

USP

Campus de São Carlos

**INTERFERÊNCIA DOS METAIS ZINCO, CHUMBO
E COBRE, NO PROCESSO DE NITRIFICAÇÃO NO
TRATAMENTO DE EFLUENTES DE UMA
INDÚSTRIA QUÍMICA - ESTUDO DE CASO**

Leonidia Maria de Castro

ORIENTADOR: Prof.Dr. Carlos Eduardo Blundi

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO



ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço: 30 / 05 / 01

Ass.: Guilherme

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

INTERFERÊNCIA DOS METAIS ZINCO, CHUMBO E COBRE, NO
PROCESSO DE NITRIFICAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE
UMA INDÚSTRIA QUÍMICA - ESTUDO DE CASO

LEONIDIA MARIA DE CASTRO

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Hidráulica e Saneamento

ORIENTADOR: Prof. Dr. CARLOS EDUARDO BLUNDI

DEDALUS - Acervo - EESC



31100017979



SÃO CARLOS

ABRIL, 2001

Class.	TESE - EESC
Cutl.	1452
Tombo	T0122/01

st 1186070

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

C355i Castro, Leonidia Maria de
Interferência dos metais zinco, chumbo e cobre, no processo de nitrificação no tratamento de efluentes de uma indústria química : estudo de caso / Leonidia Maria de Castro. -- São Carlos, 2001.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2001.

Área: Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Blundi.

1. Metais pesados. 2. Nitrificação. 3. Efluente industrial. I. Título.

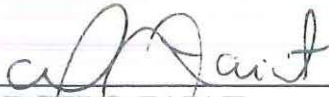
FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidata: Engenheira **LEONIDIA MARIA DE CASTRO**

Dissertação defendida e aprovada em 21-05-2001
pela Comissão Julgadora:



Prof. Doutor **CARLOS EDUARDO BLUNDI (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)



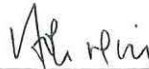
Prof. Doutor **MARCELO ZAIAT**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)



Prof. Doutor **TSUNAO MATSUMOTO**
(UNESP - Campus de Ilha Solteira)



Profa. Associada **MARIA DO CARMO CALIJURI**
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia (Hidráulica e Saneamento)



p/ **JOSÉ CARLOS A. CINTRA**
Presidente da Comissão de Pós-Graduação da EESC

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Blundi, pela confiança e orientação.

Ao Prof. Dr. Luiz A. Daniel, pelas sugestões durante o desenvolvimento deste trabalho.

A Dra. Eloísa Pozzi Gianotti por todo apoio e dedicação na realização e discussão dos exames microbiológicos.

A indústria química Dissoltex Ltda.

A CNPQ pela concessão da bolsa de estudos.

Aos técnicos do Laboratório de Saneamento: Paulo Fragiácomo, Julio César Trofino e Maria Aparecida Peres Viudes, pelo apoio e constante ensinamento durante a realização das análises físico-químicas.

A Pavi, Sá, Rose e Alex, por serem tão prestativos.

A professora Beth Moraes pela imensa ajuda.

Aos amigos Cynthia M. Medeiros, Marcelo M. Barroso, Marcos Thomazi, Paulo M. Silva, Selma A. Cubas, Sonia V. W B. Oliveira, Valmir Moraes, Virginia D. Dias e Tulia Ribeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS.....	x
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1- INTRODUÇÃO.....	1
2 - OBJETIVOS.....	3
3 - O SISTEMA DE TRATAMENTO DA INDÚSTRIA E OS EFLUENTES GERADOS NO PROCESSO INDUSTRIAL.....	4
3.1 - Fluxograma do sistema de tratamento existente.....	4
3.2 - Afluentes dos tanques pulmão, equalização e séptico.....	5
4 - REVISÃO DA LITERATURA.....	7
4.1 - Reator aeróbio de mistura completa e sem recirculação.....	7
4.2 - A remoção biológica de nitrogênio.....	7
4.2.1 - Efeitos da descarga de nitrogênio.....	8
4.2.2 - Caracterização da matéria nitrogenada e as transformações biológicas.....	8
4.3 - Nitrificação biológica.....	11
4.3.1 - Microbiologia do processo.....	11
4.3.2 - Taxa de nitrificação.....	15
4.3.3 - Cinética do processo de nitrificação.....	16
4.4 - Toxicidade e inibição por metais pesados em processos biológicos...	23
4.5 - Remoção de íons metálicos.....	28

5 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
5.1 - Equipamentos.....	31
5.2 - Água residuária.....	33
5.2.1 - Aplicação do carvão ativado em pó.....	34
5.3 - Inóculo.....	35
5.4 - Análises físico-químicas.....	35
5.6 - Exames microbiológicos.....	35
5.6.1 - Amostra do lodo de inóculo.....	36
5.6.2 - Amostra do licor misto dos reatores de bancada.....	36
5.6.3 - Estimativa do NMP da microbiota nitrificante.....	36
5.7 - Partida e operação dos reatores.....	39
5.7.1 - Partida dos reatores.....	39
5.7.2 - Operação dos reatores.....	40
6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
6.1 - Concentrações afluentes e efluentes de metais nos reatores.....	42
6.1.1 - Concentrações de metais nos afluentes do tanque de aeração da indústria.....	42
6.1.2 - Concentrações de metais nos efluentes dos reatores.....	47
6.2 - Remoção de DQO.....	60
6.2.1 - DQO afluente.....	60
6.2.2 - Eficiência de remoção de DQO.....	61
6.3 - Concentrações afluentes e efluentes de nitrogênio.....	67
6.3.1 - Concentração de Nitrogênio Total Kjeldahl.....	67
6.3.2 - Concentração de nitrogênio amoniacal.....	69
6.3.3 - Nitrificação.....	71
6.3.3.1 - Concentração de nitrito.....	72
6.3.3.2 - Concentração de nitrato.....	79
6.3.4 - Comparação entre as etapas de nitrificação e nitratação.....	87
6.3.5 - Toxicidade por amônia livre.....	89
6.3.6 - Toxicidade por ácido nitroso.....	91

6.4 - Sólidos suspensos voláteis.....	92
6.5 - Exames microbiológicos.....	93
6.5.1 - Exames microbiológicos do lodo de inóculo.....	93
6.5.2 - Exames microbiológicos do licor após 30 dias de operação.....	94
6.5.3 - Exames microbiológicos do licor após 70 dias de operação.....	102
6.6 – Estimativa do Número Mais Provável (NMP) dos organismos nitrificantes.....	110
6.7 - Alterações no desempenho dos reatores.....	111
7 - CONCLUSÕES.....	114
8 - RECOMENDAÇÕES.....	117
9 - REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Unidades e disposição do sistema de tratamento da indústria.....	4
Figura 4.1	Transformações do nitrogênio no processo de tratamento biológico (SEDLAK, 1991).....	9
Figura 4.2	Crescimento celular e concentração de metais essenciais (FORSTNER & WITTMANN, 1983).....	24
Figura 4.3	Crescimento celular e concentração de metais não essenciais (FORSTNER & WITTMANN, 1983).....	21
Figura 5.1	Reatores aeróbios de mistura completa e sem recirculação - vista frontal.....	32
Figura 5.2	Reatores aeróbios de mistura completa e sem recirculação - vista lateral.....	32
Figura 6.1	Variação temporal da concentração de Zn nos reatores R1(Zn) e R4(controle).....	48
Figura 6.2	Variação temporal da concentração de Cu nos reatores R2(Cu) e R4(controle).....	49
Figura 6.3	Variação temporal das concentrações de Pb nos reatores R3(Pb) e R4(controle).....	51
Figura 6.4	Variação temporal da concentração de Zn e de Cu nos reatores R5(Zn+Cu) e R4(controle).....	52
Figura 6.5	Variação temporal das concentrações de Zn nos reatores R6(Zn+Pb) e R4(controle).....	54
Figura 6.6	Variação temporal da concentração e Pb nos reatores R6(Zn+Pb) e R4(controle).....	54

Figura 6.7	Variação temporal das concentrações de Pb nos reatores R7(Pb+Cu) e R4(controle).....	56
Figura 6.8	Variação temporal das concentrações de Cu nos reatores R7(Pb+Cu) e R4(controle).....	56
Figura 6.9	Variação temporal das concentrações de Zn nos reatores R8(Zn+Pb+Cu) e R4(controle).....	58
Figura 6.10	Variação temporal das concentrações de Pb nos reatores R8(Zn+Pb+Cu) e R4(controle).....	58
Figura 6.11	Variação temporal das concentrações de Cu nos reatores R8(Zn+Pb+Cu) e R4(controle).....	59
Figura 6.12	Variação temporal da DQO afluyente.....	61
Figura 6.13	Eficiência de remoção de DQO no reator R4(controle).....	63
Figura 6.14	Eficiências médias na remoção de DQO total no período de equilíbrio dinâmico dos reatores.....	64
Figura 6.15	Eficiências médias na remoção de DQO filtrada no período de equilíbrio dinâmico dos reatores.....	65
Figura 6.16	Variação da concentração afluyente de N-NTK nos reatores com o tempo.....	68
Figura 6.17	Eficiência média de remoção de N-NTK nos reatores no período de equilíbrio dinâmico.....	69
Figura 6.18	Concentração média de N-amoniacal nos reatores no período de equilíbrio dinâmico.....	70
Figura 6.19	Valores da fração acumulada de N-NO ₂ ⁻ e N-NO ₃ ⁻ , e da fração N- inorgânico total (N-NO ₂ ⁻ , N-NO ₃ ⁻ e N-amoniacal.).....	71
Figura 6.20	Concentrações médias de N-NO ₂ ⁻ nos reatores na fase de equilíbrio dinâmico.....	42
Figura 6.21	Concentrações médias de N-NO ₃ ⁻ nos reatores na fase de equilíbrio dinâmico.....	75
Figura 6.22	Concentração de N-NO ₂ ⁻ nos reatores R1(Zn) e R4(controle)....	77
Figura 6.23	Concentração de N-NO ₃ ⁻ nos reatores R1(Zn) e R4(controle)....	78

Figura 6.24	Concentração de N-NO ₂ ⁻ nos reatores R2(Cu) e R4(controle).....	79
Figura 6.25	Concentração de N-NO ₃ ⁻ nos reatores R2(Cu) e R4(controle).....	79
Figura 6.26	Concentração de N-NO ₂ ⁻ nos reatores R3(Pb) e R4(controle).....	80
Figura 6.27	Concentração de N-NO ₃ ⁻ nos reatores R3(Pb) e R4(controle).....	81
Figura 6.28	Concentração de N-NO ₂ ⁻ nos reatores R5(Zn+Cu) e R4(controle).....	82
Figura 6.29	Concentração de N-NO ₃ ⁻ nos reatores R5(Zn+Cu) e R4(controle).....	82
Figura 6.30	Concentração de N-NO ₂ ⁻ nos reatores R6(Zn+Pb) e R4(controle).....	83
Figura 6.31	Concentração de N-NO ₃ ⁻ nos reatores R6(Zn+Pb) e R4(controle).....	84
Figura 6.32	Concentração de N-NO ₂ ⁻ nos reatores R7(Pb+Cu) e R4(controle).....	85
Figura 6.33	Concentração de N-NO ₃ ⁻ nos reatores R7(Pb+Cu) e R4(controle).....	85
Figura 6.34	Concentrações de N-NO ₂ ⁻ nos reatores R8(Zn+Pb+Cu) e R4(controle).....	86
Figura 6.35	Concentrações de N-NO ₃ ⁻ nos reatores R8(Zn+Pb+Cu) e R4(controle).....	87
Figura 6.36	Concentrações médias de SSV no período de equilíbrio dinâmico dos reatores.....	92
Figura 6.37	Aspecto geral do lodo de inóculo, aumento de 250X: <i>a.</i> nematóide, <i>b.</i> e <i>c.</i> colônia de protozoários ciliados pedunculados e <i>d.</i> organismos zoogleais.....	94
Figura 6.38	Aspecto geral do grumo.....	95
Figura 6.39	Aspecto geral do grumo macerado com pérolas de vidro; <i>a.</i> aumento de 250X; <i>b.</i> aumento de 1250X.....	95
Figura 6.40	Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R1(Zn), aumento	97

	de 250X: <i>a.</i> aspecto geral do floco; <i>b.</i> cisto de protozoário ciliado.....	
Figura 6.41	Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R2(Cu), aumento de 250X: <i>a.</i> aspecto geral do floco; <i>b.</i> cisto de protozoário ciliado.....	97
Figura 6.42	Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R3(Pb), aumento de 250X: <i>a.</i> aspecto geral do floco; <i>b.</i> cisto de protozoário ciliado.....	98
Figura 6.43	Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R4 (controle), aumento de 250X: <i>a.</i> aspecto geral do floco; <i>b.</i> protozoário ciliado pedunculado.....	99
Figura 6.44	Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R5 (Zn+Cu), aumento de 250X: <i>a.</i> cistos de protozoários; <i>b.</i> estrutura semelhante a um rotífero em decomposição.....	99
Figura 6.45	Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R6 (Zn+Pb), aumento de 250X: <i>a.</i> aspecto geral do floco; <i>b.</i> cistos de protozoários pedunculados.....	100
Figura 6.46	Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R7(Pb+Cu), aumento de 250X: <i>a.</i> cistos de protozoários; <i>b.</i> aspecto geral do floco.....	101
Figura 6.47	Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R8(Zn+Pb+Cu), aumento de 250X: <i>a.</i> protozoários ciliados sem batimento ciliar; <i>b.</i> cistos de protozoários.....	101
Figura 6.48	Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R1(Zn), aumento de 250X: <i>a.</i> cisto de protozoários ciliados; <i>b.</i> aspecto geral do floco.....	103
Figura 6.49	Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R2(Zn), aumento de 250X: <i>a.</i> esporo de fungo; <i>b.</i> aspecto geral do licor destacando a presença de ameba.....	104
Figura 6.50	Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R3(Pb), aumento	105

	de 250X: <i>a.</i> aspecto geral do floco; <i>b.</i> aspecto geral do licor destacando a presença de muitos flagelados.....	
Figura 6.51	Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R4(controle), aumento de 250X: <i>a.</i> colônia de fungos; <i>b.</i> hifa.....	105
Figura 6.52	Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R5(Zn+Cu), aumento de 250X: <i>a.</i> hifa; <i>b.</i> nematóide.....	106
Figura 6.53	Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R6(Zn+Pb), aumento de 250X: <i>a.</i> nematóide; <i>b.</i> protozoário pedunculado.....	107
Figura 6.54	Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R7(Pb+Cu), aumento de 250X: <i>a.</i> cisto de protozoário; <i>b.</i> aspecto geral do licor com bactérias em suspensão.....	107
Figura 6.55	Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R8(Zn+Pb+Cu), aumento de 250X: <i>a.</i> aspecto geral do floco; <i>b.</i> cisto de protozoário.....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Formas e estados de oxidação do nitrogênio (von SPERLING)...	9
Tabela 4.2	Relação entre a razão DBO_5/N -NTK e a fração de nitrificantes (METCALF & EDDY, 1991).....	14
Tabela 4.3	Valores típicos dos coeficientes cinéticas para bactérias nitrificantes (BARNES & BLISS, 1983).....	17
Tabela 5.1	Valores médios da concentração de Zn, Cu e Pb no tanque de equalização da indústria.....	34
Tabela 5.2	Composição do meio utilizado para crescimento dos organismos nitrificantes (SCHIMIDT & BELZER, 1984).....	37
Tabela 6.1	Concentração de metais no tanque séptico no período de caracterização preliminar do resíduo.....	42
Tabela 6.2	Concentração de metais no tanque de equalização no período de caracterização preliminar do resíduo.....	43
Tabela 6.3	Concentração de zinco nos efluentes industriais e eficiência da adsorção com CAP.....	44
Tabela 6.4	Concentração de cobre nos efluentes industriais e eficiência da adsorção com CAP.....	45
Tabela 6.5	Concentração de chumbo nos efluentes industriais e eficiência da adsorção com CAP.....	46
Tabela 6.6	Concentração de Zn nos reatores R1(Zn) e R4(controle).....	47
Tabela 6.7	Concentração de Cu nos reatores R2(Cu) e R4(controle).....	49
Tabela 6.8	Concentração de Pb nos reatores R3(Pb) e R4(controle).....	50
Tabela 6.9	Concentrações de Zn e Cu nos reatores R5(Zn+Cu) e R4(controle).....	52
Tabela 6.10	Concentrações de Zn e Pb nos reatores R6(Zn+Pb) e	53

	R4(controle).....	
Tabela 6.11	Concentrações de Pb e Cu nos reatores R7(Pb+Cu) e R4(controle).....	55
Tabela 6.12	Concentrações de Zn, Pb e Cu nos reatores R8(Zn+Pb+Cu) e R4(controle).....	57
Tabela 6.13	Concentração de DQO afluente.....	60
Tabela 6.14	DQO na água residuária bruta, e após adição do ácido sulfâmico e NO_2^- na água residuária bruta.....	62
Tabela 6.15	Valores de DQO e eficiência no reator R4.....	63
Tabela 6.16	Diferença percentual na eficiência de remoção de DQO dos reatores comparados ao reator R4(controle).....	66
Tabela 6.17	Concentrações afluentes de nitrogênio nos reatores.....	67
Tabela 6.18	Eficiência média na remoção de N-NTK nos reatores, na fase de equilíbrio dinâmico.....	68
Tabela 6.19	Diferença percentual entre as concentrações de N-NO_2^- nos reatores comparadas as concentrações do reator de controle no período de equilíbrio dinâmico.....	73
Tabela 6.20	Diferença percentual entre as concentrações de N-NO_3^- nos reatores comparadas as concentrações do reator de controle no período de equilíbrio dinâmico.....	80
Tabela 6.21	Diferença percentual entre as concentrações de N-NO_2^- e N-NO_3^- entre o reator de controle e os demais reatores.....	87
Tabela 6.22	Concentrações máximas de N-amoniacal.....	89
Tabela 6.23	Concentrações médias e máximas de amônia livre.....	90
Tabela 6.24	Concentrações médias e máximas de ácido nitroso.....	91
Tabela 6.25	Concentrações médias de SSV nos reatores no período de equilíbrio dinâmico.....	92
Tabela 6.26	Diferenças entre as concentrações de SSV dos reatores comparados ao reator R4(controle).....	93
Tabela 6.27	Freqüência dos principais tipos de organismos nos reatores.....	109

