considerando os valores médios de remoção de matéria orgânica, a constatação de que não houve perda de biomassa aderida no reator e ainda que os valores de ácidos voláteis e de ácido acético se mostraram dentro de limites satisfatórios, compreende-se que a operação ocorreu de maneira estável e eficiente e que o reator tem grande potencial de aplicação no tratamento de águas residuárias de composição complexa e de baixa degradabilidade.

Concluindo, os resultados indicam que o biorreator se adaptou ao aumento da concentração de metal afluente, operando com eficiência e estabilidade, sendo que o biorreator atingiu o regime permanente nesta condição.

6.8. Condição II-c

O biorreator anaeróbio contínuo de leito ordenado operou, durante a condição II-c, alimentado com uma água residuária contendo $5,50 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$. A condição II-c teve uma duração de 32 dias de operação, sendo que o tempo de detenção hidráulica real da água residuária no biorreator foi de $12,1 \pm 3,2$ horas, correspondendo à uma vazão de alimentação de $0,42 \pm 0,12 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$. Assim como na condição II-b, foi observado o rápido aparecimento de uma coloração avermelhada intensa nas mangueiras de alimentação do biorreator, indicando que o potencial de oxiredução do processo provavelmente esteja mediando algum fenômeno eletroquímico de redução do cobre. Os resultados da condição II-c estão mostrados na Tabela 6.24, que mostra os valores médios do monitoramento, e na Tabela 6.25, que mostra os valores das cargas aplicadas e removidas pelo biorreator.

Tabela 6.24 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição II-c.

| Variável | Afluente | | Efluente | |
|--|--------------------------------|------|--------------------------------|------|
| C_{S^T} (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | 522 ± 77 [683-453] | (12) | 98 ± 66 [175-46] | (16) |
| Y_{S^T} | - | | $0,81 \pm 0,06$ | |
| C_{S^D} (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | - | | 69 ± 25 [124-27] | (16) |
| Y_{S^D} | - | | $0,87 \pm 0,05$ | |
| C_{Cu^T} (mg $Cu^{2+} \cdot L^{-1}$) | $5,50 \pm 0,36$ [5,80-4,65] | (9) | $1,01 \pm 0,15$ [1,24-0,74] | (10) |
| C_{Cu^L} (mg $Cu^{2+} \cdot L^{-1}$) | $4,68 \pm 0,55$ [5,57-3,99] | (9) | $0,68 \pm 0,09$ [0,79-0,56] | (10) |
| Y_{Cu} | $0,17 \pm 0,09$ | | $0,32 \pm 0,13$ | |
| AVT (mgHAc $\cdot L^{-1}$) | 27 ± 7 [36-21] | (4) | 24 ± 6 [33-16] | (6) |
| AT (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 73 ± 3 [76-70] | (4) | 102 ± 6 [112-24] | (6) |
| AI (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 34 ± 3 [38-31] | (4) | 48 ± 6 [59-43] | (6) |
| AP (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 39 ± 5 [46-34] | (4) | 54 ± 6 [59-43] | (6) |
| AB (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 90 ± 21 [111-70] | (4) | 85 ± 7 [97-76] | (6) |
| AI/AP | $0,88$ | | $0,92$ | |
| pH | $7,3 \pm 0,1$ [7,4-7,2] | (4) | $7,1 \pm 0,2$ [7,3-6,7] | (6) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Tabela 6.25 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição II-c.

| Variável | Valor | |
|--|----------------------------|------|
| COA (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 1,03 ± 0,15 [1,35-0,90] | (12) |
| COR (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,84 ± 0,07 [0,94-0,69] | (16) |
| COA ^E (g O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 90 ± 13 [118-78] | (12) |
| COR ^E (g O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 73 ± 6 [82-60] | (16) |
| CA _{Cu} (mg Cu ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 10,9 ± 0,72 [11,5-9,20] | (9) |
| CR _{Cu} (mg Cu ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 8,88 ± 0,29 [9,43-8,43] | (10) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Na operação do biorreator na condição II-c, na qual ele foi alimentado com água residuária contendo 5,50 mgCu²⁺·L⁻¹, foi verificado que a eficiência foi mantida como observado na condição na qual o reator operou alimentado com água residuária sintética contendo 1,68 mgCu²⁺·L⁻¹ (88% e 83%, respectivamente, para a concentração de matéria orgânica solúvel), e os ácidos voláteis se mantiveram em valores aceitáveis, indicando que a operação do reator mostrou estabilidade.

A Figura 6.49 mostra o comportamento da concentração de matéria orgânica total (C_s^T) e dissolvida (C_s^D), e na Figura 6.50 suas respectivas eficiências de remoção de matéria orgânica (Y_s^T e Y_s^D), para o biorreator operando na condição II-.

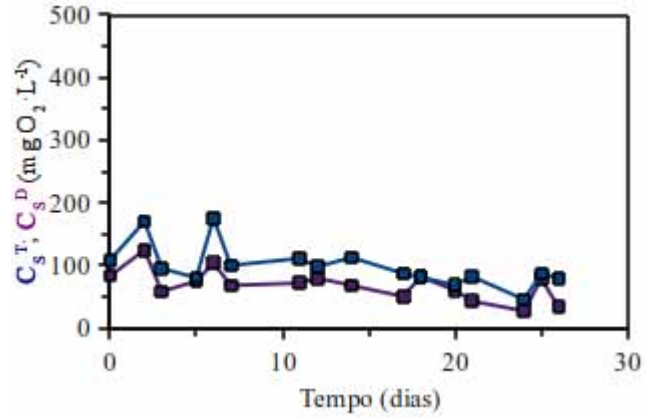


Figura 6.49 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (C_s^T e C_s^D), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição II-c.

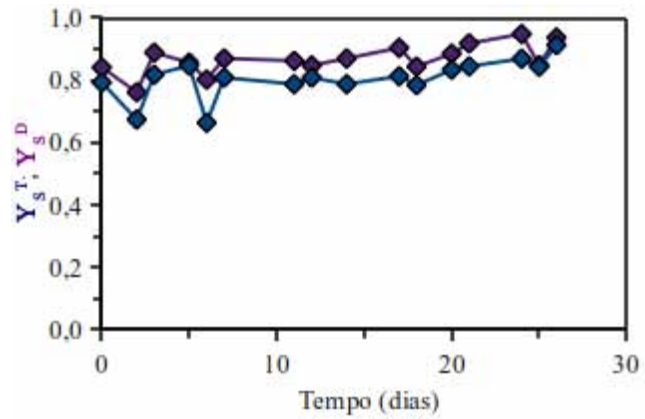


Figura 6.50 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido (Y_s^T e Y_s^D), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição II-c.

Na presente condição não foi observado, a exemplo das anteriores, nenhum despendimento de biomassa do meio suporte e também que o biorreator operou sempre eficiente, mantendo a eficiência de remoção de matéria orgânica da condição II-b (na qual o reator operou alimentado com água residuária sintética contendo $1,69 \text{ mgCu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$).

O comportamento da concentração de cobre total (C_{Cu^T}) e livre (C_{Cu^L}) no efluente do biorreator é mostrado na Figura 6.51.

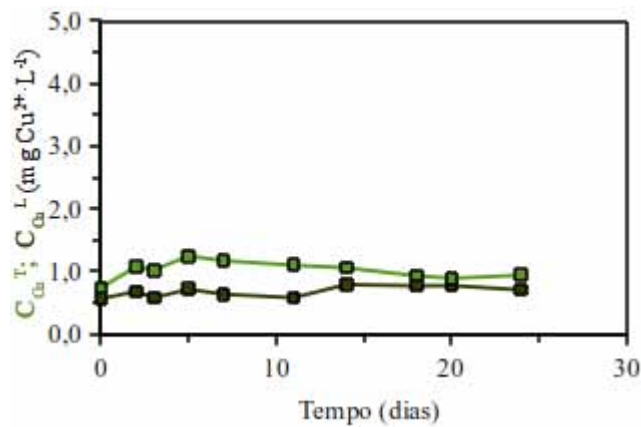
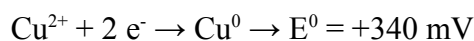


Figura 6.51 - Comportamento da concentração de cobre total e livre (C_{Cu^T} e C_{Cu^L}) durante a operação do biorreator na Condição II-c.

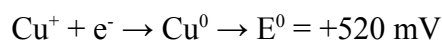
Uma análise da Figura 6.51 mostra que o sistema continua removendo Cu^{2+} . Além da hipótese de ocorrer adsorção dos íons no meio suporte, à luz das operações anteriores, quando se suspeitou haver algum processo eletroquímico, foi verificado o potencial de oxiredução na base do reator, onde se constatou o valor de +70,0 mV, embora o biorreator fosse mantido anaeróbio (sendo que os valores típicos para estes sistemas se encontram entre -300 e -400 mV) durante toda a operação. Vale ressaltar que a amostra na qual o potencial redox for determinado não teve contato algum com o ar atmosférico, visto que o potencial foi medido *in situ*.

Este valor é coerente com a presença de cobre no biorreator, pois o íon Cu^{2+} é acceptor de elétrons pela sua própria natureza catiônica. Não se deve classificar o reator como anóxico ou aeróbio pelos valores positivos do potencial de oxiredução encontrados, visto que o valor de oxigênio dissolvido sempre foi nulo e não haviam aceptores de elétrons exógenos diferentes do oxigênio molecular (O_2) como SO_4^{2-} e NO_3^- na água residuária alimentada no biorreator.

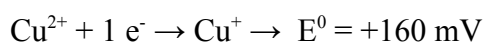
De acordo com MANTELL (1960), as semi reações de redução do cátion Cu^{2+} ocorrem conforme a Equação 6.2, a Equação 6.3 e a Equação 6.4 nas quais são mostrados os respectivos potenciais padrão de eletrodo (E^0) à 25°C e em soluções aquosas de 1,0 mol.L⁻¹.



Equação 6.2



Equação 6.3



Equação 6.4

Considerando um potencial de eletrodo médio para sistemas anaeróbios de -350 mV, o equilíbrio químico entre as espécies Cu^{2+} e Cu^0 , e que toda a espécie Cu^+ produzida é rapidamente convertida a Cu^0 , pode-se inferir que ocorre uma redução do Cu^{2+} à Cu^0 , visto que o ambiente é redutor e que os valores de potencial são coerentes com este fenômeno.

O comportamento estável do biorreator pode ser verificado pelos valores de pH no biorreator, ilustrados na Figura 6.52, e também, na Figura 6.53 que mostra a concentração de alcalinidade total (AT) em termos de concentração equivalente de carbonato de cálcio (CaCO_3), ácidos voláteis totais (AVT) em termos de equivalência com uma concentração de ácido acético (HAc, HC_3COOH).

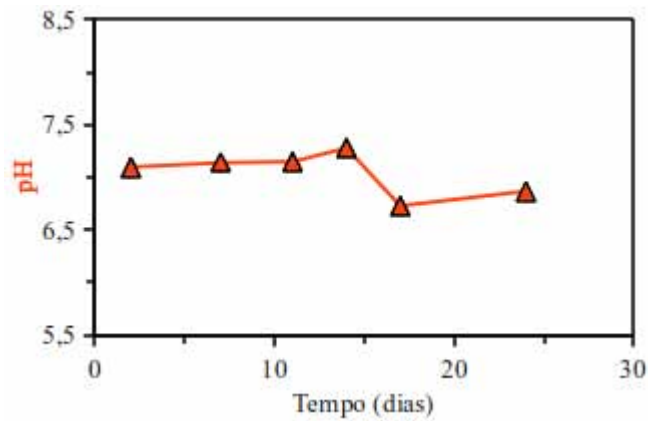


Figura 6.52 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator durante a Condição II-c.

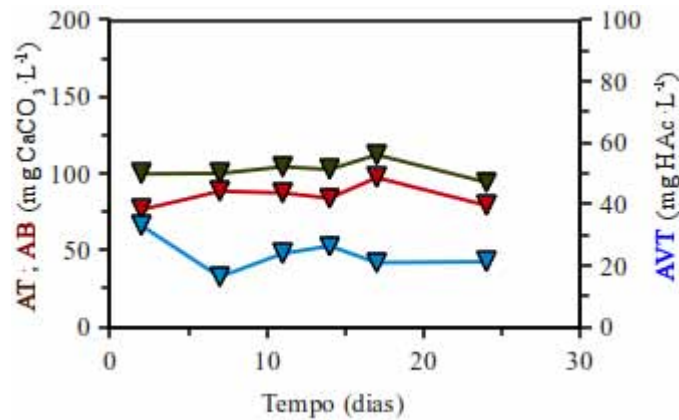


Figura 6.53 - Monitoramento da concentração de alcalinidade total (▼ AT) e alcalinidade em termos de bicarbonato (▼ AB) e ácidos voláteis totais (▼ AVT), durante a operação do biorreator na Condição II-c.

A estabilidade desta operação pode ser observada fazendo uma análise da Figura 6.52 e da Figura 6.53. Observa-se que o pH se manteve próximo de 7,0 e o sistema passou a gerar alcalinidade rapidamente (sendo que a média deste parâmetro para o afluente foi de $(73 \pm 3 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1})$). Os resultados constantes e em valores satisfatórios das concentrações de ácidos voláteis totais significam que na condição não houve acúmulo desses ácidos voláteis.

Os monitoramentos do comportamento da concentração dos ácidos voláteis foram determinados por cromatografia líquida (HPLC), sendo que a Tabela 6.26 mostra o comportamento dos ácidos voláteis detectados na presente condição II-c.

Tabela 6.26 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição II-c.

| Ácido | Concentração (mg·L ⁻¹) | Concentração (mg O ₂ ·L ⁻¹) |
|-------------|------------------------------------|--|
| Cítrico | - | - |
| Málico | 1,7 ± 0,5 (11) | 1,2 ± 0,3 (11) |
| Lático | 5,7 ± 0,8 (12) | 6,0 ± 0,9 (12) |
| Fórmico | 1,3 ± 0,3 (11) | 0,4 ± 0,1 (11) |
| Succínico | 3,7 ± 0,6 (12) | 3,5 ± 0,6 (12) |
| Acético | 3,6 ± 1,3 (12) | 3,8 ± 1,4 (12) |
| Propiônico | 3,7 ± 1,2 (12) | 5,6 ± 1,8 (12) |
| Isobutírico | 4,1 ± 1,0 (11) | 7,4 ± 1,9 (11) |
| Butírico | 3,7 ± 0,3 (10) | 6,6 ± 0,5 (10) |
| Isovalérico | 5,5 ± 3,2 (12) | 12 ± 7 (12) |
| Valérico | 6,2 ± 3,0 (12) | 14 ± 7 (12) |
| Capróico | 4,0 ± 1,7 (8) | 8,7 ± 3,8 (8) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas

A partir dos resultados obtidos pela análise de ácidos e mostrada na Tabela 6.26, é possível caracterizar a matéria orgânica do efluente do biorreator em termos de ácidos voláteis. A Figura 6.54 mostra a composição percentual da concentração de matéria orgânica dissolvida (C_s^D) em termos dos ácidos voláteis determinados.

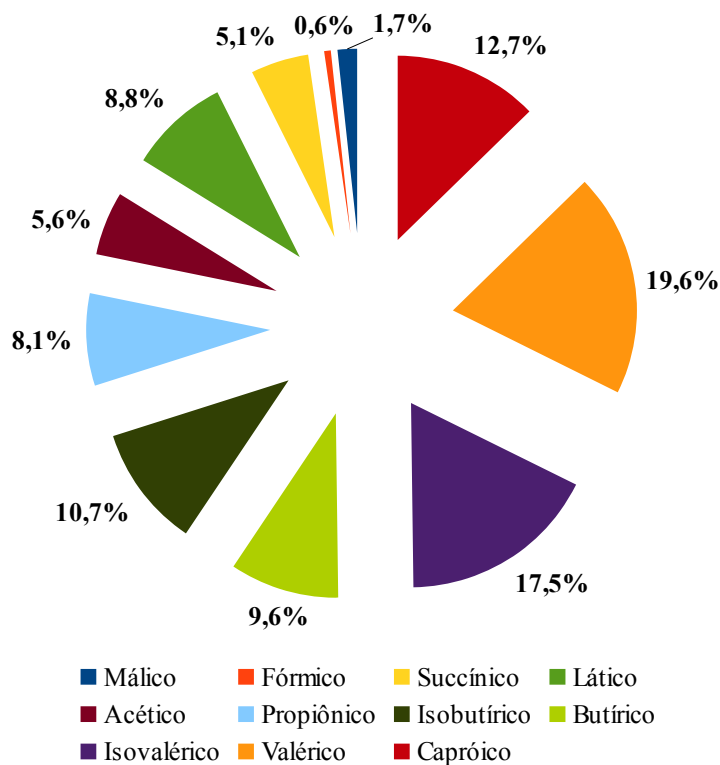


Figura 6.54 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição II-c.

Na presente condição houve uma distribuição mais uniforme das frações de cada ácido na composição da matéria orgânica efluente do biorreator. Os ácidos de cadeia mais longa, capróico, valérico e isovalérico compreenderam somados 49,8% da concentração de matéria orgânica. O ácido cítrico não foi detectado nas análises realizadas na condição II-c. A concentração de todos os ácidos voláteis analisados se manteve constante e em níveis aceitáveis, mesmo no início da condição experimental, o que corrobora a hipótese de que as comunidades microbianas se adaptaram à presença do íon cobre no biorreator. A única ressalva no comportamento dos ácidos voláteis nessa condição é a aparente tendência a mudança do metabolismo do ácido valérico para a produção do ácido capróico que não foi produzido nas condições anteriores dentro da condição II (II-a e II-b). Esta mudança pode indicar algum princípio de instabilidade, pois o acúmulo de ácidos orgânicos de cadeia mais longa é evidência

que as bactérias acetogênicas não estão eficientes em converter estes ácidos em ácido acético. No entanto, a concentração de ácido acético se manteve constante e em concentrações satisfatórias ($3,8 \pm 1,4 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$), sendo que desta maneira o reator foi considerado estável.

Os perfis de concentração de matéria orgânica da condição II-c, tanto na forma dissolvida (C_s^D) como na forma total (C_s^T) estão ilustrados respectivamente nas Figura 6.55 e Figura 6.56.

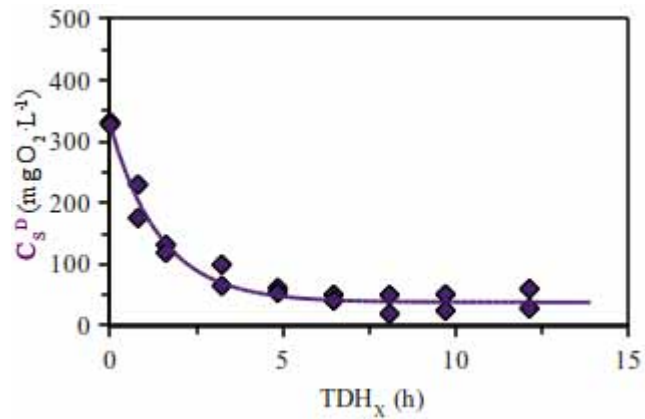


Figura 6.55 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (C_s^D), no biorreator operado na Condição II-c.

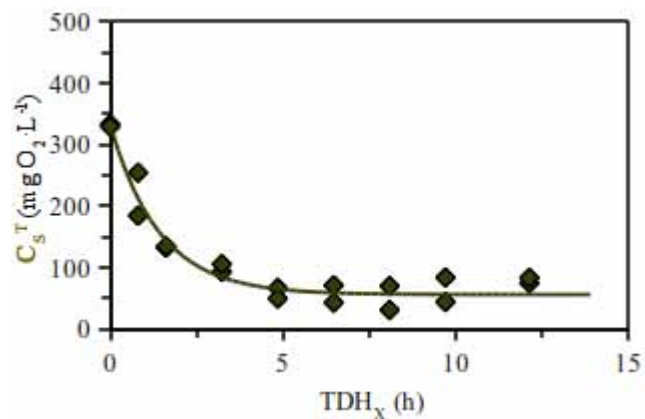


Figura 6.56 - Perfil espacial de concentração de substrato na forma total (C_s^T), no biorreator operado na Condição II-c.

Conforme descrito no capítulo 5.2.4, página 95, o modelo cinético de primeira ordem foi ajustado aos perfis de concentração de matéria orgânica, sendo calculados os parâmetros cinéticos intrínsecos da condição. A Tabela 6.27 compara os valores desses parâmetros entre a concentração de matéria orgânica total (C_s^T) e dissolvida (C_s^D).

Tabela 6.27 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (C_s^D) e total (C_s^T) obtidos durante a operação do biorreator na Condição II-c.

| Parâmetro | Valor | |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|
| | C_s^T | C_s^D |
| R^2 | 0,96 | 0,98 |
| C_s^I (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | 332 ± 15 | 327 ± 12 |
| C_s^R (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | 56 ± 8 | 32 ± 7 |
| k_1^{App} (h^{-1}) | $0,70 \pm 0,10$ | $0,69 \pm 0,10$ |

Pode se inferir em uma análise dos gráficos representados pelas Figura 6.55 e Figura 6.56 que o comportamento durante o perfil de concentração de matéria orgânica, tanto total como dissolvida consistiu em um decaimento acentuado até o TDH de 5 horas, demonstrando um rápido consumo seguido por uma estabilidade nesses valores de concentração.

O perfil espacial de concentração dos ácidos voláteis, na condição II-b está ilustrado pela Figura 6.57.

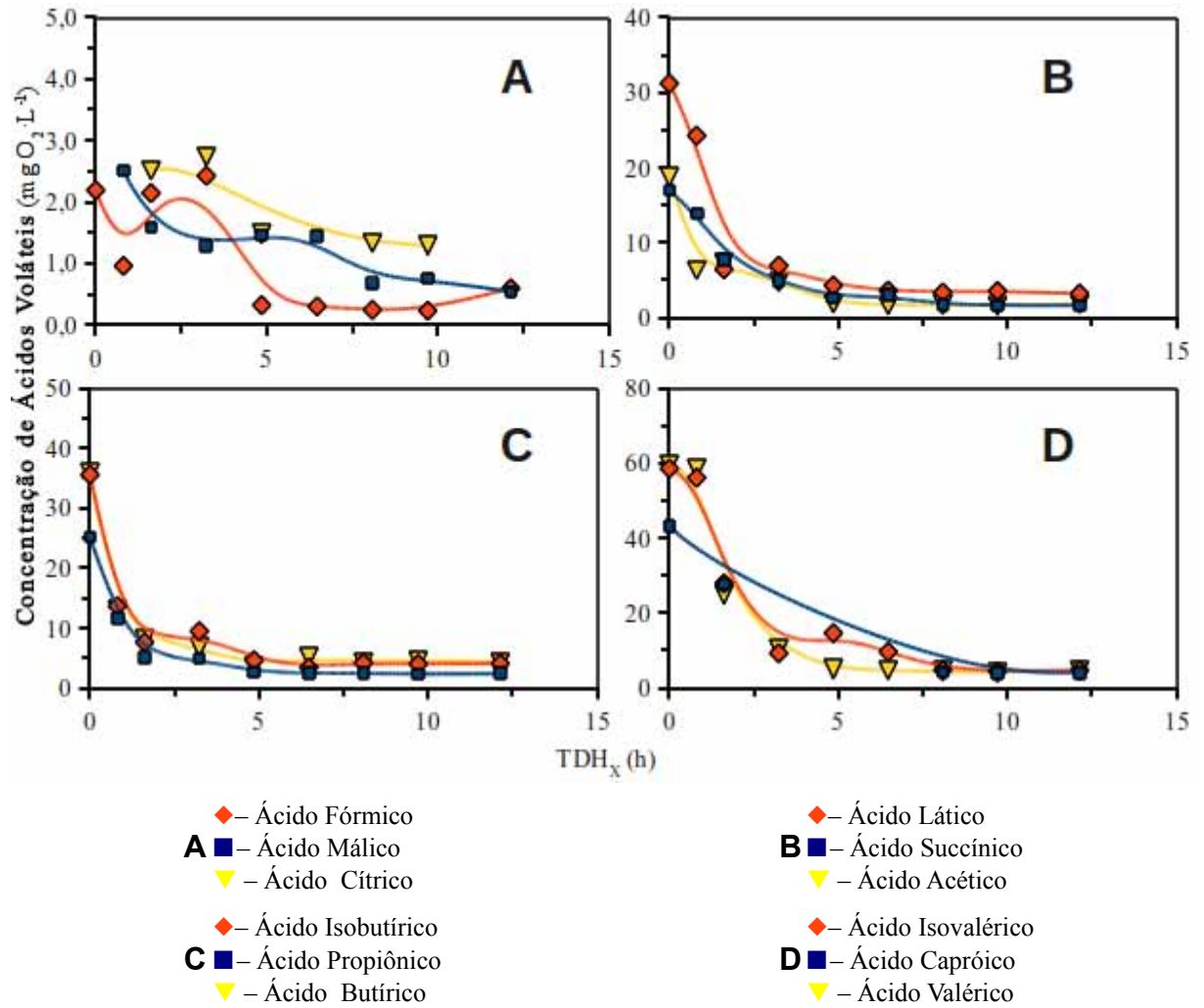


Figura 6.57 - Perfis espaciais de concentração de ácidos voláteis no biorreator operado na condição Condição II-c.

Os perfis de ácidos voláteis da presente condição mostram que houve uma rápida produção de todos os ácidos analisados, sendo que eles foram rapidamente formados e consumidos até valores estáveis. Houve uma produção pronunciada de ácidos cítrico, valérico e isovalérico (Gráfico D) que foram prontamente consumidos, enquanto os ácidos cítrico e málico (Gráfico A) atingiram um pico de produção nos TDH situados no meio do reator para então serem consumidos. Apesar da presença do ácido cítrico no perfil, ele não foi detectado no monitoramento do biorreator, indicando que ele foi consumido para um valor abaixo de seu limite de detecção. A Figura 6.58 mostra a parcela de cada ácido no perfil de concentração de matéria orgânica dissolvida.

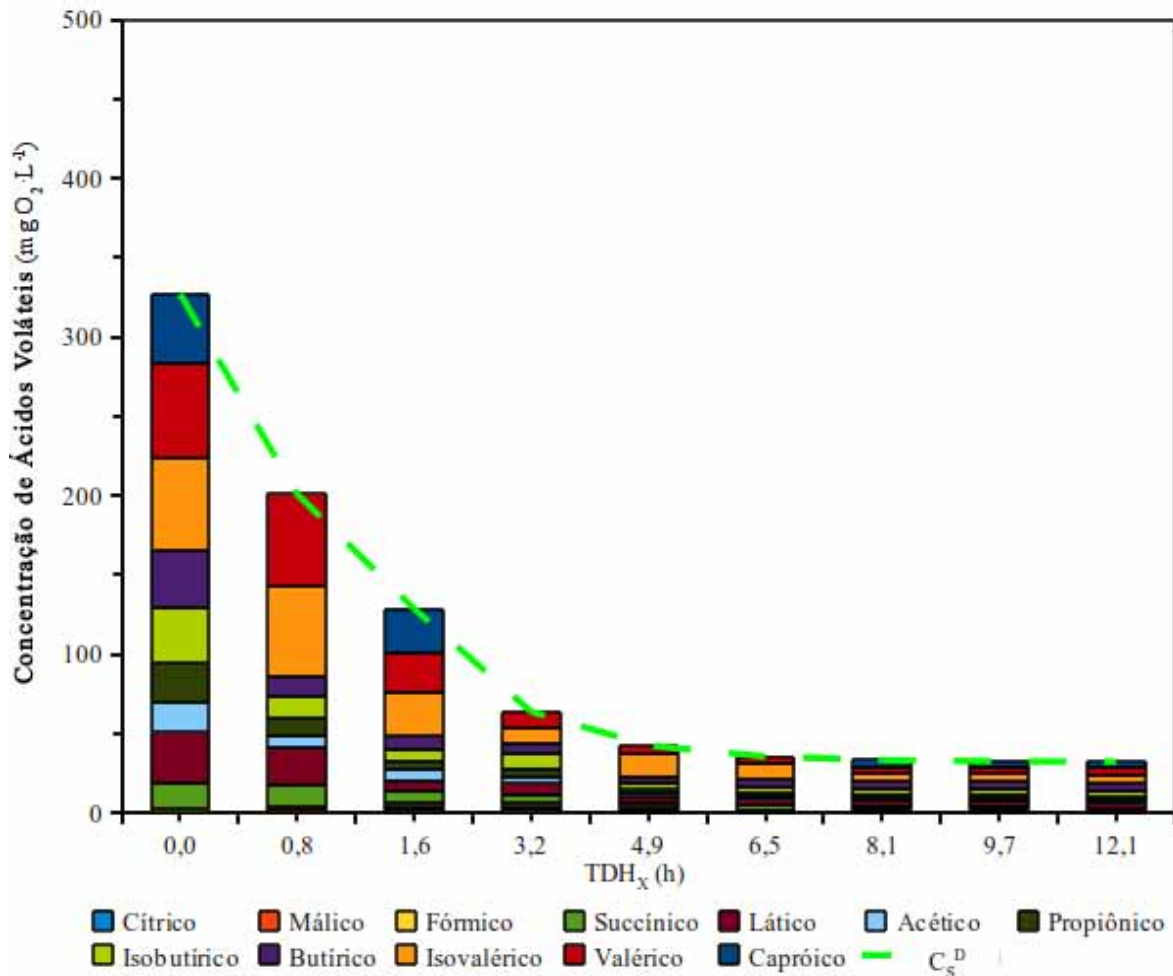


Figura 6.58 - Contribuição dos ácidos voláteis totais no perfil de concentração de matéria orgânica dissolvida na Condição II-c.

O comportamento relativo dos ácidos voláteis durante o perfil foi sempre de consumo relativo. Todos os ácidos compreenderam frações cada vez menores ao longo do biorreator. Este comportamento demonstra estabilidade do sistema, visto que não houve qualquer acúmulo desses ácidos.

Os resultados desta condição tornam ainda mais evidente que houve um processo de adaptação da biomassa ao aumento da concentração de metal afluente, operando com eficiência e estabilidade. Outra evidência encontrada durante este ensaio foi a de possivelmente haver um fenômeno eletroquímico de remoção do cobre iônico por precipitação de cobre metálico.

6.9. *Condição II-d*

Na condição II-d o biorreator foi alimentado com água residuária sintética contendo $8,52 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$, e teve uma duração de 43 dias, nos quais o tempo de detenção hidráulica real da água residuária no biorreator foi de $12,7 \pm 1,2$ horas, o que corresponde à uma vazão de alimentação de $0,38 \pm 0,03 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$. Novamente, foi observado o rápido aparecimento de uma coloração avermelhada nas mangueiras de alimentação do reator, indicando um depósito de cobre metálico. Durante esta condição o biorreator apresentou instabilidade e queda na eficiência ao final da operação, tal sorte que não foram realizados os perfis espaciais e o biorreator foi desativado ao término da operação. No entanto, na busca de um valor crítico para a concentração de cobre tal que o processo biológico se torne inviável, não se deve considerar a presente concentração de cobre no meio como a concentração crítica, pois a adsorção do cobre no meio suporte fez com que a concentração dessa espécie no suporte fosse muito mais elevada que a concentração no meio líquido. Os resultados da condição II-d estão mostrados na Tabela 6.28, que mostra os valores médios do monitoramento, e na Tabela 6.29, que mostra os valores das cargas aplicadas e removidas pelo biorreator.

Tabela 6.28 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição II-d.

| Variável | Afluente | | Efluente | |
|--|--------------------------------|------|--------------------------------|------|
| C_S^T (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | 494 ± 75 [708-406] | (15) | 133 ± 52 [228-70] | (17) |
| Y_S^T | - | | $0,74 \pm 0,10$ | |
| C_S^D (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | - | | 115 ± 50 [195-42] | (17) |
| Y_S^D | - | | $0,78 \pm 0,10$ | |
| C_{Cu}^T (mg $Cu^{2+} \cdot L^{-1}$) | $8,52 \pm 0,33$ [8,85-8,02] | (8) | $0,95 \pm 0,09$ [1,11-0,87] | (7) |
| C_{Cu}^L (mg $Cu^{2+} \cdot L^{-1}$) | $6,09 \pm 0,85$ [6,97-4,80] | (8) | $0,50 \pm 0,19$ [0,66-0,11] | (7) |
| Y_{Cu} | $0,17 \pm 0,09$ | | $0,28 \pm 0,12$ | |
| AVT (mgHAc $\cdot L^{-1}$) | 25 ± 7 [35-17] | (5) | 38 ± 17 [69-23] | (9) |
| AT (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 74 ± 3 [78-70] | (5) | 97 ± 9 [109-84] | (10) |
| AI (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 34 ± 3 [38-31] | (5) | 45 ± 4 [51-40] | (10) |
| AP (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 41 ± 5 [46-34] | (5) | 52 ± 9 [64-34] | (10) |
| AB (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 13 ± 7 [18-8] | (5) | 70 ± 21 [93-36] | (9) |
| AI/AP | 0,84 | | 0,91 | |
| pH | $7,4 \pm 0,3$ [7,9-7,2] | (5) | $7,2 \pm 0,2$ [7,5-6,8] | (10) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Tabela 6.29 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição II-d.

| Variável | Valor | |
|---|----------------------------|------|
| COA (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,94 ± 0,14 [1,34-0,77] | (15) |
| COR (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,68 ± 0,10 [0,80-0,50] | (17) |
| COA ^E (mg O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 76 ± 12 [109-63] | (15) |
| COR ^E (mg O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 56 ± 8 [66-41] | (17) |
| CA _{Cu} (mg Cu ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 16,1 ± 0,63 [16,8-15,2] | (8) |
| CR _{Cu} (mg Cu ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 14,3 ± 0,17 [14,5-14,0] | (7) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Na operação do biorreator na condição II-d, na qual ele foi alimentado com água residuária contendo 8,52 mg Cu²⁺·L⁻¹, foi verificada uma queda na eficiência e um aumento no teor dos ácidos voláteis totais, mostrando que nessa operação o biorreator atingiu a concentração de cobre limite.

A Figura 6.59 mostra o comportamento da concentração de matéria orgânica total (C_S^T) e dissolvida (C_S^D), e na Figura 6.60 suas respectivas eficiências de remoção de matéria orgânica (Y_S^T e Y_S^D), para o biorreator operando na condição II-d.

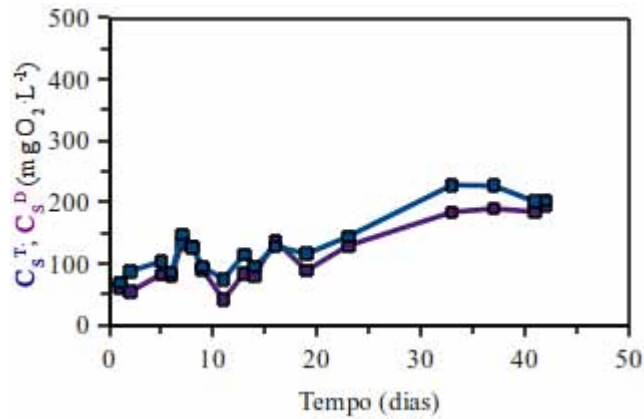


Figura 6.59 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (C_s^T e C_s^D), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição II-d.

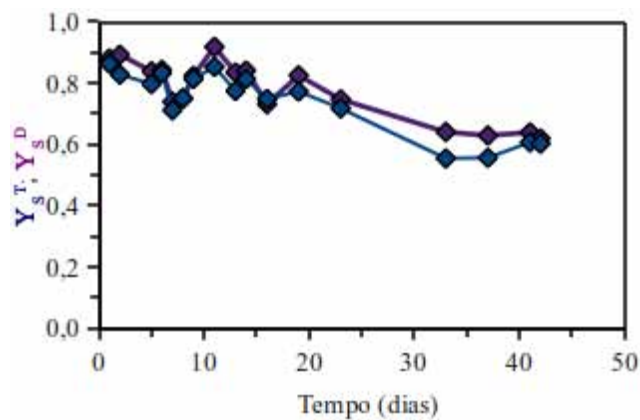


Figura 6.60 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido (Y_s^T e Y_s^D), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição II-d.

Pela análise da Figura 6.59 e da Figura 6.60, pode-se verificar claramente a instabilidade dos resultados desde o início da condição experimental, porém a partir do 25º dia de operação quando a queda de eficiência se acentuou ainda mais. Esta instabilidade motivou a desativação do biorreator para possibilitar uma análise mais apurada do meio suporte e da biomassa no reator.

O comportamento da concentração de cobre total (C_{Cu}^T) e livre (C_{Cu}^L) no efluente do biorreator é mostrado na Figura 6.61.

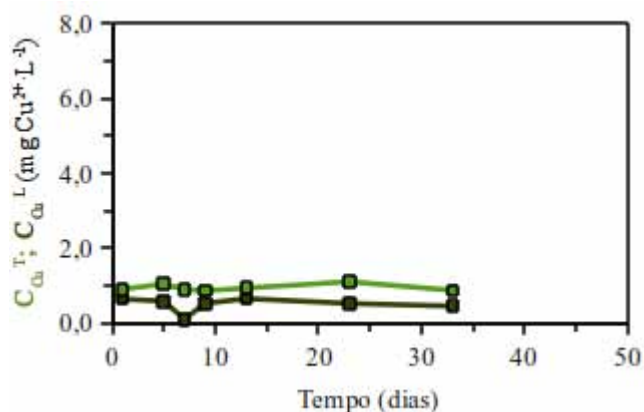


Figura 6.61 - Comportamento da concentração de cobre total e livre (C_{Cu}^T e C_{Cu}^L) durante a operação do biorreator na Condição II-d.

De acordo com a Figura 6.61, o sistema novamente apresentou remoção de Cu^{2+} , apesar da eficiência de remoção de matéria orgânica apresentar valores instáveis, a remoção de cobre se manteve constante e estável, corroborando a hipótese que essa remoção não se dá por fenômenos biológicos, mas provavelmente por fenômenos físico-químicos, como a adsorção do cobre no meio suporte e a redução pelo potencial de oxiredução.

Os valores de pH obtidos durante o monitoramento do biorreator estão ilustrados na Figura 6.62, assim como a Figura 6.63 mostra o comportamento da concentração de alcalinidade total (AT) e de alcalinidade a bicarbonato (AB) em termos de concentração equivalente de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e ainda a concentração de ácidos voláteis totais (AVT) em termos de equivalência com uma concentração de ácido acético (HAc, HC_3COOH).