Tabela 6.28	Valores estimados do NMP dos organismos oxidantes de amônia.....	110
Tabela A1	Concentração de DQO nos reatores sem descontar a interferência do nitrito.....	123
Tabela A2	Concentração de DQO nos reatores descontando estequiometricamente a interferência do nitrito.....	124
Tabela A3	Eficiência na remoção de DQO descontando estequiometricamente a interferência do nitrito.....	125
Tabela A4	Concentração de DQO filtrada nos reatores sem descontar a interferência do nitrito.....	126
Tabela A5	Concentração de DQO filtrada nos reatores descontando estequiometricamente a interferência do nitrito.....	127
Tabela A6	Eficiência na remoção de DQO filtrada descontando estequiometricamente a interferência do nitrito.....	128
Tabela A7	Concentração de N-NTK efluente dos reatores.....	128
Tabela A8	Concentração de N-amoniaco efluente dos reatores.....	130
Tabela A9	Concentrações médias afluentes de N-NTK e efluente de nitrito, nitrato e N-amoniaco nos reatores.....	131
Tabela A10	Fração de N-amoniaco, nitrito e nitrato efluentes, em relação ao N-NTK afluente dos reatores.....	131
Tabela A11	Concentração de nitrito nos reatores.....	132
Tabela A12	Concentração de nitrato nos reatores.....	133
Tabela A13	Concentração de sólidos suspensos nos reatores.....	134

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAP	carvão ativado em pó
DBO	demanda bioquímica de oxigênio, M.L ⁻¹
DQO	demanda química de oxigênio da amostra, M.L ⁻¹
FNA	ácido nitroso livre, M
OD	concentração de oxigênio dissolvido, M.L ⁻³
SSV	concentração de sólidos suspensos voláteis, M.L ⁻³
SSV _N	concentração de sólidos suspensos voláteis referente aos organismos nitrificantes, M.L ⁻³
SVA	Sólidos voláteis aderidos, M
R1(Zn)	reator 1, cujo afluente recebeu adição de zinco
R2(Cu)	reator 2, cujo afluente recebeu adição de cobre
R3(Pb)	reator 3, cujo afluente recebeu adição de chumbo
R4(Controle)	reator 4, que foi o reator de controle
R5(Zn+Cu)	reator 5, cujo afluente recebeu adição de zinco e cobre
R6(Zn+Pb)	reator 6, cujo afluente recebeu adição de zinco e chumbo
R7(Pb+Cu)	reator 7, cujo afluente recebeu adição de chumbo e cobre
R8(Zn+Pb+Cu)	reator 8, cujo afluente recebeu adição de zinco, chumbo e cobre
TS	tanque séptico
TE	tanque de equalização
NMP	número mais provável

LISTA DE SÍMBOLOS

C	constante de temperatura, °C ⁻¹
f _N	fração de nitrificantes
F/M	relação alimento/microrganismo, T ⁻¹
K _B	taxa de decaimento endógeno, T ⁻¹
K _{Nd}	taxa de decaimento das nitrificantes, T ⁻¹
N-amoniacal	concentração de nitrogênio amoniacal considerando NH ₃ e NH ₄ ⁺ , M.L ⁻³
N-NH ₃	concentração de nitrogênio como amônia livre, M.L ⁻³
N- NH ₄ ⁺	concentração de nitrogênio como íon amônio, M.L ⁻³
N-NO ₂ ⁻	concentração de nitrogênio como íon nitrito, M.L ⁻³
N-NO ₃ ⁻	concentração de nitrogênio como íon nitrato, M.L ⁻³
N-orgânico	concentração de nitrogênio orgânico, M.L ⁻³
N-NTK	concentração de nitrogênio total Kjeldahl, M.L ⁻³
pH	potencial hidrogeniônico, adimensional
S _r	DBO removida, M.L ⁻³ .
T	temperatura, °C
Y	coeficiente de rendimento celular, adimensional
Y _N	coeficiente de rendimento celular das bactérias nitrificantes, adimensional
X _d	fração biodegradável de SSV no licor misto, adimensional
μ _{max}	velocidade máxima de crescimento de microrganismos, T ⁻¹
μ _N	velocidade de crescimento específica das bactérias nitrificantes, T ⁻¹
μ _T	velocidade de crescimento, à temperatura T, T ⁻¹
μ ₁₅	velocidade de crescimento, à temperatura igual a 15 °C, T ⁻¹

θ_c tempo médio de retenção celular, T

RESUMO

Durante o estudo de um sistema de tratamento de efluentes de uma indústria química, contendo em suas águas residuárias vários metais pesados, foi observada a ineficiência no processo de nitrificação do efluente tratado. Diante dessa constatação, desenvolveu-se este trabalho visando estudar as interferências dos metais pesados, Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} no desempenho do processo de nitrificação em um sistema similar de tratamento.

Para observação dos efeitos dos metais Zn^{+2} , Pb^{+2} e Cu^{+2} isoladamente, foram montados 3 reatores e simuladas as concentrações afluentes do tanque de aeração da indústria. Outros três reatores alimentados com soluções contendo $Zn+Cu$, $Zn+Pb$ e $Pb+Cu$ utilizados para observação de possíveis efeitos de sinergismo e antagonismo. Um outro reator foi alimentado com a solução dos três metais (Zn^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+}).

Todos os reatores, recebendo adição de metal ou não, apresentaram concentrações muito elevadas de nitrito. Na realização do ensaio de NMP ficou evidente a inibição dos organismos oxidantes de nitrito, que pode ter ocorrido pela alta concentração do próprio nitrito, ácido nitroso ou amônia livre.

Efeitos dos metais Zn^{2+} e Cu^{2+} não foram evidentes, o Pb^{2+} foi o único metal que apresentou efeito de inibição no processo de nitrificação. Os reatores que receberam combinação de íons metálicos não evidenciaram efeitos de sinergismo nem antagonismo, sendo que o reator que recebeu adição dos três íons apresentou menor eficiência.

Palavras-chave: nitrito, nitrato, efluente industrial, metais pesados.

ABSTRACT

During the study of the chemical industry effluent treatment system containing, several heavy metals, was observed an inefficiency in the nitrification process in final effluent. Therefore, this work was developed to find out of the study of the interference of the heavy metals, Pb^{2+} , Zn^{2+} and Cu^{2+} on the performance of nitrification process in a similar system of treatment.

For observation of the effects of metals Zn^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} separately, were established three reactors and simulate the influent concentration in the aeration tank of the industry. Other three reactors were fed with solution containing Zn+Cu, Zn+Pb and Pb+Cu for observation of possible synergism or antagonism effects. The other reactor was fed with a solution of the three metals (Zn^{2+} , Cu^{2+} and Pb^{2+}).

All the reactors, receiving the addition of metals or not, presented very high concentrations of nitrite. In the realization of the test of NMP, the inhibition of the nitrite oxidizers organisms was evident, that might have happened due to high concentration of nitrous acid, free ammonia and nitrite.

The effects of the metals Zn^{2+} and Cu^{2+} were not evident; but the Pb^{2+} was the only metal that presented inhibition effect in the nitrification process. The reactors that received the metallic ion combination didn't evidence neither synergism nor antagonism effects, however the reactor that received the addition of the three ions presented smaller efficiency.

Key words: nitrite, nitrate, industrial wastewater, heavy metals.

1 - INTRODUÇÃO

Muitas substâncias podem exercer um efeito prejudicial nos processos de oxidação biológica, porém o efeito tóxico dos íons metálicos tem recebido maior atenção ultimamente, não apenas pelo impacto ambiental que suas descargas podem causar, devido à capacidade limitada de assimilação pelo meio ambiente, mas também devido à redução da eficiência do sistema de tratamento biológico de águas residuárias, pois a sua presença pode resultar em inibição parcial ou total do processo.

Em alguns casos, a população biológica pode adaptar-se a um certo nível de concentração de substâncias tóxicas. Segundo BEYENAL et al. (1997) na adaptação pode-se substituir as enzimas danificadas por outras ou o organismo pode usar um caminho metabólico alternativo.

Um estudo realizado na indústria Dissoltex, produtora de tintas e vernizes, que utiliza como uma de suas unidades de tratamento um reator aeróbio de mistura, mostrou que apesar das condições propícias de operação em relação a nutrientes, pH, oxigênio dissolvido, e tempo de detenção hidráulica, a concentração de nitrato era muito baixa no efluente do tanque de aeração. Isso poderia estar ocorrendo devido à presença de chumbo e de outros íons metálicos (AQUINO, 1999).

Segundo AQUINO (1999), o sistema de tratamento apesar de receber diversos solventes orgânicos provenientes da lavagem de tambores, apresenta um efluente livre desses compostos. O tanque pulmão apresenta os maiores valores qualitativos e quantitativos de solventes orgânicos, mas suas concentrações foram significativamente reduzidas no tanque de equalização. Essa redução pode ter ocorrido devido ao efeito de diluição, pois a água residuária do tanque pulmão só é recalçada, na maioria das vezes, para completar o volume dos despejos advindos do processo de sulfonação dos óleos. Além disto, a mistura ocorrida no tanque de equalização, durante a correção do pH, pode

favorecer a volatilização desses solventes.

Os solventes não foram considerados responsáveis pela inibição da nitrificação, pois nem mesmo no tanque pulmão, onde as concentrações são mais elevadas, foram atingidos valores considerados inibitórios (AQUINO, 1999). A partir dessa consideração, o autor desenvolveu um estudo com reatores em escala de bancada, utilizando carvão ativado, como pré-tratamento. No reator de bancada, operado por um período de um mês, a nitrificação desenvolveu-se plenamente, sem evidência de inibição.

Mediante tais observações, considerou-se a importância da realização de um estudo mais detalhado a respeito da interferência dos íons metálicos no processo de nitrificação no tratamento de águas residuárias dessa natureza, pesquisando a influência de Pb(II), Zn(II) e Cu(II) em sistemas aeróbios, com instalações em escala de bancada, utilizando-se o resíduo industrial em questão.

Para verificar as interferências desses íons metálicos os reatores foram alimentados da seguinte maneira: a parcela do afluente proveniente do tanque séptico era igual para todos os reatores, e a parcela proveniente do tanque de equalização recebeu um pré-tratamento com carvão ativado em pó para retirar os metais presentes. Após este procedimento, voltou-se a concentração afluente dos metais zinco, chumbo e cobre isoladamente, além da combinação dos metais dois a dois, a combinação dos três, e um reator de controle, alimentado com o resíduo líquido industrial pré-tratado com carvão ativado em pó, sem adição de metais para análise comparativa dos resultados.

2 - OBJETIVOS

Este trabalho é um estudo de caso e teve como objetivos:

Simular as concentrações médias dos metais Pb(II), Zn(II) e Cu(II) presentes no efluente industrial em questão, e estudar seus efeitos nas concentrações de nitrito e nitrato em sistemas aeróbios do tipo batelada alimentada

Aplicar para o mesmo sistema, uma mistura que seja a combinação da concentração dos metais dois a dois, para observar se a combinação apresenta efeitos de sinergismo ou antagonismo

Investigar os efeitos relativos a combinação das concentrações dos três metais (Pb, Zn, Cu).

3 - O SISTEMA DE TRATAMENTO DA INDÚSTRIA DE TINTAS E OS AFLUENTES GERADOS NO PROCESSO INDUSTRIAL

O efluente industrial em estudo origina-se da indústria química Dissoltex, produtora de tintas, vernizes, ceras, soluções de nitrocelulose, óleos para engraxe de couros, além de tiners e solventes orgânicos. A vazão diária efluente do tanque de equalização é de 1800 L/d, do tanque séptico 7332 L/d e do sistema de tratamento 9132 L/d (AQUINO, 1999)

3.1 – FLUXOGRAMA DO SISTEMA DE TRATAMENTO EXISTENTE

Este trabalho trata-se de um estudo de caso, cujo sistema de tratamento de efluentes da indústria em questão pode ser observado de acordo com o fluxograma da Figura 3.1:

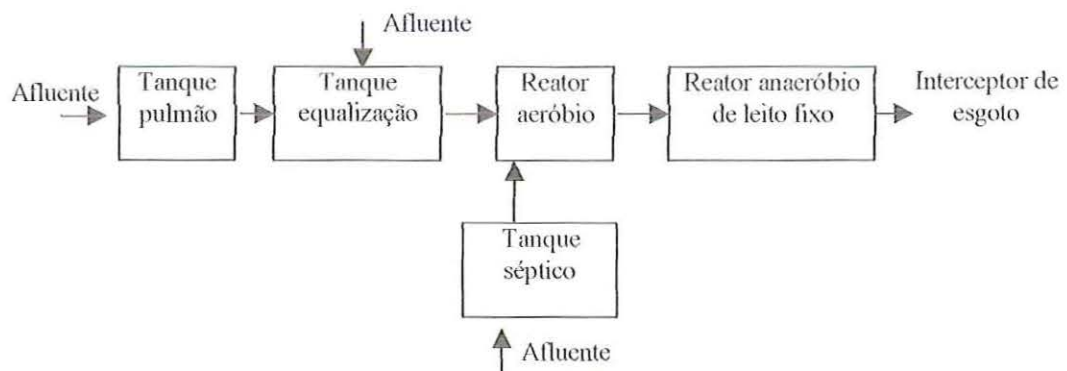


Figura 3.1. Unidades e disposição do sistema de tratamento da indústria de tintas.

O tanque pulmão foi projetado para evitar cargas de choque. Com volume útil de 5,2 m³, os resíduos nele armazenados são potencialmente mais tóxicos e por isso, diariamente, apenas uma parcela é bombeada para o tanque de equalização.

O tanque de equalização recebe principalmente os resíduos da sulfonação de óleos. Como normalmente o resíduo da sulfonação de óleos não é suficiente para preencher o volume do tanque de equalização este é então preenchido com o resíduo do tanque pulmão, visando homogeneizar os despejos. Nesse tanque se corrige o pH do resíduo antes de ser bombeado para o tanque de aeração.

O tanque de aeração tem tempo de detenção hidráulica de 14 dias, e como não há recirculação de lodo, o tempo de retenção celular é também de 14 dias.

O reator anaeróbio foi projetado objetivando completar a remoção de nitrogênio, pois a matéria nitrogenada deveria ser nitrificada no reator aeróbio e removida através da desnitrificação no reator anaeróbio de leito fixo.

3.2. AFLUENTES DOS TANQUES: PULMÃO, EQUALIZAÇÃO E SÉPTICO

Afluentes do tanque pulmão

Os afluentes do tanque pulmão são provenientes principalmente da unidade de fabricação de tintas, catalisadores, vernizes e seladores, da unidade de produção de tiners, tingidores, solventes, e da unidade de fabricação de lacas celulósicas.

A fabricação de tintas, vernizes, seladores e catalisadores não gera resíduo líquido. Os tachos utilizados são primeiramente lavados com solventes orgânicos reciclados por terceiros, e depois disso recebem uma segunda lavagem com água. Essa água da segunda lavagem dos tambores juntamente com a água de lavagem de pisos, contendo resíduos de tintas, vernizes, pigmentos e catalisadores, compõem um efluente contendo solventes orgânicos e diversos íons metálicos.

Na fabricação de tiners, tingidores, solventes e mordentes, o reator onde são misturados os diversos solventes é utilizado apenas para este fim, e como os solventes são voláteis geralmente não há a necessidade de limpeza entre uma operação e outra, assim, o único resíduo produzido é da lavagem do local de fabricação.

O resíduo gerado na fabricação de lacas nitrocelulósicas, vem da lavagem do tacho onde é feita a solução de nitrocelulose e da lavagem dos pisos do local.

Afluentes do tanque de equalização

Os afluentes do tanque de equalização são provenientes principalmente da unidade de fabricação de ceras e filers, da unidade de produção de óleos sulfonados, penetrantes, molhantes e remolhantes, da lavagem de tambores e do tanque pulmão.

Na fabricação de ceras e filers, o tacho utilizado é exclusivo para este fim, não sendo necessário lavá-lo entre uma operação e outra. Algumas ceras são produzidas em reatores semelhantes aos utilizados para sulfonação de óleos vegetais e necessitam de lavagem, cuja água é lançada no tanque de equalização.

Os processos de produção de penetrantes, molhantes e remolhantes não geram resíduos líquidos, apenas o resíduo de lavagem do reator. A sulfonação de óleos é o único processo que gera resíduo líquido. Este resíduo é o mais poluente no sistema de tratamento, pois está associado à grandes quantidades de amônia, sulfato, óleos provenientes do processo de sulfonação, e chumbo, da corrosão do reator (AQUINO, 1999).

A lavagem dos tambores é feita de acordo com a demanda, sendo que os produtos utilizados na lavagem dependem do uso anterior do tambor. Aqueles que se encontram sujos com óleos sulfonados são lavados com água e detergente, e a maioria dos tambores adquiridos de terceiros são lavados com solventes reciclados.

Estes tambores utilizados apresentam várias origens, e como consequência, muitas vezes apresentam resíduos tóxicos como fungicidas, bactericidas, ácidos e anilina (AQUINO, 1999).

Afluente do tanque séptico

O afluente do tanque séptico é composto pelos esgotos das instalações sanitárias, laboratório e restaurante. Como o resíduo gerado pelo laboratório contém muitas substâncias químicas, pode também contribuir para o desempenho insatisfatório do sistema de tratamento biológico.

4 - REVISÃO DA LITERATURA

4.1. REATOR AERÓBIO DE MISTURA E SEM RECIRCULAÇÃO DE LODO

O reator aeróbio de mistura e sem recirculação, é semelhante ao de lodo ativado, diferencia-se desse por não haver recirculação de sólidos. Uma das características do reator de mistura completa é a igualdade das concentrações entre o líquido dentro do reator e o efluente para todos os parâmetros analisados (METCALF & EDDY, 1991).

Nesse reator o tempo de permanência dos sólidos é igual ao tempo de permanência do líquido. A ausência de decantador e de recirculação, embora simplifique o sistema, exige um volume útil muito maior que o sistema de lodo ativado convencional. Como vantagem do seu grande volume, apresenta grande capacidade de absorção de cargas de choque, hidráulicas ou orgânicas, e de cargas tóxicas ocasionais (van HAANDEL & MARAIS, 1999).

4.2. A REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO

Diversos sistemas de tratamento possibilitam a remoção biológica de nutrientes (RBN). A cada dia a RBN recebe maior atenção promovendo desenvolvimento de novos processos e configurações. O processo biológico mais amplamente utilizado para a remoção de nitrogênio é a nitrificação (oxidação do nitrogênio amoniacal para nitrito e posteriormente a nitrato), seguida da desnitrificação (processo que leva o nitrato à N_2). VERSTRAETE & PHILIPS (1998) relatam sobre novos processos como o "SHARON" (Single reactor High activity Ammonia Removal Over Nitrite), que os autores caracterizam como curto-circuito no curso da desnitrificação, o "ANAMMOX" (ANAerobic AMMonium Oxidation) e o "OLAND" (Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification).

4.2.1. Efeitos da descarga de nitrogênio

A descarga de nitrogênio pode exibir vários efeitos, como o estímulo do crescimento excessivo de algas contribuindo para a eutrofização, a toxicidade aos peixes quando se apresenta na forma de amônia, formação de cloraminas na desinfecção com cloro gasoso ou hipoclorito, e altas concentrações de nitrato em águas de abastecimento pode levar ao sufocamento crianças de até 3 meses, pois o nitrato pode ser reduzido a nitrito e reagir com a hemoglobina na corrente sanguínea, impedindo-a de transportar oxigênio (VIEIRA, 2000).

Embora o reuso direto do esgoto para abastecimento não seja uma realidade, o reuso industrial tem se tornado mais comum. Dependendo da atividade industrial e da finalidade de reaplicação dessa água residuária, a remoção do nitrogênio pode ser essencial, um exemplo é a necessidade de remover a amônia para prevenir corrosão e bioestimulação em torres de resfriamento e estruturas de distribuição (von SPERLING, 1997).

4.2.2. Caracterização da matéria nitrogenada e as transformações biológicas

Pode-se caracterizar a matéria nitrogenada encontrada em águas residuárias da seguinte maneira:

_ Matéria nitrogenada inorgânica: representada pela amônia, nas formas livre (NH_3) e ionizada (NH_4^+). Sendo que a predominância de uma forma ou outra depende do pH. Outras formas menos comuns de serem encontradas em águas residuárias são as formas oxidadas nitrito e nitrato (van HAANDEL & MARAIS, 1999).

_ Matéria nitrogenada orgânica; pode ser composta por uréia, aminoácidos e outras substâncias orgânicas com o grupo amino.

O nitrogênio inorgânico está presente em várias formas e estados de oxidação, mostrados na Tabela 4.1:

Tabela 4.1. Formas e estados de oxidação do nitrogênio.

Forma	Fórmula	Estado de oxidação do nitrogênio
amônia	NH_3	-3
íon amonio	NH_4^+	-3
Nitrogênio gasoso	N_2	0
íon nitrito	NO_2^-	+3
íon nitrato	NO_3^-	+5

Fonte: EPA¹ apud von SPERLING (1997)

Segundo SEDLAK (1991), o estado de oxidação do nitrogênio pode ser modificado pela ação de microrganismos. As possíveis transformações nos processos de tratamento biológicos são mostradas na Figura 4.1:

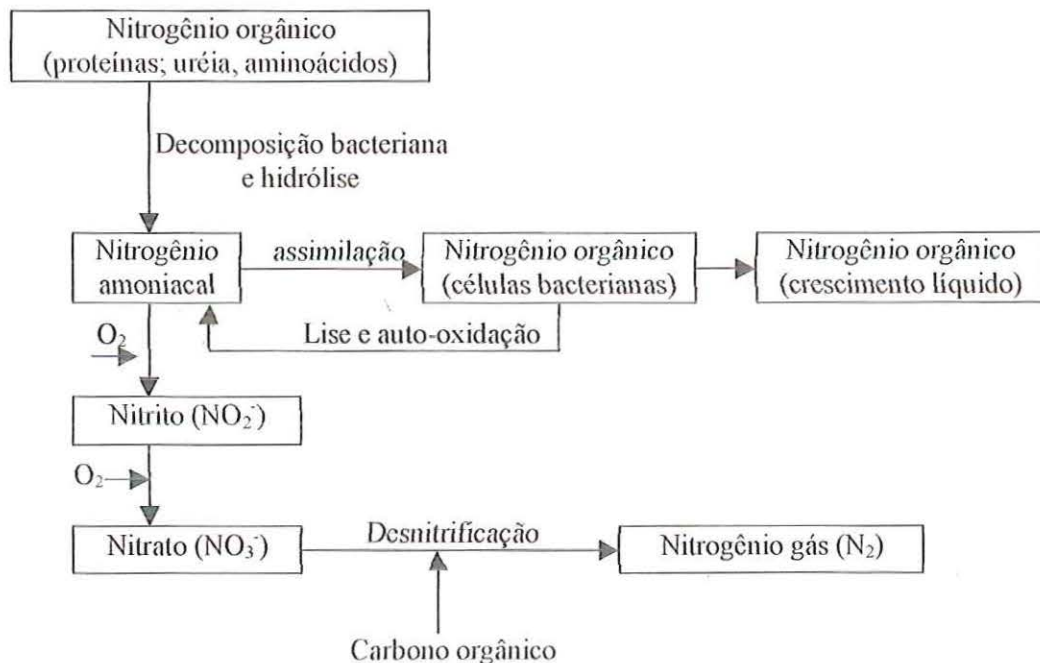


Figura 4.1. Transformações do nitrogênio nos processos de tratamento biológico.

Fonte SEDLAK (1991).

¹EPA, United states Environment Protection agency, Cicianatti (1993). Manual Nitrogen control. Tecmology transfer. 311p

SEDLAK (1991) explica pelo fluxograma da Figura 4.1, que o nitrogênio orgânico pode ser transformado pela ação das bactérias em nitrogênio amoniacal e parte deste será usado para síntese celular. Dependendo do sistema de tratamento, parte do nitrogênio amoniacal assimilado pelas células retorna pela auto-oxidação e lise celular, e parte será descartada do sistema com o lodo de excesso.

Em condições aeróbias apropriadas, o nitrogênio amoniacal pode ser transformado em nitrito e posteriormente em nitrato. Para efetivamente remover o nitrogênio, o nitrato deve ser reduzido a N_2 , processo realizado pelos organismos desnitrificantes que necessitam de condições anaeróbias e uma fonte externa de carbono.

Segundo SEDLAK (1991), a quantidade de nitrogênio removida pela assimilação depende do crescimento líquido dos microrganismos, que é dependente da concentração de matéria carbonácea e das condições operacionais do sistema. Considerando que o nitrogênio corresponde a 12,5% da massa celular seca, pode-se calcular a quantidade de nitrogênio que será removida pela assimilação, através da equação 4.01:

$$\frac{d(NH_3)}{dt} = (0,125) \frac{dX_v}{dt} \quad (4.01)$$

sendo:

$$\frac{dNH_3}{dt} = \text{taxa de nitrogênio removida pela assimilação, lb/d}$$

$$\frac{dX_v}{dt} = \text{produção de lodo biológico, lb/d}$$

O consumo de NH_3 em função da remoção de DBO e relação F/M (alimento/microrganismo) pode ser obtido pela equação (4.02) (SEDLAK, 1991).

$$\frac{d(NH_3)}{dDBO} = (a)(0,125) - \frac{(0,125)(X_d)(K_B)}{F/M} \quad (4.02)$$

sendo:

a: coeficiente de rendimento celular, g SSV/g DBO

X_d: fração biodegradável de SSV no licor misto

K_B: taxa de decaimento endógeno, g SSV/g SSV dia

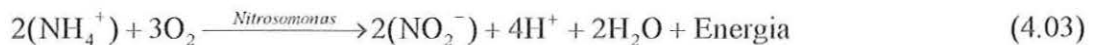
F/M: relação alimento/microrganismo, lb DBO/ lb SSV dia

4.3 - NITRIFICAÇÃO BIOLÓGICA

4.3.1 - Microbiologia do processo

A nitrificação biológica envolve a oxidação da amônia a nitrito e posteriormente a nitrato, por microrganismos autótrofos quimiossintetizantes, para os quais as principais fontes de carbono são dióxido de carbono, bicarbonato e carbonato, e a energia é obtida através da oxidação de um substrato inorgânico (amônia para os organismos nitritantes e nitrito para os nitratantes).

Na oxidação da amônia a nitrito, os principais microrganismos envolvidos são representados pelos gêneros *Nitrosomonas* (*N. europaea* e *N. monocella*) e *Nitrosococcus*, embora existam também outros. As *Nitrosomonas*, principalmente *N. europaea*, tem sido a mais estudada e escolhida como o gênero representante. A etapa de oxidação da amônia a nitrito envolve a formação de hidroxilaminas e outros produtos intermediários instáveis, porém para simplificação, é normalmente descrita pela equação (4.03) (BARNES & BLISS, 1983):

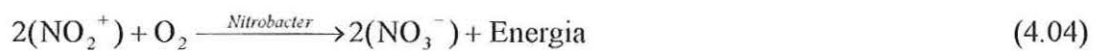


A energia gerada nessa reação é utilizada para o crescimento e manutenção celular, associando a nitrificação ao crescimento das bactérias nitritantes.

Na segunda etapa da nitrificação, pela qual o nitrito é oxidado a nitrato, os principais microrganismos envolvidos são dos gêneros *Nitrobacter* (*N. agilis* e *N. winogradskyi*) e *Nitrosocystis*. Sendo a espécie *N. agilis*, a mais comumente encontrada

nos sistemas de tratamento, ficou convencionado representar os organismos oxidantes de nitrito pelo gênero *Nitrobacter* (BARNES & BLISS, 1983). Segundo SPECTOR (1998) esta reação é tão imediata que normalmente a concentração de nitrito é desprezível sendo o nitrato, a forma predominante de nitrogênio como produto da reação.

A equação (4.04) mostra a oxidação do nitrito a nitrato, que libera energia para síntese e manutenção celular.



Na reação de oxidação da amônia a nitrito tem sido estimada a liberação de 58 a 84 kcal por mol de N-amoniaco, já para a oxidação de nitrito a nitrato é estimada a liberação de apenas 15,4 a 20,9 kcal por mol de nitrito, como os organismos oxidantes de amônia obtêm mais energia que os oxidantes de nitrito por mol de oxigênio oxidado, e considerando que a síntese celular por unidade de energia seja igual, o desenvolvimento de oxidantes de amônia é mais favorecido que o de oxidantes de nitrito (EPA, 1975).

Crescimento celular dos organismos nitrificantes

Como o desempenho do sistema de tratamento depende do crescimento celular, quando se tem como objetivo uma eficiente nitrificação biológica, é necessário garantir que a velocidade de crescimento das bactérias nitrificantes não seja menor que a da biomassa como um todo; caso contrário, as nitrificantes podem ser lavadas do sistema (BARNES & BLISS, 1983).

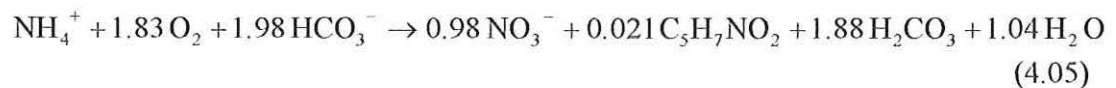
Segundo SEDLAK (1991), os organismos oxidantes de amônia normalmente apresentam maior rendimento celular que os oxidantes de nitrito, sendo encontrado para os primeiros, rendimento celular no intervalo de 0,05 a 0,29 g SSV_N /g NH₃ e, para os oxidantes de nitrito, valores variando no intervalo de 0,02 a 0,08 g SSV_N /g NO₂⁻.

A oxidação da amônia libera mais energia que a oxidação do nitrito por unidade de nitrogênio oxidado, promovendo maior rendimento celular dos organismos oxidantes de amônia comparado ao rendimento dos oxidantes de nitrito, pode-se então esperar que

os organismos oxidantes de amônia estejam em maior número no ambiente nitrificante (BARNES & BLISS, 1983).

Como raramente consegue-se observar a formação de nitrito, pode-se concluir que a velocidade da reação de oxidação de nitrito controla a velocidade global da nitrificação (SEDLAK, 1991).

O autor mostra a equação global empírica, equação (4.05), que inclui oxidação e síntese celular para a nitrificação:



A partir dessa equação pode ser observado que para um grama de nitrogênio amoniacal oxidado:

4,33 g O₂ são consumidos;

0.15 g de novas células são formadas;

7,14 g de alcalinidade (como CaCO₃) são necessários;

0,08 g de carbono inorgânico é consumido.

A nitrificação reduz a concentração de HCO₃⁻ e aumenta a concentração de H₂CO₃. O equilíbrio do dióxido de carbono no meio aquoso é representado pela equação (4.06):



Uma alta concentração de oxigênio dissolvido facilita a saída do CO₂ do meio líquido por “stripping”; caso isto não aconteça pode ser necessário uma alcalinidade dez vezes maior que a quantidade de amônia nitrificada. Esse efeito pode ser reduzido quando parte da alcalinidade é recuperada na desnitrificação (SEDLAK, 1991).

O rendimento celular dos organismos nitrificantes por unidade de substrato utilizado é baixo, quando comparado ao rendimento dos organismos heterótrofos.

Assim, a população de nitrificantes representa uma pequena fração da biomassa total, que pode ser estimada pela equação (4.07) (SEDLAK, 1991):

$$f_N = \frac{(a_N)(A_r)}{(a)(S_r) + (a_N)(A_r)} \quad (4.07)$$

f_N : fração de nitrificantes

a_N : coeficiente de rendimento celular das nitrificantes, g SSV_N/g NH₃

a : coeficiente de rendimento dos organismos heterotróficos, g SSV/g DBO

A_r : nitrogênio amoniacal removido, mg/L

S_r : DBO removida, mg/L.

A Tabela 4.2, mostra valores da fração de microrganismos nitrificantes relacionados com a razão DBO₅/N-NTK. Pode ser observado que o decréscimo dessa razão, associa-se ao aumento na fração de nitrificantes e, conseqüentemente, a uma maior capacidade de nitrificação, tornando mais difícil a "lavagem" dos organismos nitrificantes do sistema.

Tabela 4.2. Relação entre a razão DBO₅/N-NTK e a fração de organismos nitrificantes

DBO ₅ /N-NTK	Fração de nitrificantes
0,5	0,35
1	0,21
2	0,12
3	0,083
4	0,064
5	0,054
6	0,043
7	0,037
8	0,033
9	0,029

Fonte METCAL & EDDY (1991)

Como a velocidade de crescimento das bactérias nitrificantes é lenta, quando comparada aos microrganismos responsáveis pela estabilização da matéria carbonácea, o tempo de residência celular deve ser suficiente para propiciar o desenvolvimento das bactérias nitrificantes. Assim, a velocidade de crescimento das bactérias nitrificantes determina o tempo de retenção celular, que pode ser calculado pela equação (4.08) (SEDLAK, 1991).

$$\theta_c \geq \frac{1}{\mu_N - k_{Nd}} \quad (4.08)$$

θ_c : Tempo de retenção celular, (TRC);

μ_N : velocidade de crescimento das bactérias nitrificantes, que, se possível, deve ser determinada em função das condições ambientais reais do reator.

k_{Nd} : a taxa de decaimento das nitrificantes (g SSV_N/g SSV_N d)

SSV_N: concentração de sólidos suspensos voláteis, referente aos organismos nitrificantes

4.3.2 – Velocidade de nitrificação

Taxa de nitrificação é a taxa de conversão de N-amoniaco a nitrato, o que é função da massa de organismos nitrificantes presentes nas zonas aeradas do reator, segundo von SPERLING (1997), expressa pela equação (4.09):

$$\frac{\Delta NTK}{\Delta T} = \left(\frac{\mu_N}{Y_N} \right) SSV_N \quad (4.09)$$

$\frac{\Delta NTK}{\Delta T}$ = velocidade de nitrificação (g N-NTK oxidado/m³d);

μ_N = velocidade de crescimento específica das bactérias nitrificantes, determinada em função de $\mu_{máx}$ e das condições ambientais;

Y_N = coeficiente de rendimento celular das bactérias nitrificantes (g SSV_N/gN-NTK);

SSV_N = concentração das bactérias nitrificantes nas zonas aeradas do reator (g/m^3).

Segundo SEDLAK (1991), a taxa de nitrificação está relacionada à razão F/M (Alimento/microrganismo) da seguinte maneira: quando o valor de F/M for baixo, o floco será inteiramente aeróbio, pois o oxigênio conseguirá alcançar seu interior antes de ser consumido para estabilização de matéria carbonácea; desta maneira a taxa de nitrificação será a máxima.

Quando a taxa de consumo de oxigênio for alta, como resultado do alto valor da razão F/M, o oxigênio pode não alcançar o interior do floco, onde predominará um ambiente anóxico, diminuindo a taxa de nitrificação. Quando a razão F/M for alta a taxa de nitrificação pode ser melhorada aumentando-se a concentração de oxigênio dissolvido.

4.3.3 - Cinética do processo de nitrificação

Segundo BARNES & BLISS (1983), é comum a modelação da cinética de nitrificação como de ordem zero ou de primeira ordem, porém o modelo de Monod aproxima-se mais das reações biológicas das nitrificantes, e utiliza, como limitante, o substrato NH_4^+ para os organismos oxidantes de N-amoniaco e, NO_2^- para os oxidantes de nitrito. As equações (4.10), (4.11) e (4.12) mostram o efeito da concentração do substrato na taxa de crescimento específico no processo de nitrificação e no tempo de residência celular.

$$\mu_M = \frac{dM_M}{dt} / M_M = Y_M \frac{d(NH_4^+)}{dt} / M_M \quad (4.10)$$

Ou

$$\mu_M = Y_M q_M \quad (4.11)$$

e

$$\theta_c \geq \frac{1}{\mu_N - k_{Nd}} \quad (4.12)$$

μ : velocidade de crescimento específico;

q : taxa de utilização do substrato;

Y : rendimento celular.

O índice "M" indica a referência aos organismos oxidantes de amônia. Para os organismos oxidantes de nitrito, pode-se montar uma equação semelhante utilizando o NO_2^- como substrato.

BARNES & BLISS (1983) explicam que o efeito combinado de agentes limitantes, na velocidade de crescimento específico, pode ser calculado como produto dos termos que descrevem o efeito de cada limitante individualmente, e utilizando a equação 4.13 exemplificam o efeito combinado da amônia e do oxigênio dissolvido.

$$\mu_M = \mu_{M \max} \frac{(\text{NH}_4^+)}{k_M + (\text{NH}_4^+)} \frac{OD}{(k_O + OD)} \quad (4.13)$$

A Tabela 4.3 mostra os valores típicos dos coeficientes cinéticos para as bactérias nitrificantes

Tabela 4.3: Valores típicos de coeficientes cinéticos para bactérias nitrificantes.

Coeficiente	<i>Nitrossomonas</i>	<i>Nitrobacter</i>
Y (g células)/(g NH_4^+ oxidado)	0,03-0,13	0,02-0,08
μ_{\max} (d^{-1})	0,46-2,2	0,28-1,44
k_s (mg/L)	0,06-5,6	0,06-8,4
k_0 (mg/L)	0,3-1,3	0,25-1,3

Fonte: BARNES & BLISS (1983)

O crescimento dos microrganismos nitrificantes pode ser afetado pela baixa e pela alta concentração do próprio substrato. Além disso os organismos oxidantes de amônia são ainda mais sensíveis ao substrato dos oxidantes de nitrito e vice-versa. Concentração de 8 mg/L a 16 mg/L de nitrogênio amoniacal aumentou a fase lag de culturas puras de *Nitrobacter*, e provocou um pequeno decréscimo na velocidade de crescimento (BARNES & BLISS, 1983).