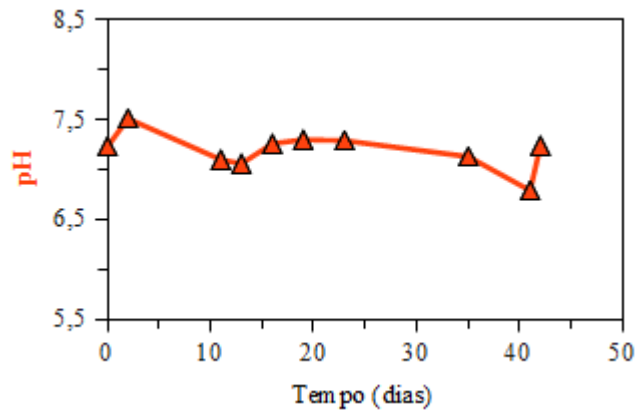


Figura 6.62 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator durante a Condição II-d.

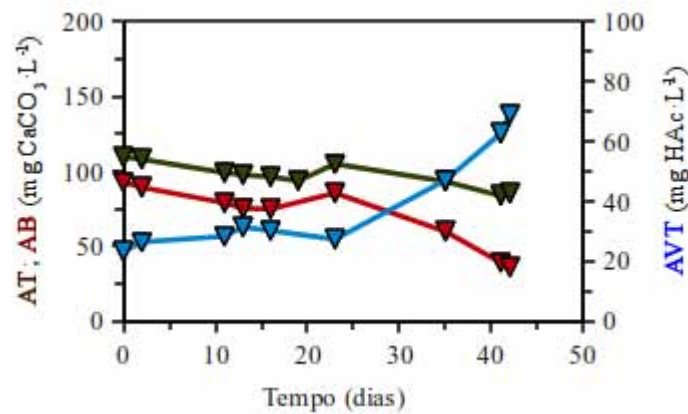


Figura 6.63 - Monitoramento da concentração de alcalinidade total (▼ AT) e alcalinidade em termos de bicarbonato (▼ AB) e ácidos voláteis totais (▼ AVT), durante a operação do biorreator na Condição II-d.

Os valores de pH indicam estabilidade, ou seja, o biorreator operou em uma faixa de pH constante conforme mostrado na Figura 6.62, na qual pode-se verificar que os valores sempre se encontraram em uma média maior do que até então encontrada para todas as condições anteriores. Porém, a Figura 6.63 mostra claramente a instabilidade, perturbando o regime transiente do biorreator, observada no biorreator através dos crescentes valores de concentração de AVT, ainda que os valores de AT e AB sofressem um declínio após o 20º dia de operação.

Os monitoramentos do comportamento da concentração dos ácidos voláteis foram determinados por cromatografia líquida (HPLC), sendo que a Tabela 6.30 mostra o comportamento dos ácidos voláteis detectados na presente condição II-d.

Tabela 6.30 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição II-d.

| Ácido | Concentração (mg·L ⁻¹) | Concentração (mg O ₂ ·L ⁻¹) |
|-------------|---------------------------------------|---|
| Cítrico | 4,7 ± 0,7 (10) | 3,1 ± 0,5 (10) |
| Málico | 1,8 ± 0,2 (11) | 1,3 ± 0,2 (11) |
| Lático | 6,8 ± 0,7 (13) | 7,3 ± 0,8 (13) |
| Fórmico | 1,6 ± 0,4 (15) | 0,6 ± 0,1 (15) |
| Succínico | 5,6 ± 1,9 (15) | 5,4 ± 1,8 (15) |
| Acético | 7,1 ± 3,3 (15) | 7,5 ± 3,5 (15) |
| Propiônico | 5,1 ± 1,4 (15) | 7,7 ± 2,2 (15) |
| Isobutírico | 5,0 ± 1,0 (15) | 9,0 ± 1,7 (15) |
| Butírico | 5,8 ± 3,5 (13) | 11 ± 6,3 (13) |
| Isovalérico | 7,4 ± 3,5 (13) | 16 ± 7,7 (13) |
| Valérico | 6,9 ± 2,3 (15) | 15 ± 5,1 (15) |
| Capróico | 14 ± 9,3 (12) | 31 ± 20 (12) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas

A partir dos resultados obtidos pela análise de ácidos e mostrada na Tabela 6.30, é possível caracterizar a matéria orgânica do efluente do biorreator em termos de ácidos voláteis. A Figura 6.64 mostra a composição percentual da concentração de matéria orgânica dissolvida (C_s^D) em termos dos ácidos voláteis determinados.

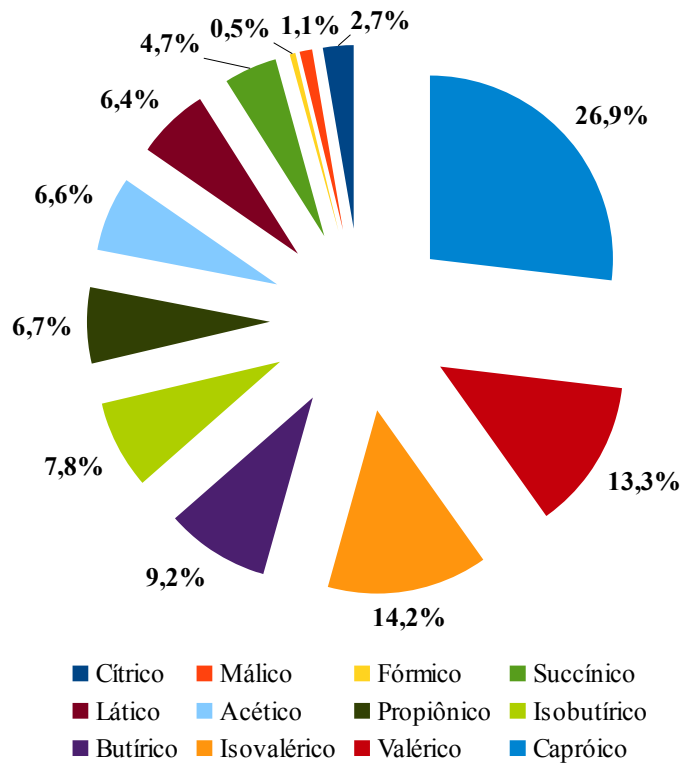


Figura 6.64 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição II-d.

Todos os ácidos, exceto o ácido caprónico, se mantiveram em concentrações baixas e estáveis. No entanto, os ácidos caprónico, valérico e isovalérico foram novamente encontrados como sendo a fração preponderante da matéria orgânica afluente (54,4%). A instabilidade da operação pode ser verificada principalmente pelo acúmulo de ácido caprónico, que pode indicar uma inibição nas bactérias acetogênicas responsáveis em converter este ácido de cadeia mais longa em acetato. A Figura 6.65 mostra o comportamento dos ácidos acético e caprónico no biorreator durante o monitoramento da condição II-d.

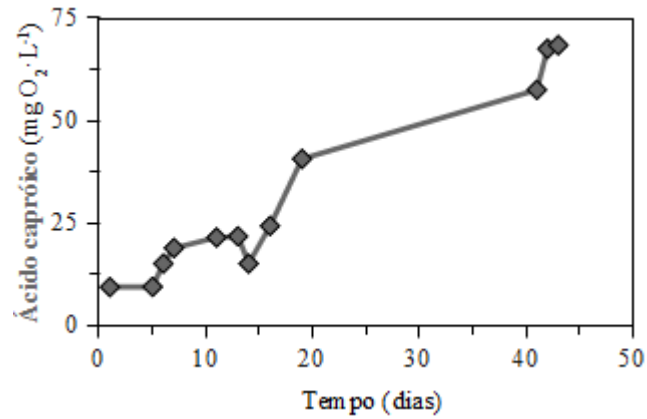


Figura 6.65 - Comportamento da concentração de ácido capróico durante o monitoramento da Condição II-d.

A Figura 6.65 mostra claramente a tendência ao acúmulo do ácido capróico, indicando que o cobre está exercendo um efeito inibitório nas comunidades capazes de metabolizar este composto, provavelmente as bactérias acidogênicas e as acetogênicas.

Após a constatação das instabilidades do biorreator na condição II-d, foi realizada a desativação do biorreator nesta operação e o biorreator foi desmontado para a análise da biomassa e do meio suporte. A Figura 6.66 mostra as fotografias da desativação do biorreator.

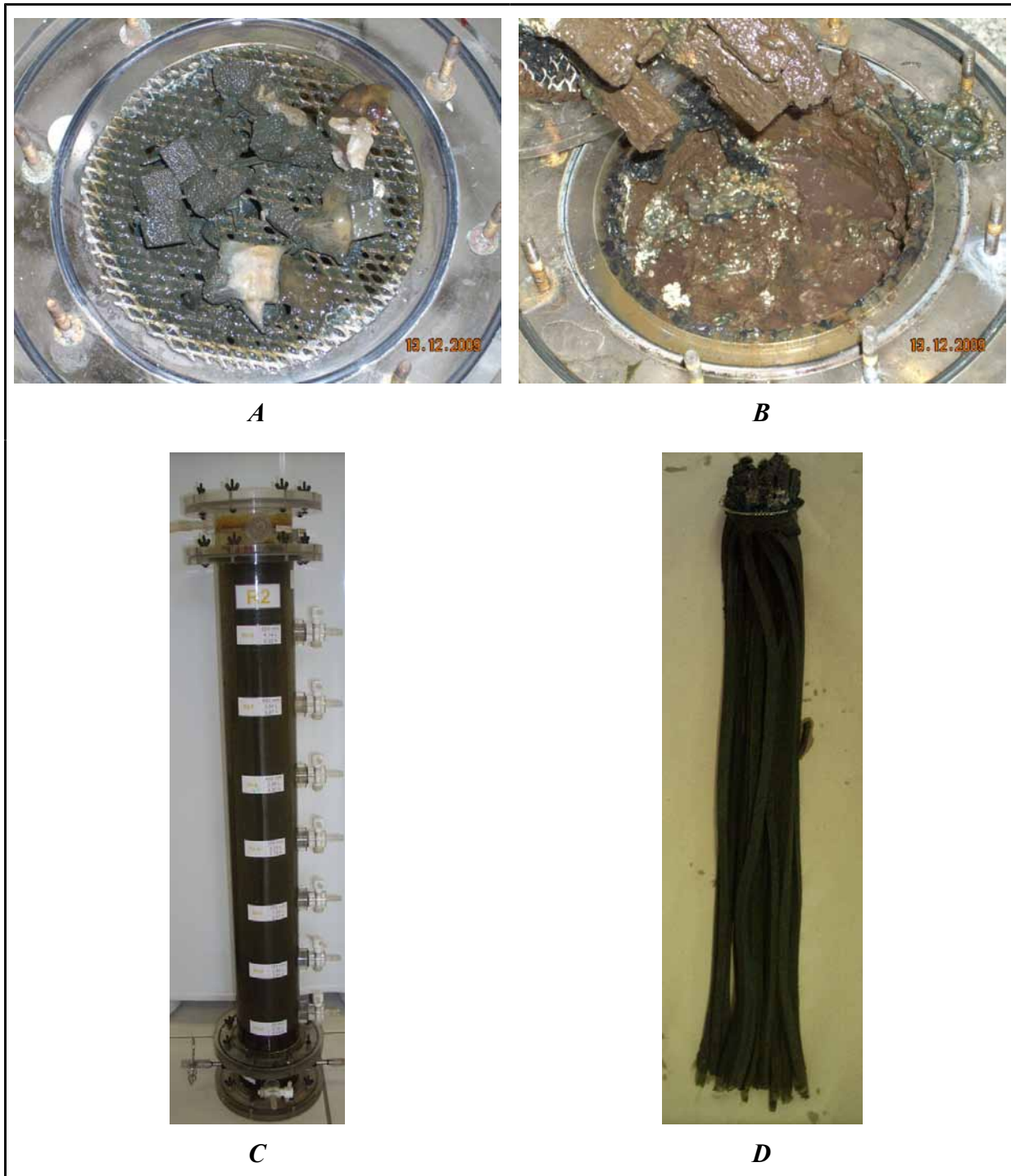


Figura 6.66 - Fotografias do biorreator após desativação na operação do biorreator alimentado com $8,52 \text{ mgCu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$, sendo **A** – Cabeçote; **B** – Zona de Mistura, **C** – Biorreator e **D** – Meio Suporte.

Na Figura 6.66 pode-se verificar a grande quantidade de polímero extracelular (Fotografia A e B) bem como a coloração escura do meio suporte (Fotografia D). Pode-se notar, na Fotografia B, a presença de um material avermelhado juntamente com o polímero extracelular formado. Não foi possível realizar uma determinação com critérios quantitativos desse volume de polímero produzido. No entanto, considerou-se que aproximadamente 2/3 de todo o volume da zona de mistura do biorreator estava cheia do polímero, perfazendo cerca de 106 mL de material viscoso.

Para uma análise do meio suporte, as hastes de espuma de poliuretano foram divididas em três partes, representando as secções do 1º, 2º e 3º terço do comprimento do biorreator. A Tabela 6.31 apresenta os resultados das análises realizadas para o meio suporte e do material viscoso (polímero extracelular) presentes no biorreator ao término da operação na condição II-d.

Tabela 6.31 - Análise da matriz de imobilização e do material viscoso (polímero extracelular) ao término da Condição II-d.

| Variável | Parcela do Biorreator | | | |
|--|-----------------------|------|------|----------|
| | Polímero | Base | Meio | Superior |
| TDH médio (h) | - | 3,0 | 6,0 | 9,0 |
| ST (mg ST·g suporte ⁻¹) | 0,059 | 2,32 | 2,13 | 1,81 |
| SVT (mg SVT·g suporte ⁻¹) | 0,041 | 2,03 | 1,92 | 1,64 |
| X ^{Cu} _T (mg Cu ²⁺ ·g SVT ⁻¹) | 206 | 45,6 | 21,0 | 21,0 |
| X ^{Cu} _{Bio} (mg Cu ²⁺ ·g SVT ⁻¹) | - | 3,73 | - | - |

Todo o cobre adsorvido ou precipitado na forma de Cu⁰ durante a condição II encontra-se acumulado no biorreator. A Tabela 6.31 mostra que a região do biorreator mais afetada foi a região inferior, onde a amostra representou um TDH médio de 3,0. O cobre contido no polímero extracelular presente na zona de mistura do biorreator foi desconsiderado na determinação da concentração crítica de cobre, pois além de não estar em contato direto com a biomassa presente na matriz de imobilização, grande parcela desse metal se encontrava na forma reduzida

e precipitada (conforme a coloração e o potencial de oxiredução demonstram) sendo, portanto, considerados bioindisponíveis. O ensaio de biodisponibilidade (conforme descrito no capítulo 5.2.2, ítem C, página 81) foi realizado somente para a matriz de imobilização presente na fração inferior do biorreator por apresentar a maior concentração de cobre. Como a quantidade de cobre biodisponível presente na matriz de imobilização foi de $3,73 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{g SVT}$, e que no biorreator haviam 32 g de suporte os quais apresentavam 65,0 mg SVT em 4,77 L de volume útil, obtém-se a concentração de cobre considerada crítica para a operação do biorreator ($C_{\text{Cu}}^{\text{crit}}$) de $50,8 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$.

6.10. Análise da Condição II

A condição II encerra um experimento completo que permite uma avaliação do biorreator anaeróbio contínuo de leito fixo ordenado no tratamento de águas residuárias contendo Cu^{2+} .

Esta condição foi constituída por quatro outras condições, a saber:

- *Condição II-a* – Na qual o biorreator foi alimentado com água residuária contendo Cu^{2+} com uma concentração de $0,91 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$.
- *Condição II-b* – Na qual o biorreator foi alimentado com água residuária contendo Cu^{2+} com uma concentração de $1,68 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$.
- *Condição II-c* – Na qual o biorreator foi alimentado com água residuária contendo Cu^{2+} com uma concentração de $5,50 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$.
- *Condição II-d* – Na qual o biorreator foi alimentado com água residuária contendo Cu^{2+} com uma concentração de $8,52 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$. Nesta operação o biorreator apresentou instabilidade operacional, de tal sorte que a concentração crítica de cobre ($C_{\text{Cu}}^{\text{crit}}$) foi determinada nessa condição.

Além dessas condições experimentais, a condição controle (C) também está discriminada como parâmetro de comparação entre as condições experimentais.

De acordo com os resultados de concentração de cobre do biorreator operado na condição II, o biorreator acumulava o metal, considerando a diferença entre as concentrações do metal no afluente e no efluente. Desta forma, a concentração *in situ* de cobre foi maior que a

concentração do afluente. Como a biomassa estava submetida a concentração de cobre que estava acumulada no biorreator, a concentração real de cobre, ao término de cada operação pode ser determinada pelo balanço de cobre no sistema. Considerando que a fração de cobre biodisponível na fração inferior se manteve constante em todos os pontos do biorreator em em todas as operações, é possível determinar a concentração de cobre real a qual a biomassa foi submetida. A Equação 6.5 mostra o balanço de massa para o cobre no sistema, enquanto a Tabela 6.32 demonstra os valores calculados para as condições II-a a II-d.

$${}^n C_{Bio}^{Cu} = {}^{(n-1)} C_{Bio}^{Cu} + \frac{t_{operação} \cdot Q \cdot ({}^A C_{Cu}^T - C_{Cu}^T)}{V_{Biorreator}} \cdot \left(\frac{X_{Bio}^{Cu}}{X_T^{Cu}} \right)$$

Equação 6.5

Sendo:

${}^n C_{Bio}^{Cu}$ – Concentração de cobre biodisponível no biorreator na condição n (mg $Cu^{2+} \cdot L^{-1}$);

${}^{(n-1)} C_{Bio}^{Cu}$ – Concentração de cobre biodisponível no biorreator na condição anterior à condição n (mg $Cu^{2+} \cdot L^{-1}$);

$t_{operação}$ – Tempo de operação do biorreator na condição n (h);

Q – Vazão média do biorreator ($L \cdot h^{-1}$);

${}^A C_{Cu}^T$ – Concentração média de cobre total no afluente (mg $Cu^{2+} \cdot L^{-1}$);

C_{Cu}^T – Concentração média de cobre total no efluente (mg $Cu^{2+} \cdot L^{-1}$);

$V_{Biorreator}$ – Volume útil do biorreator (L);

X_{Bio}^{Cu} – Concentração específica de cobre biodisponível (mg $Cu^{2+} \cdot mg\ SVT^{-1}$);

X_T^{Cu} – Concentração específica de cobre total (mg $Cu^{2+} \cdot mg\ SVT^{-1}$).

Tabela 6.32 - Determinação da concentração biodisponível de cobre ao término de cada condição da condição II.

| Parâmetro | Condição Experimental | | | |
|---|-----------------------|------|------|-------------|
| | II-a | II-b | II-c | II-d |
| $t_{\text{operação}} \text{ (h)}$ | 840 | 768 | 768 | 1032 |
| $Q \text{ (L} \cdot \text{h}^{-1}\text{)}$ | 0,33 | 0,35 | 0,42 | 0,38 |
| ${}^A C_{\text{Cu}}^T \text{ (mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$ | 0,91 | 1,68 | 5,50 | 8,52 |
| $C_{\text{Cu}}^T \text{ (mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$ | 0,42 | 0,58 | 1,01 | 0,95 |
| ${}^{(n-1)} C_{\text{Bio}}^{\text{Cu}} \text{ (mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$ | 0,00 | 2,33 | 7,40 | 32,2 |
| ${}^n C_{\text{Bio}}^{\text{Cu}} \text{ (mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$ | 2,33 | 7,40 | 32,2 | 83,2 |

De acordo com o balanço de massa para o cobre, realizado no biorreator ao término da condição II, pode-se constatar que o valor da concentração crítica de cobre foi de $83,2 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$, que apresenta um desvio muito grande do valor real determinado pela análise realizada no inóculo, na qual foi obtido um valor de $50,8 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$ para o parâmetro $C_{\text{Cu}}^{\text{Cu}}_{\text{Crit}}$, representando um desvio de 38,9% do valor real. Este desvio se deu devido ao material viscoso que acumulou no biorreator ao longo das condições experimentais, que atuou como sumidouro desse metal. Admitindo-se a produção de um volume de 212 mL de material viscoso, com uma densidade de $1,0 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, e ainda os valores de SVT e de $X_{\text{Cu}}^{\text{Cu}}_T$ para o polímero extracelular, pode-se concluir que esse polímero reteve 1791 mg Cu^{2+} . Levando em conta ainda que a relação entre $X_{\text{Bio}}^{\text{Cu}}$ e $X_{\text{Cu}}^{\text{Cu}}_T$ determina a fração de cobre biodisponível e o volume do biorreator, verifica-se uma concentração de cobre biodisponível de $30,7 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$ no biorreator que não foi considerado no balanço de cobre, o que totalizaria uma concentração de $81,5 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$, apresentando um desvio de apenas 2,2% entre o balanço de massa do cobre e do cobre determinado experimentalmente ao término da condição II.

Devido a impossibilidade de determinar o acúmulo de polímero extracelular durante os experimentos, admitiu-se que a proporção de cobre indisponível pela presença do polímero ou por precipitação eletroquímica (38,9%) se manteve constante em todas as condições. Desta maneira é possível aplicar essa razão às concentrações obtidas pelo balanço de massa, demonstradas pela Tabela 6.32 para estimar as concentrações de cobre nas quais o sistema estava submetido ao término de cada condição. A Tabela 6.33 apresenta os valores das concentrações estimadas de cobre ao término de cada condição e compara os valores médios das principais variáveis monitoradas em todas as condições experimentais da condição II.

Tabela 6.33 - Comparação dos valores médios das variáveis monitoradas nas condições controle (C), II-a, II-b, II-c e II-d.

| Parâmetro | Condição Experimental | | | | |
|---|-----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | Controle (C) | II-a | II-b | II-c | II-d |
| $C_{\text{Bio}}^{\text{Cu}}$ Estimada ($\text{mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$) | - | 1,42 | 4,52 | 19,7 | 50,8 |
| C_{S}^{T} ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) | 85 ± 49 | 137 ± 60 | 88 ± 23 | 98 ± 66 | 133 ± 52 |
| Y_{S}^{T} | 0,84 ± 0,09 | 0,75 ± 0,11 | 0,83 ± 0,04 | 0,81 ± 0,06 | 0,74 ± 0,10 |
| C_{S}^{D} ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) | 47 ± 37 | 89 ± 36 | 62 ± 25 | 69 ± 25 | 115 ± 50 |
| Y_{S}^{D} | 0,91 ± 0,07 | 0,83 ± 0,07 | 0,88 ± 0,05 | 0,87 ± 0,05 | 0,78 ± 0,10 |
| C_{Cu}^{T} ($\text{mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$) | - | 0,42 ± 0,19 | 0,58 ± 0,13 | 1,01 ± 0,15 | 0,95 ± 0,09 |
| C_{Cu}^{L} ($\text{mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$) | - | - | 0,41 ± 0,13 | 0,68 ± 0,09 | 0,50 ± 0,19 |
| Y_{Cu} | - | - | 0,31 ± 0,10 | 0,32 ± 0,13 | 0,28 ± 0,12 |
| AVT ($\text{mgHAc} \cdot \text{L}^{-1}$) | 20 ± 11 | 22 ± 6 | 24 ± 7 | 24 ± 6 | 38 ± 17 |
| AT ($\text{mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$) | 91 ± 37 | 92 ± 28 | 115 ± 29 | 102 ± 6 | 97 ± 9 |
| AB ($\text{mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$) | 74 ± 35 | 75 ± 29 | 98 ± 24 | 85 ± 7 | 70 ± 21 |
| pH | 7,2 ± 0,3 | 7,1 ± 0,3 | 7,2 ± 0,2 | 7,1 ± 0,2 | 7,2 ± 0,2 |
| COA ($\text{g O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) | 0,82 ± 0,19 | 0,84 ± 0,13 | 0,88 ± 0,19 | 1,03 ± 0,15 | 0,94 ± 0,14 |
| COR ($\text{g O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) | 0,69 ± 0,07 | 0,63 ± 0,09 | 0,73 ± 0,04 | 0,84 ± 0,07 | 0,68 ± 0,10 |
| COA ^E ($\text{mg O}_2 \cdot \text{g SVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) | 69 ± 16 | 72 ± 11 | 72 ± 15 | 90 ± 13 | 76 ± 12 |
| COR ^E ($\text{mg O}_2 \cdot \text{g SVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) | 58 ± 6 | 53 ± 8 | 59 ± 3 | 73 ± 6 | 56 ± 8 |
| CA _{Cu} ($\text{mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) | - | 1,42 ± 0,25 | 2,91 ± 0,18 | 10,9 ± 0,72 | 16,1 ± 0,63 |
| CR _{Cu} ($\text{mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) | - | 0,54 ± 0,21 | 1,98 ± 0,36 | 8,88 ± 0,29 | 14,3 ± 0,17 |

O aumento da carga aplicada de cobre teve um efeito crescente na carga removida desse metal, o que é compatível com o comportamento do fenômeno de adsorção. Este aumento de carga aplicada de cobre provocou uma diminuição da carga removida de matéria orgânica na condição II-a (na qual o valor de CA_{Cu} foi de $1,42 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) quando comparada com a condição Controle (C), provavelmente pelas comunidades microbianas terem sido submetidas ao cobre sem estarem adaptadas. O aumento gradativo dessas cargas removidas nas condições II-b e II-c (nas quais o valor de CA_{Cu} foi de 2,91 e de $10,9 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, respectivamente) mostra que as comunidades se adaptaram a presença do cobre no sistema, e este apresentou novamente um valor mais alto da carga de matéria orgânica removida. A queda mais acentuada na carga removida de matéria orgânica na condição II-d, mostrando a instabilidade do sistema, indica que a carga aplicada de cobre excedeu o seu limite crítico.

As condições nas quais o sistema demonstrou a estabilidade no equilíbrio de produção e consumo dos ácidos orgânicos estão comparadas na Tabela 6.34, que sumariza as composições da matéria orgânica efluente (em termos de DQO), nas condições controle (C), II-b, II-c e II-d.

Tabela 6.34 - Comparação das composições da matéria orgânica efluente como valores médios das concentrações de ácidos voláteis nas condições controle (C), II-b, II-c e II-d.

| Ácido | Concentração (mg O ₂ ·L ⁻¹) | | | |
|-------------|--|-----------|-----------|-----------|
| | Controle (C) | II-b | II-c | II-d |
| Cítrico | - | 1,8 ± 0,0 | - | 3,1 ± 0,5 |
| Málico | - | 1,6 ± 0,1 | 1,2 ± 0,3 | 1,3 ± 0,2 |
| Lático | 4,2 ± 0,5 | 5,2 ± 2,9 | 6,0 ± 0,9 | 7,3 ± 0,8 |
| Fórmico | 1,2 ± 0,2 | 0,8 ± 0,1 | 0,4 ± 0,1 | 0,6 ± 0,1 |
| Succínico | 3,9 ± 2,4 | 4,6 ± 1,3 | 3,5 ± 0,6 | 5,4 ± 1,8 |
| Acético | 2,6 ± 0,2 | 3,8 ± 1,4 | 3,8 ± 1,4 | 7,5 ± 3,5 |
| Propiônico | 3,4 ± 1,6 | 4,7 ± 0,5 | 5,6 ± 1,8 | 7,7 ± 2,2 |
| Isobutírico | 4,2 ± 2,9 | 5,7 ± 0,3 | 7,4 ± 1,9 | 9,0 ± 1,7 |
| Butírico | 3,8 ± 2 | 7,0 ± 2,9 | 6,6 ± 0,5 | 11 ± 6,3 |
| Isovalérico | 12 ± 1 | 13 ± 7 | 12 ± 7 | 16 ± 7,7 |
| Valérico | 14 ± 1 | 13 ± 6 | 14 ± 7 | 15 ± 5,1 |
| Capróico | - | - | 8,7 ± 3,8 | 31 ± 20 |

Os ácidos cítrico e málico, quando detectados, se apresentaram sempre em concentrações baixas. Os ácidos fórmico, succínico, acético, propiônico, isobutírico e butírico se mantiveram em concentrações baixas, e foram detectados em todas as condições, salientando que o valor da concentração desses ácidos sempre se manteve em valores próximos de constantes nas condições controle (C), II-b e II-c, com um leve aumento na condição II-d. Os ácidos valérico e isovalérico foram produzidos em maior quantidade na condição controle (C), e se mantiveram em concentrações estáveis nas condições II-b, II-c e II-d, provavelmente devido à algum efeito inibidor do cobre nas comunidades responsáveis por produzir estes ácidos. O principal indicativo de instabilidade no biorreator foi o aumento gradativo da concentração de ácido capróico nas condições II-c e II-d, indicando que as comunidades responsáveis por metabolizar este substrato foram inibidas pela presença do cobre.

A Tabela 6.35 exibe os valores dos parâmetros cinéticos intrínsecos obtidos para os perfis de concentração de matéria orgânica dissolvida, para as condições (C), II-a, II-b, II-c e II-d. Embora não tenham sido realizados perfis ao término da condição II-d devido à instabilidade operacional do biorreator, considerou-se que a constante cinética aparente (k_i^{App}) para esta operação foi igual à 0,0. A Figura 6.67 ilustra o efeito do aumento da concentração de cobre no afluente do biorreator no parâmetro cinético aparente k_i^{App} .

Tabela 6.35 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (C_s^D), obtidos durante a operação do biorreator nas condições controle (C), II-a, II-b, II-c e II-d.

| Parâmetro | C_s^D | | | | |
|---|--------------|------------|-------------|-------------|------|
| | Controle (C) | II-a | II-b | II-c | II-d |
| C_s^I (mg O ₂ ·L ⁻¹) | 374 ± 15 | 404 ± 19 | 353 ± 28 | 327 ± 12 | - |
| C_s^R (mg O ₂ ·L ⁻¹) | 90 ± 6 | 171 ± 9 | 53 ± 13 | 32 ± 7 | - |
| k_i^{App} (h ⁻¹) | 1,17 ± 0,20 | 0,81 ± 0,2 | 1,08 ± 0,30 | 0,69 ± 0,10 | 0,0 |

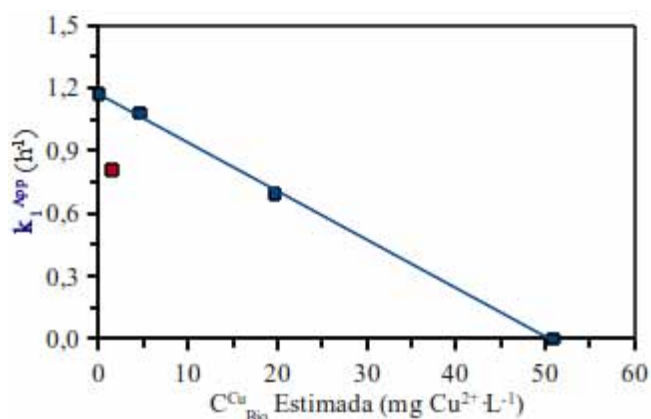


Figura 6.67 - Efeito do aumento da concentração de cobre biodisponível (C^{Cu}_{Bio}) no parâmetro cinético aparente (k_i^{App}).

Observando a Figura 6.67, pode-se inferir que a relação entre o decaimento no valor do parâmetro cinético aparente é linear. Considerou-se o k_1^{App} da condição II-a (assinalado em vermelho) como um *outlier* nesse ajuste, pois o biorreator apresentou um resultado distinto aou ajuste pois provavelmente não estava adaptado ao efeito tóxico do cobre nessa condição (conforme inferido na análise da própria condição II-a, demonstrada nas páginas 152 e 153). A exemplo da condição I, nenhum dos modelos mecanicistas de inibição apresenta este comportamento, logo a Equação 6.6 mostra o modelo empírico utilizado para se obter um parâmetro de inibição aparente que represente o comportamento do efeito do aumento da concentração de cobre no coeficiente cinético aparente.

$$k_1^{App} = k_1^{App} \Big|_{C_{Cu}^T=0} - k_i^{Cu} \cdot (C_{Bio}^{Cu} Estimada)$$

Equação 6.6

Sendo:

- k_1^{App} – coeficiente cinético aparente (h^{-1});
- k_i^{Cu} – parâmetro de inibição pelo sulfato aparente ($L \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$);
- $C_{bio}^{Cu} Estimada$ – concentração de cobre biodisponível estimada ($mg Cu^{2+} \cdot L^{-1}$).

Desta maneira, a cinética de remoção de matéria orgânica, na condição II, apresentou um parâmetro de inibição pelo cobre de $2,3 \cdot 10^{-2} L \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$, e o ajuste obteve um coeficiente de correlação (R^2) de 1,0.

6.11. Condição III-a

Durante a operação na condição III-a, o biorreator tratou uma água residuária contendo uma concentração média do íon cádmio bivalente (Cd^{2+}) de $0,40 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$. Durante os 32 dias de operação, o tempo de detenção hidráulica real da água residuária no biorreator foi de $13,7 \pm 1$ horas, o que corresponde à uma vazão de $0,35 \pm 0,03 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$. Após poucos dias de operação era possível verificar a formação de um polímero extracelular de coloração amarela, característica de compostos orgânicos contendo cádmio. Os resultados da condição III-a estão mostrados na Tabela 6.36, que mostra os valores médios do monitoramento, e na Tabela 6.37, que mostra os valores das cargas aplicadas e removidas pelo biorreator. Vale ressaltar que a exemplo do conjunto de condições II, ao início da condição III-a o biorreator foi reinoculado e este inóculo foi mantido até o término da condição III-c.

Tabela 6.36 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição III-a.

| Variável | Afluente | | Efluente | |
|--|--------------------------------|------|--------------------------------|------|
| C_S^T (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | 485 ± 95 [586-279] | (10) | 92 ± 40 [171-23] | (13) |
| Y_S^T | - | | $0,81 \pm 0,08$ | |
| C_S^D (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | - | | 70 ± 22 [107-38] | (11) |
| Y_S^D | - | | $0,86 \pm 0,05$ | |
| C_{Cd}^T (mg $Cu^{2+} \cdot L^{-1}$) | $0,40 \pm 0,15$ [0,62-0,21] | (8) | $0,19 \pm 0,11$ [0,34-0,01] | (11) |
| C_{Cd}^F (mg $Cu^{2+} \cdot L^{-1}$) | $0,20 \pm 0,14$ [0,41-0,01] | (8) | $0,11 \pm 0,08$ [0,23-0,01] | (11) |
| Y_{Cd} | $0,52 \pm 0,21$ | | $0,45 \pm 0,18$ | |
| AVT (mgHAc $\cdot L^{-1}$) | 27 ± 4 [36-21] | (3) | 27 ± 5 [33-16] | (8) |
| AT (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 108 ± 23 [128-84] | (3) | 118 ± 35 [180-87] | (8) |
| AI (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 48 ± 5 [53-43] | (3) | 61 ± 28 [106-36] | (8) |
| AP (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 60 ± 27 [81-30] | (3) | 57 ± 9 [74-45] | (8) |
| AB (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 89 ± 23 [107-63] | (3) | 99 ± 34 [159-69] | (8) |
| AI/AP | 1,31 | | 1,05 | |
| pH | $7,7 \pm 0,2$ [7,9-7,5] | (3) | $7,4 \pm 0,3$ [7,9-7,0] | (6) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Tabela 6.37 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição III-a.

| Variável | Valor | |
|--|----------------------------|------|
| COA (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,85 ± 0,17 [1,02-0,49] | (10) |
| COR (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,69 ± 0,07 [0,81-0,55] | (13) |
| COA ^E (g O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 69 ± 14 [83-40] | (10) |
| COR ^E (g O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 69 ± 14 [66-45] | (13) |
| CA _{Cd} (mg Cd ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,70 ± 0,26 [1,09-0,36] | (8) |
| CR _{Cd} (mg Cd ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,37 ± 0,18 [0,68-0,11] | (11) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

A eficiência de remoção de matéria orgânica e as cargas de matéria orgânica removida indica que a condição III-a operou com eficiência satisfatória na remoção de matéria orgânica. A diferença entre os valores de concentração de cádmio no afluente e no efluente indica que está havendo remoção deste íon por algum processo de adsorção, a exemplo da condição II, na qual o biorreator foi operado com concentrações gradativas de cobre. Os valores de concentração de ácidos voláteis totais e alcalinidade também indicam estabilidade na operação.

A Figura 6.68 mostra o comportamento da concentração de matéria orgânica total (C_S^T) e dissolvida (C_S^D), e na Figura 6.69 suas respectivas eficiências de remoção de matéria orgânica (Y_S^T e Y_S^D), para o biorreator operando na condição III-a.

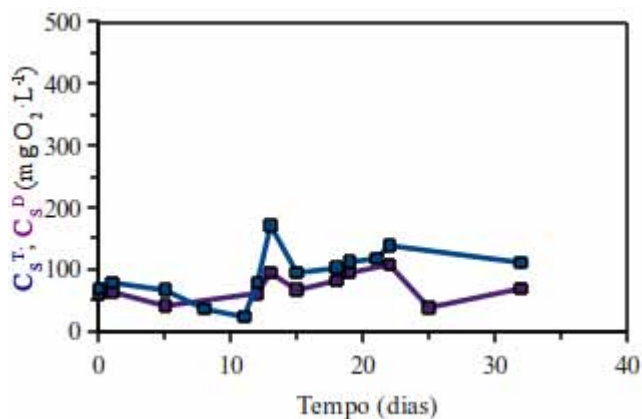


Figura 6.68 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (C_s^T e C_s^D), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição III-a.

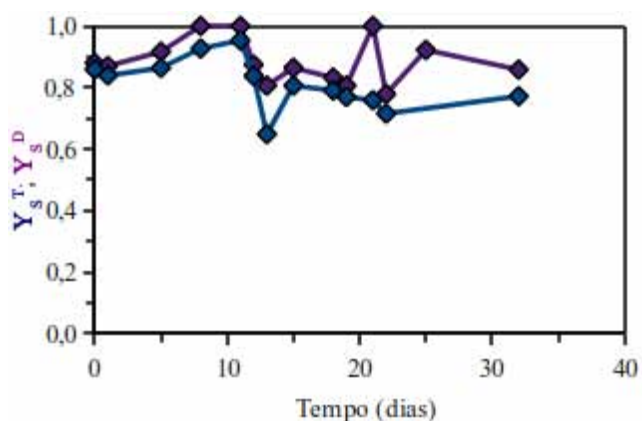


Figura 6.69 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido (Y_s^T e Y_s^D), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição III-a.