A inibição dos organismos oxidantes de amônia por amônia livre (NH_3) pode ocorrer a concentrações na faixa de 10 a 150 mg NH_3 /L e para os oxidantes de nitrito, a inibição pode ocorrer na faixa de concentração de 0,1 a 1,0 mg NH_3 /L. Essa diferença de sensibilidade pode levar ao acúmulo de nitrito, sendo que este que pode inibir a população de *Nitrobacter* na faixa de 0,2 a 2,8 mg NO_2^- /L, dificultando a recuperação da nitrificação (BARNES & BLISS, 1983).

VILLAYERDE et al. (2000) estudaram a aclimação de organismos nitrificantes à presença de amônia livre em biofiltros, relataram que após dois meses da partida dos reatores, concentrações acima de 0,2 mg NH_3 / g SVA inibiram as oxidantes de amônia e nitrito, porém com quatro meses de operação os resultados sugeriram uma aclimação e a atividade das oxidantes de nitrito apresentou inibição a partir de uma concentração de 0,7 mg NH_3 /gSVA.

A inibição dos organismos oxidantes de nitrito pode ser interessante quando se deseja impedir a segunda etapa da nitrificação. SURMACS-GÓRSKA et al. (1997) estudaram a remoção de nitrogênio via nitrito, que consiste em impedir a oxidação do nitrito e reduzi-lo à N_2 . Os mesmos autores, através da variação da concentração de amônia livre (NH_3) presente, conseguiram inibir as oxidantes de nitrito. Para isso, utilizaram uma concentração de amônia livre de aproximadamente 5 mg/L.

Além da concentração do substrato outros fatores influenciam a velocidade de crescimento das bactérias nitrificantes tais como:

a- Temperatura

A faixa de temperatura considerada ótima oscila entre 30 e 36 °C (BARNES & BLISS, 1983). A influência da temperatura na velocidade de crescimento segue a

equação de van't Hoff-Arrhenius, para temperaturas próximas a 30 °C, como apresentado na equação (4.14):

$$\mu_T = \mu_{15} e^{C_T(T-15)} \quad (4.14)$$

μ_T : valor da velocidade de crescimento, à temperatura T

μ_{15} : valor da velocidade de crescimento, à temperatura igual a 15 °C

C: constante de temperatura, °C⁻¹

Estudos têm sido realizados explorando a diferença de temperatura ideal para organismos oxidantes de amônia e oxidantes de nitrito. Aumentando a temperatura pode-se promover um crescimento mais lento dos organismos que oxidam o nitrito, assim, através do controle do tempo de retenção celular, pode-se promover a perda desses organismos. Este procedimento impede a segunda etapa da nitrificação reduzindo o consumo de oxigênio e alcalinidade (VERSTRAETE & PHILIPS, 1998).

A temperatura também afeta a constante de saturação com relação às concentrações de substrato e de oxigênio dissolvido, (K_o e K_s), que aumentam com o aumento da temperatura (BARNES & BLISS, 1983).

b- Efeitos do oxigênio dissolvido

O oxigênio dissolvido influencia a velocidade máxima de crescimento dos organismos nitrificantes ($\mu_{máx}$). Além disto, a nitrificação cessa quando a concentração de oxigênio dissolvido se reduz abaixo da crítica, mas reinicia rapidamente quando esta concentração é elevada acima da crítica (BARNES & BLISS, 1983).

A concentração crítica de OD é a concentração mínima no líquido capaz de impedir a formação do ambiente anaeróbico ou anóxico no interior do floco. Essa concentração depende da taxa de consumo de oxigênio e da intensidade de agitação, pois esta intensidade influencia o tamanho dos flocos (van HAANDEL & MARAIS, 1999).

Van HAANDEL & MARAIS (1999), explicam que o consumo de oxigênio ocorre principalmente dentro dos flocos de lodo, e a concentração de OD diminui à

medida que penetra para o centro do floco. Assim, dependendo da concentração de OD no meio líquido e do tamanho do floco, a concentração de OD pode ir diminuindo e chegar a zero no centro do floco, caracterizando um ambiente anaeróbio.

No sistema de lodos ativados, a biomassa deve estar na forma de flocos biológicos suficientemente grandes para serem separados no sedimentador. Com uma relação ideal de F/M (alimento/microrganismo), uma baixa intensidade de mistura pode contribuir para a formação de flocos maiores, com excelente sedimentabilidade, porém pode limitar a penetração do oxigênio no interior do floco.

Segundo PRINCIC et al. (1998) concentrações de oxigênio dissolvido abaixo de 2 mg/L além de inibir a nitrificação pode promover o acúmulo de nitrito e a produção de óxido nítrico e nitroso.

c- Efeito do pH

O pH é um dos fatores que podem influenciar a taxa de nitrificação e favorecer a seleção de uma comunidade determinada de organismos nitrificantes (PRINCIC et al, 1998). Embora a faixa de valores de pH considerada ótima para o crescimento das nitrificantes possa variar de um estudo para outro, segundo BARNES & BLISS (1983), se aproximam de um consenso na faixa de 7,5 a 8,5.

Para pH abaixo de 7,2, o valor de μ_{\max} decresce de acordo com a equação (4.15), que tem validade para pH na faixa de 6,0 a 7,2 (DOWNING apud von SPERLING, 1997).

$$\mu_{\max(\text{pH})} = \mu_{\max} [1 - 0,83(7,2 - \text{pH})] \quad (4.15)$$

$\mu_{\max(\text{pH})}$ = a velocidade de crescimento máxima das bactérias nitrificantes para um dado pH (d)⁻¹

μ_{\max} = a velocidade de crescimento máxima das bactérias nitrificantes no pH de 7,2(d)⁻¹

O pH pode ter efeito indireto, fazendo com que algumas substâncias fiquem na suas formas inibidoras. Segundo AESOY et al. (1998), com baixos valores de pH pode ocorrer acúmulo de nitrito, e caso predomine a forma de ácido nitroso pode impedir a atividade das *Nitrobacter*.

De acordo com ANTHONISEN et al.(1976), a concentração de ácido nitroso livre pode ser calculada pela aplicação da equação 4.16

$$\text{FNA}(\text{mg/L}) = \frac{46 * (\text{N} - \text{NO}_2^- (\text{mg/L}))}{14K_a * 10^{\text{pH}}} \quad (4.16)$$

$$K_a = e^{(-2300 / (273 + t^{\circ}\text{C}))}$$

Outro exemplo de efeito indireto do pH pode ser observado no equilíbrio da amônia em suas duas formas: amônia livre e ionizada, na equação (4.17):

$$\% \text{NH}_4^+ = \frac{100}{1 + K_a / [\text{H}^+]} \quad (4.17)$$

K_a igual a $3,98 \times 10^{-10}$ a 20°C .

Para pH próximo de 7, e temperatura de 0°C até 25°C cerca de 99% do nitrogênio amoniacal está na forma de ionizada (NH_4^+), mas o aumentando do pH provoca aumento da fração de amônia livre (NH_3), conhecidamente tóxica para *Nitrobacter* e *Nitrossomonas* (AESOY et al, 1998).

d- Efeito de substâncias tóxicas e inibidoras

Segundo BARNES & BLISS (1983), geralmente as *Nitrosomonas* são consideradas mais sensíveis que as *Nitrobacter*, sendo que muitas substâncias orgânicas e inorgânicas podem inibir o processo de nitrificação, entre os fatores que afetam o grau de inibição para um dado inibidor o autor cita:

- _ a presença de outros organismos não nitrificantes;
- _ a concentração do inibidor;

- _ a concentração de nitrificantes;
- _ o padrão e a duração de exposição;
- _ o regime de mistura;
- _ a presença de outros inibidores.

Entre os compostos orgânicos mais tóxicos BARNES & BLISS (1983) citam a tiuréia, cianeto, fenóis e compostos nitrogenados como anilina. A mistura de inibidores orgânicos pode a um efeito tóxico maior que de cada composto individualmente. Entre os grupos de inibidores inorgânicos, o autor afirma que o mais significativo é o de metais pesados.

AESOY et al. (1998), estudaram o efeito do sulfeto e matéria orgânica na nitrificação e relatam que os compostos inibidores podem interferir diretamente na atividade enzimática e na velocidade de crescimento, ou indiretamente alterando a estrutura do biofilme.

Os testes de inibição de curto período de tempo podem evidenciar apenas o impedimento de reações primárias de oxidação, e deixar despercebida, a interferência no metabolismo celular, o que alerta para cuidados na interpretação de dos resultados dos testes de inibição (BARNES & BLISS, 1983).

e- Outros fatores

Segundo BARNES & BLISS (1983), a presença de superfícies, grau de turbulência e intensidade de luz afetam a nitrificação em vários ambientes.

Nas águas naturais, o número de organismos nitrificantes associados com sólidos suspensos e partículas sedimentáveis é bem maior que o número desses organismos encontrados livres. Embora a aderência a alguma superfície não seja essencial para o crescimento dos organismos nitrificantes, estes organismos apresentam tendência de se prenderem a superfícies (BARNES & BLISS, 1983).

Como essa biomassa apresenta um crescimento lento, devido ao fato da maior parte da energia liberada pelas reações de formação de nitrito e nitrato ser utilizada para reduzir o carbono inorgânico para formas orgânicas. Para promover a nitrificação de

maneira eficiente, é necessário reter esses organismos no sistema, e aderir a uma superfície pode ser uma maneira muito eficiente (BARNES & BLISS, 1983).

A aderência dos organismos nitrificantes pode ser facilitada por sua propriedade de excretar polímero extracelular e se introduzir em uma matriz de lodo. A liberação desse polímero permite a adesão, dando estabilidade ao filme microbiano. Não havendo disponibilidade de superfícies o fluxo de água adequado pode permitir o desenvolvimento de agregados frouxamente associados (HAGOPIAN et al, 1998).

A aderência à superfície tem um efeito ainda não muito evidente no processo fisiológico; um exemplo disso, é a sensibilidade destes microrganismos, que pode ser alterada dependendo se o crescimento é aderido ou não, segundo exemplificam POWELL & PROSSER² apud HAGOPIAN et al. (1998), a nitrificação em solos é dez vezes menos sensível a inibição por nitrapirina (2 cloro 6 triclorometil piridina) que culturas líquidas. Outro exemplo foi a observação de uma nitratação 130% maior no crescimento aderido que no crescimento suspenso (AUDIC et al³. apud HAGOPIAN et al, 1998).

4.4 - TOXICIDADE E INIBIÇÃO POR METAIS PESADOS EM PROCESSOS BIOLÓGICOS

O termo "metais pesados" é utilizado para os elementos que tem peso específico maior que 5g/cm³ ou número atômico maior que 20. Segundo GONÇALVES Jr et al. (2000), esses elementos podem ser considerados como essenciais, potencialmente benéficos ou tóxicos.

² POWELL, S. J.; PROSSER, J. I.; Inhibition of ammonia oxidation by nitrapiryn in soil and liquid culture.. *Appl Env. Microbiology*. Vol. 57 No. 10. 1986

³ AUDIC, J. M.; FAUP, NAVARIO, J. M.; specific activity of *Nitrobacter* through attachment on granular media. *Water research*, Vol. 18, No. 6, 1984

Íons metálicos como cobre e zinco são essenciais ao crescimento celular, a Figura 4.2 mostra como concentração desses metais pode ser dividida em quatro faixas relacionadas ao crescimento dos organismos. Em concentrações muito baixas estes íons podem prejudicar o crescimento celular como um fator limitante, assim os organismos não atingem o crescimento máximo pela deficiência na concentração do metal. Com o aumento na concentração pode-se promover o crescimento máximo, que é chamada de faixa ótima, além dessa faixa os metais passam a exibir toxicidade até atingirem uma concentração letal (FORSTNER & WITTMANN, 1983).

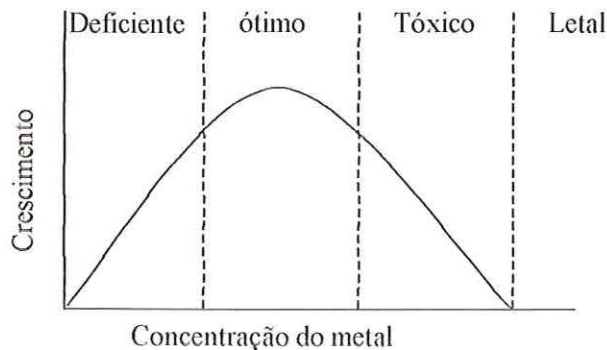


Figura 4.2. Rendimento celular e concentração de metais essenciais

Fonte FORSTNER & WITTMANN, 1983

Para metais considerados tóxicos como chumbo, mercúrio e cromo, a concentração se divide em tolerável e tóxica, como mostra a Figura 4.3 (FORSTNER & WITTMANN, 1983).

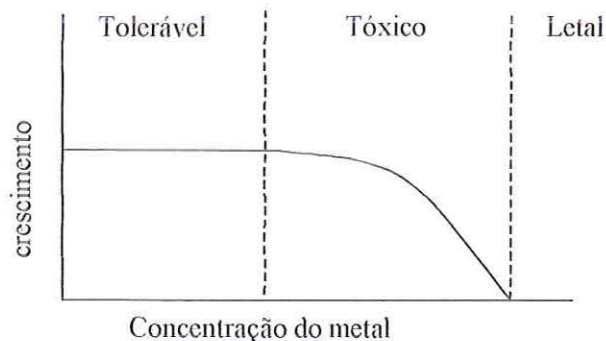


Figura 4.3. Rendimento celular e concentração de metais tóxicos

Fonte FORSTNER & WITTMANN, 1983

Segundo ECKENFELDER (1994), o efeito tóxico sobre os organismos pode ser minimizado pela aplicação de um sistema de tratamento com mistura completa, esse procedimento possibilita que os microrganismos fiquem em contato com a concentração efluente, viabilizando tratamento eficiente de resíduos contendo substâncias tóxicas.

Quando a remoção de metais ocorre durante a sedimentação primária, é possível impedir que o metal alcance a unidade de tratamento biológico, e apenas uma pequena parcela não removida poderá interferir na eficiência do sistema de tratamento (LESTER, 1987).

A presença de metais pesados é conhecidamente inibidora do processo de nitrificação. Para amenizar os efeitos destes metais, pode-se aumentar o tempo de retenção celular e, para evitar a interferência dos metais pode-se, como pré-tratamento, promover a adsorção adicionando-se carvão ativado (ECKENFELDER, 1989).

Os mecanismos pelos quais os íons metálicos afetam os processos biológicos do tratamento não estão bem definidos. Tem sido sugerido que os metais bloqueiam os sistemas enzimáticos ou interferem com algum metabólito celular essencial do microrganismo (BEYENAL et al, 1997).

Caso a concentração não seja muito alta e o lodo aclimatado, o sistema biológico pode ser usado sem que seja significativamente afetado. Os dois principais fenômenos pelos quais os microrganismos conseguem amenizar o efeito tóxico dos cátions são antagonismo e aclimação. Durante a aclimação, as enzimas danificadas podem ser substituídas por outras, ou pode ser usado um caminho metabólico alternativo. (BEYENAL et al, 1997).

A aclimação biológica requer energia, como a célula dispõe de uma quantidade limitada de energia que pode ser utilizada para o reajuste enzimático, a aclimação também é limitada, podendo ocorrer completa falha no sistema se for danificada uma quantidade de enzimas suficiente para impossibilitar a recuperação celular, ou se a reserva de energia disponível para o reajuste enzimático não for suficiente (BAGBY & SHERRARD⁴ apud BEYENAL et al, 1997).

⁴BAGBY, M. M.; SHERRARD, J. H. (1981) Combined effect of cadmium and nickel on the activated sludge process. *J. WPCF*, Vol. 53, pp. 1609-1619.

Segundo CABRERO et al. (1998), outro fator que dificulta a adaptação dos microrganismos para uma nova situação é a variação da concentração de íons metálicos ao longo do tempo, fator que merece especial atenção devido à frequência que acontece nos esgotos industriais.

A presença de diferentes íons metálicos pode produzir três tipos de comportamentos:

- i) Sinergismo: quando a presença de um íon metálico aumenta o efeito de outro;
- ii) Antagonismo: quando a presença de um íon metálico diminui o efeito de outro;
- ii) Não interação: quando a presença de um íon metálico não influencia no efeito de outro.

Embora o efeito interativo da mistura de íons metálicos seja extremamente complexo, tem sido mostrado que a expressão final da toxicidade no processo de tratamento biológico depende do tipo, da concentração do metal, ordem da adição do metal, tipo de microrganismo presente no meio, tempo médio de residência celular, tipo e concentração do esgoto, concentração de outros cátions e pH do meio (BEYENAL et al, 1997).

CABRERO et al. (1998) estudaram os efeitos dos metais cobre e zinco no tratamento com lodo ativado, e observou que, para uma concentração de 1 mg/L de zinco, ocorre a estimulação do crescimento do lodo, já para a concentração do 10 mg/L, ocorre a inibição do crescimento. Para o cobre, não foi encontrada uma concentração que tenha um efeito de estimulação do processo, como ocorreu com o zinco. A partir disto o autor afirmou a maior toxicidade do cobre comparado a toxicidade do zinco no lodo ativado.

MADONI et al. (1996) estudando o efeito do cobre no ciliado *aspidisca cicada* encontrou como valor de LC₅₀ 0,02 mg Cu/L com 24 h de exposição. Porém nos estudos

sobre taxa de utilização de amônia realizado por MADONI et al. (1999), os resultados indicam estímulo dos organismos nitrificantes com concentrações de cobre até 1,0 mg/L. A comparação desses resultados chama a atenção para a diferença de sensibilidade.

A combinação de zinco e cobre no sistema de lodo ativado, provocou efeitos de extensão na fase lag, decréscimo significativo na velocidade máxima de crescimento celular, e queda na produção da biomassa. Apesar dessa combinação produzir sérios transtornos no sistema de tratamento biológico, não apresentou sinergismo nem antagonismo (CABRERO et al, 1998).

MADONI et al. (1996) estudaram a toxicidade de íons metálicos em processos de lodo ativado, observando que uma concentração de 6,12 mg/L de cobre causou 89% de mortalidade celular na comunidade como um todo, e desaparecimento de 7 das 16 espécies presentes.

Para 81 mg/L de zinco solúvel, foi observado 80% de mortalidade celular da comunidade como um todo, e desaparecimento de 9 das 16 espécies presentes no experimento. Uma concentração de 293 mg/L de cromo causou redução de 90% no número de organismos e reduziu o número de espécies para 8. Dessa forma por ordem de toxicidade o trabalho apresenta o seguinte resultado: Cu>Zn>Cr

GRUNDITZ et al. (1998) estudaram a remoção de nitrogênio de efluentes industriais contendo zinco, cobre e níquel, realizando ensaios sobre a oxidação da amônia, e a oxidação e redução de nitrito. A oxidação de nitrito apresentou maior sensibilidade que os demais ensaios. Os íons metálicos mais significativos para cada ensaio de inibição foram; cobre para a oxidação da amônia; níquel, para a oxidação do nitrito; e chumbo, para a redução do nitrito.

LEE et al. (1997) estudaram as respostas de uma cultura de nitrificantes à presença dos íons metálicos cobre e níquel. Para este experimento foram utilizados dois reatores, um com crescimento suspenso da biomassa e outro com crescimento suspenso e aderido. Foi observada inibição parcial da nitrificação quando submetida à concentração atingiu 5 mg/L de cobre. Como esperado, o reator com crescimento suspenso e aderido apresentou menor sensibilidade ao cobre comparado ao desempenho do reator com crescimento suspenso.

MADONI et al. (1999) estudaram o efeito de vários metais pesados através da taxa de utilização de amônia para os organismos nitrificantes, e da taxa de consumo de oxigênio para a comunidade como um todo. Foi observado que 16,9 mg Pb/L produziu inibição 67% para nitrificantes e heterótrofas, porém a concentrações menores as nitrificantes se mostraram menos sensíveis. Para o zinco nitrificantes e não nitrificantes exibiram semelhante sensibilidade e para o cobre as não nitrificantes se mostraram muito mais sensíveis.

4.5 - REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

Diante dos problemas gerados pela presença de metais pesado nos efluentes, têm-se desenvolvido vários estudos sobre métodos de remoção. Os métodos tradicionais de baixo custo, como o da precipitação química, não são eficientes para remover concentrações residuais de íons metálicos. Com isso, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas na busca de processos e materiais alternativos, que removam os íons metálicos do meio aquoso, via adsorção ou absorção (ZAGATTO et al, 1992).

Segundo FREEMAN (1997) existem várias forças atrativas entre as moléculas da fase fluida e as moléculas do sólido adsorvente, todas de origem nas interações eletromagnéticas do núcleo e elétrons. Tradicionalmente, três categorias de adsorção têm sido definidas: física, química e eletrostática.

- a adsorção física resulta da ação das forças de van der Waals, que são consideradas fracas e produzidas pelo movimento orbital dos elétrons.

- a adsorção química envolve interações entre sítios específicos da superfície das moléculas de material adsorvente que resultam na formação de uma ligação que tem todas as características de uma verdadeira ligação química, esta ligação é muito mais forte que a adsorção física.

- a adsorção eletrostática ocorre pela troca de grupos funcionais.

Embora o carvão ativado e resinas de troca iônica sejam os materiais sorventes mais comumente empregados, uma das últimas soluções tecnológicas para remoção e recuperação é a biosorção. Nesse processo, os íons metálicos são adsorvidos na

biomassa, segue-se uma sedimentação, dessorção do metal da biomassa e, subsequente recuperação do metal do dessorvente via eletrolise.

BAKKALOGLU et al. (1998) compararam a eficiência de vários tipos de biomassa, na bioissorção, sedimentação e dessorção para a remoção dos íons Zn^{++} , Cu^{++} e Ni^{++} . Com esse estudo concluíram que, embora várias biomassas tenham apresentado resultados promissores, muitos estudos ainda devem ser realizados antes de alcançar a aplicação comercial, pois para isso, são necessários tipos de biomassa disponíveis a baixo custo em grandes quantidades, e dessorventes mais eficientes.

Visando encontrar adsorventes de baixo custo e considerável capacidade de adsorção, BAILEY et al. (1999) realizaram uma revisão de literatura de uma extensa lista de adsorventes provenientes de resíduos industriais, incluindo cortiça, quitosana, e outros.

Segundo esses estudos, a cortiça e a serragem podem ser eficazes para remoção de íons metálicos. Essa remoção é devida à presença de tanino, que formam complexos nos quais o átomo central da molécula é o metal, preso pelas forças de valência.

A quitosana pode ser produzida quimicamente a partir da quitina, um resíduo de indústrias que utilizam crustáceos como matéria prima. Segundo BAILEY et al. (1999), a quitosana é abundante, não é cara, e é altamente adsorvente para íons metálicos. Segundo o autor, o custo, a disponibilidade e a efetividade desses materiais devem ser estudadas, visando substituir o carvão ativado na remoção dos íons metálicos.

Apesar de todos os estudos, o carvão ativado ainda é o mais utilizado, e pode ser feito a partir de vários materiais como carvão, madeira, turfa. O processo de fabricação abrange a desidratação, carbonização ou conversão do material para uma mistura de carbono amorfo e cristalino, alcatrão e cinzas. A ativação ocorre quando o alcatrão é queimado e o agente ativante, como fumaça ou dióxido de carbono, produz uma extensa rede de poros internos (FREEMAN, 1997).

A adsorção é influenciada pelo pH, temperatura, características químicas da superfície e da área superficial. Uma das explicações da alta eficiência do carvão como adsorvente é que o interior das partículas do carvão é altamente poroso, contendo macro e microporos, sendo que o tamanho e a distribuição desses poros dependem, em grande

parte, do processo de fabricação e influenciam na área disponível para a adsorção (FREEMAN, 1997).

Embora o tamanho das partículas teoricamente não interfira na capacidade de adsorção para adsorventes altamente porosos, na prática a capacidade de adsorção normalmente aumenta quando o tamanho da partícula diminui (FREEMAN, 1997).

Segundo esse autor, o carvão ativado em pó (CAP), pode ser uma boa alternativa, pelo tamanho das partículas, e por ser facilmente mantido em suspensão. A taxa de reação decresce com o tempo, assim após realização de testes para definir o tempo ideal O CAP normalmente é aplicado em tanques de mistura completa com o resíduo a ser tratado, evitando assim gradientes significativos na distribuição espacial, promovendo um melhor contato. e são necessários testes para.

Para a separação do carvão ativado em pó, dependendo das características do resíduo, é comum a utilização de tanques de sedimentação, e de um coagulante pode facilitar a separação (FREEMAN, 1997).

Encontrar um adsorvente econômico e eficiente ajudaria não só evitar o acúmulo desses íons metálicos nos organismos vivos, mas também propiciaria um melhor desempenho nos sistemas biológicos de tratamento de águas residuárias (BAILEY et al, 1999).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item estão descritos os materiais e métodos utilizados na montagem, operação e monitoramento dos reatores aeróbios, em escala de bancada, utilizados como unidades de tratamento do resíduo industrial.

5.1. EQUIPAMENTOS

Reatores de bancada

Montadas no Laboratório de Tratamento de Resíduos, as unidades de tratamento constituem-se de reatores aeróbios, em escala de bancada, confeccionados em acrílico, com volume útil de 10 litros cada. Para promover aeração e mistura, aeradores de aquário difundiam ar através de pedras porosas.

A Figura 5.1 mostra a vista frontal de dois conjuntos de quatro reatores cada. Um deles, revestido externamente com papel alumínio, mostra o procedimento adotado para evitar a interferência da luz no processo de nitrificação; o outro conjunto, não revestido, permite a visualização dos reatores. A Figura 5.2 mostra a vista lateral de um conjunto de reatores.

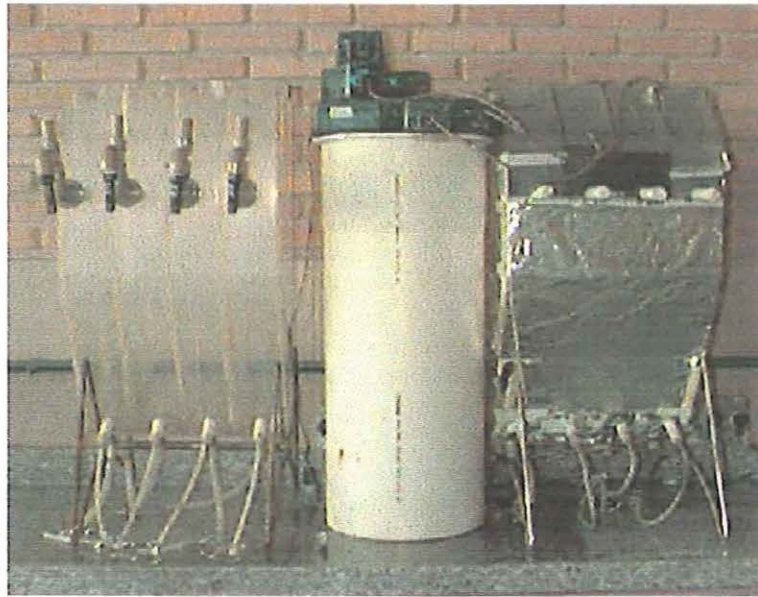


Figura 5.1: Reatores aeróbios de mistura completa e sem recirculação - vista frontal.

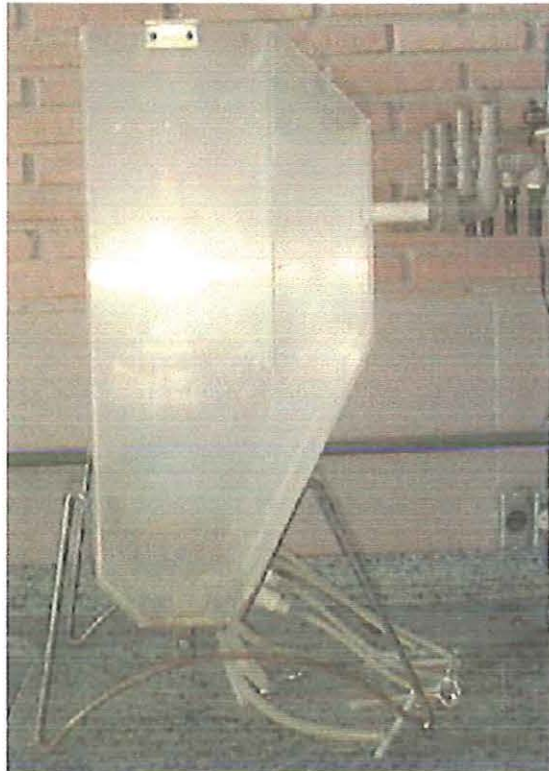


Figura 5.2: Reatores aeróbios de mistura completa e sem recirculação - vista lateral

5.2. ÁGUA RESIDUÁRIA

A água residuária utilizada em todos os testes foi composta por quatro partes do efluente do tanque séptico e uma parte do efluente do tanque de equalização de uma indústria química, visando manter as mesmas proporções afluentes do tanque de aeração da indústria.

Diferentes cátions presentes no efluente do tanque de equalização foram removidos através de tratamento com carvão ativado em pó (CAP). Então solução contendo os metais Pb^{++} , Zn^{++} e Cu^{++} foram adicionadas, isolada ou conjuntamente, com o objetivo de reproduzir as concentrações médias desses metais presentes no efluente industrial.

Os reatores R1, R2 e R3 foram alimentados com mistura da água residuária composta, e solução de Zn^{++} , Cu^{++} e Pb^{++} , respectivamente.

O reator R4, usado como controle, foi alimentado apenas com a água residuária composta.

Os reatores R5, R6 e R7 foram alimentados com misturas preparadas com a água residuária composta e solução de Zn^{++} e Cu^{++} , Zn^{++} e Pb^{++} , Pb^{++} e Cu^{++} , respectivamente.

O reator R8 foi alimentado com mistura preparada com a água residuária composta e solução dos três cátions estudados: Zn^{++} , Pb^{++} e Cu^{++} .

Para determinar a concentração de metais a ser adicionada em cada um dos reatores, foram avaliadas as concentrações no tanque de equalização da indústria durante o período de 05/05/00 a 30/06/00, e então calculados seus valores médios, mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Valores médios da concentração de Zn^{++} , Cu^{++} e Pb^{++} no tanque de equalização da indústria

Metais	Zn	Cu	Pb
Concentração média (mg/L)	1,67	0,20	23,82

Os seguintes sais foram utilizados como fonte de metais:

Cloreto de zinco, $ZnCl_2$, Cloreto de cobre, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, Nitrato de chumbo, $Pb(NO_3)_2$.

As soluções foram preparadas semanalmente, e durante a operação dos reatores foi adicionado 1 mL desta solução a um litro do efluente do tanque de equalização pré-tratado com carvão ativado em pó, de acordo com o objetivo de cada reator.

5.2.1. Aplicação do carvão ativado em pó

AQUINO (1999) em vários ensaios de aplicação de CAP, com a água residuária da indústria em estudo, encontrou como condições ideais, uma concentração de CAP igual a 10 g/L, gradiente de velocidade de $125 s^{-1}$, tempo de mistura de 90 minutos e tempo de sedimentação igual a 24 horas, pH próximo de 7, condições utilizadas neste trabalho

Após a coleta do efluente industrial o pH foi medido e corrigido, quando necessário. Seguiu-se a aplicação do carvão e após o tempo de sedimentação, a água residuária foi armazenada em geladeira.

5.3. INÓCULO

O lodo utilizado para a partida dos reatores foi coletado na indústria Faber Castel, que utiliza o processo de lodos ativados como unidade de tratamento.

5.4. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

A concentração de metais, N-NTK, N-amoniaco, nitrito, nitrato e sólidos suspensos, foram monitorados segundo procedimento descrito pela APHA (1995).

Durante o experimento verificou-se aumento na concentração de nitrito, e segundo a APHA (1995), as análises de DQO deveriam desconsiderar a demanda causada pela presença de nitrito, que raramente excede a concentração de 1 ou 2 mg/L, sendo considerada insignificante e ignorada. Quando a concentração de nitrito é considerada significativa, recomenda-se adicionar 10 mg de ácido sulfâmico para cada 1,0 mg de nitrito encontrado na amostra, e fazer o mesmo com o branco. Porém este procedimento não apresentou resultados satisfatórios impedindo a utilização do ácido sulfâmico nas análises de DQO, de modo que as análises foram realizadas sem adição do ácido sulfâmico.

5.6. EXAMES MICROBIOLÓGICOS

A caracterização microbiológica do lodo de inóculo, e do licor misto de cada um dos reatores de bancada foi feita no Laboratório de Processos Biológicos do Departamento de Hidráulica e Saneamento, utilizando-se fotomicroscópio OLYMPUS, modelo BH-2, em microscopia de luz comum e contraste de fase.

5.6.1. Amostra do lodo de inóculo

O objetivo do exame foi caracterizar a microbiota do lodo de inóculo, considerando-se a predominância e a diversidade de tipos morfológicos, para avaliar a estabilidade do lodo.

5.6.2. Amostra do licor misto dos reatores de bancada

Os exames microbiológicos do licor misto dos reatores de bancada foram realizados acompanhando-se as alterações devidas às características do afluente de cada reator.

5.6.3. Estimativa do NMP (Número Mais Provável) da microbiota nitrificante

O número mais provável (NMP) é utilizado como estimativa estatística indireta da população de células ou colônias de bactérias. Nesse caso, foi utilizado para estimar a ordem de grandeza da população de organismos oxidantes de amônia e oxidantes de nitrito.

A técnica é baseada na determinação da presença ou ausência do microrganismo, utilizando-se tabela de combinações estatísticas para os números de tubos positivos e negativos. ALEXANDER et al. (1984).

Cálculos do NMP

Para calcular o número mais provável de organismos, é adotado como P1, o número de tubos positivos na diluição menos concentrada, na qual todos os tubos são positivos ou o maior número de tubos é positivo, e P2 e P3 representam os números de tubos positivos nas duas próximas diluições mais altas. Com esses três valores deve-se consultar na tabela de NMP o valor que multiplicado pela diluição de P2, fornecerá o número mais provável de organismos. ALEXANDER et al. (1984).

NMP de organismos oxidantes de amônia e de nitrito

Esse ensaio foi realizado com base no método normalmente usado para estimar a população de nitrificantes em solos, de acordo com SCHIMIDT & BELZER (1984), e adaptado para amostras líquidas.

Materiais utilizados

— Meio oxidante de amônia: utilizado para o crescimento de organismos nitrificantes, sua composição está descrita na Tabela 5.2, (SCHIMIDT & BELZER, 1984):

Tabela 5.2: Composição do meio utilizado para crescimento dos organismos nitrificantes

Compostos	Concentração da solução estoque g/100 mL	Solução requerida por litro de meio	
		Oxidantes de amônia mL	Oxidantes de nitrito mL
(NH ₄) ₂ SO ₄	5	10,0	-
KNO ₂	0,85	-	1,0
CaCl ₂ .2H ₂ O	1,34	1,0	1,0
MgSO ₄ .7H ₂ O	4,0	1,0	5,0
Azul de bromotimol	0,04	5,0	-
K ₂ HPO ₄ (0,2M)	3,48	-	4,0
KH ₂ PO ₄ (0,2M)	2,72	7,5	1,0
Ferro Quelante		1,0	1,0
FeSO ₄ . 7H ₂ O	0,246		
Na ₂ EDTA	0,331		
Elementos traços		1,0	1,0
NaMoO ₄ .2H ₂ O	0,01		
MnCl ₂	0,02		
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,0002		
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,01		
CuSO ₄ .5H ₂ O	0,002		

Fonte SCHIMIDT & BELZER (1984)

Foi corrigido o pH do meio com carbonato de cálcio para 8,0.

_ Reagente de Gries-Ilosvay (modificado) reagente diazotizante (A): dissolver 0,50 g de sulfanilamida em 100 mL de HCl a 2,4 N. Estocar em frasco de vidro âmbar e conservar em geladeira.

_ Reagente de acoplamento (B): dissolver 0,30g de cloridrato de etilenodiamina N-(1-naftil) em 100 mL de HCl a 0,12 N. Estocar em frasco âmbar, sob refrigeração.

_ Água de diluição:

A água de diluição foi preparada com:

1 litro de água milli-Q

4 mL de K_2HPO_4

1 mL de KH_2PO_4

_ Para preparo da amostra:

Frascos de vidro de 50 mL

10 g de pérolas de vidro para cada amostra.

Procedimento:

Inicialmente foram preparados o meio e a água de diluição. O meio foi distribuído em tubos de ensaio, sendo colocados 9,0 mL em cada tubo, e preparados 5 tubos para cada diluição. Esses tubos foram fechados com algodão e autoclavados por 20 minutos (1 atm). Foi preparado também um tubo com o meio para ser o controle, o qual não foi inoculado.

A água de diluição foi esterilizada colocando-se 9,0 mL em cada tubo de ensaio, fechando-os com algodão e autoclavando-os.

Para tratamento da amostra, 20,0 mL do licor misto de cada reator foram transferidos para frascos de vidro contendo 10 g de pérolas de vidro (previamente autoclavados). Os frascos foram agitados por 20 minutos, para homogeneização.