Ao analisar os gráficos representados pela Figura 6.68 e pela Figura 6.69, verifica-se que o biorreator operou sempre com eficiências maiores que 65% para concentrações de matéria orgânica total e maiores que 68% para concentrações de matéria orgânica dissolvida. Comparando com a condição (C), na qual o biorreator operou em condições controle (sem a adição de metais ou de sulfato), observa-se que a eficiência média foi prejudicada, provavelmente devido à algum efeito tóxico ou inibitório do íon cádmio nas comunidades

microbianas. Vale ressaltar que a partir do 20º dia de operação, provavelmente houve um desprendimento da biomassa do reator do meio suporte, evidenciado por uma maior diferença entre os valores de concentração total e dissolvida; porém, este desprendimento poderia ter ocorrido devido à um excesso de inóculo, visto que em condições mais críticas este arraste não foi observado.

O comportamento da concentração de cádmio total (C_{Cd}^T) e livre (C_{Cd}^L) no efluente do biorreator é mostrado na Figura 6.70.

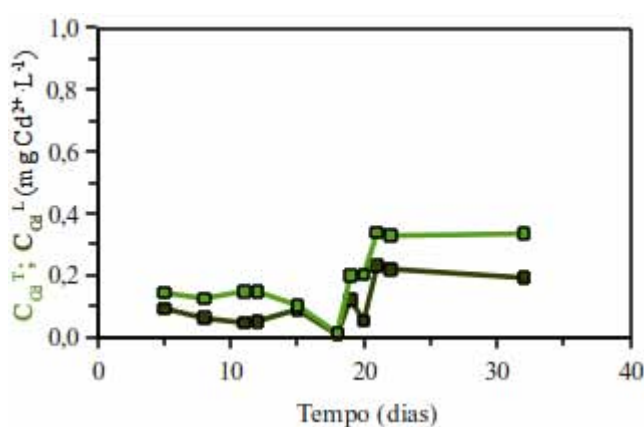
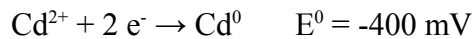


Figura 6.70 - Comportamento da concentração de cádmio total e livre (C_{Cd}^T e C_{Cd}^L) durante a operação do biorreator na Condição III-a.

Observa-se pela Figura 6.70 que o efeito de adsorção do cádmio no material suporte e/ou no polímero extracelular está ocorrendo, à exemplo das operações do biorreator alimentado com água residuária contendo o íon cobre. A partir do 20º dia de operação, verifica-se uma queda nos valores de eficiência de remoção do íon cádmio, chegando até valores negativos, porém estes valores coincidem com o desprendimento de biomassa observado no reator, ilustrado na Figura 6.68. Desta maneira, esta queda na eficiência de remoção pode estar mais associada à presença de Cd^{2+} previamente adsorvido na biomassa que se desprendeu do que algum efeito de dessorção. Ressalva-se que não foi observado nenhum depósito de material metálico como na operação do biorreator tratando água residuária contendo cobre, talvez devido ao potencial de

redução do cádmio ser muito menor (Equação 6.7). Teoricamente, em um reator anaeróbio (cujos potenciais de oxiredução variam entre -300 e -400 mV), esta reação de redução tem seu equilíbrio muito deslocado na direção da oxidação do íon cádmio, e portanto, não é observada.



Equação 6.7

Os valores de pH no biorreator, ilustrados na Figura 6.71, demonstram a estabilidade operacional do mesmo. Esta estabilidade também está corroborada pela Figura 6.72 que mostra a alcalinidade total e a bicarbonato (AT e AB, respectivamente) em termos de concentração equivalente de carbonato de cálcio (CaCO_3), ácidos voláteis totais (AVT) em termos de equivalência com uma concentração de ácido acético (HAc, HC_3COOH).

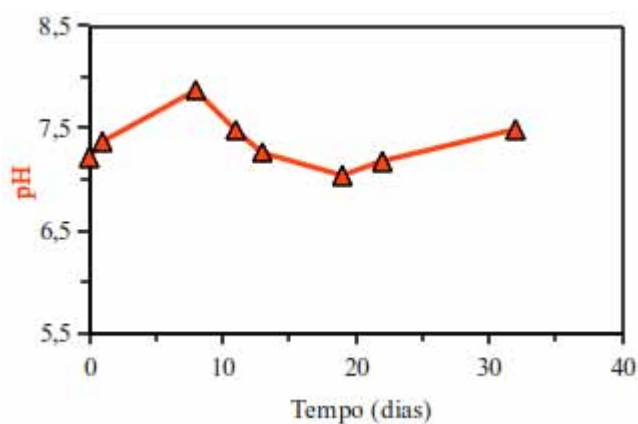


Figura 6.71 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator durante a Condição III-a.

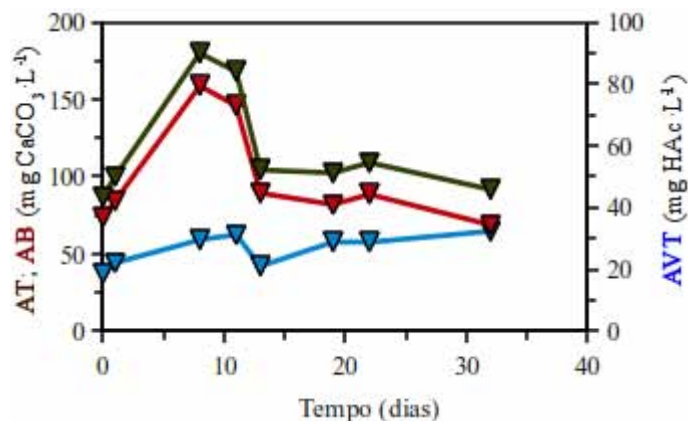


Figura 6.72 - Monitoramento da concentração de alcalinidade total (\blacktriangledown AT) e alcalinidade em termos de bicarbonato (\blacktriangledown AB) e ácidos voláteis totais (\blacktriangledown AVT), durante a operação do biorreator na Condição III-a.

A estabilidade do reator pode ser verificada analisando o gráfico de pH (representado pela Figura 6.71) e pelo gráfico de AT/AB/AVT (Figura 6.72). O pH sempre se manteve estável e em valores próximos à neutralidade enquanto foi observado uma geração de alcalinidade e os ácidos voláteis se mantiveram em valores constantes e satisfatórios.

Os monitoramentos do comportamento da concentração dos ácidos voláteis foram determinados por cromatografia líquida (HPLC), sendo que a Tabela 6.38 mostra o comportamento dos ácidos voláteis detectados na presente condição III-a.

Tabela 6.38 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição III-a.

| Ácido | Concentração (mg·L ⁻¹) | Concentração (mg O ₂ ·L ⁻¹) |
|-------------|---------------------------------------|---|
| Cítrico | - | - |
| Málico | - | - |
| Lático | 5,6 ± 1,0 (14) | 6,0 ± 1,0 (14) |
| Fórmico | 3,3 ± 0,2 (14) | 1,2 ± 0,1 (14) |
| Succínico | 6,8 ± 3,2 (6) | 6,5 ± 3,0 (6) |
| Acético | 5,7 ± 2,1 (14) | 6,1 ± 2,2 (14) |
| Propiônico | 4,3 ± 0,8 (11) | 6,4 ± 1,2 (11) |
| Isobutírico | - | - |
| Butírico | 5,7 ± 1,5 (14) | 10 ± 2,8 (14) |
| Isovalérico | 7,0 ± 1,8 (13) | 15 ± 4 (13) |
| Valérico | 8,5 ± 3,5 (14) | 18 ± 8 (14) |
| Capróico | - | - |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas

A Tabela 6.38 caracteriza a matéria orgânica do efluente do biorreator em termos de ácidos voláteis. A Figura 6.73 mostra a composição percentual da concentração de matéria orgânica dissolvida (C_s^D) em termos dos ácidos voláteis determinados.

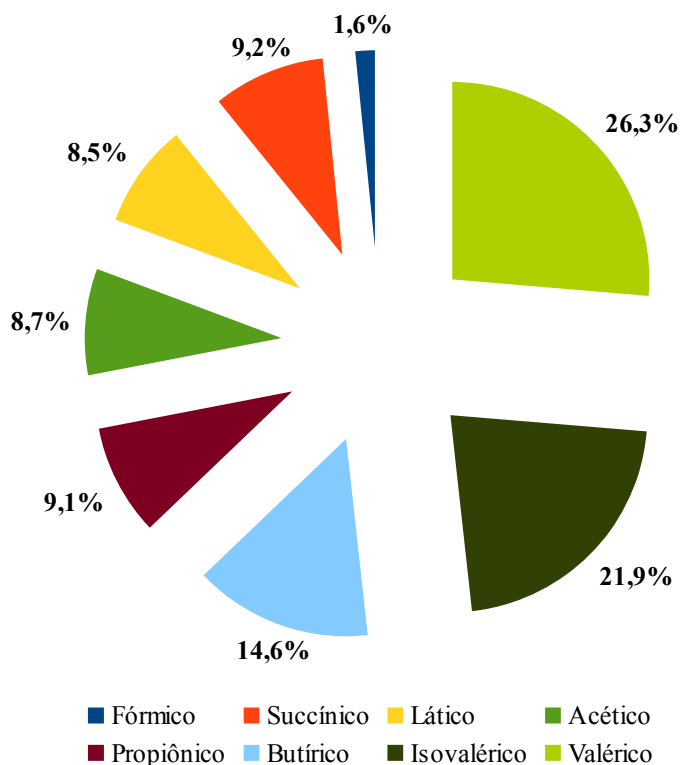


Figura 6.73 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição III-a.

Durante a operação do reator, os ácidos málico, cítrico, isobutírico e capróico se mantiveram sempre abaixo do limite de detecção do cromatógrafo, não sendo detectados. Os ácidos valérico e isovalérico, de cadeia mais longa, compreenderam 48,5% da matéria orgânica afluente, enquanto os demais ácidos se mantiveram em proporções menores. Este efluente do biorreator tem características de ser oriundo de um processo tipicamente estável, sem grandes acúmulos na concentração de ácidos voláteis e com concentrações baixas do ácido acético, indicando que tais substratos estão sendo consumidos pelas comunidades microbianas acetoclásticas.

Os perfis de concentração de matéria orgânica da condição III-a, tanto na forma dissolvida (C_S^D) como na forma total (C_S^T) estão ilustrados respectivamente nas Figura 6.74 e Figura 6.75.

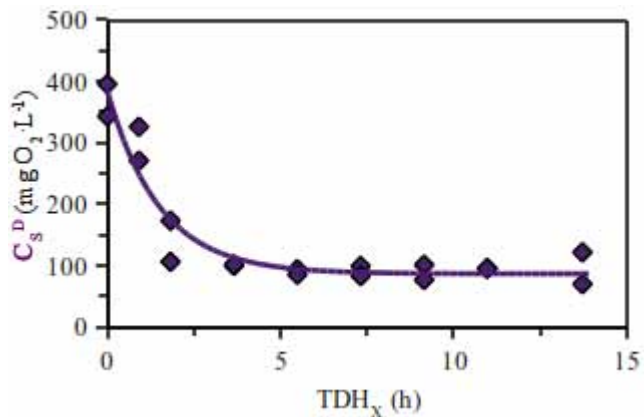


Figura 6.74 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (C_s^D), no biorreator operado na Condição III-a.

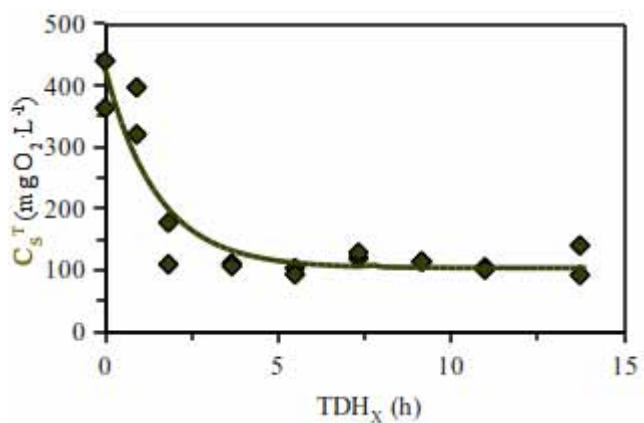


Figura 6.75 - Perfil espacial de concentração de substrato na forma total (C_s^T), no biorreator operado na Condição III-a.

Conforme descrito no capítulo 5.2.4, página 95, o modelo cinético de primeira ordem foi ajustado aos perfis de concentração de matéria orgânica, sendo calculados os parâmetros cinéticos intrínsecos da condição. A Tabela 6.39 compara os valores desses parâmetros entre a concentração de matéria orgânica total (C_s^T) e dissolvida (C_s^D).

Tabela 6.39 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (C_S^T) e total (C_S^D) obtidos durante a operação do biorreator na Condição III-a.

| Parâmetro | Valor | |
|----------------------------------|----------------|----------------|
| | C_S^T | C_S^D |
| R^2 | 0,91 | 0,84 |
| C_S^I (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | 384 ± 23 | 426 ± 34 |
| C_S^R (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | 87 ± 11 | 103 ± 17 |
| k_1^{App} (h^{-1}) | $0,67 \pm 0,1$ | $0,66 \pm 0,2$ |

A partir dos parâmetros cinéticos sumarizados na Tabela 6.39 e mostrados nas Figuras 6.74 e 6.75, observa-se que a exemplo da condição controle (C), houve um rápido decaimento até um TDH de 4 horas no biorreator, seguido por resultados estáveis. O perfil também foi típico de um biorreator anaeróbio operado em condições operacionais estáveis.

O perfil espacial de concentração dos ácidos voláteis, na condição III-a, está ilustrado pela Figura 6.76.

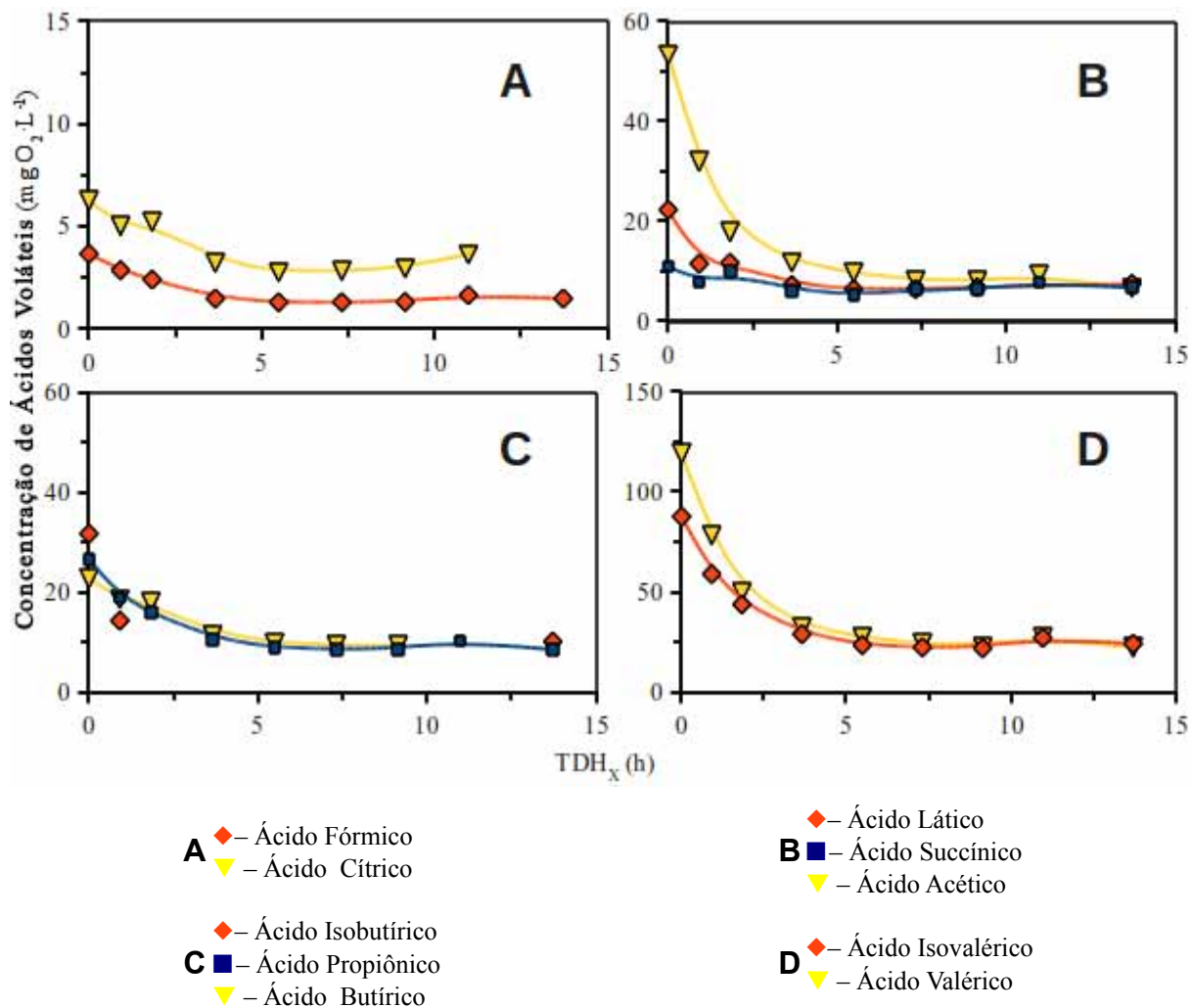


Figura 6.76 - Perfis espaciais de concentração de ácidos voláteis no biorreator operado na condição Condição III-a.

Todos os ácidos analisados apresentaram um comportamento análogo aos dos perfis de concentração de matéria orgânica, apresentando uma produção nos primeiros pontos do reator e seguindo com um consumo até valores constantes. Esse comportamento é mais uma evidência de estabilidade do reator. A Figura 6.74 mostra a parcela de cada ácido no perfil de concentração de matéria orgânica dissolvida.

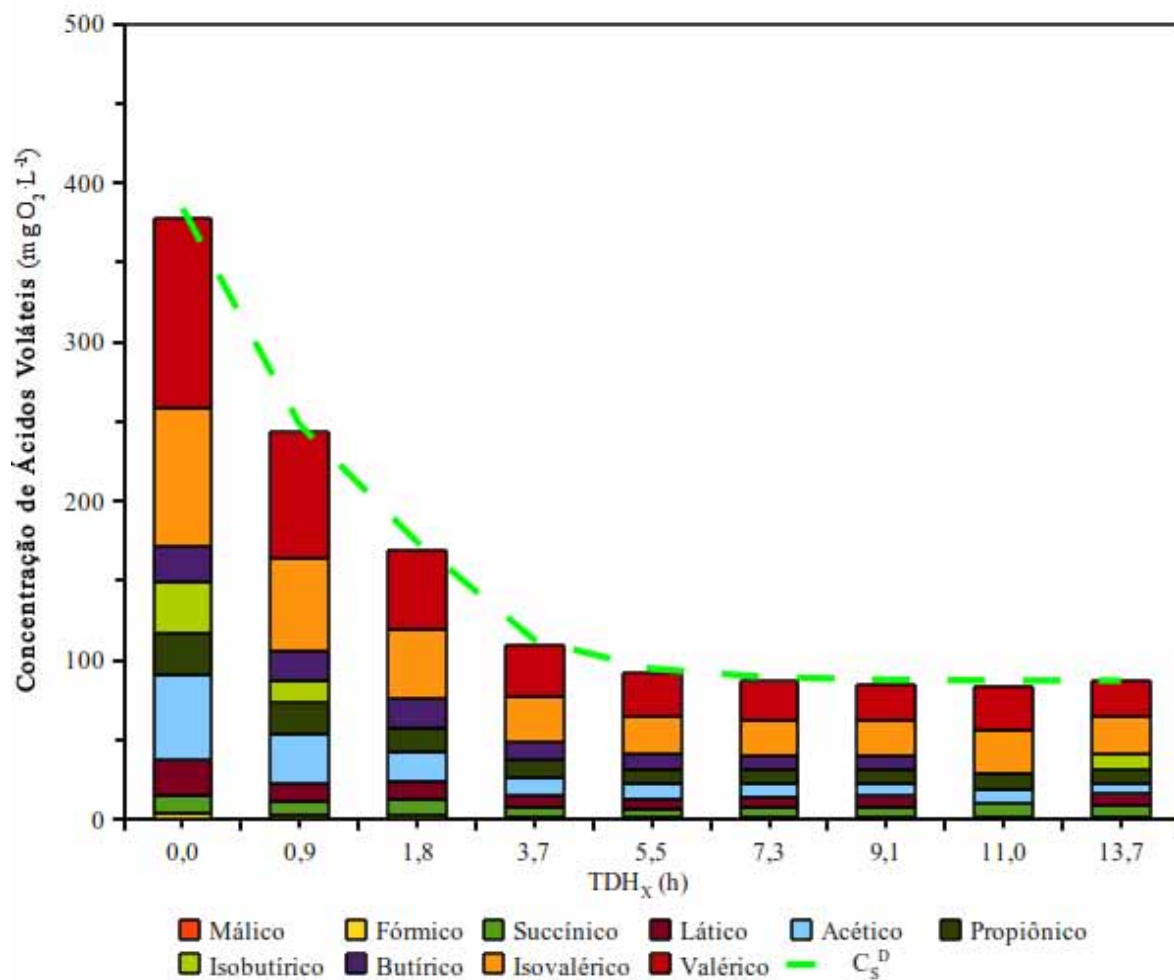


Figura 6.77 - Contribuição dos ácidos voláteis totais no perfil de concentração de matéria orgânica dissolvida na Condição III-a.

O comportamento relativo dos ácidos voláteis durante o perfil foi sempre de consumo relativo. Todos os ácidos compreenderam frações cada vez menores ao longo do biorreator. Este comportamento demonstra estabilidade do sistema, visto que não houve qualquer acúmulo desses ácidos, típico de sistemas nos quais o efeito do agente tóxico em alguma etapa do processo anaeróbio desequilibra a dinâmica dos ácidos orgânicos voláteis.

Concluindo, apesar do reator apresentar menores eficiências de remoção de matéria orgânica quando comparado com a condição controle, ele operou com eficiências de remoção de matéria orgânica satisfatórias (81% para matéria orgânica total e 86% para matéria orgânica dissolvida) e sempre apresentando estabilidade e operando em regime permanente.

6.12. Condição III-b

Na operação na condição III-b o biorreator tratou uma água residuária contendo uma concentração média do íon cádmio (Cd^{2+}) de $4,41 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$. Durante os 26 dias de operação, o tempo de detenção hidráulica real da água residuária no biorreator foi de $11,7 \pm 3$ horas, o que corresponde à uma vazão de $0,35 \pm 0,03 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$. Após poucos dias de operação era possível verificar a formação de um polímero extracelular de coloração amarela, característica de compostos orgânicos contendo cádmio. Os resultados da condição III-b estão mostrados na Tabela 6.40, que mostra os valores médios do monitoramento, e na Tabela 6.41, que mostra os valores das cargas aplicadas e removidas pelo biorreator.

Tabela 6.40 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição III-b.

| Variável | Afluente | | Efluente | |
|--|--------------------------------|------|--------------------------------|------|
| C_S^T (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | 517 ± 71 [643-416] | (12) | 115 ± 33 [187-66] | (16) |
| Y_S^T | - | | $0,78 \pm 0,06$ | |
| C_S^D (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | - | | 84 ± 23 [130-47] | (16) |
| Y_S^D | - | | $0,84 \pm 0,04$ | |
| C_{Cd}^T (mg $Cu^{2+} \cdot L^{-1}$) | $4,41 \pm 0,50$ [5,47-3,89] | (8) | $0,97 \pm 0,46$ [1,54-0,33] | (10) |
| C_{Cd}^F (mg $Cu^{2+} \cdot L^{-1}$) | $3,03 \pm 0,42$ [3,88-2,51] | (8) | $0,48 \pm 0,20$ [0,84-0,20] | (10) |
| Y_{Cd} | $0,31 \pm 0,07$ | | $0,47 \pm 0,13$ | |
| AVT (mgHAc $\cdot L^{-1}$) | 22 ± 5 [27-16] | (4) | 33 ± 9 [45-21] | (6) |
| AT (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 71 ± 2 [73-68] | (4) | 104 ± 2 [108-101] | (6) |
| AI (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 30 ± 3 [32-26] | (4) | 55 ± 4 [62-49] | (6) |
| AP (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 41 ± 4 [45-36] | (4) | 49 ± 6 [54-39] | (6) |
| AB (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 55 ± 4 [60-50] | (4) | 81 ± 7 [91-72] | (6) |
| AI/AP | $0,75$ | | $1,13$ | |
| pH | $7,6 \pm 0,2$ [7,7-7,4] | (4) | $6,9 \pm 0,2$ [7,1-6,6] | (6) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Tabela 6.41 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição III-b.

| Variável | Valor | |
|--|----------------------------|------|
| COA (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 1,06 ± 0,15 [1,32-0,85] | (12) |
| COR (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,82 ± 0,07 [0,92-0,68] | (16) |
| COA ^E (g O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 94 ± 13 [117-76] | (16) |
| COR ^E (g O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 73 ± 6 [82-60] | (13) |
| CA _{Cd} (mg Cd ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 9,04 ± 1,03 [11,2-7,98] | (8) |
| CR _{Cd} (mg Cd ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 7,06 ± 0,94 [8,37-5,89] | (10) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Na condição III-b, o biorreator apresentou uma queda na eficiência quando comparado com a condição III-a, mostrando que o efeito tóxico do cádmio se tornou mais pronunciado nesta condição. No entanto, os valores de ácidos voláteis e de alcalinidade indicam que a operação apresentou estabilidade, e as cargas de matéria orgânica removida indicam uma operação com eficiência satisfatória (apresentando uma diferença média de 77% entre as cargas volumétricas aplicadas e removidas). Assim como na condição III-a e em toda a condição II, a diferença entre os valores da concentração de metal no afluente e no efluente indica que o sistema removeu metal, fazendo com que se acumulasse no biorreator. Esta hipótese pode ser corroborada pela coloração amarelada no biorreator, característica dos compostos de cádmio.

A Figura 6.78 mostra o comportamento da concentração de matéria orgânica total (C_S^T) e dissolvida (C_S^D), e na Figura 6.79 suas respectivas eficiências de remoção de matéria orgânica (Y_S^T e Y_S^D), para o biorreator operando na condição III-a.

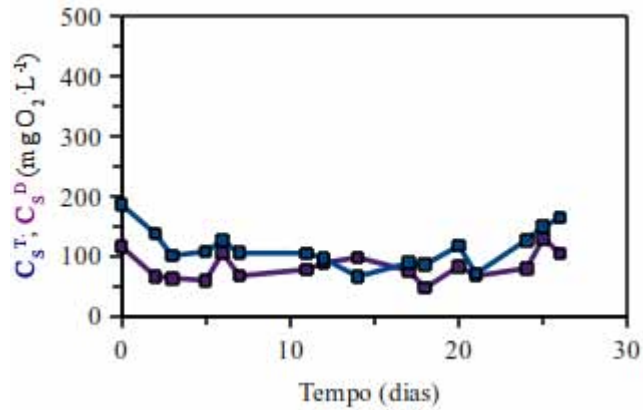


Figura 6.78 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (C_s^T e C_s^D), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição III-b.

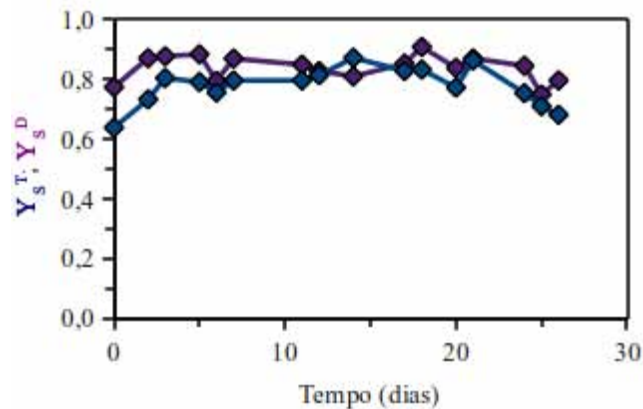


Figura 6.79 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido (Y_s^T e Y_s^D), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição III-b.

Verifica-se nos gráficos representados pelas Figura 6.78 e Figura 6.79 que o biorreator sempre se manteve eficiente, apresentando sempre valores maiores que 64% para concentrações totais e 75% para concentrações de matéria orgânica dissolvida. Ao contrário da operação anterior, não foi observado o desprendimento de biomassa durante a operação, mas os valores de C_s^T e C_s^D se mantiveram com uma diferença média de 26,9%, o que pode indicar que a estrutura do biofilme

está sendo afetada pelo efeito tóxico do cádmio. No entanto, se este fenômeno ocorreu, o sistema continuou em equilíbrio, pois não houve queda de eficiência nem de estabilidade coerente com perda de biomassa.

O comportamento da concentração de cádmio total (C_{Cd}^T) e livre (C_{Cd}^L) no efluente do biorreator é mostrado na Figura 6.80.

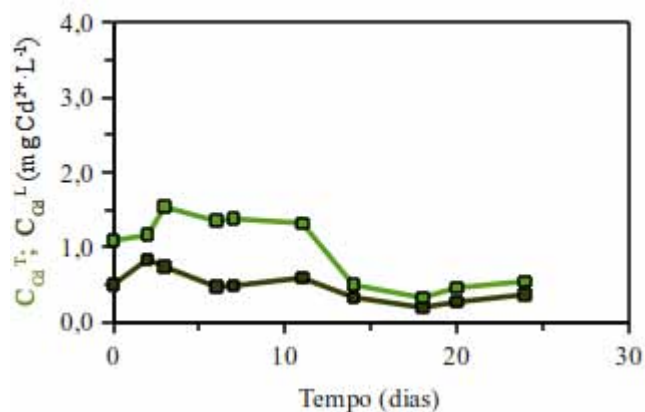


Figura 6.80 - Comportamento da concentração de cádmio total e livre (C_{Cd}^T e C_{Cd}^L) durante a operação do biorreator na Condição III-b.

As eficiências de remoção de cádmio da água residuária sintética sempre se mantiveram em valores acima de 65%, indicando que o reator estava adsorvendo ou absorvendo o cádmio da água residuária. A possibilidade do fenômeno de absorção está ligada à coloração amarelada do material viscoso do biorreator, visto que essa coloração amarelada só é observada em compostos orgânicos de cádmio, visto que o cádmio na forma iônica em solução aquosa não confere coloração alguma. Durante esta condição não foram observadas quedas nas eficiências de remoção de matéria orgânica, o que corrobora a hipótese de que, na condição III-a, tenha ocorrido um desprendimento de biomassa e polímero extracelular com cádmio adsorvido, visto que o desprendimento de material sólido do reator não foi observado durante a presente condição.

Os valores de pH no biorreator, ilustrados na Figura 6.81, demonstram a estabilidade operacional do mesmo. Esta estabilidade também está corroborada pela Figura 6.82 que mostra a concentração de alcalinidade total (AT) em termos de concentração equivalente de carbonato de cálcio (CaCO_3), ácidos voláteis totais (AVT) em termos de equivalência com uma concentração de ácido acético (HAc, HC_3COOH).

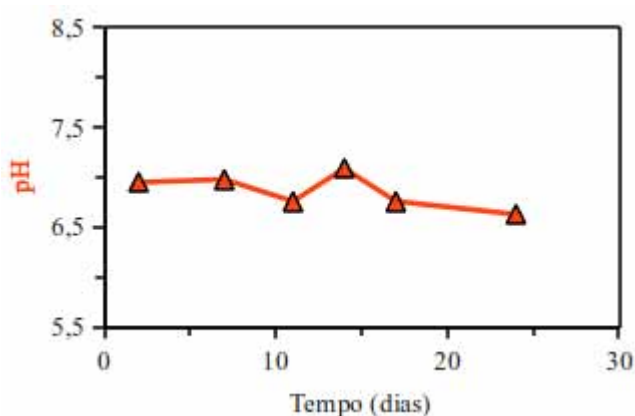


Figura 6.81 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator durante a Condição III-b.

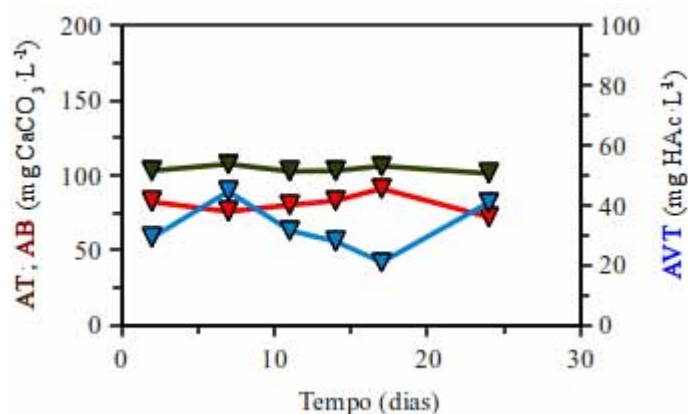


Figura 6.82 - Monitoramento da concentração de alcalinidade total (\blacktriangledown AT) e alcalinidade em termos de bicarbonato (\blacktriangledown AB) e ácidos voláteis totais (\blacktriangledown AVT), durante a operação do biorreator na Condição III-b.

Durante toda a operação do reator na condição III-b, na qual ele foi alimentado com água residuária contendo $4,41 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$, o biorreator mostrou-se estável. Analisando o gráfico de pH (representado pela Figura 6.81) pode-se verificar que o pH sempre se manteve estável e em valores próximos à neutralidade e a Figura 6.82, que mostra o gráfico dos ácidos voláteis totais (AVT) e das alcalinidades total (AT) e a bicarbonato (AB), indica uma geração de alcalinidade com relação ao efluente que os ácidos voláteis se mantiveram em valores constantes e satisfatórios.

Os monitoramentos do comportamento da concentração dos ácidos voláteis foram determinados por cromatografia líquida (HPLC), sendo que a Tabela 6.42 mostra o comportamento dos ácidos voláteis detectados na presente condição III-a.

Tabela 6.42 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição III-b.

| Ácido | Concentração ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | Concentração ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) |
|-------------|---|---|
| Cítrico | $3,6 \pm 0,2$ (6) | $2,4 \pm 0,1$ (6) |
| Málico | $1,4 \pm 0,2$ (5) | $1,0 \pm 0,1$ (5) |
| Lático | $4,9 \pm 0,2$ (13) | $5,2 \pm 0,2$ (13) |
| Fórmico | $1,4 \pm 0,2$ (13) | $0,5 \pm 0,1$ (13) |
| Succínico | $5,8 \pm 1,1$ (13) | $5,5 \pm 1,1$ (13) |
| Acético | $3,5 \pm 0,6$ (13) | $3,7 \pm 0,7$ (13) |
| Propiônico | $3,5 \pm 0,3$ (13) | $5,3 \pm 0,5$ (13) |
| Isobutírico | $3,7 \pm 0,5$ (13) | $6,6 \pm 1,0$ (13) |
| Butírico | $4,3 \pm 1,1$ (12) | $7,8 \pm 2,0$ (12) |
| Isovalérico | $7,1 \pm 2,8$ (13) | $16 \pm 6,2$ (13) |
| Valérico | $7,9 \pm 2,5$ (13) | $17 \pm 5,4$ (13) |
| Capróico | $5,7 \pm 2,4$ (8) | $13 \pm 5,3$ (8) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas

A Tabela 6.42 caracteriza a matéria orgânica do efluente do biorreator em termos de ácidos voláteis. A Figura 6.83 mostra a composição percentual da concentração de matéria orgânica dissolvida (C_s^D) em termos dos ácidos voláteis determinados.

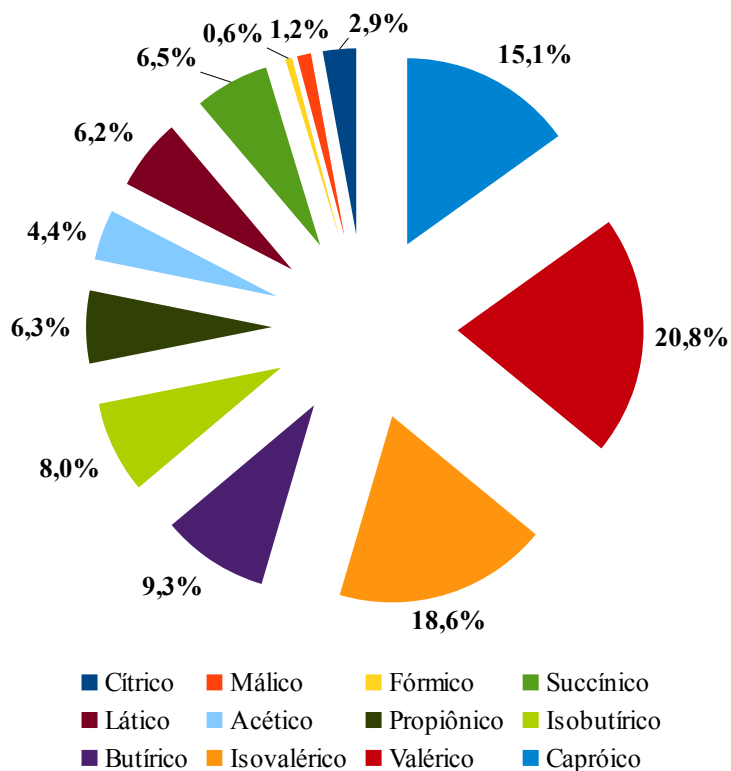


Figura 6.83 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição III-b.

Tipicamente em águas residuárias contendo substâncias tóxicas ao processo anaeróbio, a presença preponderante dos ácidos de cadeia maior que o acético, indica que as bactérias responsáveis principalmente pelo processo de acetogênese se encontram inibidas. Os ácidos capróico, valérico e isovalérico correspondem à 54,5% de toda a matéria orgânica dissolvida no efluente do biorreator, indicando que o sistema sofre inibição nesses passos metabólicos. No entanto, a baixa concentração de ácido acético no sistema mostra que não houve acúmulo deste ácido, conseqüentemente pode se inferir que não houve inibição das comunidades

acetoclásticas. Embora o biorreator não tenha apresentado acúmulo de nenhum ácido, a proporção de ácido propiônico aumentou frente a condição III-a, o que poderia indicar um princípio de instabilidade.

Os perfis de concentração de matéria orgânica da condição III-a, tanto na forma dissolvida (C_s^D) como na forma total (C_s^T) estão ilustrados, respectivamente, nas Figura 6.84 e Figura 6.85.

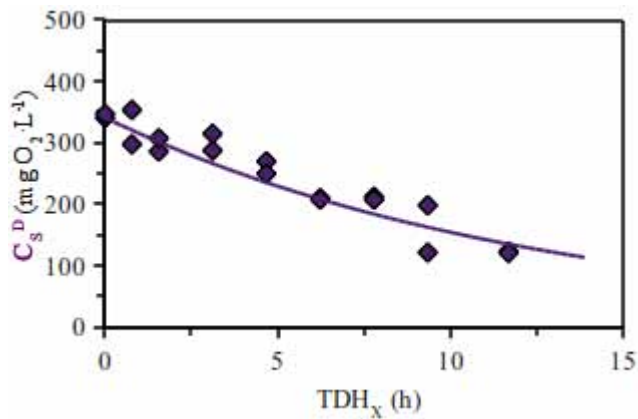


Figura 6.84 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (C_s^D), no biorreator operado na Condição III-b.

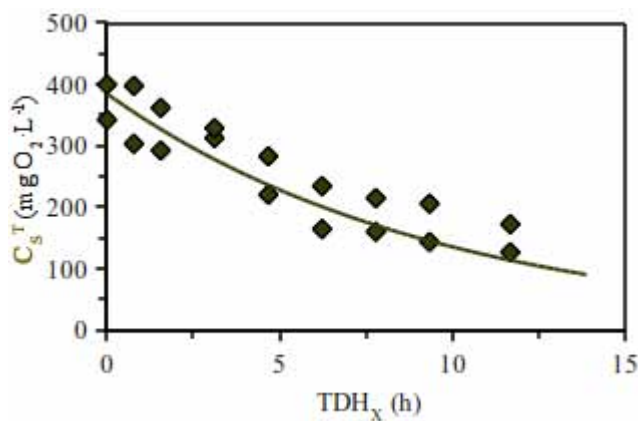


Figura 6.85 - Perfil espacial de concentração de substrato na forma total (C_s^T), no biorreator operado na Condição III-b.

Conforme descrito no capítulo 5.2.4, página 95, o modelo cinético de primeira ordem foi ajustado aos perfis de concentração de matéria orgânica, sendo calculados os parâmetros cinéticos intrínsecos da condição. A Tabela 6.43 compara os valores desses parâmetros entre a concentração de matéria orgânica total (C_S^T) e dissolvida (C_S^D).

Tabela 6.43 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (C_S^D) e total (C_S^T) obtidos durante a operação do biorreator na Condição III-b.

| Parâmetro | Valor | |
|----------------------------------|------------------|------------------|
| | C_S^T | C_S^D |
| R^2 | 0,84 | 0,93 |
| C_S^I (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | 385 ± 20 | 341 ± 11 |
| C_S^R (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | 0 (forçado) | 0 (forçado) |
| k_1^{App} (h^{-1}) | $0,104 \pm 0,02$ | $0,079 \pm 0,01$ |

Ao analisar os perfis de concentração de matéria orgânica no biorreator operado na condição III-b, verifica-se que o efeito inibitório do íon cádmio é bem evidente. A concentração de matéria orgânica mostrou um declínio muito mais lento, fato corroborado pelos valores dos coeficientes cinéticos. Foi necessário forçar o valor de concentração residual em zero, pois o ajuste respondia somente valores negativos para este parâmetro, o que destitui o seu significado físico. Outro fenômeno que foi verificado durante o perfil, foi que o parâmetro cinético aparente (k_1^{App}) apresentou um valor maior para o perfil de matéria orgânica total do que para o perfil de matéria orgânica dissolvida. Esta observação pode ser explicada pelo aumento da proporção da matéria orgânica particulada na parte inferior do biorreator, corroborando o efeito de aumento de sólidos no efluente do biorreator frente ao aumento da carga de cádmio aplicada.

A Figura 6.85 ilustra o comportamento dos ácidos voláteis analisados por cromatografia líquida ao longo do biorreator.

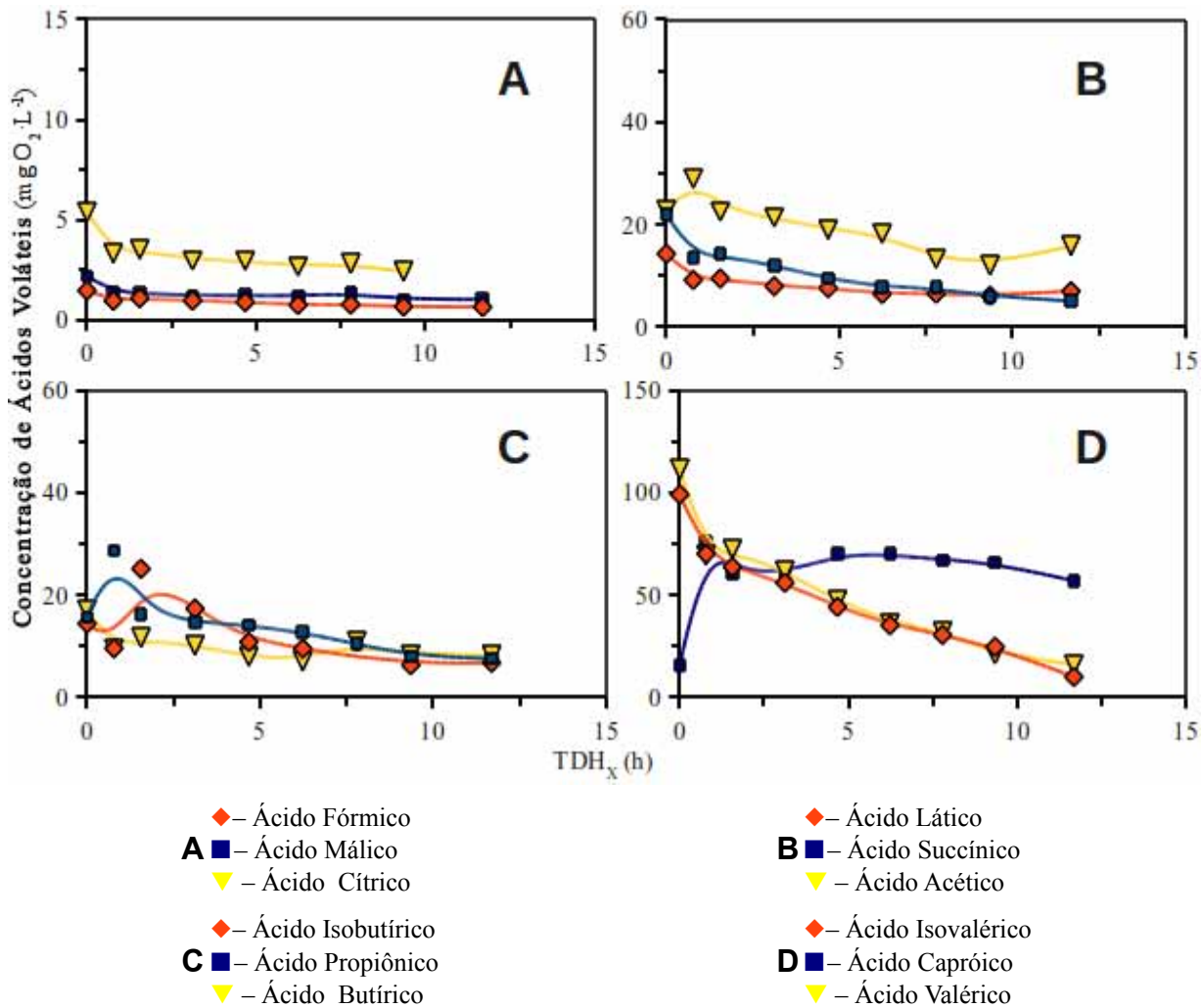


Figura 6.86 - Perfis espaciais de concentração de ácidos voláteis no biorreator operado na condição Condição III-b.

Os ácidos fórmico, málico e butírico foram rapidamente produzidos em suas concentrações de equilíbrio no biorreator e se mantiveram em concentrações quase constantes. Os ácidos cítrico, succínico e láctico foram produzidos no início do biorreator e consumidos até um valor de concentração constante. Os ácidos acético e propiônico apresentaram um pico de produção no TDH de 1,0 hora sendo prontamente consumidos até uma concentração residual, indicando que as comunidades acetoclásticas estão apresentando alguma inibição, mas ainda são competitivas na utilização do acetato. O ácido isobutírico apresentou um pico de produção em um TDH de 2,0 horas, indicando que as bactérias acetogênicas responsáveis por metabolizar este substrato também estão inibidas. Os ácidos valérico e isovalérico foram prontamente produzidos na

fração inicial do biorreator, mas foram lentamente consumidos ao longo do perfil, mais uma vez indicando que as comunidades acidogênicas e acetogênicas estão sob uma ação inibitória do íon cádmio. A produção e estabilização do ácido capróico em um valor constante, mostra que as bactérias acidogênicas responsáveis por produzir este ácido foram afetadas pelo efeito tóxico, assim como as comunidades acetogênicas e acidogênicas que metabolizam este substrato em acetato e em ácidos orgânicos de cadeia menor.

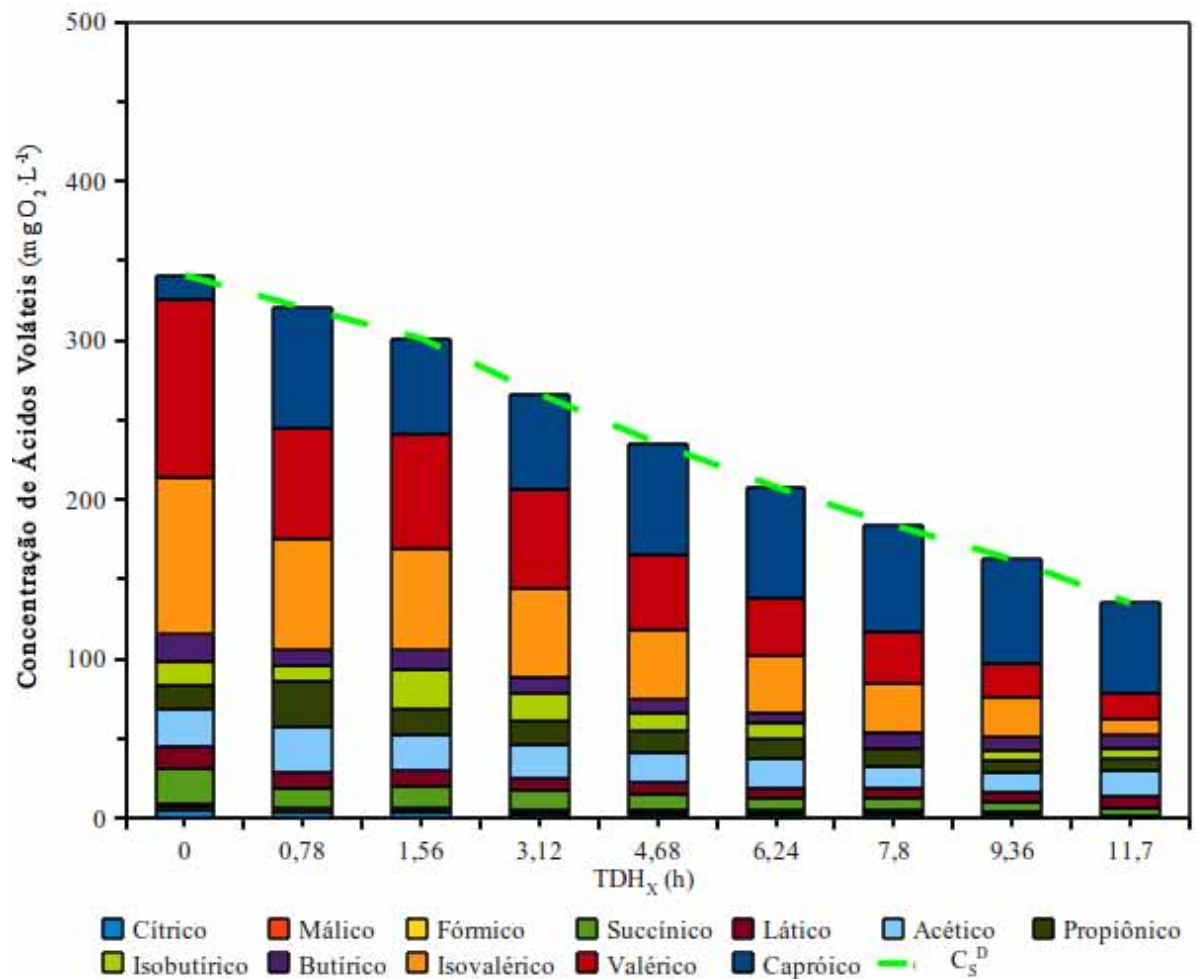


Figura 6.87 - Contribuição dos ácidos voláteis totais no perfil de concentração de matéria orgânica dissolvida na Condição III-b.

A Figura 6.87 mostra que as proporções relativas a cada ácido, em cada ponto do perfil, indicam vários pontos de inibição no metabolismo anaeróbio. Percebe-se que a partir do TDH de 0,78 h, a proporção relativa ao ácido capóico aumenta, indicando uma possível anomalia na fase de hidrólise da matéria orgânica para este ácido. Embora os valores tenham se mantido estáveis e sem um aumento de concentração a partir do TDH de 3,12 horas, é possível inferir que o comportamento dos ácidos voláteis mostram uma desestabilização eminente do processo.

Embora o biorreator tenha se mantido estável e eficiente durante esta operação, uma análise da condição mostra que o reator está com muito de seus processos inibidos, e talvez um TDH maior do que o utilizado para a presente operação fizesse com que o reator aumentasse a sua eficiência.

6.13. Condição III-c

Na condição III-c, o biorreator foi alimentado com água residuária sintética contendo $6,15 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$ teve uma duração de 26 dias e o tempo de detenção hidráulica real da água residuária no biorreator foi de $12,4 \pm 0,5$ horas, tal que a vazão no biorreator foi de $0,39 \pm 0,02 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$. Durante toda esta condição o meio suporte da biomassa apresentou uma coloração amarelada intensa, típica de compostos de cádmio. Durante a condição III-c biorreator apresentou instabilidade e queda na eficiência ao final da operação, tal que não foram realizados os perfis e o reator foi desativado ao término da operação. Na determinação do valor crítico para a concentração de cádmio que torne o processo biológico inviável não deve considerar a concentração de cádmio afluente como a concentração crítica de cádmio (a exemplo da condição II-d), pois a adsorção do cádmio no meio suporte fez com que a concentração *in situ* dessa espécie na matriz de imobilização e, conseqüentemente no biofilme, fosse muito elevada.

Tabela 6.44 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição III-c.

| Variável | Afluente | | Efluente | |
|--|--------------------------------|------|--------------------------------|------|
| C_S^T (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | 513 ± 107 [784-409] | (11) | 245 ± 54 [330-105] | (15) |
| Y_S^T | - | | $0,52 \pm 0,11$ | |
| C_S^D (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | - | | 202 ± 55 [260-67] | (15) |
| Y_S^D | - | | $0,61 \pm 0,11$ | |
| C_{Cd}^T (mg $Cu^{2+} \cdot L^{-1}$) | $6,15 \pm 0,92$ [6,82-4,26] | (7) | $2,63 \pm 0,70$ [3,40-1,15] | (9) |
| C_{Cd}^L (mg $Cu^{2+} \cdot L^{-1}$) | $4,29 \pm 1,24$ [6,51-2,72] | (7) | $1,73 \pm 0,53$ [2,38-0,76] | (9) |
| Y_{Cu} | $0,31 \pm 0,14$ | | $0,34 \pm 0,09$ | |
| AVT (mgHAc $\cdot L^{-1}$) | 22 ± 3 [24-20] | (2) | 64 ± 18 [89-42] | (7) |
| AT (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 75 ± 3 [77-73] | (2) | 84 ± 10 [99-71] | (7) |
| AI (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 29 ± 1 [30-29] | (2) | 50 ± 4 [54-46] | (7) |
| AP (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 46 ± 4 [48-43] | (2) | 34 ± 9 [48-24] | (7) |
| AB (mgCaCO ₃ $\cdot L^{-1}$) | 59 ± 1 [59-58] | (2) | 39 ± 19 [69-20] | (7) |
| AI/AP | 0,64 | | 1,53 | |
| pH | $7,7 \pm 0,4$ [7,9-7,4] | (2) | $6,9 \pm 0,2$ [7,1-6,7] | (7) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Tabela 6.45 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição III-c.

| Parâmetro | Valor | |
|--|----------------------------|------|
| COA (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 1,00 ± 0,21 [1,52-0,79] | (11) |
| COR (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,52 ± 0,11 [0,79-0,35] | (15) |
| COA ^E (mg O ₂ ·g SVT ¹ ·d ⁻¹) | 81 ± 17 [124-64] | (11) |
| COR ^E (mg O ₂ ·g SVT ¹ ·d ⁻¹) | 42 ± 9 [64-29] | (15) |
| CA _{Cd} (mg Cd ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 11,9 ± 1,79 [13,2-8,26] | (7) |
| CR _{Cd} (mg Cd ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 6,81 ± 1,35 [9,69-5,33] | (9) |

** Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.*

A Figura 6.59 mostra o comportamento da concentração de matéria orgânica total (C_S^T) e dissolvida (C_S^D), e na Figura 6.60 suas respectivas eficiências de remoção de matéria orgânica (Y_S^T e Y_S^D), para o biorreator operando na condição II-d.

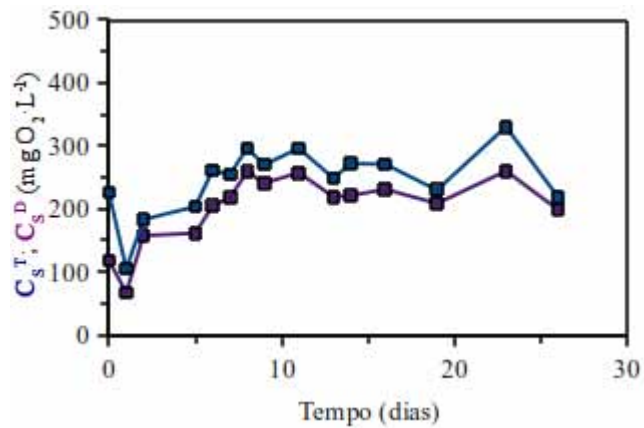


Figura 6.88 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (C_s^T e C_s^D), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição III-c.

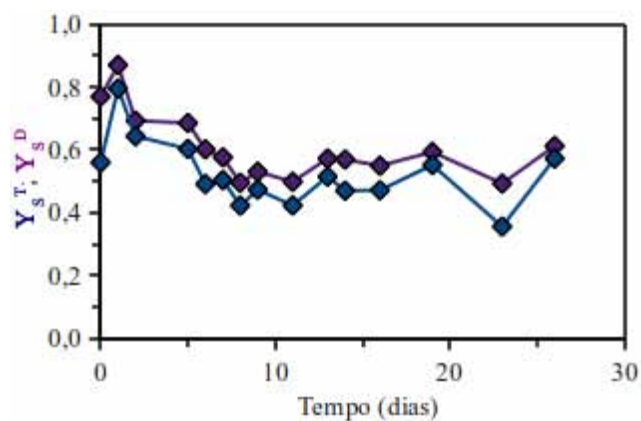


Figura 6.89 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido (Y_s^T e Y_s^D), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição III-c.

A queda na eficiência de remoção de matéria orgânica é evidente quando analisadas a Figura 6.88 e a Figura 6.89, nas quais é possível verificar que a partir do 5º dia de operação o reator se manteve com baixas eficiências. Esses valores não mostram evidências de instabilidades, tal que aparentemente a remoção de matéria orgânica se tornou aparentemente estável, atingindo o regime permanente, após a queda na eficiência inicial.

O comportamento da concentração de cádmio total (C_{Cd^T}) e livre (C_{Cd^L}) no efluente do biorreator é mostrado na Figura 6.90.

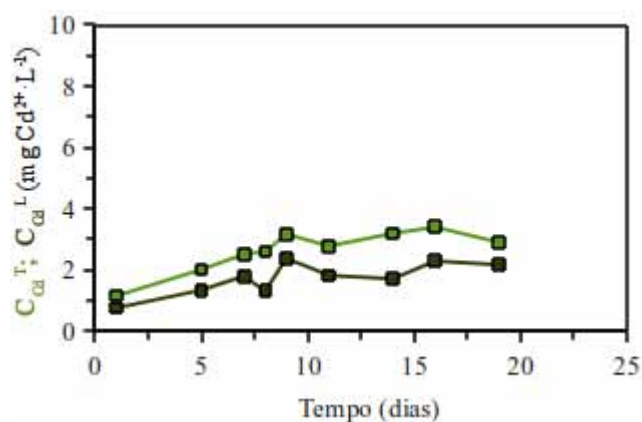


Figura 6.90 - Comportamento da concentração de cádmio total e livre (C_{Cd^T} e C_{Cd^L}) durante a operação do biorreator na Condição III-c.

Pela Figura 6.90 é possível verificar que a capacidade de adsorção do biorreator aparentemente se exauriu, visto que a eficiência de remoção de cádmio tanto total como livre apresentou um declínio constante. Esta observação pode suportar a hipótese de estar havendo algum fenômeno de absorção (ou seja, o cádmio pode estar sendo retido quimicamente) em algum produto do metabolismo anaeróbico, como o polímero extracelular. Hipoteticamente, a inibição que o cádmio exerceu nesta condição experimental pode ter afetado a produção deste polímero e consequentemente o material de absorção deste cádmio, refletindo neste declínio constante da carga removida de cádmio.

Os valores de pH obtidos durante o monitoramento do biorreator estão ilustrados na Figura 6.91, assim como a Figura 6.92 mostra o comportamento da concentração de alcalinidade total (AT) e de alcalinidade a bicarbonato (AB) em termos de concentração equivalente de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e ainda a concentração de ácidos voláteis totais (AVT) em termos de equivalência com uma concentração de ácido acético (HAc, HC_3COOH).

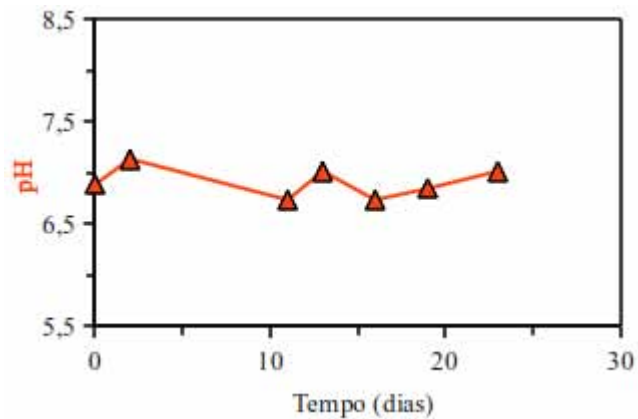


Figura 6.91 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator durante a Condição III-c.

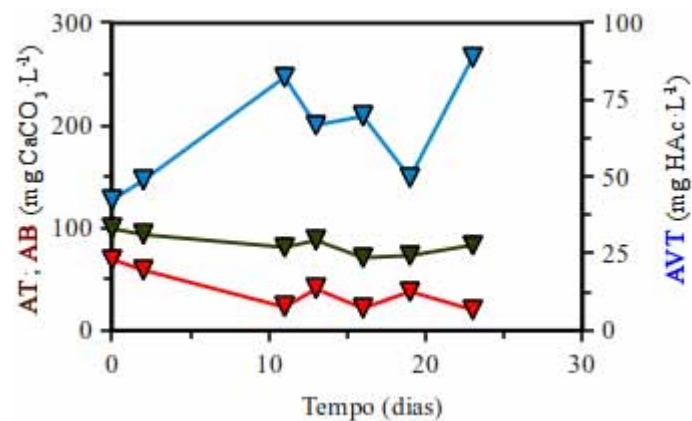


Figura 6.92 - Monitoramento da concentração de alcalinidade total (▼ AT) e alcalinidade em termos de bicarbonato (▼ AB) e ácidos voláteis totais (▼ AVT), durante a operação do biorreator na Condição III-c.

Embora os valores de pH ilustrados pela Figura 6.93 mostrem que o sistema operou sempre próximo a neutralidade e com resultados constantes, a análise do comportamento da concentração de ácidos voláteis totais (AVT), ilustrada pela Figura 6.92 mostra que o sistema sempre acumulou ácidos voláteis, o que caracteriza uma instabilidade, muito embora os valores de alcalinidade total (AT) e a bicarbonato (AB) se mantivessem em níveis satisfatórios e contantes.

Os monitoramentos do comportamento da concentração dos ácidos voláteis foram determinados por cromatografia líquida (HPLC), sendo que a Tabela 6.46 mostra o comportamento dos ácidos voláteis detectados na presente condição III-c.

Tabela 6.46 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição III-c.

| Ácido | Concentração (mg·L ⁻¹) | Concentração (mg O ₂ ·L ⁻¹) |
|-------------|---------------------------------------|---|
| Cítrico | 4,0 ± 0,2 (11) | 2,7 ± 0,1 (11) |
| Málico | 1,8 ± 0,8 (8) | 1,3 ± 0,6 (8) |
| Lático | 5,9 ± 0,3 (12) | 6,3 ± 0,3 (12) |
| Fórmico | 1,8 ± 0,2 (11) | 0,6 ± 0,1 (11) |
| Succínico | 7,1 ± 1,0 (12) | 6,8 ± 0,9 (12) |
| Acético | 18 ± 5,1 (12) | 19 ± 5,5 (12) |
| Propiônico | 11 ± 2,4 (12) | 17 ± 3,6 (12) |
| Isobutírico | 4,0 ± 0,6 (11) | 7,3 ± 1,0 (11) |
| Butírico | 4,2 ± 1,0 (12) | 7,6 ± 1,8 (12) |
| Isovalérico | 13 ± 4,7 (12) | 28 ± 10 (12) |
| Valérico | 13 ± 3,2 (12) | 29 ± 7,1 (12) |
| Capróico | 35 ± 11 (12) | 76 ± 23 (12) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas

A partir dos resultados obtidos pela análise de ácidos e mostrada na Tabela 6.30, é possível caracterizar a matéria orgânica do efluente do biorreator em termos de ácidos voláteis. A Figura 6.64 mostra a composição percentual da concentração de matéria orgânica dissolvida (C_S^D) em termos dos ácidos voláteis determinados.

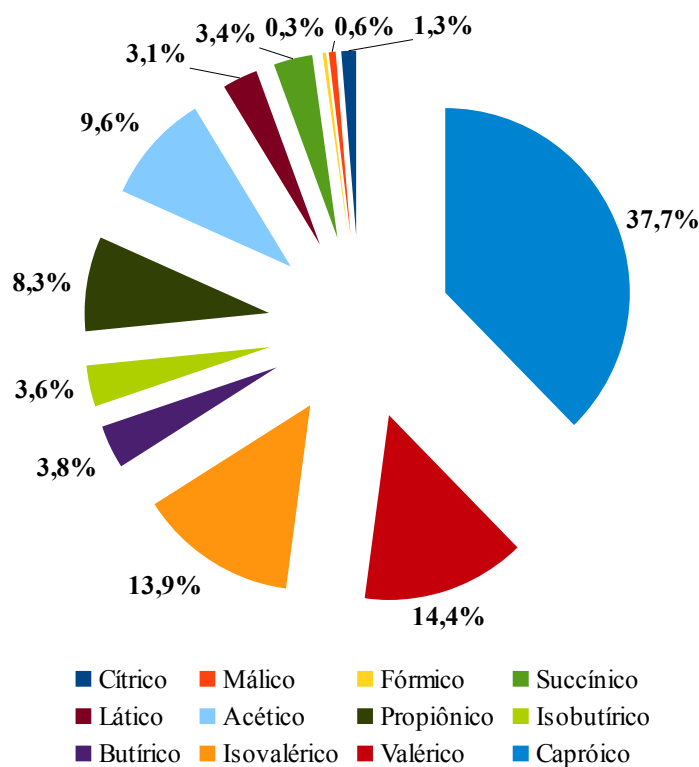


Figura 6.93 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição III-c.

A composição da matéria orgânica efluente do biorreator mostra um desvio considerável no metabolismo para a formação de ácidos voláteis de cadeia mais longa, principalmente o ácido capróico, que apresentou uma concentração muito alta ($76 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, em termos de DQO). Os ácidos valérico e isovalérico, juntamente com o ácido capróico, totalizaram 66% da matéria orgânica efluente do biorreator. As baixas proporções de ácidos butírico e isobutírico mostra que houve uma inibição muito acentuada das comunidades que convertem os ácidos de cadeia mais longa nesses metabólitos. O ácido acético acumulou durante a operação do biorreator na condição III-c, indicando que as *Archaeas* acetoclásticas também foram afetadas.

Após a desativação do biorreator nesta operação, o biorreator foi desmontado para a análise da biomassa e do meio suporte. A Figura 6.94 mostra as fotografias na desativação do biorreator.

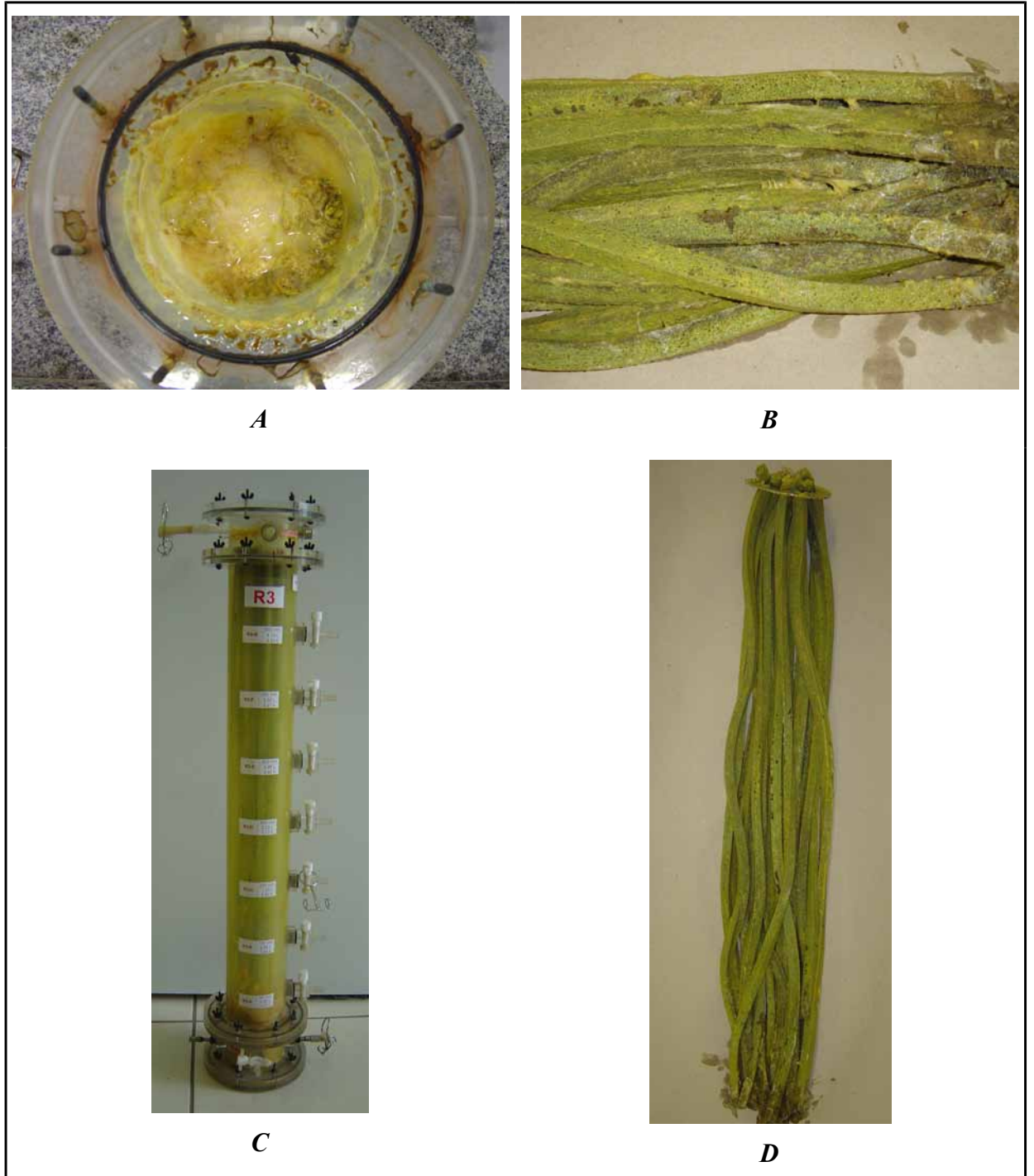


Figura 6.94 - Fotografias do biorreator após desativação na operação do biorreator alimentado com $6,15 \text{ mgCd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$, sendo **A** – Zona de Mistura; **B** – Parte inferior do meio suporte, **C** – Biorreator e **D** – Meio Suporte.

A coloração amarelada, típica de compostos orgânicos de cádmio, pode ser verificada em todas as fotografias. Na Fotografia A e na Fotografia B, pode-se verificar o aspecto e a quantidade de polímero extracelular formado. A quantidade de polímero nos espaços entre as aparas de espuma de poliuretano do reator foi de aproximadamente 200 mL, o que corresponde à cerca de 4,19% do volume útil do reator (4,77 L).

O polímero extracelular formado foi analisado através de microscopia ótica de contraste de fase e de epifluorescência, mostrada pela Figura 6.95.

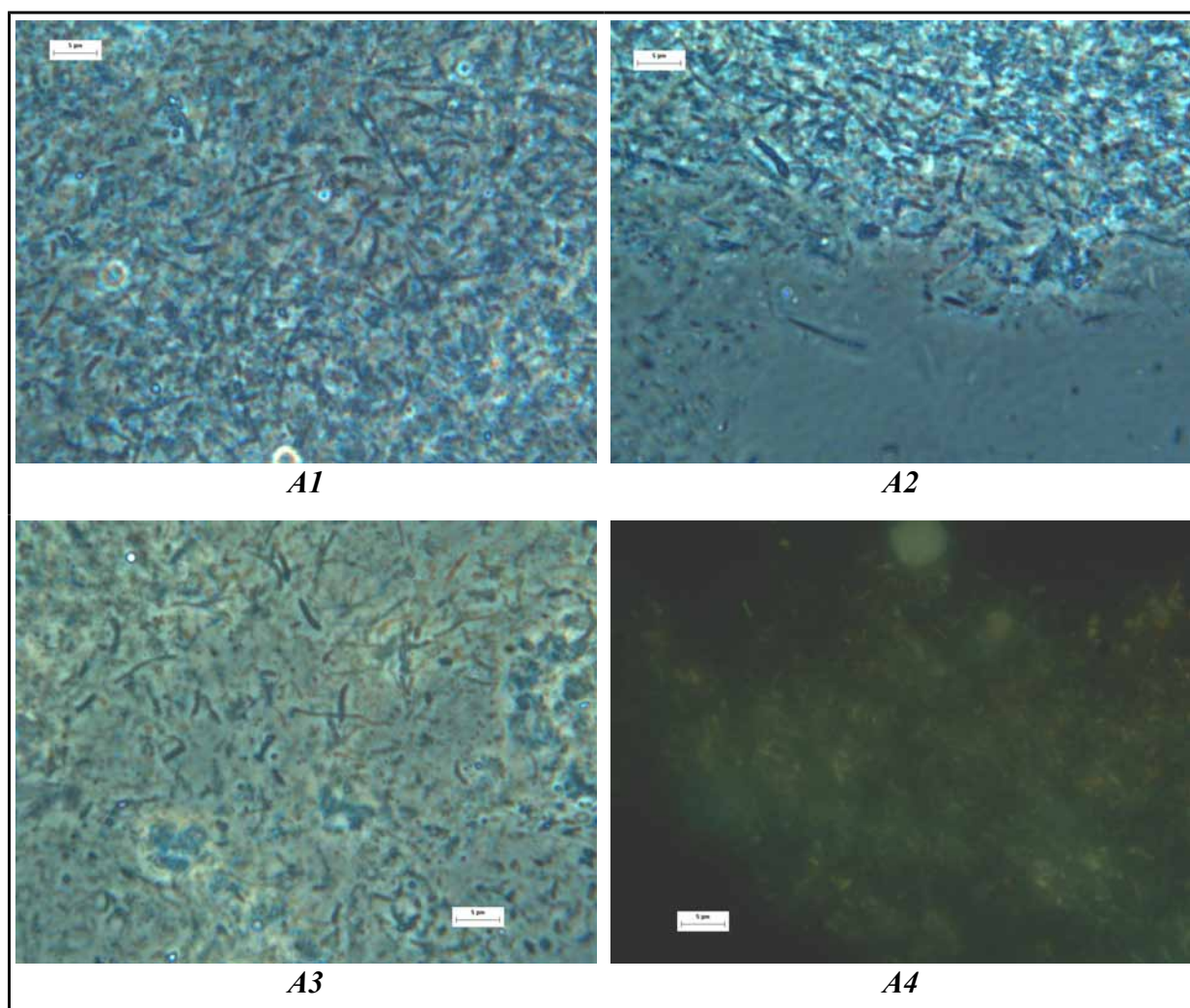


Figura 6.95 - Microfotografias na análise da biodiversidade o polímero extracelular encontrado no biorreator ao término da condição III-c, sendo: **A[1-3]** – Microfotografias da microscopia ótica de contraste de fase e **A4** – Microfotografia da microscopia ótica de epifluorescência.

A microscopia ótica de contraste de fase revelou que o polímero extracelular estava colonizado por algumas comunidades microbianas, com morfologia predominante de bacilos; e a microscopia de epifluorescência mostrou a presença de microrganismos fluorescentes, indicando a provável presença de *Archaeas*. A análise da matriz de imobilização foi realizada de forma a verificar a estratificação das comunidades microbianas e, portanto, seccionada em três partes iguais. A Figura 6.96 mostra como foi realizada a divisão do meio suporte, detalha o polímero formado no reator e mostra a análise da biodiversidade pelo método de análise de restrição de DNA ribossomal (ARDRA).