Procedimento para inoculação: alíquotas de 1,0 mL de cada amostra foram diluídas com 9,0 mL de água de diluição, seguindo diluições decimais seriadas de 10^{-1} a 10^{-9} . Alíquotas de 1,0 mL de cada diluição foram inoculadas numa série (5 réplicas) de tubos contendo 9,0 mL de meio seletivo (para organismos oxidantes de amônia e oxidantes de nitrito). Após a inoculação, os frascos foram incubados no escuro, a $30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ por 30 dias.

Leitura do NMP

Na segunda semana de incubação foram observadas mudanças da coloração inicial azul (pH de neutro a básico), para amarelo (pH ácido), mudança à oxidação da amônia (teste presuntivo). Para o teste confirmativo, foi transferida, assepticamente, uma pequena quantidade do meio de cultura, aproximadamente 1 mL, para tubo menor, adicionado-se 3 gotas do reagente de Gries e 3 gotas do reagente de acoplamento.

A coloração apresentada foi comparada à do tubo de controle (não inoculado). Coloração vermelha ou rosa indica a presença de nitrito, e o tubo deve ser contado como positivo para estimar a população de oxidantes de amônia.

Para as oxidantes de nitrito, a coloração vermelha ou rosa indica que esse tubo deve ser contado como negativo.

As populações de oxidantes de amônia e nitrito foram estimadas a partir da combinação de números positivos e negativos, em tabela específica de NMP, (ALEXANDER et al. (1984)).

5.7. PARTIDA E OPERAÇÃO DOS REATORES

5.7.1. Partida dos reatores

Os reatores foram inoculados com um volume de 5 litros de lodo, com a concentração de SSV de aproximadamente 1790 mg/L.

A partida dos reatores foi efetuada colocando-se 5 litros de lodo e 1 litro de resíduo proveniente do tanque séptico. A partir do segundo dia, foi adicionado 1 litro/dia, completando-se o volume útil do reator (10 litros) no 5º dia.

5.7.2. Operação dos reatores

O sistema de tratamento foi composto de reator aeróbio de mistura e alimentação do tipo semi contínua, com troca diária de 714 mL dos 10 litros do volume útil do reator, de maneira a obter-se tempo de ciclo igual a 14 dias. Como não há recirculação de lodo, o tempo de retenção celular é igual ao tempo de ciclo, tentando simular o que ocorre na indústria, porém a alimentação e descarte foram em batelada e não distribuído ao longo do dia, como acontece na indústria.

As determinações de OD foram feitas com um medidor portátil da marca HORIBA D-25, assim a sonda de leitura foi imersa dentro do próprio reator de bancada.

As determinações de pH foram feitas com um medidor da marca HORIBA, modelo F 21

Alcalinidade foi adicionada sempre que o pH tornou-se inferior a 6,8, procurando mantê-lo entre 6.8 a 7.2.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para analisar o desempenho dos reatores, o experimento foi dividido em três fases, fase de adaptação, fase de equilíbrio dinâmico e fase de perda de eficiência.

A fase de adaptação compreende o período entre a partida do reator até o 48º dia de operação. Nesse período houve a diminuição da concentração de biomassa tendendo à concentração de equilíbrio, pois como comentado no capítulo 5, os reatores foram inoculados com excesso de lodo, visando aumentar a possibilidade de adaptação dos organismos enquanto a concentração de SSV atingisse o equilíbrio.

A fase considerada de equilíbrio dinâmico compreende o período entre 48º e 91º dia. Neste período a concentração de nitrito, nitrato e remoção de DQO foram mais estáveis.

A fase de perda de eficiência estendeu-se do 91º dia até o final do experimento. Nesta fase a concentração de sólidos, nitrito e nitrato apresentam decréscimo acentuado.

6.1. CONCENTRAÇÕES AFLUENTES E EFLUENTES DE METAIS NOS REATORES

Nesse item são discutidas as concentrações de metais nos efluentes industriais utilizados na alimentação dos reatores, a eficiência de remoção por adsorção com a aplicação do CAP, e também, as concentrações efluentes dos reatores de bancada.

6.1.1. Concentrações de metais nos afluentes do tanque de aeração da indústria

Antes do início de operação dos reatores de bancada, as concentrações de metais no tanque séptico e no tanque de equalização da indústria foram determinadas, visando caracterizar o resíduo quanto às concentrações médias dos metais zinco, cobre e chumbo, para que pudessem ser simuladas concentrações afluentes do tanque de aeração da indústria, nos reatores de bancada. Os valores encontrados para o efluente do tanque séptico estão na Tabela 6.1 e do tanque de equalização na Tabela 6.2.

Tabela 6.1: Concentração de metais no tanque séptico no período de caracterização preliminar do resíduo.

Data	Concentração (mg/L)							
	Zn	Pb	Cu	Cd	Ni	Fe	Mn	Cr
11/05/00	0,23	ND	0,04	ND	ND	2,05	0,07	ND
16/05/00	0,36	ND	0,02	ND	ND	1,68	0,07	0,57
23/05/00	0,44	0,11	0,04	ND	ND	2,48	0,05	0,49
25/05/00	0,28	0,10	0,05	ND	ND	2,80	0,02	0,49
09/06/00	0,31	ND	0,03	ND	ND	2,35	0,01	0,27
02/06/00	0,32	0,10	0,04	ND	ND	2,42	0,06	0,39
16/06/00	0,33	0,04	0,06	ND	ND	2,38	0,05	0,27
30/06/00	0,30	0,08	0,04	ND	ND	2,40	0,06	0,38
Média	0,32	0,09	0,04	-	-	2,32	0,05	0,41
Desvio padrão	0,06	0,03	0,01	-	-	0,33	0,02	0,11

ND: não detectado

Tabela 6.2: Concentração de metais no tanque de equalização no período de caracterização preliminar do resíduo

Data	Concentração (mg/L)							
	Zn	Pb	Cu	Cd	Ni	Fe	Mn	Cr
05/05/00	2,20	9,80	0,23	0,07	0,90	100,00	0,85	1,95
09/05/00	1,87	40,00	0,20	ND	0,75	18,00	0,67	ND
11/05/00	1,40	34,00	0,19	ND	0,62	17,70	0,58	0,70
16/05/00	0,77	4,83	0,16	ND	0,25	9,00	0,34	0,30
23/05/00	1,48	16,00	0,07	0,11	0,59	14,00	0,48	0,85
25/05/00	2,30	20,95	0,22	0,29	1,67	23,50	0,69	0,85
02/06/00	1,70	28,75	0,22	ND	0,43	14,30	0,44	0,53
09/06/00	1,85	26,50	0,15	0,07	0,54	16,00	0,39	0,57
16/06/00	1,28	20,38	0,14	ND	0,08	16,50	0,16	0,92
30/06/00	1,86	37,00	0,37	0,24	1,70	31,00	0,45	3,74
Média	1,67	23,82	0,20	0,16	0,75	26,00	0,51	1,16
Desvio padrão	0,45	11,59	0,08	0,10	0,54	26,67	0,20	1,07

ND: não detectado

A Tabela 6.3 mostra as concentrações de zinco no efluente do tanque séptico (TS), no efluente do tanque de equalização (TE) da indústria (bruto e após o pré-tratamento), e a eficiência de remoção do metal pela adsorção com carvão ativado em pó (CAP), durante o período de operação dos reatores.

Tabela 6.3: Concentração de zinco nos efluentes industriais e eficiência da adsorção com CAP

Data	Concentração (mg/L)			Eficiência de remoção pela aplicação do CAP (%)
	Efluente do TS	Efluente do TE bruto	Efluente do TE pré-tratado	
28/07/00	0,23	2,80	0,48	82,86
11/08/00	0,16	0,24	0,16	33,33
18/08/00	0,27	2,40	1,80	25,00
25/08/00	0,18	1,50	0,56	62,67
01/09/00	0,13	1,10	0,30	72,73
09/09/00	0,75	11,00	2,50	77,27
14/09/00	0,75	3,50	0,45	87,14
22/09/00	0,26	0,47	0,23	51,06
28/09/00	0,31	1,80	0,37	79,44
06/10/00	0,34	0,98	0,43	56,12
16/10/00	0,23	1,20	0,16	86,67
20/10/00	0,36	1,22	0,87	28,69
30/10/00	0,36	1,00	0,60	40,00
10/11/00	0,30	4,00	0,32	92,00
Média	0,33	2,37	0,66	62,50
Desvio padrão	0,19	2,72	0,67	23,47

ND: não detectado

Observando o valor médio da concentração de zinco para o tanque séptico, percebe-se que, durante o período de operação, o valor médio das concentrações foi muito próximo do obtido no período de caracterização preliminar. No efluente do tanque de equalização, entretanto, a concentração média no período de operação foi aproximadamente 42% maior à obtida no período anterior.

A variação da concentração de cobre, nos efluentes do tanque séptico e do tanque de equalização da indústria, e a eficiência de remoção do metal pela adsorção com

carvão ativado em pó, durante o período de operação dos reatores compõem a Tabela 6.4.

Tabela 6.4: Concentração de cobre nos efluentes industriais e eficiência da adsorção com CAP.

Data	Concentração (mg/L)			Eficiência de remoção do CAP (%)
	Efluente do TS	Efluente do TE bruto	Efluente do TE pré-tratado	
28/07/00	ND	0,18	0,12	33,33
11/08/00	0,05	0,27	0,11	59,26
18/08/00	0,07	0,65	0,27	58,46
25/08/00	0,17	0,70	0,31	55,71
01/09/00	0,08	0,50	0,03	94,00
09/09/00	0,06	0,40	0,18	55,00
14/09/00	0,06	0,26	0,10	61,54
22/09/00	0,08	0,16	0,06	62,50
28/09/00	0,14	0,18	0,07	61,11
06/10/00	0,04	0,19	0,05	73,68
16/10/00	0,11	0,22	0,07	68,18
20/10/00	0,10	0,27	0,12	55,56
30/10/00	0,10	0,25	0,10	60,00
10/11/00	0,10	0,30	0,09	70,00
Média	0,09	0,32	0,12	62,02
Desvio padrão	0,04	0,18	0,08	10,62

ND: não detectado

Observando a concentração média de cobre nos efluentes do tanque de equalização e do tanque séptico, nota-se que no período de operação dos reatores, estas concentrações foram superiores às encontradas na etapa de caracterização preliminar.

A Tabela 6.5 mostra a variação da concentração de chumbo, no efluente do tanque séptico, no efluente do tanque de equalização da indústria (bruto e após o pré-

tratamento), e a eficiência de remoção do metal pela adsorção com carvão ativado em pó durante o período de operação dos reatores.

Tabela 6.5: Concentração de chumbo nos efluentes industriais e eficiência da adsorção com CAP

Data	Concentração (mg/L)			Eficiência de remoção do CAP (%)
	Efluente do TS	Efluente do TE bruto	Efluente TE pré-tratado	
28/07/00	0,06	19,75	1,40	92,91
11/08/00	ND	19,23	1,25	93,50
18/08/00	ND	12,20	0,76	93,77
25/08/00	ND	17,60	0,80	95,45
01/09/00	ND	0,77	ND	100,00
09/09/00	0,05	16,56	1,63	90,16
14/09/00	0,05	18,43	1,56	91,54
22/09/00	ND	9,90	1,80	81,82
28/09/00	0,08	18,50	1,25	93,24
06/10/00	0,05	10,00	0,19	98,10
16/10/00	ND	16,00	0,82	94,88
20/10/00	ND	16,17	0,50	96,91
30/10/00	ND	23,50	0,74	96,85
10/11/00	ND	27,50	1,70	93,82
Média	0,06	16,15	1,11	93,78
Desvio padrão	0,01	6,49	0,51	4,32

Diferente do que ocorreu com as concentrações de Zn e Cu, a concentração média de Pb foi menor no período de operação dos reatores que no período de caracterização prévia.

A grande variação dos valores das concentrações afluentes de metais acontece devido à não uniformidade da atividade industrial, pois os produtos industriais e a quantidade desses mudam de acordo com a demanda comercial, contribuindo para a

heterogeneidade do resíduo. A variação da concentração de metais ao longo do tempo é preocupante por dificultar a adaptação dos microrganismos para a nova situação CABRERO et al. (1998).

6.1.2. Concentração de metais nos efluentes dos reatores

Para mostrar a diferença de concentração dos metais entre os reatores, foram construídos Tabelas e gráficos relacionando cada reator com o controle.

Concentração de zinco no reator R1(Zn)

As concentrações de zinco nos reatores R1(Zn) e R4(controle) são mostrados na Tabela 6.6, e pode-se observar que não há grandes diferenças nas concentrações de zinco dos dois reatores.

Tabela 6.6: Concentração de Zn nos reatores R1(Zn) e R4(controle)

tempo (dia)	Concentração (mg/L)	
	R1 (Zn)	R4 (controle)
15	0,30	0,31
25	0,30	0,30
39	0,32	0,29
49	0,45	0,29
53	0,47	0,31
60	0,52	0,37
68	0,51	0,42
73	0,54	0,38
84	0,56	0,35
90	0,58	0,39
98	0,59	0,37
108	0,62	0,39
113	0,64	0,41
122	0,51	0,20
133	0,63	0,29
Média*	0,52	0,36
Desvio padrão*	0,05	0,05

* média e desvio padrão referentes ao período considerado de equilíbrio dinâmico do reator

As variações das concentrações de Zn para os dois reatores são mostradas na Figura 6.1.

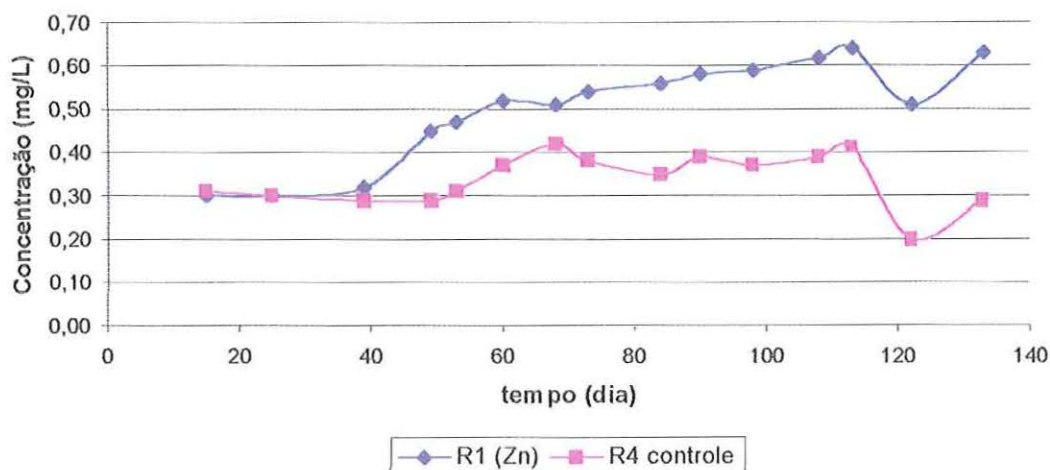


Figura 6.1: Variação temporal da concentração de Zn nos reatores R1(Zn) e R4(controle)

Em todos os gráficos apresentados, as linhas não significam continuidade, foram utilizadas apenas para facilitar a visualização.

Observando o gráfico da Figura 6.1, nota-se que as concentrações de zinco até o 40º dia de operação são próximas para os dois reatores. Ao longo do tempo há discreto aumento na diferença de concentração entre o reator R1(Zn) e o reator de controle. Isto pode ter ocorrido pela diminuição da remoção do metal por adsorção na biomassa, devido ao decréscimo na concentração de sólidos suspensos voláteis no reator R1(Zn).

Concentração de cobre no reator R2(Cu)

As concentrações de cobre dos reatores R2(Cu) e R4(controle) ao longo do tempo são mostradas na Tabela 6.7, e a variação temporal das concentrações pode ser visualizada na Figura 6.2.

Tabela 6.7: Concentração de Cu nos reatores R2(Cu) e R4(controle)

tempo (dia)	Concentração (mg/L)	
	R2(Cu)	R4 (controle)
15	0,07	0,07
25	0,10	0,09
39	0,11	0,09
49	0,10	0,08
53	0,12	0,10
60	0,14	0,12
68	0,15	0,13
73	0,17	0,15
84	0,17	0,14
90	0,18	0,14
98	0,14	0,09
108	0,16	0,09
113	0,13	0,06
122	0,14	0,08
133	0,13	0,06
Média*	0,15	0,12
Desvio padrão*	0,03	0,02

* média e desvio padrão referentes ao período considerado de equilíbrio dinâmico do reator

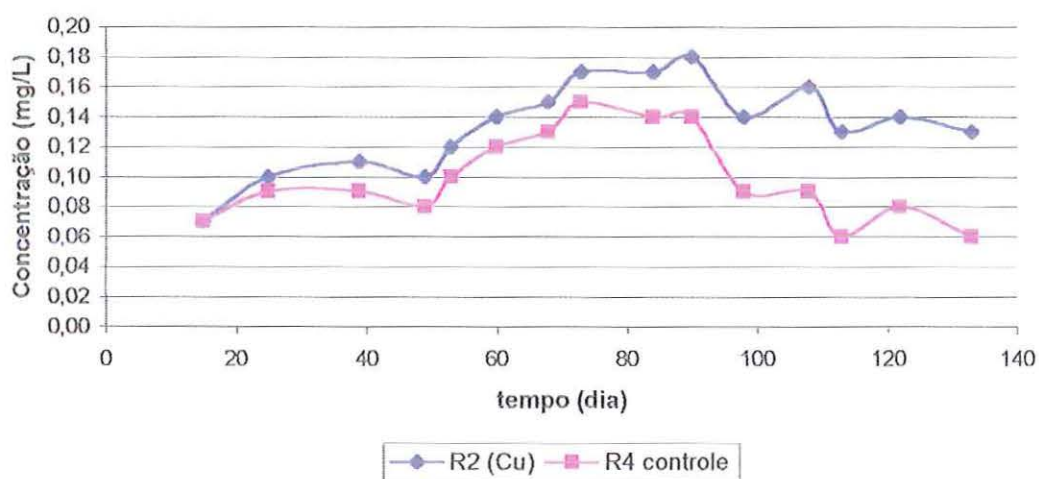


Figura 6.2: Variação temporal da concentração de Cu nos reatores R2(Cu) e R4(controle)

Observa-se que as concentrações de cobre no reator R2(Cu) são próximas às do reator R4(controle). Tal fato se deve a adição relativamente baixa de cobre no reator R2(Cu), visando simular a concentração afluyente desse metal no sistema de tratamento da indústria.

Concentração de chumbo no reator R3(Pb)

As concentrações de chumbo nos reatores R3(Pb) e R4(controle) são mostradas na Tabela 6.8.