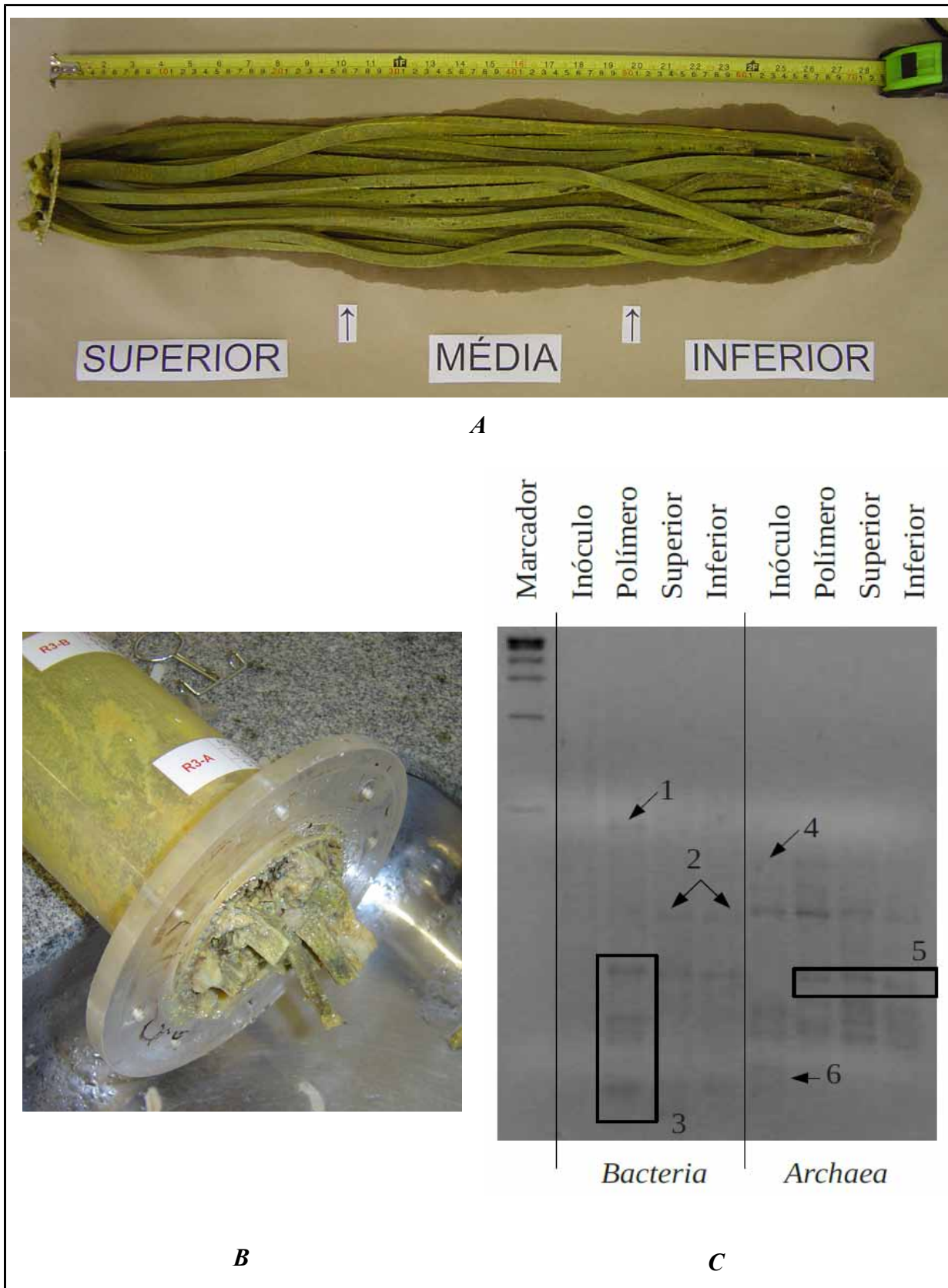


Figura 6.96 - Análise da biodiversidade na operação do biorreator ao término da condição III-c, sendo: **A** – Divisão do meio suporte; **B** – Polímero extracelular e **C** – Biodiversidade através de análise de restrição de DNA ribossomal (ARDRA).

A ARDRA foi realizada para os DNA extraídos e amplificados com primers para os domínios *Bacteria* e *Archaea*. Foram realizadas as comparações entre o inóculo inicial, o polímero encontrado no reator e as partes superior e inferior do meio suporte. Na Fotografia C, em 1, nota-se uma banda relativa a alguma comunidade do domínio *Bacteria* que só esteve presente no material polimérico, assim como as bandas em 3. As bandas mostradas em 2 mostram comunidades do domínio *Bacteria* que só estiveram presentes no meio suporte. Da mesma maneira, alguma comunidade do domínio *Archaea* relacionada a banda 4 e 6 no inóculo desapareceu tanto no polímero quanto no meio suporte. No entanto, as comunidades relacionadas com as bandas em 5 não foram encontradas inicialmente no inóculo.

Para uma análise do meio suporte, as hastes de espuma de poliuretano foram divididas em três partes, representando as secções do 1º, 2º e 3º terço do comprimento do biorreator. A Tabela 6.47 apresenta os resultados das análises realizadas para o meio suporte e do material viscoso (polímero extracelular) presentes no biorreator ao término da operação na condição II-d.

Tabela 6.47 - Análise da matriz de imobilização e do material viscoso (polímero extracelular) ao término da Condição III-c.

| Parâmetro | Parcela do Biorreator | | | |
|--|-----------------------|------|------|----------|
| | Polímero | Base | Meio | Superior |
| TDH médio (h) | - | 3,0 | 6,0 | 9,0 |
| ST (mg ST·mg suporte ⁻¹) | 0,017 | 2,30 | 1,97 | 1,79 |
| SVT (mg SVT·mg suporte ⁻¹) | 0,012 | 2,07 | 1,76 | 1,62 |
| X ^{Cd} _T (mg Cd ²⁺ ·g SVT ⁻¹) | 54,2 | 31,3 | 28,5 | 27,0 |
| X ^{Cd} _{Bio} (mg Cd ²⁺ ·g SVT ⁻¹) | - | 2,15 | - | - |

Pelos resultados sumarizados na Tabela 6.47, é possível inferir que a porção do biorreator com maior concentração de cádmio foi a inferior. A formação de polímero extracelular nesta secção pode ser verificado pelo alto valor de ST, visto que a alta concentração de cádmio na base do biorreator pode estar relacionada com essa incomum produção de polímero. A concentração

crítica do cádmio no biorreator foi calculada considerando somente para a região inferior do biorreator, a exemplo da condição II. Também foi considerado constante em todo o biorreator, e em toda a condição III, a relação entre o cádmio total e biodisponível (o ensaio de biodisponibilidade encontra-se descrito no capítulo 5.2.2, ítem C, página 81). O cádmio presente no polímero extracelular foi desconsiderado na determinação da concentração crítica de cádmio, pois se encontrava em baixa concentração, quando comparado com a concentração do cádmio na matriz de imobilização. Além disso, a biomassa presente na matriz de imobilização do biorreator não se encontrava em contato direto com o cádmio ocluído no material viscoso. A quantidade de cádmio na forma biodisponível presente no suporte foi de 2,15 mg Cd^{2+} .g SVT, e, considerando que no biorreator haviam 32 g de suporte apresentando 66,2 mg SVT, e o volume útil do biorreator foi de 4,77 L, determina-se a concentração crítica de cádmio no sistema, $C_{\text{crit}}^{\text{Cd}} = 29,8 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$.

6.14. Análise da Condição III

A condição III encerra um experimento completo que permite uma avaliação do biorreator anaeróbico contínuo de leito fixo ordenado no tratamento de águas residuárias contendo Cd^{2+} .

Esta condição foi constituída por três outras condições, à entender:

- *Condição III-a* – Na qual o biorreator foi alimentado com água residuária contendo Cd^{2+} com uma concentração de $0,40 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$.
- *Condição III-b* – Na qual o biorreator foi alimentado com água residuária contendo Cd^{2+} com uma concentração de $4,41 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$.
- *Condição III-c* – Na qual o biorreator foi alimentado com água residuária contendo Cd^{2+} com uma concentração de $6,15 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$. Nesta operação o biorreator apresentou instabilidade operacional sendo que a concentração crítica de cádmio (C^{Cd}_{crit}) foi determinada nessa condição.

Além dessas condições experimentais, a condição controle (C) também está discriminada como parâmetro de comparação entre as condições experimentais.

Pelas diferenças entre as concentrações do metal no afluente e no efluente durante toda a condição III, é possível concluir que o biorreator acumulou o cádmio, assim como a condição II essas mesmas diferenças mostram que o sistema reteve parte do cobre alimentado ao biorreator. Logo, a concentração *in situ* de cádmio foi maior que a concentração do afluente, e considerando que biomassa estava submetida a concentração de cádmio biodisponível que havia sendo acumulada, a concentração real de cádmio ao término de cada operação pode ser

determinada pelo balanço de massa deste metal no sistema. Considerando que a fração de cádmio biodisponível na fração inferior se manteve constante em todos os pontos do biorreator em em todas as operações, é possível determinar a concentração de cádmio que exerceu efeito tóxico efetivo no biofilme. A Equação 6.8 mostra o balanço de massa para o cádmio no sistema, enquanto a Tabela 6.48 demonstra os valores da concentração de cádmio biodisponível *in situ* ao término de todas as condições da condição III.

$${}^n C_{Bio}^{Cd} = ({}^{n-1}) C_{Bio}^{Cd} + \frac{t_{operação} \cdot Q \cdot ({}^A C_{Cd}^T - C_{Cd}^T)}{V_{Biorreator}} \cdot \left(\frac{X_{Bio}^{Cd}}{X_T^{Cd}} \right)$$

Equação 6.8

Sendo:

${}^n C_{Bio}^{Cd}$ – Concentração de cádmio biodisponível no biorreator na condição n ($\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$);

${}^{(n-1)} C_{Bio}^{Cd}$ – Concentração de cádmio biodisponível no biorreator na condição anterior à condição n ($\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$);

$t_{operação}$ – Tempo de operação do biorreator na condição n (h);

Q – Vazão média do biorreator ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$);

${}^A C_{Cd}^T$ – Concentração média de cádmio total no afluyente ($\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$);

C_{Cd}^T – Concentração média de cobre total no efluente ($\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$);

$V_{Biorreator}$ – Volume útil do biorreator (L);

X_{Bio}^{Cd} – Concentração específica de cobre biodisponível ($\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{mg SVT}^{-1}$);

X_T^{Cd} – Concentração específica de cobre total ($\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{mg SVT}^{-1}$).

Tabela 6.48 - Determinação da concentração biodisponível de cádmio ao término de cada condição do conjunto de condições III.

| Variável | Condição Experimental | | |
|---|-----------------------|-------|-------------|
| | III-a | III-b | III-c |
| $t_{\text{operação}} \text{ (h)}$ | 1200 | 624 | 624 |
| $Q \text{ (L} \cdot \text{h}^{-1}\text{)}$ | 0,35 | 0,45 | 0,39 |
| ${}^A C_{\text{Cd}}^T \text{ (mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$ | 0,40 | 4,41 | 6,15 |
| $C_{\text{Cd}}^T \text{ (mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$ | 0,19 | 0,97 | 2,63 |
| ${}^{(n-1)} C_{\text{Bio}}^{\text{Cd}} \text{ (mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$ | 0,00 | 1,27 | 15,2 |
| ${}^n C_{\text{Bio}}^{\text{Cd}} \text{ (mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$ | 1,27 | 15,2 | 27,5 |

A concentração crítica de cádmio no biorreator, determinada pelo balanço de massa de cádmio o sistema, durante as três condições que compreendem a condição III foi de $27,5 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$, que apresenta um pequeno desvio do valor real determinado pela análise realizada no inóculo, que corresponde a um $C_{\text{Crit}}^{\text{Cd}}$ de $29,8 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$. A variação percentual entre os valores obtidos foi de 7,7%, sendo considerado um desvio aceitável. Se for considerado o cádmio contido no polímero encontrado no biorreator, a concentração de cádmio biodisponível no biorreator será de $29,4 \text{ mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$, e o desvio entre as concentrações críticas obtidas pelo balanço de massa e pela análise do conteúdo de cádmio na matriz de imobilização será de 1,4%.

Devido a impossibilidade de determinar o acúmulo de polímero extracelular durante os experimentos, admitiu-se que a proporção de cádmio indisponível pela retenção no material viscoso (7,7%) se manteve constante em todas as condições. Logo, é possível aplicar essa razão às concentrações obtidas pelo balanço de massa, demonstradas pela Tabela 6.48 para estimar as concentrações de cádmio nas quais o sistema estava submetido ao término de cada condição. A Tabela 6.49 apresenta os valores das concentrações estimadas de cádmio ao término de cada condição e compara os valores médios das principais variáveis monitoradas em todas as condições experimentais da condição III.

Tabela 6.49 - Comparação dos valores médios das variáveis monitoradas nas condições controle (C), III-a, III-b e III-c.

| Parâmetro | Condição Experimental | | | |
|---|-----------------------|-------------|-------------|-------------|
| | Controle (C) | III-a | III-b | III-c |
| $C_{\text{Bio}}^{\text{Cd}}$ Estimada ($\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$) | - | 1,38 | 16,4 | 29,8 |
| C_{S}^{T} ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) | 85 ± 49 | 92 ± 40 | 115 ± 33 | 245 ± 54 |
| Y_{S}^{T} | 0,84 ± 0,09 | 0,81 ± 0,08 | 0,78 ± 0,06 | 0,52 ± 0,11 |
| C_{S}^{D} ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) | 47 ± 37 | 70 ± 22 | 84 ± 23 | 202 ± 55 |
| Y_{S}^{D} | 0,91 ± 0,07 | 0,86 ± 0,05 | 0,84 ± 0,04 | 0,61 ± 0,11 |
| C_{Cd}^{T} ($\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$) | - | 0,19 ± 0,11 | 0,97 ± 0,46 | 2,63 ± 0,70 |
| C_{Cd}^{L} ($\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$) | - | 0,11 ± 0,08 | 0,97 ± 0,46 | 1,73 ± 0,53 |
| Y_{Cd} | - | 0,45 ± 0,18 | 0,47 ± 0,13 | 0,34 ± 0,09 |
| AVT ($\text{mgHAc} \cdot \text{L}^{-1}$) | 20 ± 11 | 27 ± 5 | 33 ± 9 | 64 ± 18 |
| AT ($\text{mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$) | 91 ± 37 | 118 ± 35 | 104 ± 2 | 84 ± 10 |
| AB ($\text{mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$) | 74 ± 35 | 99 ± 34 | 81 ± 7 | 39 ± 19 |
| pH | 7,2 ± 0,3 | 7,4 ± 0,3 | 6,9 ± 0,2 | 6,9 ± 0,2 |
| COA ($\text{g O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) | 0,82 ± 0,19 | 0,85 ± 0,17 | 1,06 ± 0,15 | 1,00 ± 0,21 |
| COR ($\text{g O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) | 0,69 ± 0,07 | 0,69 ± 0,07 | 0,82 ± 0,07 | 0,52 ± 0,11 |
| COA ^E ($\text{mg O}_2 \cdot \text{g SVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) | 69 ± 16 | 69 ± 14 | 94 ± 13 | 81 ± 17 |
| COR ^E ($\text{mg O}_2 \cdot \text{g SVT}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) | 58 ± 6 | 56 ± 6 | 73 ± 6 | 42 ± 9 |
| CA _{Cd} ($\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) | - | 0,70 ± 0,26 | 9,04 ± 1,03 | 11,9 ± 1,79 |
| CR _{Cd} ($\text{mg Cd}^{2+} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) | - | 0,37 ± 0,18 | 7,06 ± 0,94 | 6,81 ± 1,35 |

É possível verificar, comparando os valores do carregamento volumétrico removido de cádmio, que houve uma diminuição na capacidade do biorreator reter o metal durante a condição III-c, mostrando que o biorreator começou a exaurir a capacidade de remover o cádmio. O aumento da carga aplicada de cádmio não provocou uma diminuição na remoção de matéria orgânica nas condições III-a e III-b, mostrando que a inibição ainda não havia afetado consideravelmente a capacidade do biorreator remover matéria orgânica. Nessas condições, o efeito tóxico exercido pelo cádmio é percebido pela gradativa queda na eficiência do biorreator.

As condições nas quais o sistema demonstrou a estabilidade no equilíbrio de produção e consumo dos ácidos orgânicos estão comparadas na Tabela 6.50, que sumariza as composições da matéria orgânica efluente (em termos de DQO), nas condições controle (C), II-b, II-c e II-d.

Tabela 6.50 - Comparação das composições da matéria orgânica efluente como valores médios das concentrações de ácidos voláteis nas condições controle (C), III-a, III-b e III-c.

| Ácido | Concentração (mg O ₂ ·L ⁻¹) | | | |
|-------------|--|-----------|-----------|-----------|
| | Controle (C) | III-a | III-b | III-c |
| Cítrico | - | - | 2,4 ± 0,1 | 2,7 ± 0,1 |
| Málico | - | - | 1,0 ± 0,1 | 1,3 ± 0,6 |
| Lático | 4,2 ± 0,5 | 6,0 ± 1,0 | 5,2 ± 0,2 | 6,3 ± 0,3 |
| Fórmico | 1,2 ± 0,2 | 1,2 ± 0,1 | 0,5 ± 0,1 | 0,6 ± 0,1 |
| Succínico | 3,9 ± 2,4 | 6,5 ± 3,0 | 5,5 ± 1,1 | 6,8 ± 0,9 |
| Acético | 2,6 ± 0,2 | 6,1 ± 2,2 | 3,7 ± 0,7 | 19 ± 5,5 |
| Propiônico | 3,4 ± 1,6 | 6,4 ± 1,2 | 5,3 ± 0,5 | 17 ± 3,6 |
| Isobutírico | 4,2 ± 2,9 | - | 6,6 ± 1,0 | 7,3 ± 1,0 |
| Butírico | 3,8 ± 2 | 10 ± 2,8 | 7,8 ± 2,0 | 7,6 ± 1,8 |
| Isovalérico | 12 ± 1 | 15 ± 4 | 16 ± 6,2 | 28 ± 10 |
| Valérico | 14 ± 1 | 18 ± 8 | 17 ± 5,4 | 29 ± 7,1 |
| Capróico | - | - | 13 ± 5,3 | 76 ± 23 |

Destaca-se, ao analisar a Tabela 6.50, que os ácidos acético, propiônico, butírico, valérico e isovalérico são mais produzidos na condição III-a do que na condição controle (C). O ácido capróico, cítrico e málico só foram detectados nas condições III-b e III-c, possivelmente devido a inibição das bactérias acetogênicas e acidogênicas pela presença do íon cádmio. O efeito tóxico pode ser verificado pelo aumento das concentrações dos ácidos de cadeia mais longa, conforme se aumentava a concentração de cádmio no sistema. A alta concentração do ácido capróico na condição III-c evidencia a instabilidade do sistema e indica uma inibição muito pronunciada das comunidades aptas ao metabolismo deste ácido como substrato.

A Tabela 6.51 exibe os valores dos parâmetros cinéticos intrínsecos obtidos para os perfis de concentração de matéria orgânica dissolvida, para as condições (C), III-a, III-b e III-c. Devido à instabilidade operacional do biorreator, não foi possível determinar o perfil de concentração de matéria orgânica durante a condição III-c, entretanto considerou-se que a constante cinética aparente (k_I^{App}) para esta operação foi igual à 0,0. A Figura 6.97 ilustra o efeito do aumento da concentração de cádmio no afluente do biorreator no parâmetro cinético aparente k_I^{App} .

Tabela 6.51 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (C_S^D), obtidos durante a operação do biorreator nas condições controle (C), III-a, III-b e III-c.

| Parâmetro | C_S^D | | | |
|---|--------------|------------|--------------|-------|
| | Controle (C) | III-a | III-b | III-c |
| C_S^I (mg O ₂ ·L ⁻¹) | 374 ± 15 | 426 ± 34 | 341 ± 11 | - |
| C_S^R (mg O ₂ ·L ⁻¹) | 90 ± 6 | 103 ± 17 | 0 | - |
| k_I^{App} (h ⁻¹) | 1,17 ± 0,20 | 0,66 ± 0,2 | 0,079 ± 0,01 | 0,0 |

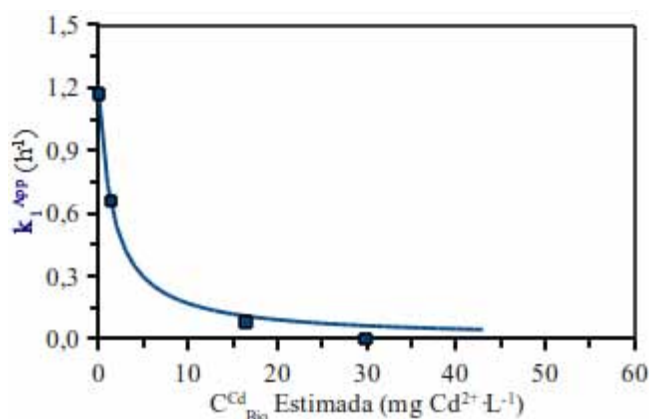


Figura 6.97 - Efeito do aumento da concentração de cádmio biodisponível estimada (C_{Bio}^{Cd}) no parâmetro cinético aparente (k_I^{App}).

A Figura 6.97 mostra que o aumento da concentração de cádmio afetou diretamente o parâmetro cinético aparente associado à remoção de matéria orgânica, causando um efeito inibidor que foi determinado por meio da constante cinética de inibição competitiva aparente (k_i^{App}). Embora o modelo de inibição competitiva não tenha um significado mecanicista direto por se tratar de um modelo de cinética enzimática, existem estudos que relatam o cádmio como inibidor competitivo para algumas enzimas (NORRIS & KELLY, 1977; STOHS & BAGCHI, 1995, CONGIU *et al.*, 2000). Considerando que algumas enzimas presentes no metabolismo intracelular anaeróbio possam ser inibidas competitivamente pelo cádmio, hipoteticamente este mecanismo de inibição enzimática pode ser reproduzido em nível celular, fazendo com que os perfis cinéticos dos metabólitos do processo anaeróbio possam refletir este comportamento observado em nível enzimático. Aplicando a Equação 5.40 (demonstrada na página 96) aos parâmetros calculados para a condição III, obtém-se a Equação 6.9:

$$k_1^{App} = k_1^{App} \Big|_{C_{Cu}^r=0} \left(1 + \left(\frac{(C_{Bio}^{Cd} Estimada)}{k_i^{App}} \right) \right)^{-1}$$

Equação 6.9

Sendo:
 k_1^{App} – coeficiente cinético aparente (h^{-1});
 k_i^{App} – parâmetro aparente de inibição competitiva pelo cádmio ($mg \cdot L^{-1}$);
 $C_{Bio}^{Cd} Estimada$ – concentração de cádmio biodisponível estimada ($mg \text{ Cd}^{2+} \cdot L^{-1}$).

Desta maneira, a cinética de remoção de matéria orgânica, na condição III, apresentou um parâmetro de inibição pelo cádmio de $1,69 \pm 0,23 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, e o ajuste obteve um coeficiente de correlação (R^2) de 0,99.

6.15. Condição IV-a

A condição IV-a iniciou um conjunto de experimentos que estudou o efeito da presença de cobre em uma concentração próxima à concentração crítica no processo sulfetogênico. A condição IV-a teve 25 dias de duração, nos quais o biorreator operou com uma DQO/[SO₄²⁻] afluyente média de 0,68 e com uma concentração média afluyente de cobre de $36,5 \pm 4,01 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$ (71,9% da C_{Cu}^{Crit}). O tempo de detenção hidráulica real da água residuária no biorreator foi de $12,3 \pm 1,5$ horas, correspondendo à uma vazão de $0,39 \pm 0,04 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$. Na Tabela 6.52 estão os resultados das variáveis monitoradas e na Tabela 6.53 estão as cargas de matéria orgânica e de sulfato, aplicadas e removidas no biorreator durante a condição IV-a. O biorreator foi inoculado ao princípio da condição IV-a e o mesmo inóculo foi mantido para a condição IV-b

Tabela 6.52 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição IV-a.

| Variável | Afluente | | Efluente | |
|---|--------------------------------|-----|--------------------------------|------|
| C_{S^T} (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | 462 ± 48 [537-388] | (7) | 213 ± 45 [310-192] | (15) |
| Y_{S^T} | - | | $0,54 \pm 0,10$ | |
| C_{S^D} (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | - | | 172 ± 38 [227-92] | (15) |
| Y_{S^D} | - | | $0,63 \pm 0,08$ | |
| C_{SO_4} (mg $SO_4^{2-} \cdot L^{-1}$) | 673 ± 66 [772-582] | (7) | 470 ± 74 [590-342] | (15) |
| Y_{SO_4} | - | | $0,30 \pm 0,11$ | |
| DQO/ $[SO_4^{2-}]$ | 0,68 | | 0,45 | |
| C_{Cu^T} (mg $Cu^{2+} \cdot L^{-1}$) | $36,5 \pm 4,01$ [40,1-28,8] | (6) | $15,5 \pm 3,83$ [20,9-8,74] | (10) |
| C_{Cu^F} (mg $Cu^{2+} \cdot L^{-1}$) | $24,9 \pm 8,30$ [36,5-16,4] | (6) | $8,66 \pm 4,98$ [16,8-1,38] | (10) |
| Y_{Cu} | $0,32 \pm 0,18$ | | $0,44 \pm 0,31$ | |
| STD (mg STD $\cdot L^{-1}$) | - | | $41,5 \pm 7,2$ [53,2-22,6] | (14) |
| C_{HS^-} (mg $HS^- \cdot L^{-1}$) | - | | $13,2 \pm 2,27$ [16,9-7,17] | (14) |
| C_{H_2S} (mg $H_2S \cdot L^{-1}$) | - | | $28,3 \pm 4,7$ [36,3-15,4] | (14) |
| $C_{H_2S^G}$ (mg $H_2S \cdot L^{-1}$) | - | | $11,0 \pm 1,89$ [14,1-5,98] | (14) |
| pH | $6,6 \pm 0,3$ [6,8-6,3] | (2) | $6,6 \pm 0,2$ [6,8-6,2] | (7) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Tabela 6.53 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição IV-a.

| Variável | Valor | |
|--|----------------------------|------|
| COA (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,90 ± 0,09 [1,04-0,76] | (7) |
| COR (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,48 ± 0,09 [0,69-0,34] | (15) |
| CSA (g SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 1,31 ± 0,13 [1,50-1,13] | (7) |
| CSR (g SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,40 ± 0,14 [0,64-0,16] | (15) |
| COA ^E (mg O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 74 ± 7,6 [86-62] | (7) |
| COR ^E (mg O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 40 ± 7 [56-28] | (15) |
| CSA ^E (mg SO ₄ ²⁻ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 107 ± 11 [113-93] | (7) |
| CSR ^E (mg SO ₄ ²⁻ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 32 ± 12 [53-13] | (15) |
| CA _{Cu} (mg Cu ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 48 ± 16 [71-31] | (6) |
| CR _{Cu} (mg Cu ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 41 ± 7 [54-30] | (10) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Analisando a remoção de cobre total e livre no biorreator na condição IV-a, pode-se verificar que houve uma retenção do metal (57,5% para o cobre total e de 65,2% para o cobre livre), mostrando que o sistema foi eficiente em remover o cobre. No entanto, como foi detectada a presença de sulfeto no sistema, e ainda considerando o valor do produto de solubilidade do sulfeto de cobre II ($9,0 \cdot 10^{-36}$), hipoteticamente a concentração de cobre livre no efluente do biorreator deveria ser bem menor. Consequentemente, a eficiência de remoção do metal deveria refletir essa condição de insolubilidade. Este fenômeno encontra uma provável explicação na

forma na qual o íon sulfeto se encontra na fase aquosa no biorreator, predominantemente na forma de HS^- e H_2S solúvel. Embora a reação entre essas formas de sulfeto e o metal ocorra, a presença dos prótons nesses compostos constituem uma barreira energética a essa reação. Somado a esse fator, a resistência de massa também ocorre, haja visto a diferença entre as eficiências entre as formas livre e total de cádmio, que indica que uma parcela de metal livre no momento da entrada no biorreator acaba sendo adsorvido por colóides e escapando ao tratamento.

A Figura 6.98 mostra o comportamento da concentração de matéria orgânica total (C_s^T) e dissolvida (C_s^D), enquanto as respectivas eficiências de remoção (Y_s^T e Y_s^D) estão ilustradas na Figura 6.99:

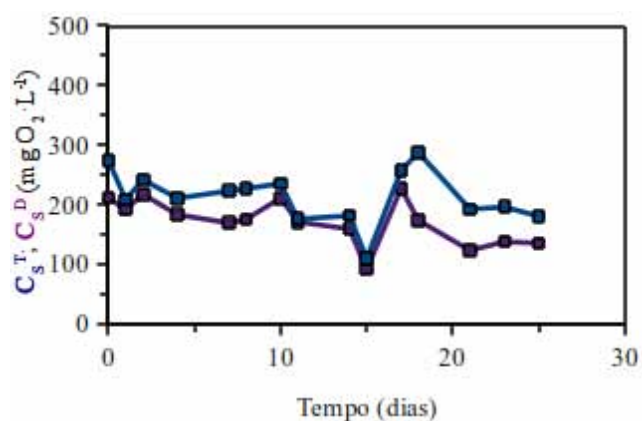


Figura 6.98 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (C_s^T e C_s^D), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição IV-a.

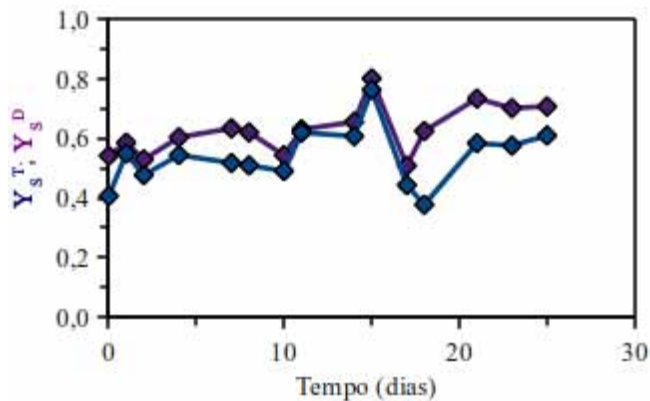


Figura 6.99 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido ($\blacklozenge Y_S^T$ e $\blacklozenge Y_S^D$), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição IV-a.

A Figura 6.98 e a Figura 6.99 mostram que a eficiência na remoção de matéria orgânica apresentou valores inferiores à uma operação satisfatória ($< 70\%$), indicando que o sistema apresentou algum tipo de inibição, provavelmente pela presença do cobre que não reagiu com o sulfeto presente ou ainda pela alta concentração de sulfato que pode exercido algum efeito tóxico. A diferença entre os valores de concentração de matéria orgânica total e dissolvida, indica que a biomassa manteve-se aderida à matriz de imobilização.

A Figura 6.100 exhibe o comportamento da concentração de sulfato e sua respectiva eficiência de redução no biorreator, durante o período de monitoramento da condição IV-a.

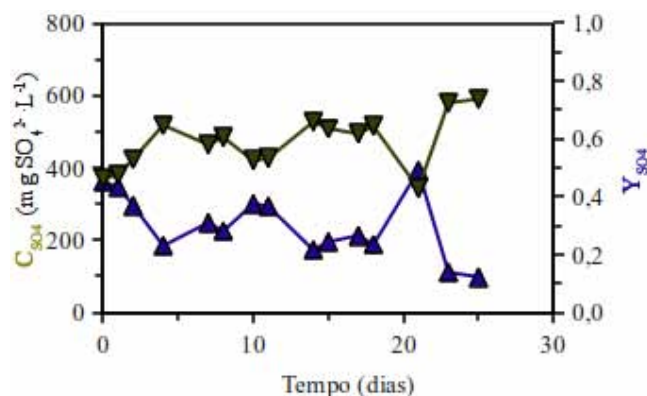


Figura 6.100 - Comportamento da concentração de sulfato (∇C_{SO_4}) e da eficiência de redução de sulfato ($\blacktriangle Y_{SO_4}$) durante a operação do biorreator na Condição IV-a.

O comportamento da concentração de sulfato, ilustrado pela Figura 6.100, demonstra uma eficiência compatível com sistemas que operam com altas concentrações desse íon, como verificado durante a condição I. O sistema removeu uma quantidade apreciável de sulfato, se for considerado o valor médio da sua carga removida frente a aplicada, e a alta concentração de sulfato no afluente. A eficiência de remoção de sulfato apresentou sempre um padrão crescente, mostrando uma provável adaptação da biomassa ao sulfato.

A Figura 6.101 mostra o comportamento do pH no biorreator, enquanto a Figura 6.102 ilustra as concentrações de sulfetos totais dissolvidos (STD), sulfeto iônico monoácido (C_{HS^-}) e sulfeto de hidrogênio, nas formas dissolvidas (C_{H_2S}) e gasosa ($C_{H_2S}^G$).

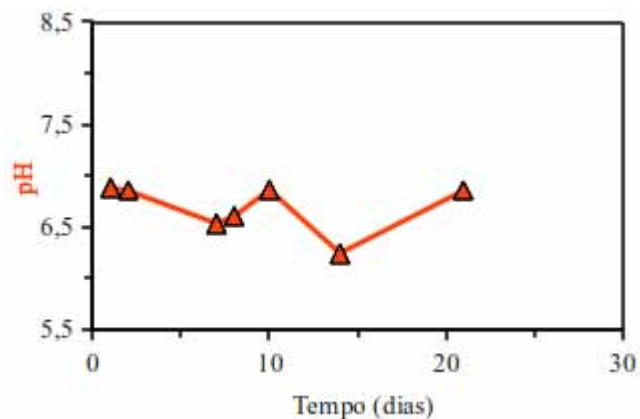


Figura 6.101 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator na Condição IV-a.

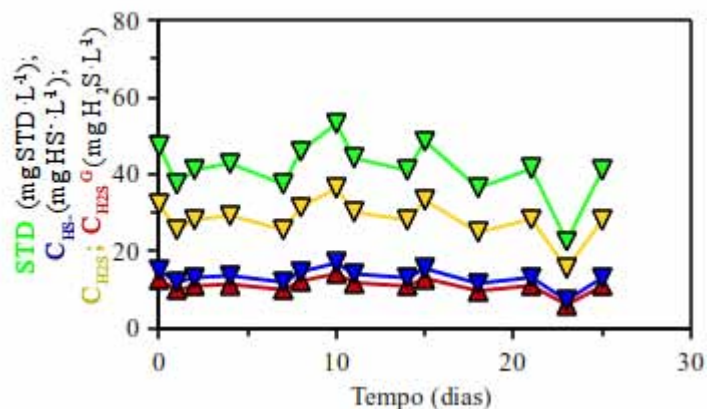


Figura 6.102 - Concentrações de sulfetos totais dissolvidos (▼ STD), sulfeto iônico monoácido (▼ C_{HS⁻}), sulfeto de hidrogênio dissolvido (▼ C_{H₂S}) e sulfeto de hidrogênio no biogás (▲ C_{H₂S^G}) durante a operação do biorreator na Condição IV-a.

Embora a Figura 6.101 mostre que a operação do reator apresentou estabilidade com um valor de pH próximo da neutralidade e com valores constantes, é possível inferir que o sistema operou com um pH mais ácido do que nas condições anteriores. A dependência das espécies de sulfetos dissolvidos com o pH foi observada através da especiação das formas de sulfeto, conforme demonstra a Figura 6.102, na qual se observa a produção de sulfetos no biorreator, que foi de forma contínua e apresentando valores estáveis. A exemplo da condição I, o sulfeto

iónico bivalente (S^{2-}) não está presente em concentrações significativas no biorreator na faixa de pH na qual ele operou, sendo portanto $C_{S^{2-}} = 0 \text{ mg } S^{2-} \cdot L^{-1}$. Esta característica do sistema pode ter influenciado a remoção de cobre no sistema, conforme a Figura 6.103 ilustra.

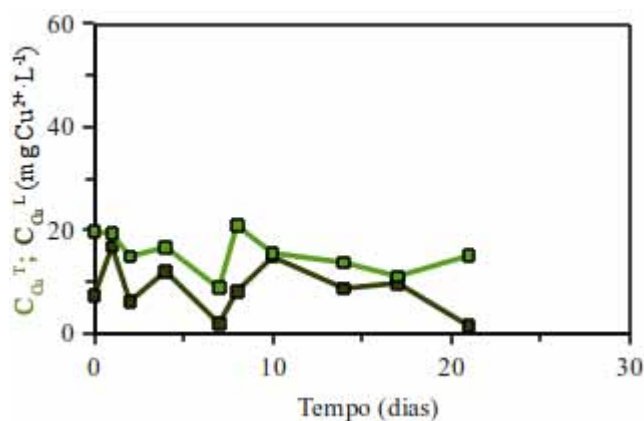


Figura 6.103 - Comportamento da concentração de cobre total e dissolvido (\blacksquare C_{Cu^T} e \blacksquare C_{Cu^L}) durante a operação do biorreator na Condição IV-a.

Verifica-se, analisando a Figura 6.103, que a remoção de Cu^{2+} no sistema não atingiu os valores máximos quando consideradas as concentrações das formas de sulfetos. É importante ressaltar que o cobre livre no biorreator ainda pode exercer um efeito tóxico nas comunidades microbianas, que pode estar sendo potencializado pela presença de altas concentrações de sulfato e ainda pela geração do sulfeto biogênico.

A Tabela 6.54, que mostra as concentrações de ácidos voláteis no biorreator durante a condição IV-a, permite uma inferência a respeito da estabilidade do sistema na produção de ácidos e uma investigação das rotas metabólicas envolvidas e afetadas durante a condição IV-a.

Tabela 6.54 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição IV-a.

| Ácido | Concentração (mg·L ⁻¹) | Concentração (mg O ₂ ·L ⁻¹) |
|-------------|---------------------------------------|---|
| Cítrico | - | - |
| Málico | 2,1 ± 0,3 (6) | 1,5 ± 0,2 (6) |
| Lático | 5,9 ± 0,1 (11) | 6,3 ± 0,1 (11) |
| Fórmico | 3,8 ± 0,3 (11) | 1,3 ± 0,1 (11) |
| Succínico | 7,4 ± 0,1 (11) | 7,0 ± 0,1 (11) |
| Acético | 11 ± 0 (11) | 12 ± 0 (11) |
| Propiônico | 4,3 ± 0,1 (11) | 6,5 ± 0,1 (11) |
| Isobutírico | 4,0 ± 0,1 (11) | 7,3 ± 0,2 (11) |
| Butírico | 4,9 ± 0,3 (11) | 8,8 ± 0,6 (11) |
| Isovalérico | 16 ± 0 (11) | 36 ± 0 (11) |
| Valérico | 23 ± 0 (11) | 50 ± 1 (11) |
| Capróico | 14 ± 0 (11) | 32 ± 1 (11) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas

A partir dos resultados obtidos pela análise de ácidos mostrada na Tabela 6.54, é possível caracterizar o efluente do biorreator em termos de ácidos voláteis. A Figura 6.104 mostra a composição percentual da concentração de matéria orgânica dissolvida (C_S^D) em termos dos ácidos voláteis determinados.