Tabela 6.8: Concentração de Pb nos reatores R3(Pb) e R4(controle)

tempo (dia)	Concentração (mg/L)	
	R3(Pb)	R4(controle)
15	0,08	0,07
25	0,49	0,10
39	0,65	0,13
49	0,71	0,14
53	0,68	0,15
60	0,86	0,21
68	1,28	0,34
73	1,26	0,33
84	1,89	0,30
90	1,76	0,31
98	1,92	0,26
108	1,89	0,15
113	1,83	0,10
122	1,26	0,12
133	1,32	0,10
Média*	1,21	0,25
Desvio padrão*	0,49	0,08

* média e desvio padrão referentes ao período considerado de equilíbrio dinâmico do reator

Em todos os reatores foi observada a formação de estruturas compactas (grumos), que serão discutidos adiante, item 6.5. No exame microscópico essas estruturas pareceram constituídas, em sua maior parte, por polímero extracelular. Estes grumos podem ter removido grande parte do chumbo através de adsorção, de maneira que a concentração média de chumbo apresentada pelo reator R3(Pb) foi de 1,21mg/L.

AQUINO (1999), trabalhando com o resíduo da mesma indústria, observou elevada concentração de sulfatos, um dos precipitantes de chumbo. Além disso pode ter ocorrido a precipitação na formas de hidróxido ($\text{Pb}(\text{OH})_2$), carbonato (PbCO_3), fosfato ($\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$) ou ainda cloreto (PbCl_2).

A Figura 6.3 mostra a variação temporal das concentrações de chumbo nos reatores R3(Pb) e R4(controle):

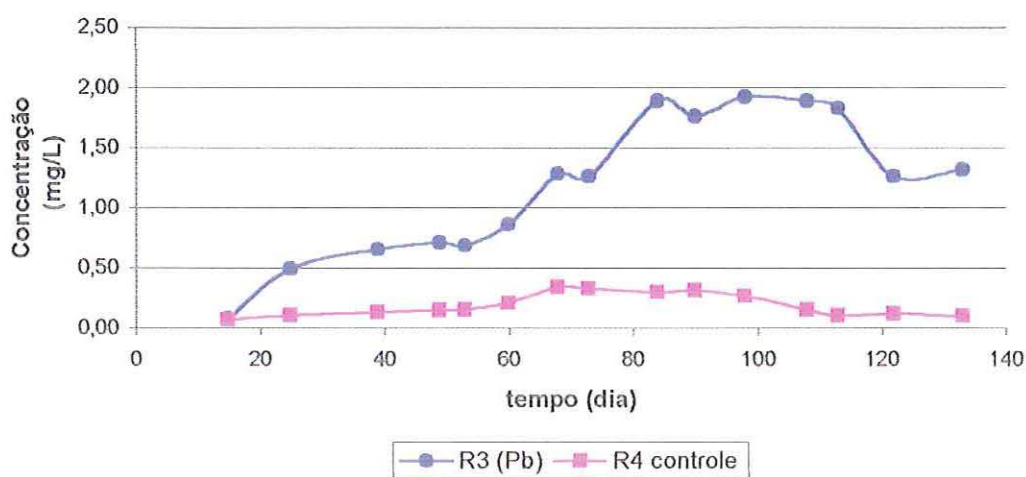


Figura 6.3: Variação temporal das concentrações de Pb nos reatores R3(Pb) e R4(controle)

A Figura 6.3 mostra que a diferença de concentração de chumbo nos reatores R3(Pb) e R4(controle) torna-se mais acentuada após o 60º dia de operação. O aumento na diferença de concentração de chumbo coincide com o período em que a concentração de sólidos suspensos voláteis no reator R3(Pb) apresenta decréscimo, possivelmente diminuindo a remoção do metal por adsorção na biomassa.

Concentrações de zinco e cobre no reator R5(Zn+Cu)

As concentrações de zinco e de cobre nos reatores R5(Zn+Cu) e R4(controle) ao longo do tempo são mostradas na Tabela 6.9. Para uma melhor visualização, as concentrações desses metais com o tempo estão apresentadas na Figura 6.4.

Tabela 6.9: Concentrações de Zn e Cu nos reatores R5(Zn+Cu) e R4(controle)

tempo (dia)	Concentração (mg/L)			
	R5(Zn+Cu)		R4(controle)	
	Zn	Cu	Zn	Cu
15	0,29	0,09	0,31	0,07
25	0,31	0,11	0,30	0,09
39	0,38	0,10	0,29	0,09
49	0,41	0,13	0,29	0,08
53	0,46	0,12	0,31	0,10
60	0,49	0,13	0,37	0,12
68	0,50	0,17	0,42	0,13
73	0,52	0,17	0,38	0,15
84	0,54	0,18	0,35	0,14
90	0,58	0,17	0,39	0,14
98	0,59	0,13	0,37	0,09
108	0,62	0,12	0,39	0,09
113	0,58	0,11	0,41	0,06
122	0,57	0,10	0,20	0,08
133	0,58	0,07	0,29	0,06
Média*	0,50	0,15	0,36	0,12
Desvio padrão*	0,06	0,02	0,05	0,02

* média e desvio padrão referentes ao período considerado de equilíbrio dinâmico do reator

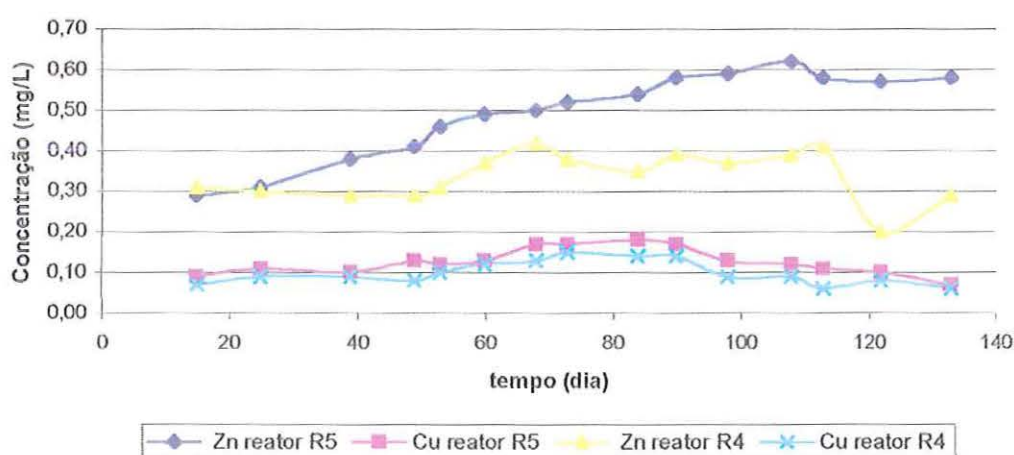


Figura 6.4: Variação temporal da concentração de Zn e de Cu nos reatores R5(Zn+Cu) e R4(controle)

Pela observação da Figura 6.4, os valores das concentrações de cobre para os dois reatores se mantiveram próximos. Isso ocorreu, como discutido na comparação dos reatores R2(Cu) e R4(controle), devido à pequena quantidade de cobre adicionada, visando simular a concentração afluyente na indústria no período de caracterização.

As diferenças nas concentrações continuaram aumentando com o tempo. A concentração afluyente não apresentou acréscimo nesse período, acredita-se que, com o decréscimo de sólidos suspensos voláteis, o aumento na concentração de zinco no reator R5(Zn+Cu) deve ter ocorrido pela diminuição da fração removida por biossorção.

Concentrações de zinco e chumbo no reator R6(Zn+Pb)

A Tabela 6.10 mostra as concentrações dos metais zinco e chumbo nos reatores R6(Zn+Pb) e R4(controle).

Tabela 6.10: Concentrações de Zn e Pb nos reatores R6(Zn+Pb) e R4(controle)

tempo (dia)	Concentração (mg/L)			
	R6(Zn+Pb)		R4 (controle)	
	Zn	Pb	Zn	Pb
15	0,30	0,12	0,31	0,07
25	0,44	0,48	0,30	0,10
39	0,37	0,68	0,29	0,13
49	0,42	0,72	0,29	0,14
53	0,45	0,79	0,31	0,15
60	0,49	0,84	0,37	0,21
68	0,49	1,09	0,42	0,34
73	0,51	1,26	0,38	0,33
84	0,54	1,43	0,35	0,30
90	0,57	1,42	0,39	0,31
98	0,61	1,57	0,37	0,26
108	0,63	1,51	0,39	0,15
113	0,61	1,42	0,41	0,10
122	0,59	1,00	0,20	0,12
133	0,62	1,32	0,29	0,10
Média*	0,50	1,08	0,36	0,25
Desvio padrão*	0,05	0,30	0,05	0,08

* média e desvio padrão referentes ao período considerado de equilíbrio dinâmico do reator

A Figura 6.5. mostra a variação das concentrações de zinco com o tempo, e a Figura 6.6 a variação das concentrações de chumbo para os reatores R6(Zn+Pb) e R4(controle).

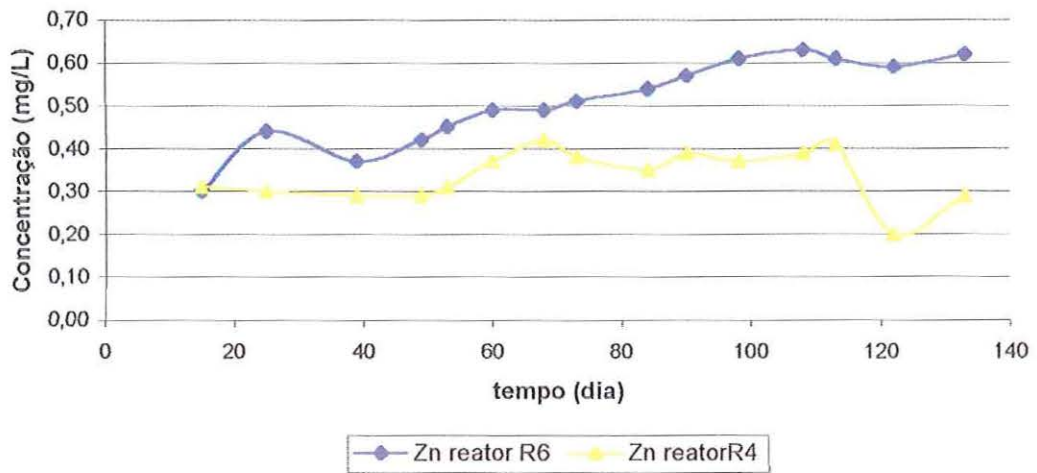


Figura 6.5: Variação temporal das concentrações de Zn nos reatores R6(Zn+Pb) e R4(controle)

Observando a Figura 6.5 a diferença na concentração de zinco entre os reatores continua aumentando ao longo do tempo, possivelmente devido à diminuição da fração de zinco removida por adsorção pela biomassa, como discutido anteriormente para outros reatores.

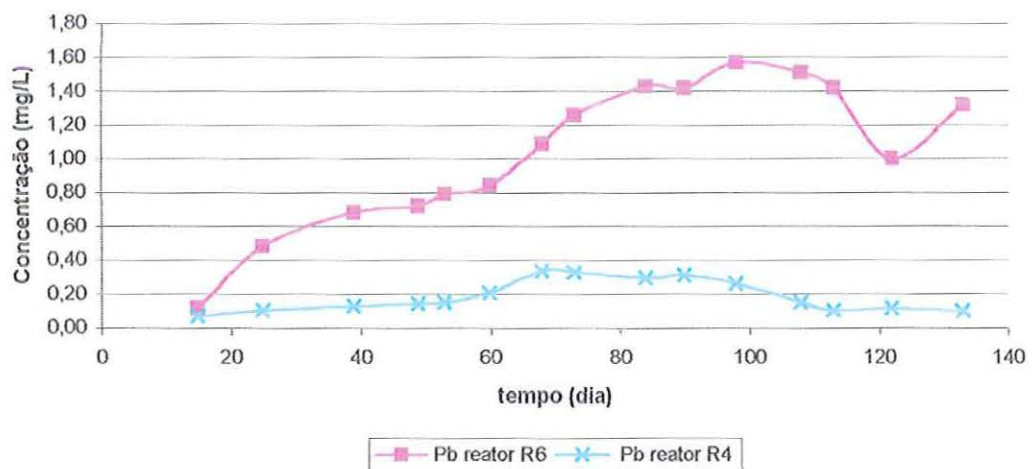


Figura 6.6: Variação temporal da concentração e Pb nos reatores R6(Zn+Pb) e R4(controle)

O comportamento do reator R6(Zn+Pb) quanto à concentração de chumbo foi semelhante ao ocorrido com o reator R3(Pb), podendo-se fazer a mesma hipótese de que a concentração de chumbo pode ter sido diminuída através de adsorção pelo polímero extracelular, ou pode ter ocorrido precipitação desse íon metálico pela reação com alguns ânions presentes nos efluentes industriais.

Concentrações de chumbo e cobre no reator R7(Pb+Cu)

As concentrações de chumbo e cobre dos reatores R7(Pb+Cu) e R4(controle) ao longo do tempo são mostradas na Tabela 6.11.

Tabela 6.11: Concentrações de Pb e Cu nos reatores R7(Pb+Cu) e R4(controle)

tempo (dia)	Concentração (mg/L)			
	R7(Pb+Cu)		R4(controle)	
	Pb	Cu	Pb	Cu
15	0,09	0,10	0,31	0,07
25	0,49	0,12	0,30	0,10
39	0,66	0,13	0,29	0,13
49	0,72	0,13	0,29	0,14
53	0,96	0,14	0,31	0,15
60	1,12	0,17	0,37	0,21
68	1,31	0,16	0,42	0,34
73	1,32	0,17	0,38	0,33
84	1,36	0,17	0,35	0,30
90	1,48	0,16	0,39	0,31
98	1,46	0,13	0,37	0,26
108	1,42	0,12	0,39	0,15
113	1,45	0,10	0,41	0,10
122	1,47	0,11	0,20	0,12
133	1,43	0,08	0,29	0,10
Média*	1,18	0,16	0,36	0,25
Desvio padrão*	0,27	0,02	0,05	0,08

* média e desvio padrão referentes ao período considerado de equilíbrio dinâmico do reator

A partir da Tabela 6.11 construiu-se as Figuras 6.7 e 6.8 para visualizar a variação temporal das concentrações de chumbo e cobre, respectivamente.

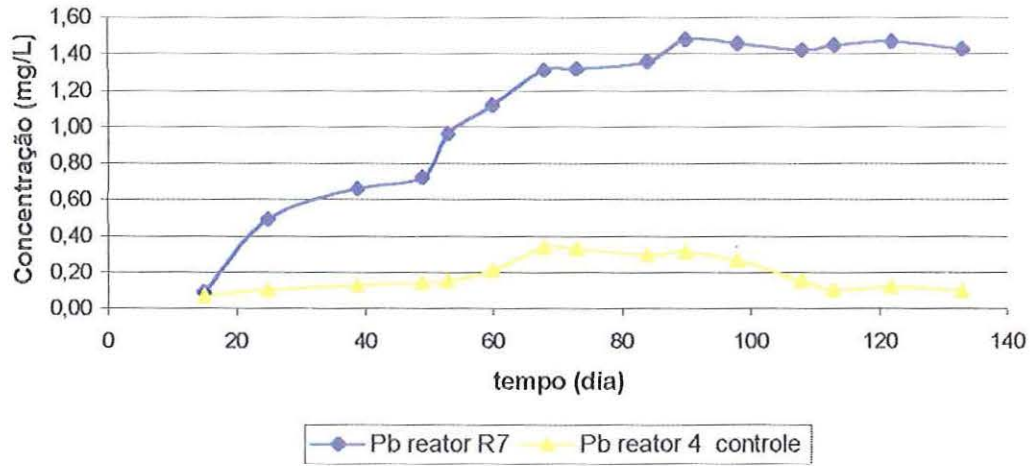


Figura 6.7: Variação temporal das concentrações de Pb nos reatores R7(Pb+Cu) e R4(controle)

Sobre a concentração de chumbo, ocorreu situação semelhante àquela referente aos reatores R3(Pb) e R6(Zn+Pb).

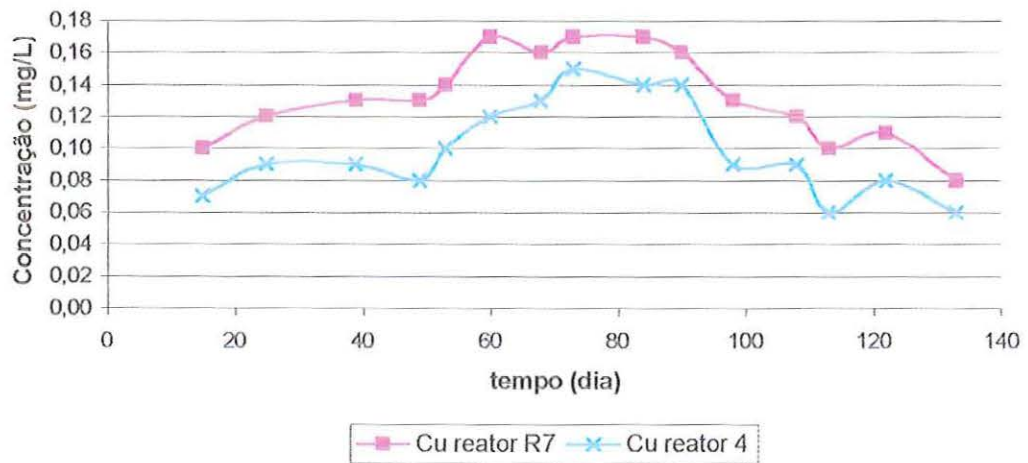


Figura 6.8: Variação temporal das concentrações de Cu nos reatores R7(Pb+Cu) e R4(controle)

Nota-se pela Figura 6.8 que a diferença entre as concentrações de cobre dos referidos reatores, diferente da concentração de chumbo, manteve-se razoavelmente constante com o tempo.

Concentrações de zinco, cobre e chumbo no reator R8(Zn+Pb+Cu)

As concentrações de zinco, cobre e chumbo dos reatores R8(Zn+Pb+Cu) e R4(controle) ao longo do tempo compõem a Tabela 6.12.