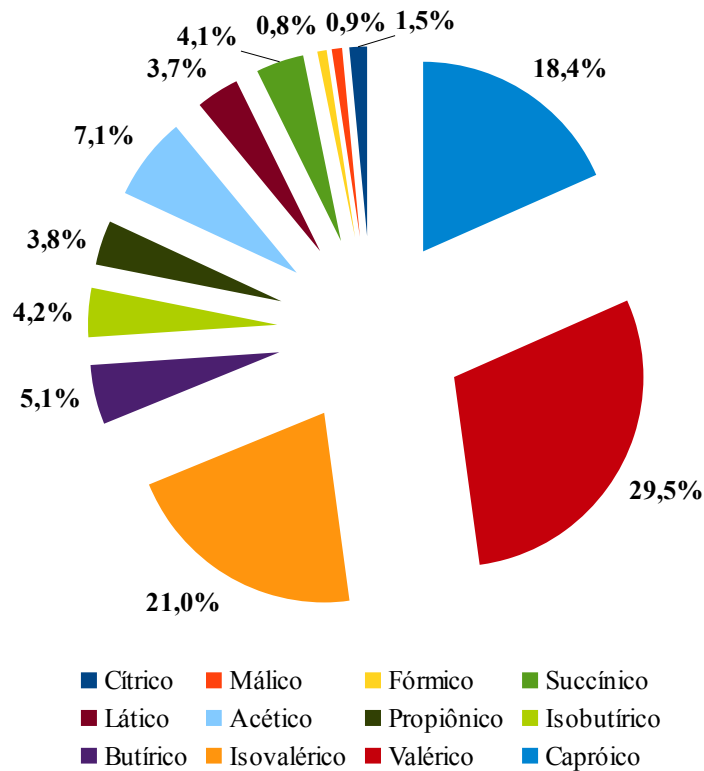


Figura 6.104 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição IV-a.

A exemplo das condições anteriores nas quais o sistema apresentou algum tipo de inibição, seja por metais ou pela alta concentração de sulfato, a concentração dos ácidos voláteis de cadeia mais longa se mostrou predominante na composição do efluente do biorreator. Os ácidos capróico, valérico e isovalérico compreenderam 68,9% do total da matéria orgânica efluente do sistema, mostrando uma provável inibição das comunidades acetogênicas. Apesar deste desequilíbrio na composição dos ácidos, nenhum ácido acumulou no sistema, de maneira que a condição IV-a permaneceu estável.

Constatada a estabilidade operacional do reator, foi realizado o perfil de concentração de matéria orgânica na forma dissolvida (C_S^D), conforme demonstrado na Figura 6.105. A Figura 6.106 mostra o perfil de concentração de sulfato (C_{SO_4}), enquanto a Figura 6.107 mostra os

perfis de concentrações de sulfetos totais dissolvidos (*STD*), assim como suas parcelas de sulfeto iônico monoácido (C_{HS^-}), sulfeto de hidrogênio dissolvido (C_{H_2S}) e de sulfeto de hidrogênio no biogás ($C_{H_2S^G}$)

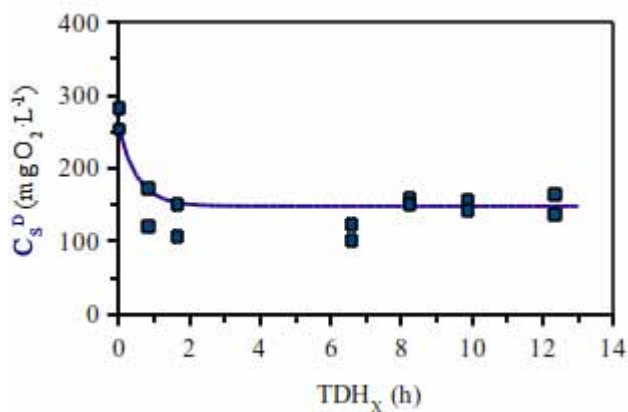


Figura 6.105 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (C_s^D), no biorreator operado na Condição IV-a.

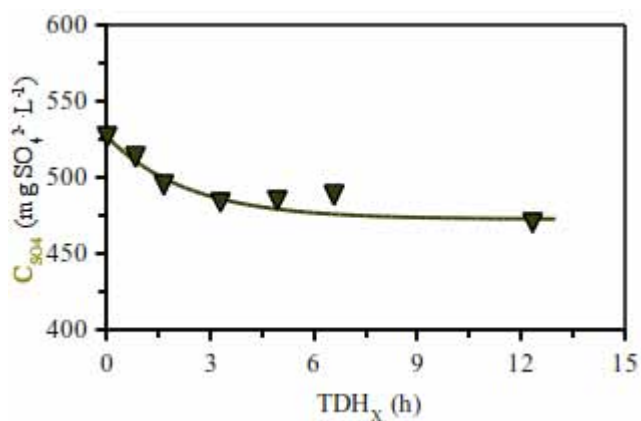


Figura 6.106 - Perfil espacial de concentração de sulfato (C_{SO_4}), no biorreator operado na Condição IV-a.

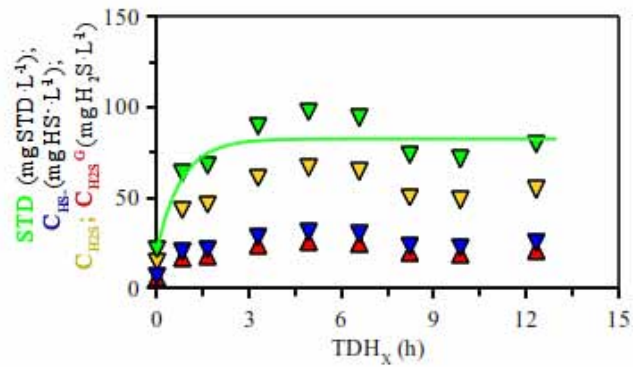


Figura 6.107 - Perfil espacial de concentração de sulfetos totais dissolvidos (\blacktriangledown STD), sulfeto iônico monoácido (\blacktriangledown C_{HS^-}), sulfeto de hidrogênio dissolvido (\blacktriangledown C_{H_2S}) e sulfeto de hidrogênio no biogás (\blacktriangle $C_{H_2S^G}$) durante a operação do biorreator na Condição IV-a.

O modelo de cinética de primeira ordem, descrito no capítulo 5.2.4, página 95, foi ajustado aos perfis de concentração de matéria orgânica, de sulfato e de sulfetos totais dissolvidos, obtendo os parâmetros cinéticos intrínsecos da condição. A Tabela 6.53 mostra os valores desses parâmetros, para os perfis de concentração de matéria orgânica dissolvida (C_S^D), de sulfato (C_{SO_4}) e de sulfetos totais dissolvidos (STD).

Tabela 6.55 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (C_S^D), de sulfato (C_{SO_4}) e de sulfetos totais dissolvidos (STD), obtidos durante a operação do biorreator na Condição IV-a.

| Parâmetro | Valor | | |
|--------------------------------|------------|-------------|-------------|
| | C_S^D | C_{SO_4} | STD |
| R^2 | 0,85 | 0,96 | 0,94 |
| C_S^I (mg·L ⁻¹) | 254 ± 22 | 526 ± 7 | 22 ± 6 |
| C_S^R (mg·L ⁻¹) | 148 ± 8 | 472 ± 5 | 83 ± 5 |
| k_i^{App} (h ⁻¹) | 1,9 ± 0,85 | 0,43 ± 0,05 | 1,24 ± 0,49 |

Os perfis de concentração de matéria orgânica dissolvida e no perfil de produção de sulfetos totais dissolvidos, pode-se observar um período transiente até o TDH de 2 horas, seguido por uma estabilidade nesses valores de concentração. Como no ponto inicial do biorreator a cinética do consumo de matéria orgânica é rápida, os valores de concentração de matéria orgânica mostram que o biorreator operou sempre com excesso de sulfato, embora a relação DQO / [SO₄²⁻] de 0,68 determinada no afluente mostre que havia matéria orgânica suficiente para reduzir todo o sulfato. A Figura 6.106, que compara o perfil cinético de matéria orgânica com a quantidade de matéria orgânica necessária para promover a redução do sulfato no biorreator, e mostra que em nenhum ponto do biorreator, a matéria orgânica dissolvida foi detectada em uma concentração capaz de reduzir todo o sulfato presente.

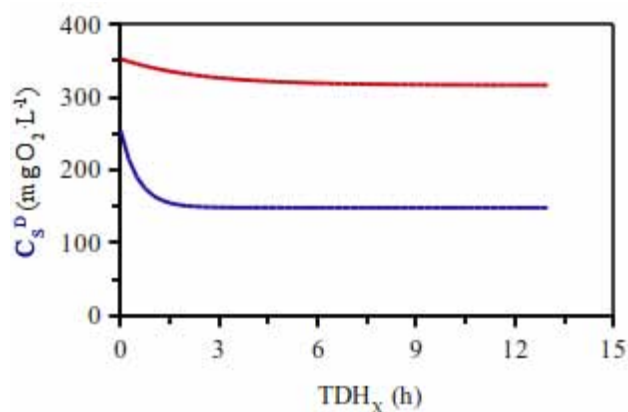


Figura 6.108 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (— C_s^D) e quantidade de matéria orgânica necessária para a redução do sulfato (— C_s^D) no biorreator operado na Condição IV-a.

Ao analisar a condição IV-a, pode-se concluir que, apesar do biorreator apresentar uma condição estável e com alguma eficiência na remoção de matéria orgânica que possa justificar a sua aplicação em algum efluente em condições específicas, a carga removida de sulfato apresentou valores satisfatórios, mas no entanto, no tocante a remoção de cobre, o biorreator apresentou um desempenho muito abaixo do esperado, considerando que a concentração de sulfetos totais dissolvidos foi mais do que suficiente para precipitar todo o cobre livre alimentado no sistema.

6.16. Condição IV-b

A operação na condição IV-b, na qual o biorreator foi alimentado em uma relação DQO/[SO₄²⁻] média de 1,99 e com o íon cobre em uma concentração de 36,7 mg Cu²⁺·L⁻¹, durou ao todo 21 dias, nos quais o tempo de detenção hidráulica real da água residuária no biorreator foi de 14,1 ± 0,6 horas, correspondendo à uma vazão de 0,34 ± 0,01 L·h⁻¹. A concentração de cobre total no afluente do biorreator correspondeu à 72,2% da concentração crítica de cobre para um sistema metanogênico, conforme determinado na condição II-d. Na Tabela 6.56 estão os resultados das variáveis monitoradas e na Tabela 6.57 estão as cargas de matéria orgânica e de sulfato, aplicadas e removidas no biorreator durante a condição IV-b.

Tabela 6.56 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição IV-b.

| Parâmetro | Afluente | | Efluente | |
|---|--------------------------------|-----|--------------------------------|-----|
| C_{S^T} (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | 439 ± 83 [577-335] | (8) | 225 ± 29 [274-186] | (9) |
| Y_{S^T} | - | | $0,49 \pm 0,07$ | |
| C_{S^D} (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | - | | 196 ± 30 [250-147] | (9) |
| Y_{S^D} | - | | $0,55 \pm 0,07$ | |
| C_{SO_4} (mg $SO_4^{2-} \cdot L^{-1}$) | 220 ± 32 [274-186] | (8) | 23 ± 12 [44-10] | (8) |
| Y_{SO_4} | - | | $0,92 \pm 0,06$ | |
| DQO/ $[SO_4^{2-}]$ | 1,99 | | 9,81 | |
| C_{Cu^T} (mg $Cu^{2+} \cdot L^{-1}$) | $36,8 \pm 3,68$ [44,6-33,8] | (7) | $16,2 \pm 5,69$ [24,0-9,62] | (7) |
| C_{Cu^F} (mg $Cu^{2+} \cdot L^{-1}$) | $21,4 \pm 3,82$ [26,6-16,2] | (7) | Uffa [20,5-6,28] | (7) |
| Y_{Cu} | $0,41 \pm 0,13$ | | $0,27 \pm 0,07$ | |
| STD (mg STD $\cdot L^{-1}$) | - | | $24,8 \pm 7,9$ [36,0-14,5] | (8) |
| C_{HS^-} (mg $HS^- \cdot L^{-1}$) | - | | $13,0 \pm 4,1$ [18,9-7,6] | (8) |
| C_{H_2S} (mg $H_2S \cdot L^{-1}$) | - | | $11,8 \pm 3,7$ [17,1-6,9] | (8) |
| $C_{H_2S^G}$ (mg $H_2S \cdot L^{-1}$) | - | | $4,6 \pm 1,5$ [6,6-2,7] | (8) |
| pH | $6,7 \pm 0,1$ [6,9-6,6] | (7) | $7,1 \pm 0,4$ [7,8-6,5] | (8) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Tabela 6.57 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição IV-b.

| Parâmetro | Valor | |
|--|----------------------------|------|
| COA (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,75 ± 0,14 [0,98-0,57] | (8) |
| COR (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,36 ± 0,05 [0,43-0,28] | (9) |
| CSA (g SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,37 ± 0,07 [0,47-0,24] | (8) |
| CSR (g SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,34 ± 0,02 [0,38-0,30] | (10) |
| COA ^E (mg O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 61 ± 12 [80-46] | (8) |
| COR ^E (mg O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 30 ± 4 [35-23] | (9) |
| CSA ^E (mg SO ₄ ²⁻ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 30 ± 6 [38-20] | (8) |
| CSR ^E (mg SO ₄ ²⁻ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 28 ± 2 [30-24] | (10) |
| CA _{Cu} (mg Cu ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 63 ± 6,3 [76-58] | (7) |
| CR _{Cu} (mg Cu ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 35 ± 10 [46-22] | (7) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Novamente a condição experimental demonstrou estabilidade, embora a eficiência de remoção de matéria orgânica tenha diminuído, quando comparada à condição IV-a. Embora a eficiência na redução do sulfato apresentou um aumento sensível, novamente se observa a presença de uma concentração de cobre livre no efluente do biorreator que é incompatível com a concentração de sulfetos totais dissolvidos. A comparação do valor de Y_{Cu} , que determina a fração de cobre particulado no sistema diminuiu no efluente do biorreator, mostrando que o

biorreator reteve uma parcela da fração particulada do cobre, que, juntamente com os valores de concentração se STD no afluente, mostra que houve a redução de uma parte do cobre devido ao sulfeto biogênico.

A Figura 6.109 mostra o comportamento da concentração de matéria orgânica total (C_s^T) e dissolvida (C_s^D), enquanto as respectivas eficiências de remoção (Y_s^T e Y_s^D) estão ilustradas na Figura 6.110:

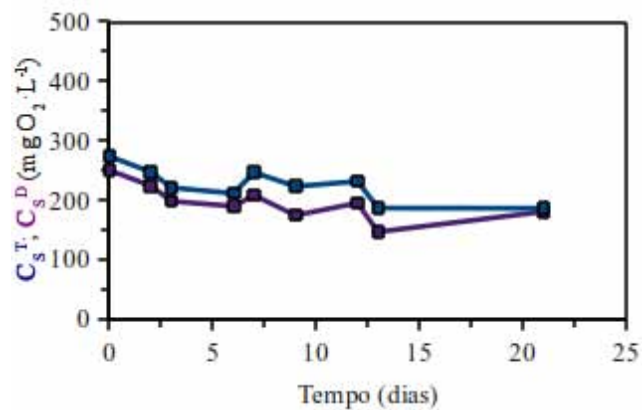


Figura 6.109 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (C_s^T e C_s^D), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição IV-b.

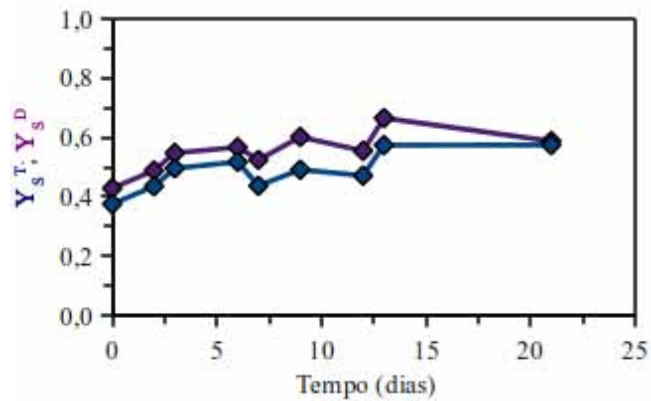


Figura 6.110 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido ($\blacktriangledown Y_S^T$ e $\blacktriangledown Y_S^D$), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição IV-b.

Novamente se verifica que embora a condição demonstre estabilidade nos resultados de concentração de matéria orgânica total e dissolvida, a eficiência de remoção de matéria orgânica mostra que o sistema ainda está submetido ao efeito tóxico do cobre e/ou do sulfato, muito embora este não mais se encontre em excesso como na condição IV-a, cujo comportamento está ilustrado na Figura 6.111, que exhibe o monitoramento da concentração de sulfato e sua respectiva eficiência de redução no biorreator, durante o período de monitoramento da condição IV-b.

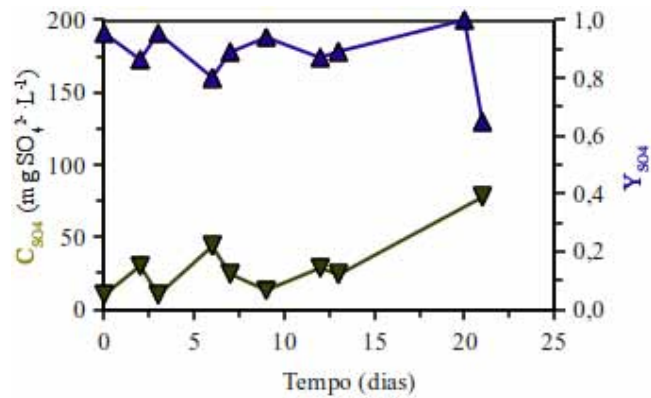


Figura 6.111 - Comportamento da concentração de sulfato ($\blacktriangledown C_{SO_4}$) e da eficiência de redução de sulfato ($\blacktriangle Y_{SO_4}$) durante a operação do biorreator na Condição IV-b.

As eficiências na redução de sulfato foram maiores do que as verificadas na condição IV-a, que operou com uma concentração maior de sulfato e mostrando que o sulfato age como inibidor do próprio metabolismo na condição IV-a.

A Figura 6.112 mostra o comportamento do pH no biorreator anaeróbico contínuo de leito fixo ordenado, enquanto a Figura 6.113 ilustra as concentrações de sulfetos totais dissolvidos (STD), sulfeto iônico monoácido (C_{HS^-}) e sulfeto de hidrogênio, nas formas dissolvidas (C_{H_2S}) e gasosa ($C_{H_2S^g}$).

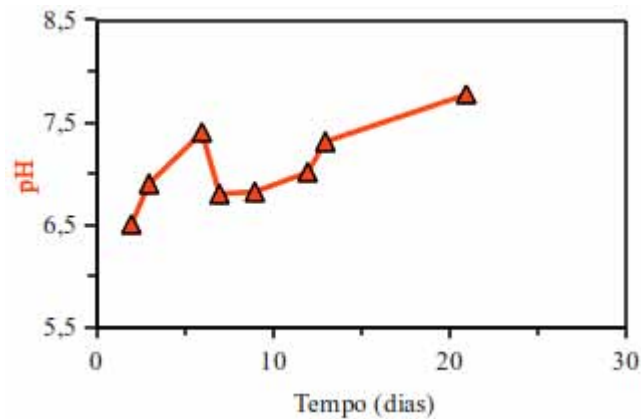


Figura 6.112 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator na Condição IV-b.

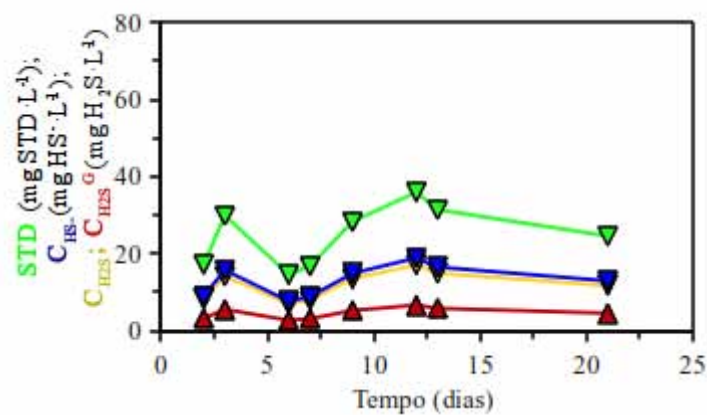


Figura 6.113 - Concentrações de sulfetos totais dissolvidos (▼ STD), sulfeto iônico monoácido (▼ C_{HS}), sulfeto de hidrogênio dissolvido (▼ C_{H₂S}) e sulfeto de hidrogênio no biogás (▲ C_{H₂S}^G) durante a operação do biorreator na Condição IV-b.

Os valores de pH, ilustrados pela Figura 6.112, demonstram que o sistema operou sempre próximo à neutralidade com uma tendência a se alcalinizar, tal que a operação do biorreator na condição IV-b se mostrou estável. A dependência das espécies de sulfetos dissolvidos com o pH foi observada através da especiação das forma de sulfeto, conforme demonstra a Figura 6.113, onde se observa a produção de sulfetos no biorreator.

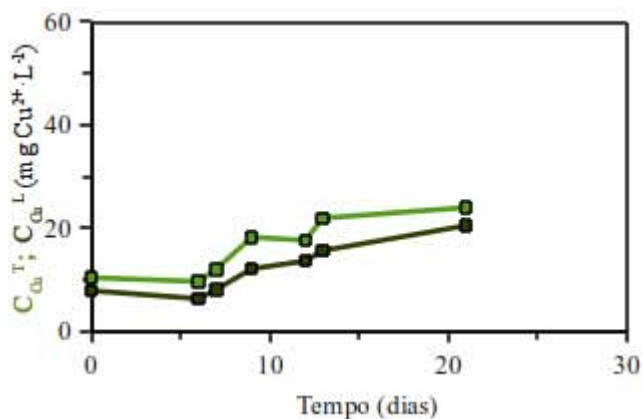


Figura 6.114 - Comportamento da concentração de cobre total e dissolvido (\blacksquare C_{Cu}^T e \blacksquare C_{Cu}^D) durante a operação do biorreator na Condição IV-b.

Considerando que na faixa de pH na qual o biorreator operou durante a presente condição uma fração desprezível dos sulfetos totais dissolvidos estava na forma de S^{2-} , a exemplo da condição anterior, provavelmente houve alguma interferência do ponto de vista cinético na reação entre as formas solúveis de sulfeto biogênico (HS^- e H_2S_{aquoso}) presentes no biorreator na sua reação com o íon Cu^{2+} .

A estabilidade do biorreator poder ser inferida pelos valores mostrados na Tabela 6.58, que mostra as concentrações de ácidos voláteis no biorreator durante a condição IV-a.

Tabela 6.58 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição IV-b.

| Ácido | Concentração (mg·L ⁻¹) | Concentração (mg O ₂ ·L ⁻¹) |
|-------------|---------------------------------------|---|
| Cítrico | 3,8 ± 0,2 (5) | 2,5 ± 0,1 (5) |
| Málico | 1,6 ± 0,3 (4) | 1,1 ± 0,4 (4) |
| Lático | 5,6 ± 0,3 (8) | 6,0 ± 0,3 (8) |
| Fórmico | 3,3 ± 1,2 (8) | 1,1 ± 0,4 (8) |
| Succínico | 7,8 ± 0,6 (8) | 7,4 ± 0,6 (8) |
| Acético | 18 ± 2 (8) | 19 ± 2 (8) |
| Propiônico | 5,5 ± 0,7 (8) | 8,3 ± 1,0 (8) |
| Isobutírico | 3,7 ± 0,4 (8) | 6,8 ± 0,8 (8) |
| Butírico | 4,1 ± 0,8 (8) | 7,4 ± 1,5 (8) |
| Isovalérico | 14 ± 5 (8) | 31 ± 11 (8) |
| Valérico | 23 ± 2 (8) | 51 ± 4 (8) |
| Capróico | 25 ± 4 (8) | 55 ± 9 (8) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas

A partir dos resultados obtidos pela análise de ácidos e mostrada na Tabela 6.58, é possível caracterizar o efluente do biorreator em termos de ácidos voláteis. A Figura 6.115 mostra a composição percentual da concentração de matéria orgânica dissolvida (C_S^D) em termos dos ácidos voláteis determinados.

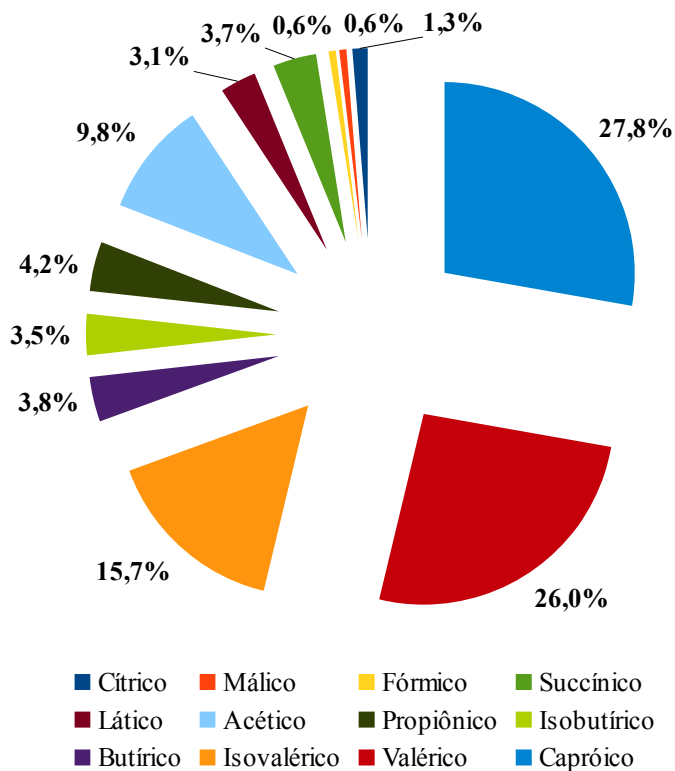


Figura 6.115 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição IV-b.

Conforme verificado nas condições anteriores, nas quais foi observada a influência de substâncias inibitórias ao sistema, a fração somada dos ácidos capróico, valérico e isovalérico representa 69,5% da matéria orgânica em termos de DQO, isto é, a fração preponderante da matéria orgânica dissolvida efluente do biorreator. O ácido acético representou 9,8% do efluente do biorreator, não sendo metabolizado à valores menores, indicando que nesta condição, além das bactérias acetogênicas estarem sob algum efeito de inibição, as comunidades acetoclásticas também apresentaram algum grau de inibição.

Após atingida estabilidade operacional do reator, foi realizado o perfil de concentração de matéria orgânica na forma dissolvida (C_s^D), conforme demonstrado na Figura 6.116. A Figura 6.117 mostra o perfil de concentração de sulfato (C_{SO_4}), enquanto a Figura 6.118 mostra os perfis de concentrações de sulfetos totais dissolvidos (STD), assim como suas parcelas de sulfeto iônico monoácido (C_{HS^-}), sulfeto de hidrogênio dissolvido (C_{H_2S}) e de sulfeto de hidrogênio no biogás ($C_{H_2S^G}$)

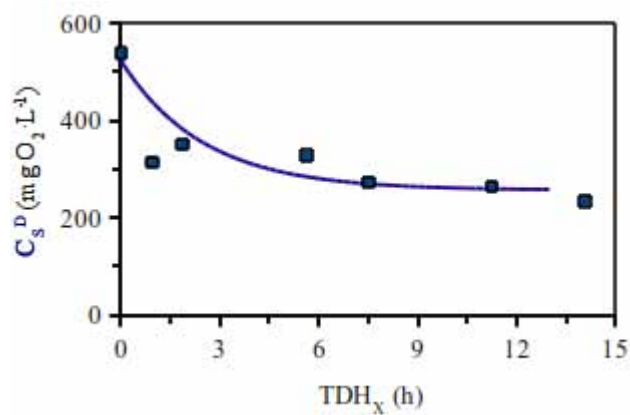


Figura 6.116 - Perfil espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (C_s^D), no biorreator operado na Condição IV-b.

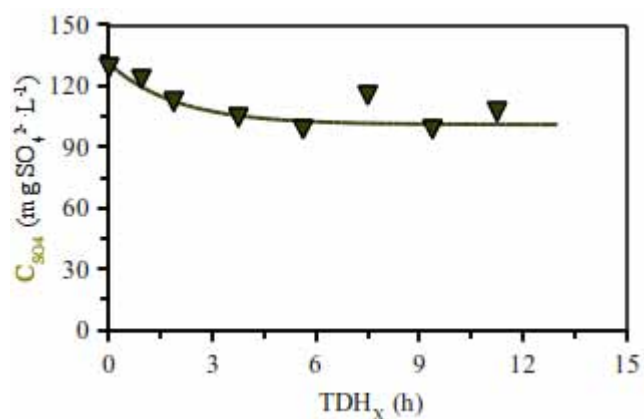


Figura 6.117 - Perfil espacial de concentração de sulfato (C_{SO_4}), no biorreator operado na Condição IV-b.

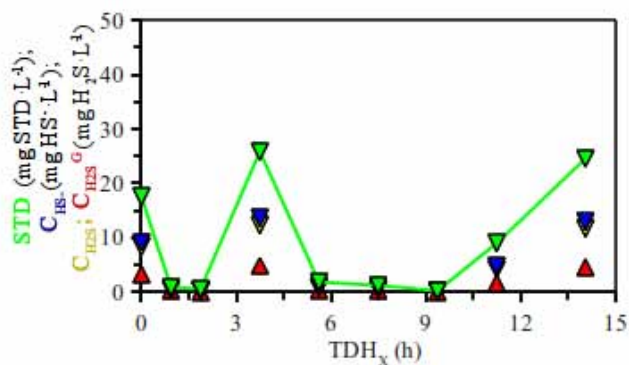


Figura 6.118 - Perfil espacial de concentração de sulfetos totais dissolvidos (\blacktriangledown STD), sulfeto iônico monoácido (\blacktriangledown C_{HS}), sulfeto de hidrogênio dissolvido (\blacktriangledown C_{H_2S}) e sulfeto de hidrogênio no biogás (\blacktriangle $C_{H_2S}^G$) durante a operação do biorreator na Condição IV-b.

O modelo de cinética de primeira ordem, descrito no capítulo 5.2.4, página 95, foi ajustado aos perfis de concentração de matéria orgânica e de sulfato, pois o perfil de sulfetos totais dissolvidos, mostrou um padrão errático, provavelmente devido à presença do metal, que sequestrava o sulfeto biogênico assim que produzido. Este comportamento não foi observado na condição IV-a, provavelmente pela concentração de STD ser elevada o suficiente para que a fração do STD que precipitou o cobre não ser sensível como nesta condição.

A Tabela 6.57 mostra os valores desses parâmetros, para os perfis de concentração de matéria orgânica dissolvida (C_S^D), de sulfato (C_{SO_4}) e de sulfetos totais dissolvidos (STD).

Tabela 6.59 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (C_S^D), de sulfato (C_{SO_4}) e de sulfetos totais dissolvidos (STD), obtidos durante a operação do biorreator na Condição IV-b.

| Parâmetro | Valor | | |
|--------------------------------|-------------|-------------|-----|
| | C_S^D | C_{SO_4} | STD |
| R^2 | 0,93 | 0,90 | - |
| C_S^I (mg·L ⁻¹) | 523 ± 44 | 131 ± 5 | - |
| C_S^R (mg·L ⁻¹) | 257 ± 21 | 101 ± 3 | - |
| k_i^{APP} (h ⁻¹) | 0,40 ± 0,17 | 0,51 ± 0,21 | - |

As curvas características dos perfis de matéria orgânica e de sulfato mostram que houve um período de decaimento até o TDH de 4 horas, seguido por uma estabilidade nesses valores de concentração, e que o ajuste dessas curvas permitiram a determinação dos parâmetros cinéticos para C_S^D e C_{SO_4} , conforme mostrado na Tabela 6.59. O comportamento errático na concentração de STD não permitiu a estimativa dos parâmetros cinéticos de produção deste metabólito. Nesta condição, a quantidade de matéria orgânica sempre foi suficiente para que houvesse a completa redução do sulfato, como ilustra a Figura 6.114, que compara o perfil cinético de matéria orgânica com a quantidade necessária para promover a redução do sulfato no biorreator.

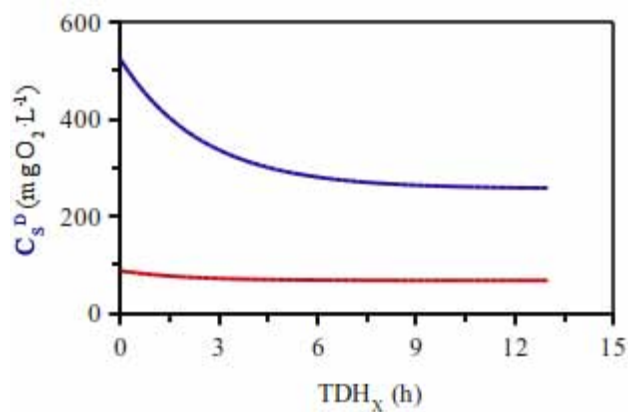


Figura 6.119 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (C_s^D) e quantidade de matéria orgânica necessária para a redução do sulfato (C_s^D) no biorreator operado na Condição IV-b.

Durante a condição IV-b a eficiência na redução de sulfato apresentou um valor satisfatório, contrariamente a condição IV-a. Entretanto, deve-se enfatizar que a carga removida de sulfato foi menor. A remoção de matéria orgânica e de cobre não apresentaram valores que possam justificar a aplicabilidade desta configuração, nestas condições, no tratamento de águas residuárias contendo cobre ou na remoção de matéria orgânica.

6.17. Análise da Condição IV

A condição IV encerra um experimento completo que permite uma avaliação do biorreator anaeróbico contínuo de leito fixo ordenado na remoção de cobre em águas residuárias utilizando o sulfeto como produto do metabolismo. Esta condição foi constituída por duas outras condições, a saber:

- *Condição IV-a* – Na qual o biorreator foi alimentado com água residuária contendo sulfato em uma relação DQO/[SO₄²⁻] de 0,68 (673 mg SO₄²⁻·L⁻¹) e contendo também o íon Cu²⁺ na concentração de 36,5 mg Cu²⁺·L⁻¹ (71,9% da C^{Cu}_{Crit}).
- *Condição IV-b* – Na qual o biorreator foi alimentado com água residuária contendo sulfato em uma relação DQO/[SO₄²⁻] de 1,99 (220 mg SO₄²⁻·L⁻¹) e contendo também o íon Cu²⁺ na concentração de 36,7 mg Cu²⁺·L⁻¹ (72,2% da C^{Cu}_{Crit}).

Além dessas condições experimentais, a condição II-d, na qual o biorreator operou com uma concentração crítica de cobre *in situ*, também está discriminada como parâmetro de comparação entre as condições experimentais. Desta maneira, a Tabela 6.60 compara os valores médios das principais variáveis monitoradas em todas as condições experimentais da condição IV.

Tabela 6.60 - Comparação dos valores médios das variáveis monitoradas nas condições II-d, IV-a e IV-b.

| Variável | Condição Experimental | | |
|--|-----------------------|-------------|-------------|
| | II-d | IV-a | IV-b |
| C_S^T (mg O ₂ ·L ⁻¹) | 133 ± 52 | 213 ± 45 | 225 ± 29 |
| Y_S^T | 0,74 ± 0,10 | 0,54 ± 0,10 | 0,49 ± 0,07 |
| C_S^D (mg O ₂ ·L ⁻¹) | 115 ± 50 | 172 ± 38 | 196 ± 30 |
| Y_S^D | 0,78 ± 0,10 | 0,63 ± 0,08 | 0,55 ± 0,07 |
| C_{SO_4} (mg SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹) | - | 470 ± 74 | 23 ± 12 |
| Y_{SO_4} | - | 0,30 ± 0,11 | 0,92 ± 0,06 |
| ^A (DQO/[SO ₄ ²⁻]) | - | 0,68 | 1,99 |
| C_{Cu}^T (mg Cu ²⁺ ·L ⁻¹) | 0,95 ± 0,09 | 15,5 ± 3,83 | 16,2 ± 5,69 |
| C_{Cu}^F (mg Cu ²⁺ ·L ⁻¹) | 0,50 ± 0,19 | 8,66 ± 4,98 | 12 ± 5,05 |
| Y_{Cu} | 0,28 ± 0,12 | 0,44 ± 0,31 | 0,27 ± 0,07 |
| STD (mg STD·L ⁻¹) | - | 41,5 ± 7,2 | 24,8 ± 7,9 |
| pH | 7,2 ± 0,2 | 6,6 ± 0,2 | 7,1 ± 0,4 |
| COA (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,94 ± 0,14 | 0,90 ± 0,09 | 0,75 ± 0,14 |
| COR (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,68 ± 0,10 | 0,48 ± 0,09 | 0,36 ± 0,05 |
| CSA (g SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | - | 1,31 ± 0,13 | 0,37 ± 0,07 |
| CSR (g SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | - | 0,40 ± 0,14 | 0,34 ± 0,02 |
| COA ^E (mg O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 76 ± 12 | 74 ± 7,6 | 61 ± 12 |
| COR ^E (mg O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 56 ± 8 | 40 ± 7 | 30 ± 4 |
| CSA ^E (mg SO ₄ ²⁻ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | - | 107 ± 11 | 30 ± 6 |
| CSR ^E (mg SO ₄ ²⁻ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | - | 32 ± 12 | 28 ± 2 |
| CA _{Cu} (mg Cu ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | *16,1 ± 0,63 | 48 ± 16 | 63 ± 6,3 |
| CR _{Cu} (mg Cu ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 14,3 ± 0,17 | 41 ± 7 | 35 ± 10 |

Para efeito de comparação, considerou-se que o carregamento de cobre aplicado durante a condição II-d (marcado com asterisco) como sendo um valor comparável com os carregamentos da condição IV, pois no cálculo do carregamento só foi levado em conta o aporte de cobre advindo do afluente, desconsiderando o cobre biodisponível *in situ*. Como a condição IV apresentou uma relação de similaridade na concentração do cobre na alimentação do biorreator

com a concentração crítica de cobre, na qual o biorreator estava submetido ao término da condição II, esta consideração não representa um desvio muito grande, apesar dos valores de C_{Cu}^T , C_{Cu}^D e de CA_{Cu} divergirem. Vale ressaltar que, na condição II-d, embora o sistema tenha apresentado os valores de algumas variáveis como tendo uma eficiência maior que na condição IV, na condição II-d o biorreator apresentou instabilidade, isto é, sua operação é inviável.

As eficiências de remoção de matéria orgânica e os carregamentos removidos de matéria orgânica mostram que o sistema operou com menor capacidade de processar a matéria orgânica na condição IV-b, mostrando que a diminuição na carga aplicada de sulfato aparentemente aumentou o efeito tóxico no sistema. Analisando a carga de cobre removida, pode-se verificar que na condição IV-b o sistema removeu menos cobre que na condição IV-a. Logo, a diminuição na carga de sulfato pode ter afetado a conversão desse sulfato em sulfeto, tal que não houve quantidade de sulfeto suficiente para precipitar esta diferença na concentração de cobre efluente. Este fenômeno pode ser corroborado através do valor de Y_{Cu} , que é a fração de cobre na forma particulada no efluente do biorreator, visto que o valor de Y_{Cu} para a condição IV-a foi de 0,44, enquanto para a condição IV-b esta variável se manteve em 0,27, indicando uma maior fração de cobre particulado, provavelmente na forma de sulfeto, que compõe o efluente do biorreator.

Outra observação importante é que uma fração importante de cobre escapou ao tratamento, mesmo quando o biorreator apresentou sulfeto na forma de STD, o que se observou em ambas as operações da condição IV. Hipoteticamente, existem três fenômenos que podem explicar a razão desta reação de precipitação não ocorrer de forma plena: o sulfeto no sistema está na forma de HS^- e H_2S dissolvidos, o que pode representar em um passo energético maior na remoção do metal e influenciar a cinética da reação de precipitação; as baixas concentrações

tanto de Cu^{2+} como de STD também podem influenciar negativamente a cinética dessa precipitação; além de uma transferência de massa pouco efetiva, talvez pela própria formação de polímero extracelular.

As condições nas quais o sistema demonstrou a estabilidade no equilíbrio de produção e consumo dos ácidos orgânicos estão comparadas na Tabela 6.61, que sumariza as composições da matéria orgânica efluente (em termos de DQO), nas condições II-d, IV-a e IV-b.

Tabela 6.61 - Comparação das composições da matéria orgânica efluente como valores médios das concentrações de ácidos voláteis nas condições II-d, IV-a e IV-b.

| Ácido | Concentração ($\text{mg O}_2\text{-L}^{-1}$) | | |
|-------------|--|---------------|---------------|
| | II-d | IV-a | IV-b |
| Cítrico | $3,1 \pm 0,5$ | - | $2,5 \pm 0,1$ |
| Málico | $1,3 \pm 0,2$ | $1,5 \pm 0,2$ | $1,1 \pm 0,4$ |
| Lático | $7,3 \pm 0,8$ | $6,3 \pm 0,1$ | $6,0 \pm 0,3$ |
| Fórmico | $0,6 \pm 0,1$ | $1,3 \pm 0,1$ | $1,1 \pm 0,4$ |
| Succínico | $5,4 \pm 1,8$ | $7,0 \pm 0,1$ | $7,4 \pm 0,6$ |
| Acético | $7,5 \pm 3,5$ | 12 ± 0 | 19 ± 2 |
| Propiônico | $7,7 \pm 2,2$ | $6,5 \pm 0,1$ | $8,3 \pm 1,0$ |
| Isobutírico | $9,0 \pm 1,7$ | $7,3 \pm 0,2$ | $6,8 \pm 0,8$ |
| Butírico | $11 \pm 6,3$ | $8,8 \pm 0,6$ | $7,4 \pm 1,5$ |
| Isovalérico | $16 \pm 7,7$ | 36 ± 0 | 31 ± 11 |
| Valérico | $15 \pm 5,1$ | 50 ± 1 | 51 ± 4 |
| Capróico | 31 ± 20 | 32 ± 1 | 55 ± 9 |

Os ácidos cítrico, málico, lático, fórmico, succínico, propiônico, isobutírico e butírico se mantiveram em baixas concentrações em todas as operações comparadas. É possível verificar o aumento gradativo dos ácidos isovalérico, valérico e capróico nas condições IV e comparadas com a condição II-d. O biorreator na condição IV conseguiu atingir o regime permanente, mesmo apresentando concentrações de ácidos de cadeia longa maior que na condição II-b, no entanto, este aumento na concentração destes ácidos pode ser relacionado com o excesso de

sulfato e ainda o efeito tóxico do cobre, visto que o aumento na concentração de ácido caprótico também foi verificado na condição I, na qual o biorreator foi operado com água residuária contendo sulfato.

A Tabela 6.62 compara os valores dos parâmetros cinéticos intrínsecos obtidos para os perfis de concentração de matéria orgânica dissolvida para as condições controle (C), IV-a e IV-b.

Tabela 6.62 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (C_S^D), obtidos durante a operação do biorreator nas condições controle (C), IV-a e IV-b.

| Parâmetro | C_S^D | | |
|--------------------------------|--------------|------------|-------------|
| | Controle (C) | IV-a | IV-b |
| C_S^I (mg·L ⁻¹) | 374 ± 15 | 254 ± 22 | 523 ± 44 |
| C_S^R (mg·L ⁻¹) | 90 ± 6 | 148 ± 8 | 257 ± 21 |
| k_I^{App} (h ⁻¹) | 1,17 ± 0,2 | 1,9 ± 0,85 | 0,40 ± 0,17 |

O parâmetro cinético aparente da condição controle oferece um comparativo para as demais condições no tocante à remoção da matéria orgânica, sendo que a condição II-d apresentou instabilidade e foi admitido que $k_I^{App} = 0$ para esta condição. O efeito tóxico do cobre é mais pronunciado na condição na qual o biorreator operou com a relação DQO/[SO₄²⁻] maior, ou seja, na condição IV-b. A constante cinética aparente apresentou um valor maior na condição IV-a do que na condição controle (C), mas o efeito tóxico na condição IV-a pode ser verificado ao comparar a concentração de substrato C_S^R , tal que a concentração residual de matéria orgânica é maior na condição IV-a do que na condição controle (C). Este comportamento pode ocorrer dependendo do tipo de inibição que ocorre entre estas condições, pois admitindo um modelo de inibição mista, pode haver um inibidor que reduza ambos os valores de $\mu_{m\acute{a}x}$ e de K_M , na equação de Monod (Equação 5.37, página 95), que a relação entre $\mu_{m\acute{a}x}$ e K_M . Como a

velocidade máxima está vinculada à concentração residual de substrato, é possível inferir que um sistema inibido possua um valor de k_I^{App} maior que em um sistema que não apresente inibição, desde que o valor de C_S^R do sistema inibido seja maior do que do sistema não inibido.

A condição IV mostra que é possível remover o cobre através do fenômeno de precipitação a partir do sulfeto biogênico. No entanto, essa remoção não apresenta as altas eficiências esperadas (considerando que o processo tem potencial para realizar plenamente essa remoção), e os fenômenos que não permitem a plenitude na remoção do cobre precisam ser melhor investigados.

6.18. Condição V-a

A condição V-a inicia um grupo de experimentos que compreende a operação do biorreator anaeróbico contínuo de leixo fixo ordenado no tratamento de águas residuárias contendo sulfato objetivando a remoção do íon cádmio em uma concentração próxima a concentração crítica (definida na condição III). O bioreator foi inoculado ao início deste conjunto de condições (condições V-a e V-b). A operação na condição V-a, na qual o biorreator foi alimentado em uma relação $DQO/[SO_4^{2-}]$ média de 0,69, durou ao todo 25 dias, nos quais o tempo de detenção hidráulica real da água residuária no biorreator foi de $13,3 \pm 1,0$ horas, correspondendo à uma vazão de $0,36 \pm 0,03 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. A concentração do íon cádmio no afluente do biorreator foi de $24,8 \pm 1,7 \text{ mg Cd}^{2+}\cdot\text{L}^{-1}$, que corresponde à 83,2% da concentração crítica de cádmio para biorreator. A Tabela 6.63 mostra os resultados das variáveis monitoradas e na Tabela 6.64 encontram-se os valores das cargas de matéria orgânica, de sulfato e de cádmio, aplicadas e removidas no biorreator durante a condição V-a.

Tabela 6.63 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição V-a.

| Variável | Afluente | | Efluente | |
|---|-------------------------------|-----|----------------------------|------|
| C_{S^T} (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | 464 ± 53 [575-415] | (7) | 101 ± 65 [298-20] | (15) |
| Y_{S^T} | - | | $0,78 \pm 0,14$ | |
| C_{S^D} (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | - | | 62 ± 31 [125-19] | (15) |
| Y_{S^D} | - | | $0,87 \pm 0,07$ | |
| C_{SO_4} (mg $SO_4^{2-} \cdot L^{-1}$) | 672 ± 30 [734-636] | (7) | 395 ± 77 [553-266] | (15) |
| Y_{SO_4} | - | | $0,41 \pm 0,11$ | |
| DQO/ $[SO_4^{2-}]$ | 0,69 | | 0,26 | |
| C_{Cd^T} (mg $Cd^{2+} \cdot L^{-1}$) | $24,8 \pm 1,7$ [26,6-22,2] | (6) | $9,6 \pm 3,1$ [17-6,6] | (9) |
| C_{Cd^F} (mg $Cd^{2+} \cdot L^{-1}$) | $17,7 \pm 1,8$ [20,6-16,2] | (6) | $3,5 \pm 1,7$ [6,6-1,3] | (10) |
| Y_{Cd} | $0,28 \pm 0,09$ | | $0,60 \pm 0,16$ | |
| STD (mg STD $\cdot L^{-1}$) | - | | 92 ± 20 [135-50] | (13) |
| C_{HS^-} (mg $HS^- \cdot L^{-1}$) | - | | 54 ± 12 [79-29] | (13) |
| C_{H_2S} (mg $H_2S \cdot L^{-1}$) | - | | 39 ± 8 [56-21] | (13) |
| $C_{H_2S^G}$ (mg $H_2S \cdot L^{-1}$) | - | | 15 ± 3 [22-8] | (13) |
| pH | $6,7 \pm 0,1$ [6,8-6,6] | (3) | $7,2 \pm 0,2$ [7,5-6,9] | (7) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Tabela 6.64 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição V-a.

| Variável | Valor | |
|--|----------------------------|------|
| COA (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,84 ± 0,10 [1,04-0,75] | (7) |
| COR (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,66 ± 0,12 [0,80-0,30] | (15) |
| CSA (g SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 1,21 ± 0,05 [1,33-1,15] | (7) |
| CSR (g SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,50 ± 0,14 [0,73-0,21] | (15) |
| COA ^E (mg O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 68 ± 8 [85-61] | (7) |
| COR ^E (mg O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 53 ± 10 [65-25] | (15) |
| CSA ^E (mg SO ₄ ²⁻ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 99 ± 4 [108-94] | (7) |
| CSR ^E (mg SO ₄ ²⁻ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 40 ± 11 [60-18] | (15) |
| CA _{Cd} (mg Cd ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 31,9 ± 3,22 [37,1-29,2] | (6) |
| CR _{Cd} (mg Cd ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 27,4 ± 5,57 [32,8-14,7] | (9) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

O biorreator, na condição V-a, mostrou-se estável e satisfatoriamente eficiente na remoção de matéria orgânica, apresentando valores de carregamento orgânico removido compatíveis com configurações que operam sem a presença de sulfato e de cádmio. A redução de sulfato se manteve com uma eficiência de 41%, mas deve-se considerar que as cargas removidas de sulfato (*CSR* e *CSR^E*) apresentaram altos valores, devido ao alto carregamento aplicado de sulfato. Esta alta concentração de sulfato parece exercer o efeito de tornar a remoção de matéria orgânica mais eficiente, conforme relatado no item 6.5 (Análise da Condição I). Outro

fenômeno já relatado na condição IV e também verificado na presente condição é que apesar dos sulfetos totais dissolvidos estarem presentes em concentrações altas no efluente do biorreator, uma fração do cádmio na forma livre, a exemplo do cobre, escapou ao tratamento. Como hipotetizado nas discussões da condição IV, este fenômeno pode ocorrer devido a fatores cinéticos, devido as baixas concentrações, tanto do cádmio como dos sulfetos dissolvidos; a forma (S^{2-} , HS^- , H_2S_{aquoso}) na qual estes sulfetos se encontram também pode influenciar na cinética dessa reação de precipitação, e ainda podem estar ocorrendo resistências na transferência de massa.

A Figura 6.120 mostra o comportamento da concentração de matéria orgânica total (C_s^T) e dissolvida (C_s^D), enquanto as respectivas eficiências de remoção (Y_s^T e Y_s^D) estão ilustradas na Figura 6.121:

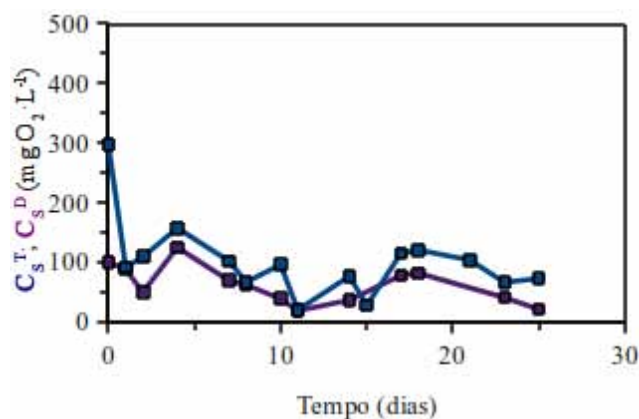


Figura 6.120 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (C_s^T e C_s^D), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição V-a.

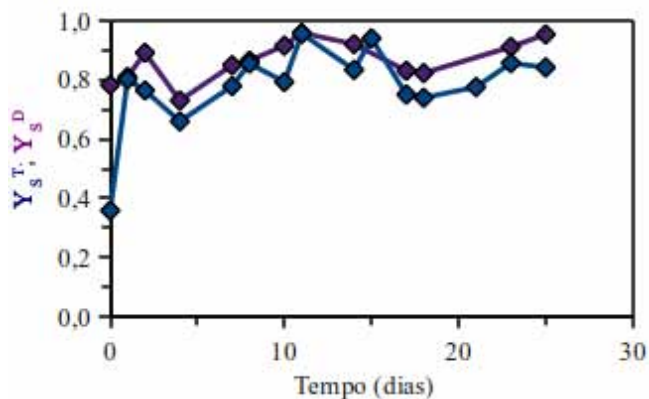


Figura 6.121 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido ($\blacklozenge Y_S^T$ e $\blacklozenge Y_S^D$), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição V-a.

A Figura 6.120 mostra que a remoção de matéria orgânica na presente condição experimental se manteve em valores satisfatórios. Ao início da condição V-a, pode-se verificar que a eficiência apresentou um valor mais baixo, e que ao longo da operação do biorreator esta eficiência apresentou uma leve tendência à aumentar.

A Figura 6.122 exhibe o comportamento da concentração de sulfato e sua respectiva eficiência de redução no biorreator, durante o período de monitoramento da condição V-a.

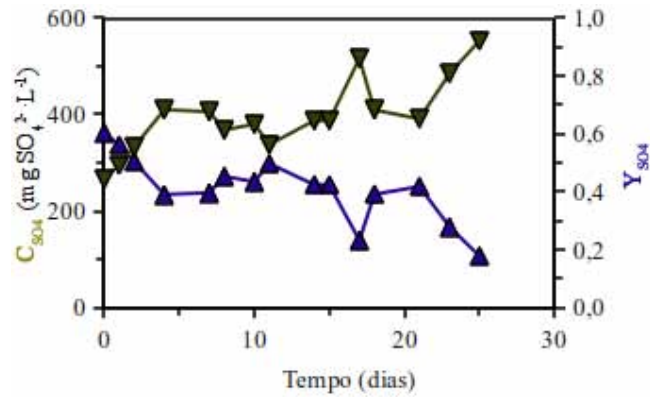


Figura 6.122 - Comportamento da concentração de sulfato ($\blacktriangledown C_{SO_4}$) e da eficiência de redução de sulfato ($\blacktriangle Y_{SO_4}$) durante a operação do biorreator na Condição V-a.

O comportamento da concentração de sulfato no sistema reflete o efeito do excesso de substrato aplicado ao biorreator. No entanto, apesar da eficiência da redução de sulfato apresentar valores considerados baixos, deve-se levar em conta a concentração de sulfato aplicada ao biorreator, tal que o carregamento de sulfato removido pelo biorreator mostrou valores que justificam uma aplicação viável na remoção de sulfato.

A Figura 6.123 mostra o comportamento do pH no biorreator anaeróbico contínuo de leito fixo ordenado, enquanto a Figura 6.124 ilustra as concentrações de sulfetos totais dissolvidos (STD), sulfeto iônico monoácido (C_{HS^-}) e sulfeto de hidrogênio, nas formas dissolvidas (C_{H_2S}) e gasosa ($C_{H_2S^G}$).

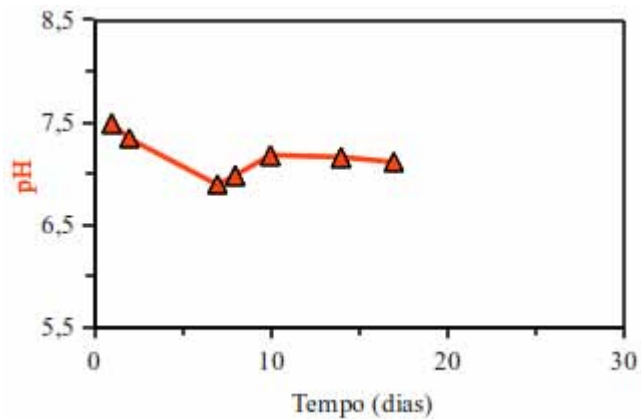


Figura 6.123 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator na Condição V-a.

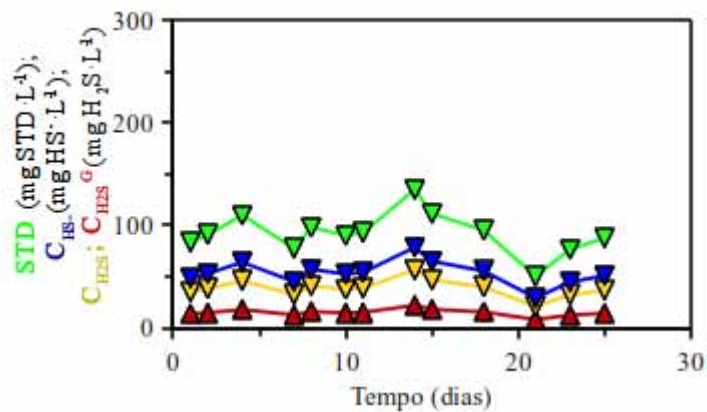


Figura 6.124 - Concentrações de sulfetos totais dissolvidos (\blacktriangledown STD), sulfeto iônico monoácido (\blacktriangledown C_{HS^-}), sulfeto de hidrogênio dissolvido (\blacktriangledown C_{H_2S}) e sulfeto de hidrogênio no biogás (\blacktriangle $C_{H_2S^G}$) durante a operação do biorreator na Condição V-a.

Em toda a operação do biorreator na condição V-a, o pH se manteve constante e com valores próximos da neutralidade, conforme ilustra a Figura 6.123. A dependência das espécies de sulfetos dissolvidos com o pH foi observada através da especiação das formas de sulfeto, conforme demonstra a Figura 6.124, na qual se observa a produção de sulfetos no biorreator.

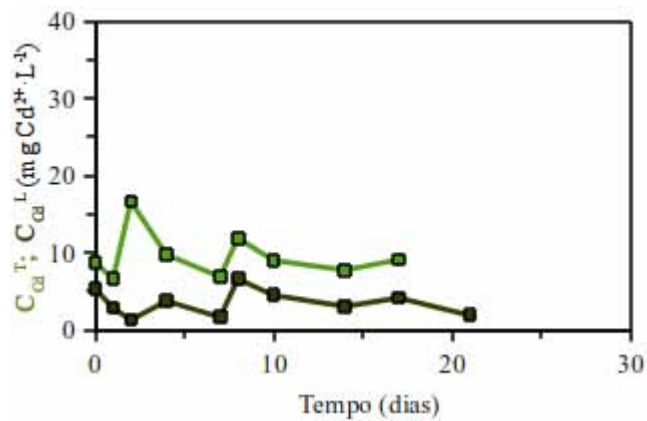


Figura 6.125 - Comportamento da concentração de cádmio total e livre (C_{Cd}^T e C_{Cd}^L) durante a operação do biorreator na Condição V-a.

A Figura 6.125 mostra o comportamento das concentrações total (C_{Cd}^T) e livre (C_{Cd}^L), mostrando que mesmo o biorreator apresentando uma concentração de STD suficiente para precipitar o cádmio, isso não ocorreu plenamente.

A estabilidade do biorreator poder ser inferida pelos valores mostrados na Tabela 6.65, que mostra as concentrações de ácidos voláteis no biorreator durante a condição V-a.

Tabela 6.65 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição V-a.

| Ácido | Concentração (mg·L ⁻¹) | Concentração (mg O ₂ ·L ⁻¹) |
|-------------|---------------------------------------|---|
| Cítrico | - | - |
| Málico | - | - |
| Lático | 3,0 ± 0,3 (10) | 3,2 ± 0,3 (10) |
| Fórmico | 1,8 ± 0,3 (10) | 0,6 ± 0,1 (10) |
| Succínico | 2,0 ± 0,1 (10) | 1,9 ± 0,1 (10) |
| Acético | 3,1 ± 0,6 (10) | 3,3 ± 0,7 (10) |
| Propiônico | 2,0 ± 0,1 (10) | 3,0 ± 0,2 (10) |
| Isobutírico | 2,8 ± 0,3 (10) | 5,1 ± 0,6 (10) |
| Butírico | 3,0 ± 0,2 (10) | 5,4 ± 0,4 (10) |
| Isovalérico | 6,6 ± 0,6 (10) | 14 ± 1 (10) |
| Valérico | 9,5 ± 1,2 (10) | 21 ± 3 (10) |
| Capróico | 2,0 ± 0,2 (10) | 4,5 ± 0,5 (10) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas

A partir dos resultados obtidos pela análise de ácidos e mostrada na Tabela 6.65, é possível caracterizar o efluente do biorreator em termos de ácidos voláteis. A Figura 6.126 mostra a composição percentual da concentração de matéria orgânica dissolvida (C_S^D) em termos dos ácidos voláteis determinados.

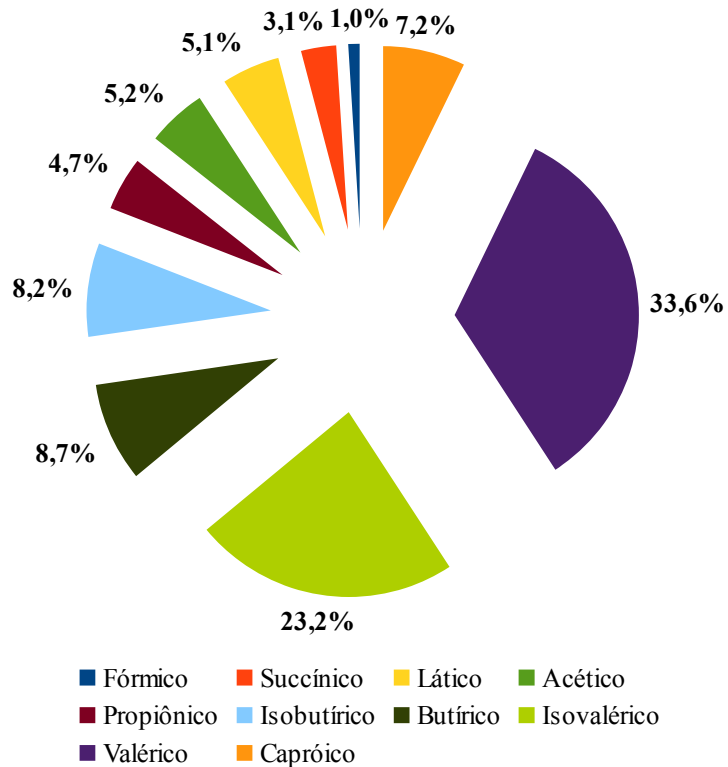


Figura 6.126 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição V-a.

A exemplo da condição controle (C), é possível verificar que embora a fração preponderante da matéria orgânica dissolvida no efluente seja de ácidos voláteis com cadeia molecular longa, não foi verificado acúmulo desses ácidos na operação do biorreator nessa condição. A contribuição percentual dos ácidos valérico e isovalérico somados é de 56,8%, mas como o sistema operou com alta eficiência, a concentração destes ácidos sempre se mostrou em níveis que inferem a estabilidade do sistema.

Após atingida e verificada a estabilidade operacional do reator, foi realizado o perfil de concentração de matéria orgânica na forma dissolvida (C_S^D), conforme demonstrado na Figura 6.127. A mostra o perfil de concentração de sulfato (C_{SO_4}), enquanto a mostra os perfis de

concentrações de sulfetos totais dissolvidos (STD), assim como suas parcelas de sulfeto iônico monoácido (C_{HS^-}), sulfeto de hidrogênio dissolvido (C_{H_2S}) e de sulfeto de hidrogênio no biogás ($C_{H_2S^G}$)

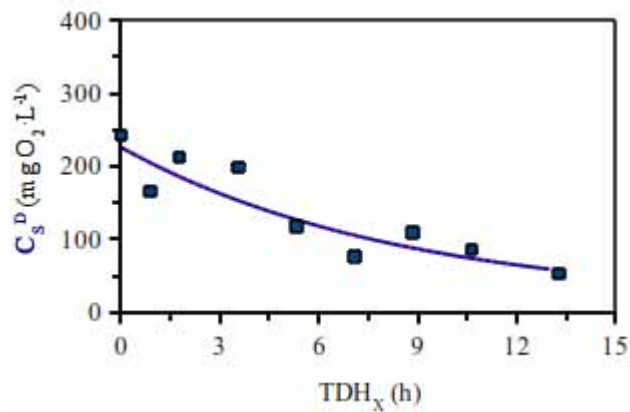


Figura 6.127 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (C_s^D), no biorreator operado na Condição V-a.

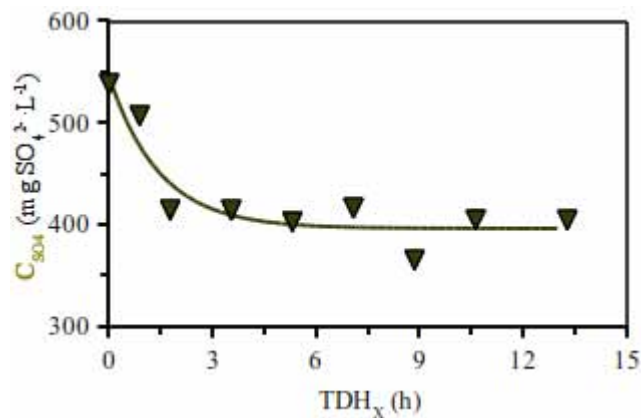


Figura 6.128 - Perfil espacial de concentração de sulfato (C_{SO_4}), no biorreator operado na Condição V-a.

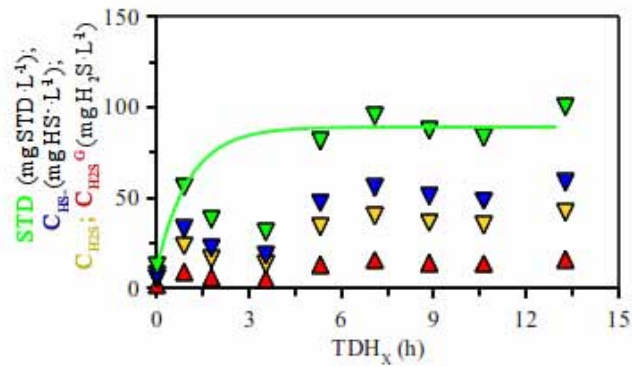


Figura 6.129 - Perfil espacial de concentração de sulfetos totais dissolvidos (\blacktriangledown STD), sulfeto iônico monoácido (\blacktriangledown C_{HS^-}), sulfeto de hidrogênio dissolvido (\blacktriangledown C_{H_2S}) e sulfeto de hidrogênio no biogás (\blacktriangle $C_{H_2S^G}$) durante a operação do biorreator na Condição V-a.

O modelo de cinética de primeira ordem, descrito no capítulo 5.2.4, página 95, foi ajustado aos perfis de concentração de matéria orgânica, de sulfato e de sulfetos totais dissolvidos, obtendo os parâmetros cinéticos intrínsecos da condição. A Tabela 6.64 mostra os valores desses parâmetros, para os perfis de concentração de matéria orgânica dissolvida (C_s^D), de sulfato (C_{SO_4}) e de sulfetos totais dissolvidos (STD).

Tabela 6.66 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (C_s^D), de sulfato (C_{SO_4}) e de sulfetos totais dissolvidos (STD), obtidos durante a operação do biorreator na Condição V-a.

| Parâmetro | Valor | | |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | C_s^D | C_{SO_4} | STD |
| R^2 | 0,87 | 0,85 | 0,99 |
| C_s^I (mg·L ⁻¹) | 226 ± 29 | 545 ± 25 | 12 ± 3 |
| C_s^R (mg·L ⁻¹) | 13 | 396 ± 10 | 89 ± 4 |
| k_i^{APP} (h ⁻¹) | 0,12 ± 0,09 | 0,69 ± 0,27 | 0,94 ± 0,23 |

O perfil de concentração de matéria orgânica dissolvida apresentou um comportamento inconstante ao longo de todo o biorreator, enquanto o perfil de produção de sulfetos totais dissolvidos apresentou um período de decaimento até o TDH de 4 horas, seguido por uma estabilidade nesses valores de concentração. Embora o parâmetro cinético aparente indique um decaimento inicial mais rápido do perfil de sulfato, quando comparado com o perfil de matéria orgânica, o valor de concentração residual de sulfato foi rapidamente atingido, enquanto o valor de concentração residual de matéria orgânica não foi atingido em nenhum ponto do biorreator. Este comportamento de ambos os perfis fez com que o biorreator sempre operasse com a concentração de sulfato em grande excesso, como demonstrado na Figura 6.128, que compara o perfil cinético de matéria orgânica com a quantidade de matéria orgânica necessária para promover a redução do sulfato no biorreator.

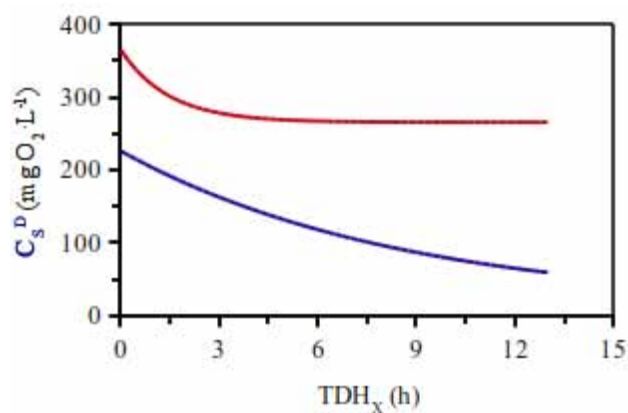


Figura 6.130 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (— C_s^D) e quantidade de matéria orgânica necessária para a redução do sulfato (— C_s^D) no biorreator operado na Condição V-a.

Apesar da boa eficiência de remoção de matéria orgânica e ainda uma alta carga de sulfato removida, o biorreator não apresentou uma eficiência plena na remoção de cádmio, devido a fenômenos não ainda elucidados, muito embora houvesse sulfeto em concentração suficiente para atingir a plenitude da remoção do metal da água residuária.

6.19. Condição V-b

A condição V-b, na qual o biorreator foi alimentado em uma relação DQO/[SO₄²⁻] média de 8,02 durou 21 dias, nos quais o tempo de detenção hidráulica real da água residuária no biorreator foi de 14,6 ± 0,4 horas, correspondendo à uma vazão de 0,33 ± 0,01 L·h⁻¹. A concentração de cádmio total na forma Cd²⁺ no afluente do biorreator foi de 26,9 ± 0,76 mg Cd²⁺·L⁻¹, que corresponde à 90,2% da concentração crítica de cádmio. Na Tabela 6.67 estão os resultados das variáveis monitoradas e na Tabela 6.53 estão as cargas de matéria orgânica, de sulfato e de cádmio, aplicadas e removidas no biorreator durante a condição V-b.

Tabela 6.67 - Valores médios das variáveis monitoradas na Condição V-b.

| Parâmetro | Afluente | | Efluente | |
|---|---------------------------------|-----|--------------------------------|------|
| C_S^T (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | 531 ± 87 [674-437] | (7) | 276 ± 56 [368-177] | (10) |
| Y_S^T | - | | $0,55 \pm 0,09$ | |
| C_S^D (mg $O_2 \cdot L^{-1}$) | - | | 260 ± 47 [347-168] | (10) |
| Y_S^D | - | | $0,56 \pm 0,09$ | |
| C_{SO_4} (mg $SO_4^{2-} \cdot L^{-1}$) | 66 ± 13 [89-51] | (8) | $14,5 \pm 3,94$ [20,2-10] | (11) |
| Y_{SO_4} | - | | $0,78 \pm 0,06$ | |
| DQO/[SO_4^{2-}] | 8,02 | | 19,0 | |
| C_{Cd}^T (mg $Cd^{2+} \cdot L^{-1}$) | $26,9 \pm 0,76$ [28,3-26,05] | (7) | $9,51 \pm 1,66$ [11,7-6,40] | (8) |
| C_{Cd}^F (mg $Cd^{2+} \cdot L^{-1}$) | $17,7 \pm 3,8$ [24,1-12,3] | (7) | $4,13 \pm 2,24$ [9,15-3,00] | (8) |
| Y_{Cu} | $0,34 \pm 0,15$ | | $0,57 \pm 0,2$ | |
| STD (mg STD $\cdot L^{-1}$) | - | | $13,6 \pm 2,8$ [17,0-9,10] | (7) |
| C_{HS^-} (mg $HS^- \cdot L^{-1}$) | - | | $4,95 \pm 1,02$ [6,22-3,32] | (7) |
| C_{H_2S} (mg $H_2S \cdot L^{-1}$) | - | | $8,62 \pm 1,78$ [10,8-5,78] | (7) |
| $C_{H_2S}^G$ (mg $H_2S \cdot L^{-1}$) | - | | $3,34 \pm 0,69$ [4,20-2,24] | (7) |
| pH | $7,2 \pm 0,3$ [7,6-6,7] | (6) | $6,8 \pm 0,2$ [7,1-6,5] | (8) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Tabela 6.68 - Carregamentos volumétricos e específicos na Condição V-b.

| Parâmetro | Valor | |
|--|----------------------------|------|
| COA (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,87 ± 0,14 [1,11-0,72] | (7) |
| COR (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,63 ± 0,18 [0,87-0,35] | (10) |
| CSA (g SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,11 ± 0,02 [0,15-0,08] | (8) |
| CSR (g SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,09 ± 0,01 [0,09-0,08] | (9) |
| COA ^E (mg O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 71 ± 12 [90-58] | (7) |
| COR ^E (mg O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 51 ± 15 [71-28] | (10) |
| CSA ^E (mg SO ₄ ²⁻ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 8,8 ± 1,7 [11-6,9] | (8) |
| CSR ^E (mg SO ₄ ²⁻ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 6,9 ± 0,5 [7,5-6,1] | (9) |
| CA _{Cd} (mg Cd ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 29,1 ± 6,27 [39,6-20,1] | (7) |
| CR _{Cd} (mg Cd ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 28,5 ± 2,73 [33,6-25,0] | (8) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas e os valores entre colchetes referem-se aos valores máximos e mínimos.

Durante a condição V-b, verificou-se uma queda na eficiência do biorreator na remoção de matéria orgânica, quando comparado com a condição V-a, todavia, a eficiência de redução de sulfato aumentou. Também aumentou a remoção de cádmio, mas o sistema ainda apresentava cádmio na forma livre no efluente.

A Figura 6.131 mostra o comportamento da concentração de matéria orgânica total (C_S^T) e dissolvida (C_S^D), enquanto as respectivas eficiências de remoção (Y_S^T e Y_S^D) estão ilustradas na Figura 6.132:

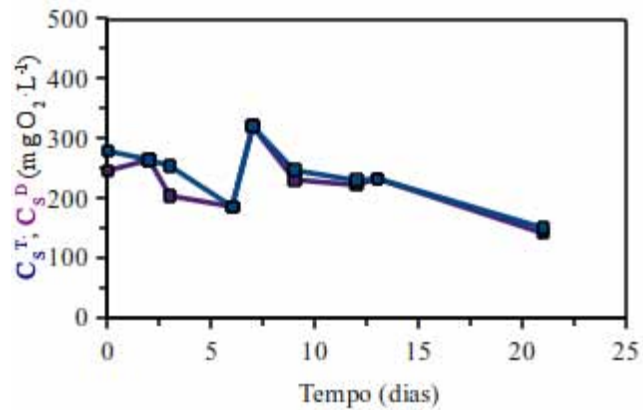


Figura 6.131 - Comportamento da concentração de substrato total e dissolvido (C_s^T e C_s^D), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição V-b.

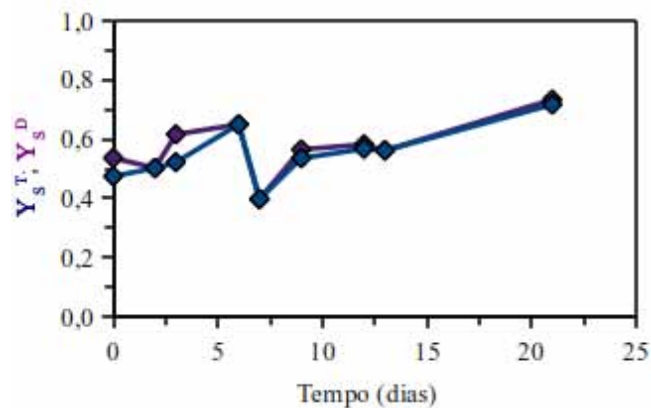


Figura 6.132 - Eficiência de remoção de substrato total e dissolvido (Y_s^T e Y_s^D), em termos de matéria orgânica, durante a operação do biorreator na Condição V-b.

No gráfico representado pela Figura 6.131 é possível verificar uma leve tendência de aumento na eficiência. Outra observação importante é que embora o sistema estivesse operando em condições de toxicidade, a diferença entre os valores de concentração de matéria orgânica total e dissolvida indica que a biomassa manteve-se aderida ao suporte.

A Figura 6.133 exibe o comportamento da concentração de sulfato e sua respectiva eficiência de redução no biorreator, durante o período de monitoramento da condição V-b.

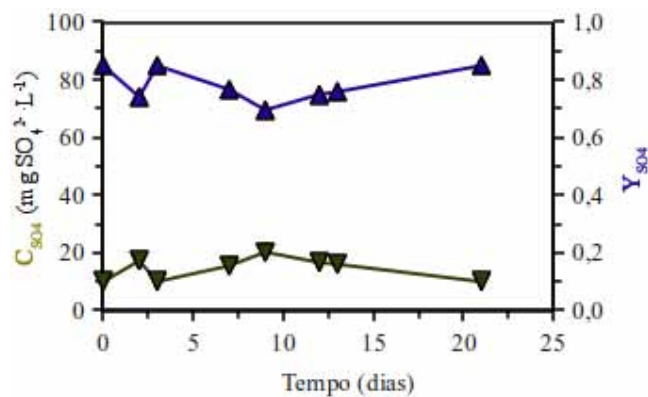


Figura 6.133 - Comportamento da concentração de sulfato ($\blacktriangledown C_{SO_4}$) e da eficiência de redução de sulfato ($\blacktriangle Y_{SO_4}$) durante a operação do biorreator na Condição V-b.

Os valores de concentração de sulfato mostram uma operação eficiente, e corrobora a conclusão que o sulfato pode agir como inibidor do próprio metabolismo, pois a concentração de sulfato na condição V-a foi mais alta que na presente operação, apresentando valores mais baixos em termos de eficiência de remoção.

A Figura 6.134 mostra o comportamento do pH no biorreator, enquanto a Figura 6.135 ilustra as concentrações de sulfetos totais dissolvidos (STD), sulfeto iônico monoácido (C_{HS^-}) e sulfeto de hidrogênio, nas formas dissolvidas (C_{H_2S}) e gasosa ($C_{H_2S^G}$).

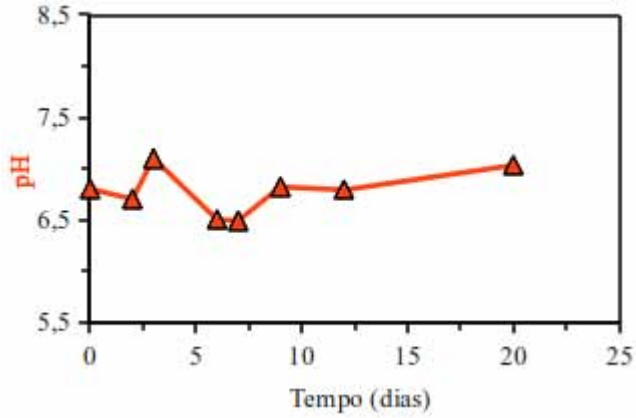


Figura 6.134 - Comportamento do pH durante a operação do biorreator na Condição V-b.

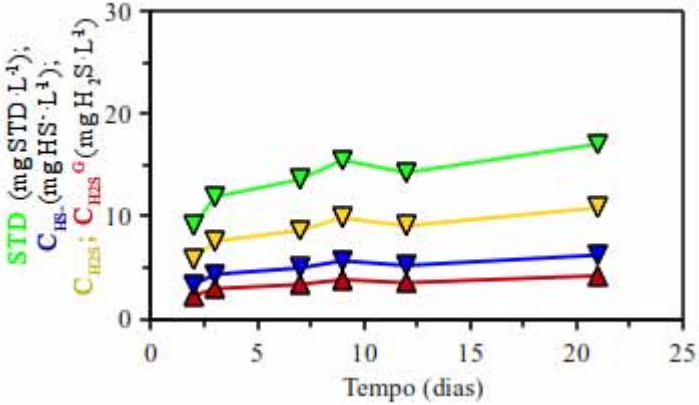


Figura 6.135 - Concentrações de sulfetos totais dissolvidos (▼ STD), sulfeto iônico monoácido (▼ C_{HS⁻}), sulfeto de hidrogênio dissolvido (▼ C_{H₂S}) e sulfeto de hidrogênio no biogás (▲ C_{H₂S^g}) durante a operação do biorreator na Condição V-b.

O biorreator manteve sua estabilidade, conforme demonstrado pela Figura 6.134, onde é possível verificar que o pH sempre se manteve próximo da neutralidade e com valores constantes. A concentração dos sulfetos dissolvidos variou com o pH e está ilustrada na Figura 6.135, na qual se observa a produção de sulfetos no biorreator.

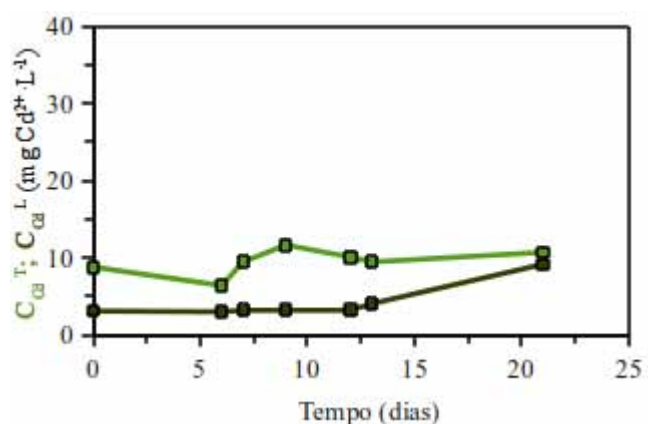


Figura 6.136 - Comportamento da concentração de cádmio total e livre ($\blacksquare C_{Cd}^T$ e $\blacksquare C_{Cd}^L$) durante a operação do biorreator na Condição V-b.

A estabilidade do biorreator poder ser inferida pelos valores mostrados na Tabela 6.69, que mostra as concentrações de ácidos voláteis no biorreator durante a condição V-b.

Tabela 6.69 - Valores médios das concentrações de ácidos voláteis na Condição V-b.

| Ácido | Concentração ($mg\cdot L^{-1}$) | Concentração ($mg\ O_2\cdot L^{-1}$) |
|-------------|-----------------------------------|--|
| Cítrico | $3,8 \pm 0,1$ (4) | $2,6 \pm 0,1$ (4) |
| Málico | $1,5 \pm 0,0$ (2) | $1,1 \pm 0,0$ (2) |
| Lático | $5,7 \pm 0,2$ (7) | $6,1 \pm 0,2$ (7) |
| Fórmico | $3,1 \pm 1,2$ (9) | $1,1 \pm 0,4$ (9) |
| Succínico | $9,2 \pm 3,9$ (9) | $8,7 \pm 3,7$ (9) |
| Acético | 24 ± 1 (9) | 26 ± 1 (9) |
| Propiônico | 10 ± 3 (9) | 15 ± 5 (9) |
| Isobutírico | $3,8 \pm 0,9$ (9) | $7,0 \pm 1,7$ (9) |
| Butírico | $4,1 \pm 0,5$ (9) | $7,4 \pm 0,9$ (9) |
| Isovalérico | 18 ± 3 (9) | 40 ± 7 (9) |
| Valérico | 21 ± 8 (9) | 46 ± 17 (9) |
| Capróico | 33 ± 5 (9) | 72 ± 11 (9) |

* Os valores entre parênteses referem-se ao número de amostras analisadas

A partir dos resultados obtidos pela análise de ácidos e mostrada na Tabela 6.69, é possível caracterizar o efluente do biorreator em termos de ácidos voláteis. A Figura 6.136 mostra a composição percentual da concentração de matéria orgânica dissolvida (C_S^D) em termos dos ácidos voláteis determinados.

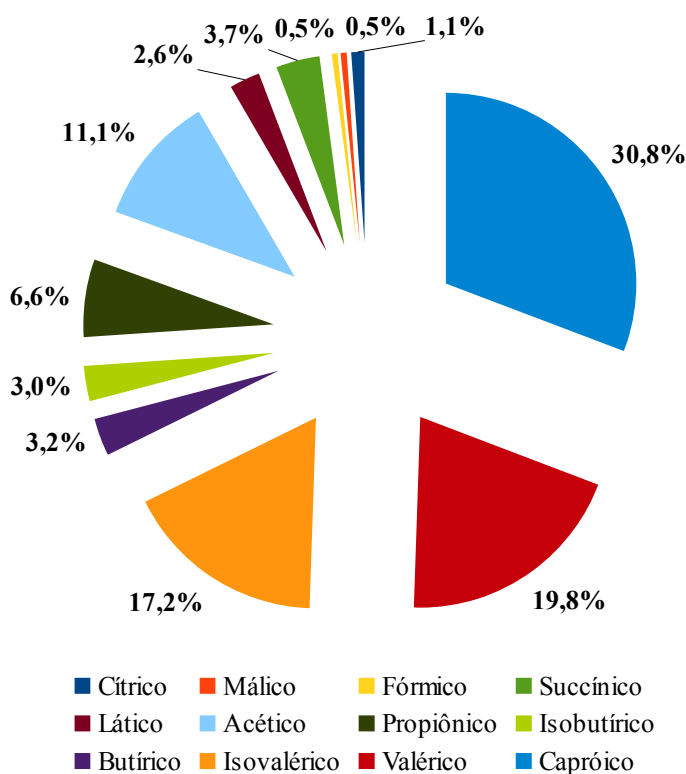


Figura 6.137 - Composição percentual média, em termos de ácidos voláteis, da matéria orgânica dissolvida efluente, durante a Condição V-b.

Embora a condição V-b tenha se mostrado estável, sendo que nenhum ácido orgânico acumulou, é importante verificar que as concentrações dos ácidos valérico, isovalérico e capróico apresentaram valores altos que podem indicar que algumas comunidades responsáveis pelo metabolismo destes ácidos estão sendo inibidas, talvez pela ação tóxica do cádmio residual. Novamente a parcela de matéria orgânica representada por estes ácidos foi predominante,

somando 67,8% da matéria orgânica dissolvida do efluente do biorreator. Os valores de concentração do ácido acético indicam que as comunidades acetoclásticas também sofreram alguma inibição.

Constatada a estabilidade operacional do reator, foi realizado o perfil de concentração de matéria orgânica na forma dissolvida (C_s^D), conforme demonstrado na Figura 6.138. A Figura 6.139 mostra o perfil de concentração de sulfato (C_{SO_4}), enquanto a Figura 6.140 mostra os perfis de concentrações de sulfetos totais dissolvidos (STD), assim como suas parcelas de sulfeto iônico monoácido (C_{HS^-}), sulfeto de hidrogênio dissolvido (C_{H_2S}) e de sulfeto de hidrogênio no biogás ($C_{H_2S^G}$)

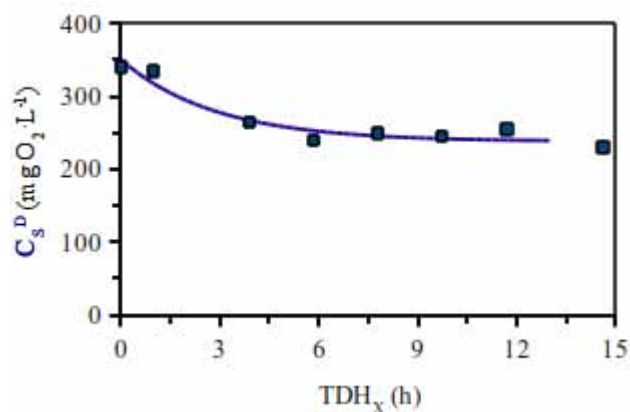


Figura 6.138 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (C_s^D), no biorreator operado na Condição V-b.

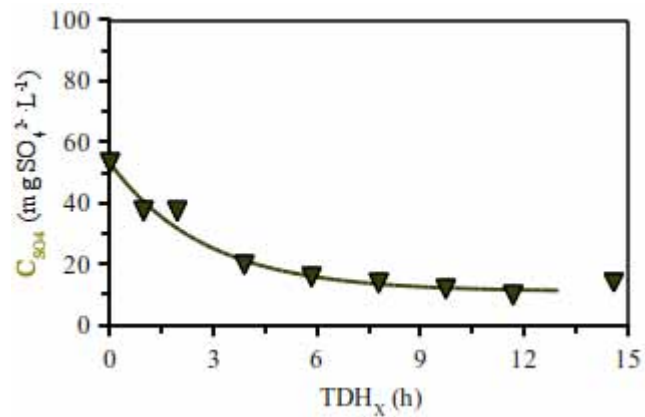


Figura 6.139 - Perfil espacial de concentração de sulfato (C_{SO_4}), no biorreator operado na Condição V-b.

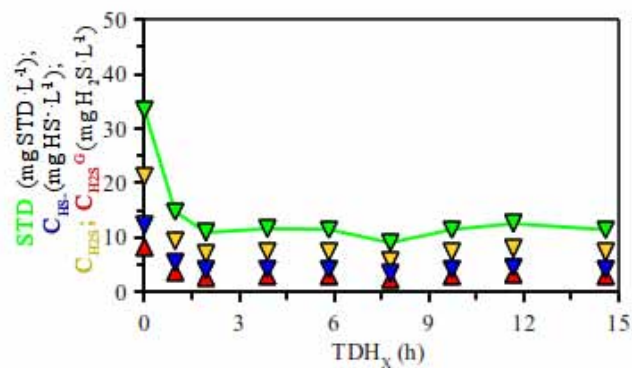


Figura 6.140 - Perfil espacial de concentração de sulfetos totais dissolvidos (\blacktriangledown STD), sulfeto iônico monoácido (\blacktriangledown C_{HS}), sulfeto de hidrogênio dissolvido (\blacktriangledown C_{H_2S}) e sulfeto de hidrogênio no biogás (\blacktriangle $C_{H_2S}^G$) durante a operação do biorreator na Condição V-b.

O modelo de cinética de primeira ordem, descrito no capítulo 5.2.4, página 95, foi ajustado aos perfis de concentração de matéria orgânica, de sulfato e de sulfetos totais dissolvidos, obtendo os parâmetros cinéticos intrínsecos da condição. A Tabela 6.68 mostra os valores desses parâmetros, para os perfis de concentração de matéria orgânica dissolvida (C_S^D), de sulfato (C_{SO_4}) e de sulfetos totais dissolvidos (STD).

Tabela 6.70 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (C_s^D), de sulfato (C_{SO_4}) e de sulfetos totais dissolvidos (STD), obtidos durante a operação do biorreator na Condição V-b.

| Parâmetro | Valor | | |
|--------------------------------|-------------|-------------|-----|
| | C_s^D | C_{SO_4} | STD |
| R^2 | 0,93 | 0,97 | - |
| C_s^I (mg·L ⁻¹) | 350 ± 13 | 53 ± 4 | - |
| C_s^R (mg·L ⁻¹) | 238 ± 9 | 11 ± 1 | - |
| k_l^{APP} (h ⁻¹) | 0,35 ± 0,13 | 0,36 ± 0,08 | - |

Os perfis de concentração de matéria orgânica e de sulfato apresentam um comportamento típico de um decaimento exponencial, a exemplo das condições anteriores. Ambos os perfis apresentaram um decaimento e atingiram o valor de concentração residual em um TDH de 7 e 9 horas, para os perfis de concentração de matéria orgânica e de sulfato, respectivamente. O perfil de STD mostra um comportamento de decaimento, que pode ser explicado pela presença do metal que atua como sumidouro destes sulfetos. A Figura 6.129, compara o perfil cinético de matéria orgânica com a quantidade de matéria orgânica necessária para promover a redução do sulfato no biorreator e demonstra que o biorreator sempre operou com capacidade de reduzir todo o sulfato presente na operação.

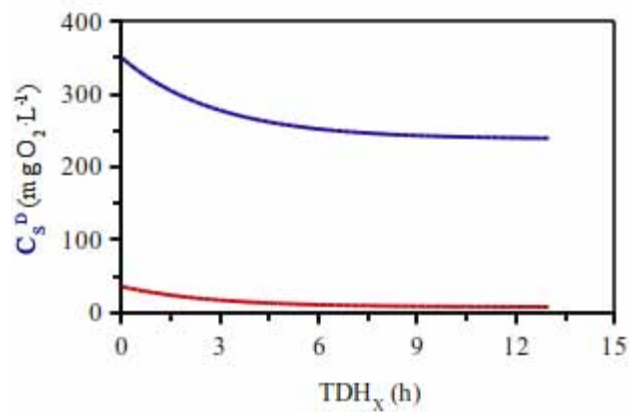


Figura 6.141 - Perfil de espacial de concentração de substrato na forma dissolvida (— C_s^D) e quantidade de matéria orgânica necessária para a redução do sulfato (— C_s^D) no biorreator operado na Condição V-b.

Durante a condição V-b novamente foi verificado que o cádmio não reagiu inteiramente com o sulfeto, apresentando uma eficiência menor que a esperada na remoção de cádmio. A remoção de matéria orgânica também foi afetada talvez pela presença do cádmio não removido do sistema, embora a operação tenha ocorrido de forma estável.

6.20. Análise da Condição V

A condição V encerra um experimento completo que permite uma avaliação do biorreator anaeróbico contínuo de leito fixo ordenado na remoção de cádmio em águas residuárias utilizando o sulfeto como agente precipitante sendo produto do metabolismo do sulfato. Esta condição é constituída por duas outras condições, à entender:

- *Condição V-a* – Na qual o biorreator foi alimentado com água residuária contendo sulfato em uma relação DQO/[SO₄²⁻] de 0,69 (672 mg SO₄²⁻·L⁻¹) e contendo também o íon Cd²⁺ na concentração de 24,8 mg Cd²⁺·L⁻¹ (83,2% da C^{Cd}_{Crit}).
- *Condição V-b* – Na qual o biorreator foi alimentado com água residuária contendo sulfato em uma relação DQO/[SO₄²⁻] de 8,02 (26,9 mg SO₄²⁻·L⁻¹) e contendo também o íon Cd²⁺ na concentração de 26,9 mg Cd²⁺·L⁻¹ (90,2% da C^{Cu}_{Crit}).

Além dessas condições experimentais, a condição III-c, na qual o biorreator operou com uma concentração crítica de cádmio *in situ*, também está discriminada como parâmetro de comparação entre as condições experimentais. Desta maneira, a Tabela 6.71 compara os valores médios das principais variáveis monitoradas em todas as condições experimentais da condição V.

Tabela 6.71 - Comparação dos valores médios das variáveis monitoradas nas condições III-c, V-a e V-b.

| Variável | Condição Experimental | | |
|--|-----------------------|-------------|-------------|
| | III-c | V-a | V-b |
| C_S^T (mg O ₂ ·L ⁻¹) | 245 ± 54 | 101 ± 65 | 276 ± 56 |
| Y_S^T | 0,52 ± 0,11 | 0,78 ± 0,14 | 0,55 ± 0,09 |
| C_S^D (mg O ₂ ·L ⁻¹) | 202 ± 55 | 62 ± 31 | 260 ± 47 |
| Y_S^D | 0,61 ± 0,11 | 0,87 ± 0,07 | 0,56 ± 0,09 |
| C_{SO_4} (mg SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹) | - | 395 ± 77 | 14,5 ± 3,94 |
| Y_{SO_4} | - | 0,41 ± 0,11 | 0,78 ± 0,06 |
| ^A (DQO/[SO ₄ ²⁻]) | - | 0,69 | 8,02 |
| C_{Cu}^T (mg Cu ²⁺ ·L ⁻¹) | 2,63 ± 0,70 | 9,6 ± 3,1 | 9,51 ± 1,66 |
| C_{Cu}^F (mg Cu ²⁺ ·L ⁻¹) | 1,73 ± 0,53 | 3,5 ± 1,7 | 4,13 ± 2,24 |
| Y_{Cu} | 0,34 ± 0,09 | 0,60 ± 0,16 | 0,57 ± 0,2 |
| STD (mg STD·L ⁻¹) | - | 92 ± 20 | 13,6 ± 2,8 |
| pH | 6,9 ± 0,2 | 7,2 ± 0,2 | 6,8 ± 0,2 |
| COA (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 1,00 ± 0,21 | 0,84 ± 0,10 | 0,87 ± 0,14 |
| COR (g O ₂ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 0,52 ± 0,11 | 0,66 ± 0,12 | 0,63 ± 0,18 |
| CSA (g SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | - | 1,21 ± 0,05 | 0,11 ± 0,02 |
| CSR (g SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | - | 0,50 ± 0,14 | 0,09 ± 0,01 |
| COA ^E (mg O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 81 ± 17 | 68 ± 8 | 71 ± 12 |
| COR ^E (mg O ₂ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | 42 ± 9 | 53 ± 10 | 51 ± 15 |
| CSA ^E (mg SO ₄ ²⁻ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | - | 99 ± 4 | 8,8 ± 1,7 |
| CSR ^E (mg SO ₄ ²⁻ ·g SVT ⁻¹ ·d ⁻¹) | - | 40 ± 11 | 6,9 ± 0,5 |
| *CA _{Cu} (mg Cu ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 11,9 ± 1,79 | 31,9 ± 3,22 | 29,1 ± 6,27 |
| CR _{Cu} (mg Cu ²⁺ ·L ⁻¹ ·d ⁻¹) | 6,81 ± 1,35 | 27,4 ± 5,57 | 28,5 ± 2,73 |

Para efeito de comparação, considerou-se que o carregamento de cádmio aplicado durante a condição III-c (marcado com asterisco) como sendo um valor comparável com os carregamentos da condição V, pois no cálculo do carregamento só foi levado em conta o aporte de cobre advindo do afluente, desconsiderando o cobre biodisponível *in situ*. Como a condição V apresentou uma relação de similaridade na concentração do cádmio na alimentação do

biorreator com a concentração crítica de cobre, na qual o biorreator estava submetido ao término da condição III, esta consideração não representa um desvio muito grande, apesar dos valores de C_{Cd}^T , C_{Cd}^D e de CA_{Cd} divergirem.

O sistema operado na condição V-a apresentou uma eficiência de remoção de matéria orgânica compatível com uma operação viável, mostrando que o sistema foi pouco afetado no tocante a remoção de matéria orgânica. Na condição V-b, é percebido uma diminuição na eficiência de remoção de matéria orgânica em relação à condição anterior. Esta diminuição pode ser explicada através da comparação das concentrações de sulfeto no biorreator: como o sulfeto é gerado biogenicamente a concentração de sulfeto nas cercanias do biofilme é provavelmente maior do que em qualquer outro lugar no biorreator. Apesar do sistema ter removido uma quantidade similar de cádmio, o excesso de sulfetos totais dissolvidos pode exercer um efeito de barreira química entre o cádmio e o biofilme, fazendo com que as comunidades sejam menos afetadas pelo efeito tóxico.

As condições nas quais o sistema demonstrou a estabilidade no equilíbrio de produção e consumo dos ácidos orgânicos estão comparadas na Tabela 6.72, que sumariza as composições da matéria orgânica efluente (em termos de DQO), nas condições III-c, V-a e V-b.

Tabela 6.72 - Comparação das composições da matéria orgânica efluente como valores médios das concentrações de ácidos voláteis nas condições II-d, V-a e V-b.

| Ácido | Concentração (mg O ₂ ·L ⁻¹) | | |
|-------------|--|----------------|---------------|
| | III-c | V-a | V-b |
| Cítrico | 2,7 ± 0,1 | - | 2,6 ± 0,1 |
| Málico | 1,3 ± 0,6 | - | 1,1 ± 0,0 |
| Lático | 6,3 ± 0,3 | 3,2 ± 0,3 | 6,1 ± 0,2 |
| Fórmico | 0,6 ± 0,1 | 0,6 ± 0,1 | 1,1 ± 0,4 |
| Succínico | 6,8 ± 0,9 | 1,9 ± 0,1 | 8,7 ± 3,7 |
| Acético | 19 ± 5,5 | 3,3 ± 0,7 | 26 ± 1 |
| Propiônico | 17 ± 3,6 | 3,0 ± 0,2 | 15 ± 5 |
| Isobutírico | 7,3 ± 1,0 | 5,1 ± 0,6 | 7,0 ± 1,7 |
| Butírico | 7,6 ± 1,8 (12) | 5,4 ± 0,4 (10) | 7,4 ± 0,9 (9) |
| Isovalérico | 28 ± 10 (12) | 14 ± 1 (10) | 40 ± 7 (9) |
| Valérico | 29 ± 7,1 (12) | 21 ± 3 (10) | 46 ± 17 (9) |
| Capróico | 76 ± 23 (12) | 4,5 ± 0,5 (10) | 72 ± 11 (9) |

Os ácidos cítrico, málico e fórmico se mantiveram em concentrações baixas em todas as operações. A inibição das comunidades acetogênicas e acidogênicas é evidenciada quando se compara as concentrações de ácidos propiônico, succínico, isobutírico, butírico, valérico, isovalérico e capróico, que aumentaram a concentração sensivelmente da condição V-a para a condição V-b. Os valores de concentração dos ácidos acético e lático mostram que as comunidades responsáveis pelo metabolismo dos ácidos de cadeia menor também foram afetadas.

A Tabela 6.73 compara os valores dos parâmetros cinéticos intrínsecos obtidos para os perfis de concentração de matéria orgânica dissolvida para as condições controle (C), V-a e V-b.

Tabela 6.73 - Parâmetros cinéticos calculados no ajuste ao modelo cinético de primeira ordem dos resultados experimentais de concentração de substrato dissolvido (C_s^D), obtidos durante a operação do biorreator nas condições controle (C), IV-a e IV-b.

| Parâmetro | C_s^D | | |
|--------------------------------|--------------|-------------|-------------|
| | Controle (C) | V-a | V-b |
| C_s^I (mg·L ⁻¹) | 374 ± 15 | 226 ± 29 | 350 ± 13 |
| C_s^R (mg·L ⁻¹) | 90 ± 6 | 13 | 238 ± 9 |
| k_l^{APP} (h ⁻¹) | 1,17 ± 0,2 | 0,12 ± 0,09 | 0,35 ± 0,13 |

O parâmetro cinético aparente da condição controle oferece um comparativo para as demais condições no tocante à remoção da matéria orgânica. O efeito tóxico no parâmetro cinético aparente é menor na condição na qual o sistema operou com uma concentração menor de sulfato, mostrando que o efeito de proteção do sulfeto nas comunidades microbianas no biofilme não foi observado, e que o excesso de sulfeto provavelmente exerceu um efeito deletério na cinética de remoção de matéria orgânica. A constante cinética aparente para a condição V-a apresentou um valor menor do que a constante cinética aparente para a condição V-b, embora a condição V-a tenha apresentado valores de eficiência melhores do que aqueles apresentados na condição V-b. Neste caso, deve-se realizar a comparação dos valores das concentrações residuais, que podem fornecer uma informação mais precisa sobre a inibição nesses sistemas.

A exemplo da condição IV, os fenômenos que regem a precipitação de cádmio com o sulfeto biogênico devem ser investigados. Mesmo não apresentando uma plenitude na remoção de cádmio, o sistema é adequado na remoção de sulfato e de matéria orgânica mesmo sob a ação de algum tóxico.

7. Conclusões

“O cientista não é aquele que dá as respostas certas, é aquele que faz as perguntas certas”

Claude Lévi-Strauss (1908-2009)

A partir dos resultados e das discussões realizadas, as hipóteses consideradas foram testadas, tal que da operação do biorreator anaeróbio contínuo de leito fixo ordenado, em diferentes condições de concentração de sulfato, avaliando a remoção e o efeito tóxico do Cu^{2+} e do Cd^{2+} nas comunidades microbianas presentes no processo, é possível concluir com base nos objetivos:

- O biorreator anaeróbio de leito fixo ordenado apresenta resultados de estabilidade e de eficiência compatíveis com as configurações de biorreatores anaeróbios difundidos e surge como alternativa interessante no tratamento de águas residuárias.
- O biorreator anaeróbio de leito fixo ordenado atinge o regime permanente, o que pode ser associado à uma operação estável, embora concentrações mais altas de sulfato (próximas à uma relação $\text{DQO}/[\text{SO}_4^{2-}]$ de 0,67) tendam inibir a própria redução de sulfato, tal que as eficiências de redução de sulfato se mantiveram em valores baixos. No entanto deve-se considerar a aplicação desta configuração levando em conta a alta carga de sulfato que o biorreator foi hábil em remover.

- A alta concentração de sulfato parece exercer uma pressão nas comunidades no sentido de melhorar a remoção de matéria orgânica, conforme observado nos trabalhos de FRIEDL et al., 2009 e MOCKAITIS et al., 2010.
- Ambos os metais apresentam toxicidade em sistemas anaeróbios. As concentrações críticas (29,8 e 50,8 mg Me²⁺·L⁻¹, para o cádmio e para o cobre, respectivamente) foram determinadas mediante a análise da matriz de imobilização na condição na qual a operação do biorreator se tornou instável, não atingindo um regime permanente em sua operação.
- É possível a remoção de metais em sistemas metanogênicos através dos fenômenos de adsorção e/ou de precipitação eletroquímica, dependendo do potencial de oxiredução do metal presente na água residuária. No entanto estes mecanismos tendem a acumular os metais na matriz de imobilização e no biofilme, fazendo com que a adsorção dos metais se torne gradativamente nociva às comunidades microbianas à medida que a concentração de metal acumulado se aproxima da concentração crítica.
- Foi observada a remoção de metais no biorreator tratando água contendo sulfato, no entanto a capacidade do sistema em remover os metais se manteve distante do esperado, mesmo com o sistema operando com uma concentração excedente (em concentração mais do que suficiente para precipitar todo o metal contido no biorreator) de sulfeto biogênico livre.

- Nas condições nas quais o biorreator operou em concentração excedente de sulfeto biogênico foi observado que o efeito tóxico do metal livre pode ser potencializado pela concentração excessiva de sulfato.

8. Referências Bibliográficas

AHNSTROM, Z.S.; PARKER, D.R. Development and Assessment of a Sequential Extraction Procedure for the Fractionation of soil Cadmium. *Soil Science Society of America Journal*, n. 63, p. 1650-1658, 1999.

ALVAREZ, M.T.; CRESPO, C.; MATTIASSON, B. Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at Bench-Scale Using Biogenic Sulfide from the Utilization of Volatile Fatty Acids. *Chemosphere*, v. 66, p. 1677-1683, 2007.

BAIRD, C. *Química Ambiental*, 2ª Edição, Bookman, Porto Alegre, 2002.

BEECH, I.B.; CHEUNG, C.W.S. Interactions of Exopolymers Produced by Sulphate- Reducing Bactéria with Metal Ions. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 35, p. 59-72, 1995.

CONGIU, L.; CHICCA, M.; PILASTRO, A.; TURCHETTO, M.; TALLANDINI, L. Effects of Chronic Dietary Cadmium on Hepatic Glutathione Levels and Glutathione Peroxidase Activity in Starlings (*Sturnus vulgaris*). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 38, p. 357-361, 2000.

CUBAS, S.A.; FORESTI, E.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUZSNEI, S.M., ZAIAT, M. Effect of Impeller Type and Stirring Frequency on the Behavior of an AnSBBR in the Treatment of low-strength Wastewater. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 2, p. 889-893, 2011

DILLALO, R.; ALBERTSON, O.E. Volatile acids by direct titration. *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 33, n. 4, p. 356-365, 1961.

FERREIRA, T.R.; LOPES, C.B.; LITO, P.F.; OTERO, M.; LIN, Z.; ROCHA, P.; PEREIRA, E.; SILVA, C.M.; DUARTE, A. Cadmium(II) Removal from Aqueous Solution Using Microporous Titanosilicate ETS-4. *Chemical Engineering Journal*, v. 147, p. 173-179, 2009.

FEWTRELL, L.; KAY, D.; JONES, F.; BAKER, A.; MOWAT, A. Copper in Drinking Water – An Investigation into Possible Health Effects. *Public Health*, v. 110, p. 175-177, 1996.

FRIEDL, G.F.; MOCKAITIS, G.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. AnSBBR Applied to Organic Matter and Sulfate Removal: Interaction Effect Between Feed Strategy and COD/Sulfate Ratio. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 159, n. 1, p. 95-109, 2009.

HOA, T.T.H.; LIAMLEAM, W.; ANNACHHATRE, A.P. Lead Removal Through Biological Sulfate Reduction Process. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2538-2548, 2007.

HUANG, J.H.; ZENG, G.M.; FANG, Y.Y.; QU, Y.H.; LI, X. Removal of Cadmium Ions Using Micellar-Enhanced Ultrafiltration With Mixed Anionic-Nonionic Surfactants. *Journal of Membrane Science*, v. 326, p. 303-309, 2009.

IKEDA, M.; ZHANG, Z.W.; HIGASHIKAWA, K.; WATANABE, T.; SHIMBO, S.; MOON, C.S.; NAKATSUKA, H.; MATSUDA-INOGUCHI, N. Background Exposure of general Women Populations in Japan to Cadmium in Environment and Possible Health Effects. *Toxicology Letters*, v. 108, p. 161-166, 1999.

KAKSONEN, A.H.; PLUMB, J.J.; ROBERTSON, W.J.; RIEKKOLA-VANNHANEN, M.; FRANZMANN, P.D.; PUHAKKA, J.A. The Performance, Kinetics and Microbiology of Sulfidogenic Fluidized-Bed Treatment of Acidic Metal- and Sulfate-Containing Wastewater. *Hydrometallurgy*, v. 83, p. 204-213, 2006.

LE, X.T.; JÉGOU, P.; VIEL, P.; PALACIN, S. Electro-switchable for Heavy Metal Waste Treatment: Study of Polyacrylic acid Films Grafted in Gold Surfaces. *Electrochemistry Communications*, v. 10, p. 699-703, 2008.

LENS, P.N.L.; VISSER, A.; JANSEN, A.J.H.; HULSHOFF POL, L.W.; LETTINGA, G. Biotechnological Treatment of Sulfate-rich Wastewaters. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 28, n.1, p. 41-88, 1998.

LIDE, D.R. (Editor) CRC – Handbook of Chemistry and Physics, 84th edition, CRC Press, Boca Ratón, 2003.

LUPTAKOVA, A.; KUSNIEROVA, M. Bioremediation of Acid Mine Drainage Contaminated by SRB. *Hydrometallurgy*, v. 77, p. 97-102, 2005.

MANAHAN, S.E. *Environmental Chemistry*, 8th Edition, CRC Press, Boca Ratón, 2005.

MANTELL, C.L. *Electrochemical Engineering*, 2nd Edition, McGraw-Hill, 1960.

MEMON, J.R.; MEMON, S.Q.; BHANGER, M.I.; MEMON, G.Z.; EL-TURKI, A.; ALLEN G.C. Characterization of Banana Peel by Scanning Electron Microscopy and FT-IR Spectroscopy and its Use for Cadmium Removal. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 66, p. 260-265, 2008.

MOCKAITIS, G.; FRIEDL, G.F.; RODRIGUES, J.A.D.; RATUSZNEI, S.M.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Influence of feed time and sulfate load on the organic and sulfate removal in an ASBR. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 17, p. 6642-6650, 2010.

MORAES, E.M.; ADORNO, M.A.T.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Determinação de Ácidos Voláteis Totais por Cromatografia Gasosa em Efluentes de Reatores Anaeróbios Tratando Resíduos Líquidos e Sólidos. In: *LATIN-AMERICAN WORKSHOP AND SEMINAR ON ANAEROBIC DIGESTION*, 6., 2000, Recife. Proceedings... Recife, UFPE, v.2, p. 235-238.

NECULITA, C.M.; ZAGURY, G.J.; BUSSIÈRE, B. Passive Treatment of Acid Mine Drainage in Bioreactors Using Sulfate-Reducing Bacteria: Critical Review and Research Needs. *Journal of Environmental Quality*, v. 36, p. 1-16, 2007.

NOMIYAMA, K. Recent Progress and Perspectives in Cadmium Health Effects Studies. *The Science of the Total Environment*, v. 14, p. 199-232, 1980.

NORRIS, P.R.; KELLY, D.P. Accumulation of Cadmium and Cobalt by *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of General Microbiology*. v. 99, p. 317-324, 1977.

NURSITA, A.I.; SINGH, B.B.; LEES, E.E. Cadmium Bioaccumulation in *Priostoma minuta* in Relation to Bioavailability in Soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, n. 72, p. 1767-1773, 2009.

PINHEIRO, D.M.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Fluidized ASBR Treating Synthetic Wastewater: Effect of Recirculation Velocity. *Chemical Engineering and Processing*, v. 47, n. 2, p. 184-191, 2008.

PINPAN, P.; JINDAL, R. Mathematical Modeling of Cadmium Removal in Free Water Surface Constructed Wetlands. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, p. 1322-1331, 2009.

RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C.; CONVERSE, J.C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digester of high-strength wastes. *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 58, p. 406-411, 1986.

SHIWEN, C.; LIN, Y.; ZHINENG, H.; XIANZU, Z.; ZHAOLU, Y.; HUIDONG, X.; YUANRONG, L.; RONGDI, J.; WENHUA, Z.; FANGYUAN, Z. Cadmium Exposure and Health Effects Among Residents in an Irrigation Area With Ore Dressing Wastewater. *The Science of the Total Environment*, v. 90, p. 67-73, 1990.

STANDARD METHODS Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WPCF., 19th edition, American Public Health Association, Washington, 1985.

STOHS, S.J.; BAGCHI, D. Oxidative Mechanisms in the Toxicity of Metal Ions. *Free Radical Biology and Medicine*. v. 18, n. 2, p. 321-336, 1995.

TORRES, P. Desempenho de um Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (UASB) de Bancada no Tratamento de Substrato Sintético Simulando Esgoto Sanitário sob Diferentes Condições de Operação. Dissertação de Mestrado, SHS-EESC-USP, São Carlos, 1992.

TSUKAMOTO, T.K.; KILLION, H.A.; MILLER, G.C. Column Experiments for Microbiological Treatment of Acid Mine Drainage: Low-Temperature, Low-pH and Matrix Investigations. *Water Research*, v. 38, p. 1405-1418, 2004.

VERONEZ, R.G.; ORRA, A.A.; RIBEIRO, R.; ZAIAT, M.; RATIZSNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D. A Simplified analysis of Granule Behavior in ASBR and UASB Reactors Treating low-strength Synthetic Wastewater. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 22, n. 3, 2005.

WANG, J.; HUANG, C.P.; ALLEN, H.E. Effect of pH on metal uptake by anaerobic sludge. *Environmental Engineering Science*, v. 24, n. 8, p. 1095-1104, 2007.

WANG, X.; MIN, B.G. Comparison of Porous Poly (Vinyl Alcohol)/Hydroxyapatite Composite Cryogels and Cryogels Immobilized in Poly (Vinil Alcohol) and Polyurethane Foams for Removal of Cadmium. *Journal of Hazardous Materials*, v. 156, p. 381-386, 2008.

ZIETZ, B.P.; VERGARA, J.D.; DUNKELBERG, H. Copper Concentrations in Tap Water and Possible Effects on Infant's Health – Results of Studies in Lower Saxony, Germany. *Environmental Research*, v. 92, p. 129-138, 2003.