Tabela 6.12: Concentrações de Zn, Pb e Cu nos reatores R8(Zn+Pb+Cu) e R4(controle)

tempo (dia)	Concentração (mg/L)					
	R8(Zn+Pb+Cu)			R4 (controle)		
	Zn(mg/l)	Pb(mg/l)	Cu(mg/l)	Zn(mg/l)	Pb(mg/l)	Cu (mg/l)
15	0,32	0,10	0,09	0,31	0,07	0,07
25	0,46	0,49	0,11	0,30	0,10	0,09
39	0,38	0,65	0,13	0,29	0,13	0,09
49	0,43	0,76	0,15	0,29	0,14	0,08
53	0,46	0,89	0,12	0,31	0,15	0,10
60	0,48	1,25	0,13	0,37	0,21	0,12
68	0,53	1,39	0,15	0,42	0,34	0,13
73	0,53	1,46	0,17	0,38	0,33	0,15
84	0,55	1,48	0,18	0,35	0,30	0,14
90	0,57	1,49	0,17	0,39	0,31	0,14
98	0,63	1,51	0,15	0,37	0,26	0,09
108	0,62	1,48	0,11	0,39	0,15	0,09
113	0,63	1,53	0,10	0,41	0,10	0,06
122	0,62	1,43	0,09	0,20	0,12	0,08
133	0,64	1,53	0,11	0,29	0,10	0,06
Média*	0,51	1,25	0,15	0,36	0,25	0,12
Desvio padrão*	0,05	0,30	0,02	0,05	0,08	0,02

* média e desvio padrão referentes ao período considerado de equilíbrio dinâmico do reator

Para melhor visualização dos resultados optou-se em apresentar as variações de concentração de cada metal, em relação ao controle, separadamente nas Figuras 6.9, 6.10 e 6.11.

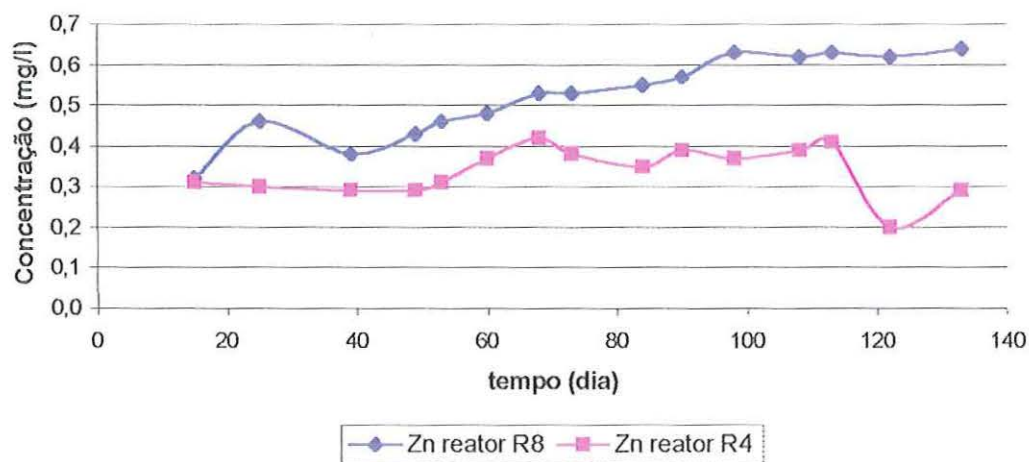


Figura 6.9: Variação temporal das concentrações de Zn nos reatores R8(Zn+Pb+Cu) e R4(controle)

A concentração de zinco foi semelhante a dos demais reatores que receberam adição desse metal, apresentando aumento na diferença de concentração entre o reator R8(Zn+Pb+Cu) e reator R4(controle) ao longo do tempo, como discutido para os reatores R5(Zn+Cu) e R6(Zn+Pb).

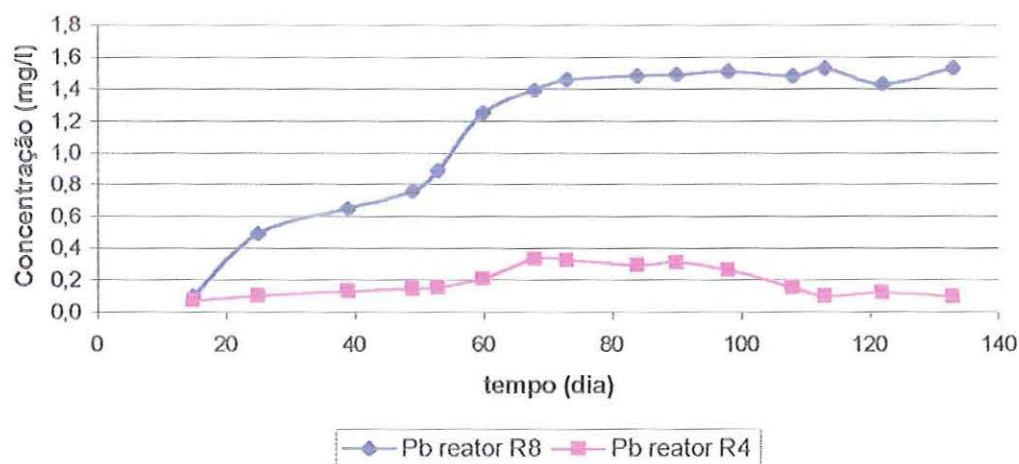


Figura 6.10: Variação temporal das concentrações de Pb nos reatores R8(Zn+Pb+Cu) e R4(controle)

A diferença na concentração de chumbo nos reatores R8(Zn+Pb+Cu) e o reator R4(controle) esteve de acordo com os demais reatores que receberam adição desse metal, não apresentando diferença por ter recebido adição de cobre e zinco.

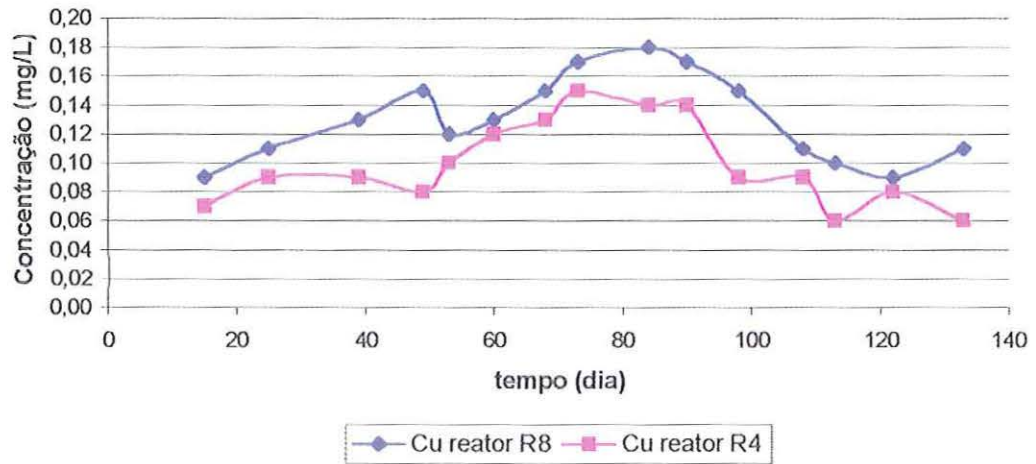


Figura 6.11: Variação temporal das concentrações de Cu nos reatores R8(Zn+Pb+Cu) e R4(controle)

A diferença de cobre entre o reator R8(Zn+Pb+Cu) e o reator de controle, apresentou o mesmo comportamento para os demais reatores que receberam adição desse metal, não evidenciando diferença alguma por ter recebido adição dos metais chumbo e zinco.

6.2.REMOÇÃO DE DQO

Nesse item são discutidos os valores de DQO dos efluentes industriais utilizados na alimentação dos reatores de bancada, assim como, a eficiência apresentada por cada reator, visando identificar possíveis efeitos da presença dos metais chumbo, cobre e zinco.

6.2.1. DQO afluente

O volume diário afluente do resíduo, 714 mL, foi composto de 571 mL provenientes do tanque séptico e 143 mL do tanque de equalização. A partir dos valores encontrados nas análises desses dois resíduos, a concentração afluente de DQO nos reatores foi calculada pela média ponderada.

A DQO afluente apresentou grande variação. O menor valor apresentado foi 1719 mg/L, e o maior valor apresentado foi 3876 mg/L, mostrados na Tabela 6.13.

Tabela 6.13: Concentração de DQO afluente

tempo (dia)	DQO (mg/l)
15	2432
22	2641
30	2196
37	3346
41	3005
49	2368
56	2163
66	3488
74	3876
80	3827
87	2537
94	1719
99	2232
107	1847
114	2156
128	1893
Média*	2608
Desvio padrão*	696

* média e desvio padrão referentes ao período de equilíbrio dinâmico dos reatores

A variação da DQO afluyente com o tempo pode ser vista na Figura 6.12

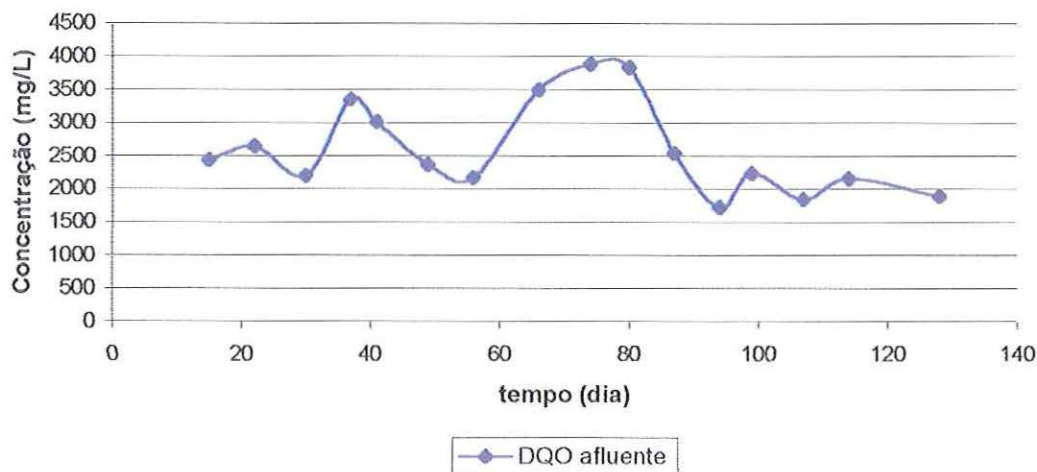


Figura 6.12: Variação temporal da DQO afluyente

A homogeneidade nas características do afluyente favorecem o bom desempenho de um sistema de tratamento, o que não acontece com o resíduo em questão. A grande variação dos valores de DQO, observada na Figura 6.12, aconteceu devido à atividade industrial não apresentar uniformidade, pois os produtos industriais e a quantidade destes mudam de acordo com a demanda comercial.

6.2.2. Eficiência na remoção de DQO

Na determinação da DQO, como foi explicado no capítulo 5, Materiais e Métodos, segundo o procedimento descrito pela APHA (1995), amostras de resíduo que apresentarem quantidades significativas de nitrito, devem receber adição de 10 mg de ácido sulfâmico para cada 1,0 mg de nitrogênio na forma de nitrito.

Para o resíduo afluyente, isento de nitrito, a análise de DQO seguiu o padrão. Face à alta concentração de nitrito apresentada no efluyente dos reatores, foi testado o procedimento com a adição de ácido sulfâmico, entretanto os resultados obtidos foram insatisfatórios.

Cada 1,0 mg de nitrogênio na forma de nitrito (N-NO_2^-), deveria representar 1,1 mg de DQO (equação 6.1), assim a DQO, determinada após a adição de ácido sulfâmico, somada a 1,1 da concentração de nitrito deveria resultar na DQO sem a adição do ácido. Porém, os valores encontrados, Tabela 6.14, sugeriram ocorrência de reações secundárias ou perdas de materiais voláteis pela adição do ácido sulfâmico.



Tabela 6.14: DQO na água residuária total e após adição do ácido sulfâmico e NO_2^- na água residuária total

Reator	Concentração (mg/L)			
	DQO c/ácido sulfâmico	N-NO_2^-	DQO+1,1(N-NO_2^-)	DQO s/ácido sulfâmico
R1(Zn)	475	893	1368	2308
R2(Cu)	398	921	1319	2286
R3(Pb)	562	767	1329	2254
R4(controle)	352	925	1277	2310
R5(Zn+Cu)	470	847	1316	2382
R6(Zn+Pb)	489	824	1313	2442
R7(Pb+Cu)	563	781	1344	2358
R8(Zn+Pb+Cu)	559	795	1354	2386

Para exemplificar, foram utilizados dados do reator R4(controle), construindo a Tabela 6.15, que mostra os valores das concentrações da DQO total, das concentrações de nitrito, e as eficiências considerando e desconsiderando o efeito do nitrito.

Tabela 6.15: Valores de DQO e eficiência no reator R4(controle).

tempo (dia)	Concentração (mg/L)			DQO*	Eficiência** (%)	Eficiência*** (%)
	DQO afluente	DQO efluente	N-Nitrito			
15	2432	412	0	412	83	83
22	2641	636	1	634	76	76
30	2196	421	9	410	81	81
37	3346	913	94	809	73	76
41	3005	975	448	482	68	84
48	2368	1289	538	698	46	71
55	2163	1499	765	658	31	70
65	3488	1407	478	881	60	75
73	3876	1583	597	926	59	76
79	3827	2310	925	1293	40	66
86	2537	2192	1176	898	14	65
93	1719	1880	653	1162	-9	32
98	2232	1348	398	910	40	59
106	1847	1255	441	769	32	58
113	2156	950	379	533	56	75
127	1893	1196	113	1072	37	43
Média	2608	1267	439	784	49	68
Desvio padrão	696	557	343	261	25	14

* DQO descontando estequiometricamente a interferência do nitrito

** Eficiência sem descontar a interferência do nitrito

*** Eficiência descontando estequiometricamente a interferência do nitrito

A Figura 6.13 mostra a eficiência da remoção de DQO no reator R4(controle), sem considerar o efeito do nitrito, e descontando estequiometricamente o nitrito.

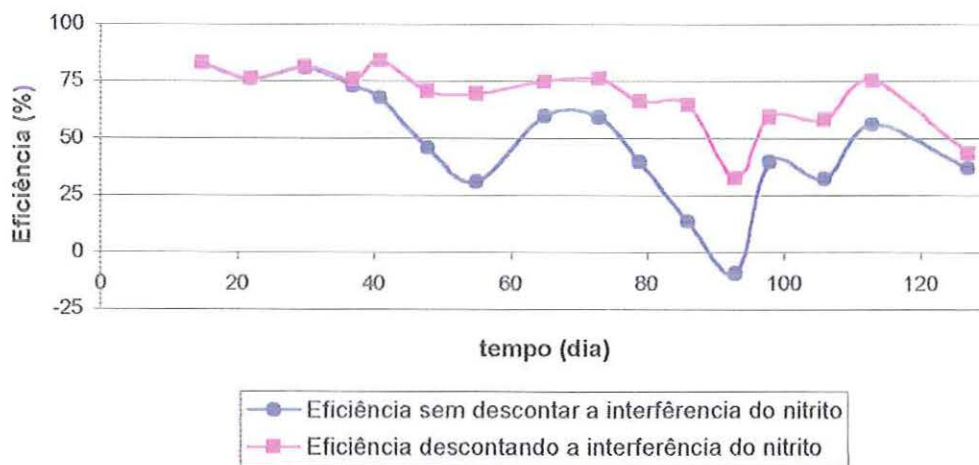


Figura 6.13: Eficiência de remoção de DQO no reator R4(controle)

Para todos os reatores as análises de DQO foram realizadas sem a adição do ácido. Como os resultados dos ensaios com adição do ácido sulfâmico não foram satisfatórios, o cálculo da eficiência dos reatores foi realizado subtraindo-se da DQO, o valor da concentração de nitrito multiplicada por 1,1, coeficiente determinado pela estequiometria da reação.

No anexo A, a Tabela A1, mostra as concentrações de DQO com o tempo para todos os reatores. A Tabela A2 mostra as concentrações de DQO descontando a interferência do íon nitrito.

A partir da Tabela A2 e da Tabela 6.13, que mostra a DQO afluente, construiu-se a Tabela A3, anexo A, que mostra a eficiência na remoção de DQO descontando estequiométricamente o efeito do nitrito.

Com os valores das eficiências médias de remoção de DQO, Tabela A3, construiu-se a Figura 6.14, mostrando a diferença desses valores para os reatores no período de equilíbrio dinâmico.

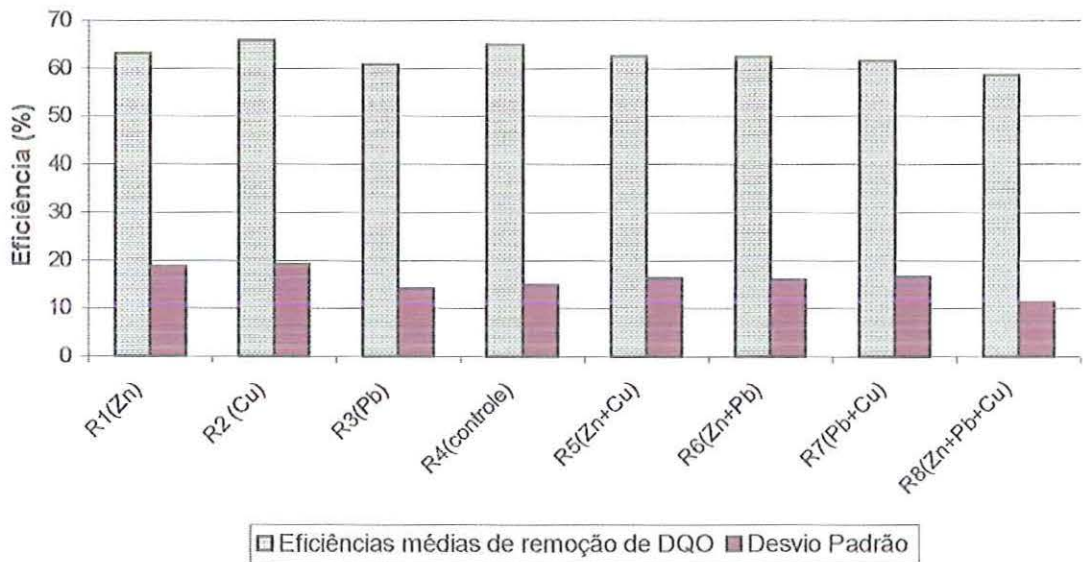


Figura 6.14: Eficiências médias na remoção de DQO total no período de equilíbrio dinâmico dos reatores

Pela observação da Figura 6.14 percebe-se que a eficiência na remoção de DQO foi muito próxima para todos os reatores. O reator que mais se diferenciou do reator de controle, o reator R8 (Zn+Pb+Cu), apresentou uma diferença de apenas 9,9%.

A Tabela A4, anexo A, mostra os valores das concentrações de DQO filtrada. A Tabela A5 mostra a DQO filtrada descontando-se a interferência do nitrito, e a Tabela A6 os valores das eficiências na remoção de DQO filtrada descontando-se a interferência do nitrito.

A Figura 6.15 mostra a eficiência média na remoção de DQO filtrada no período de equilíbrio dinâmico dos reatores.

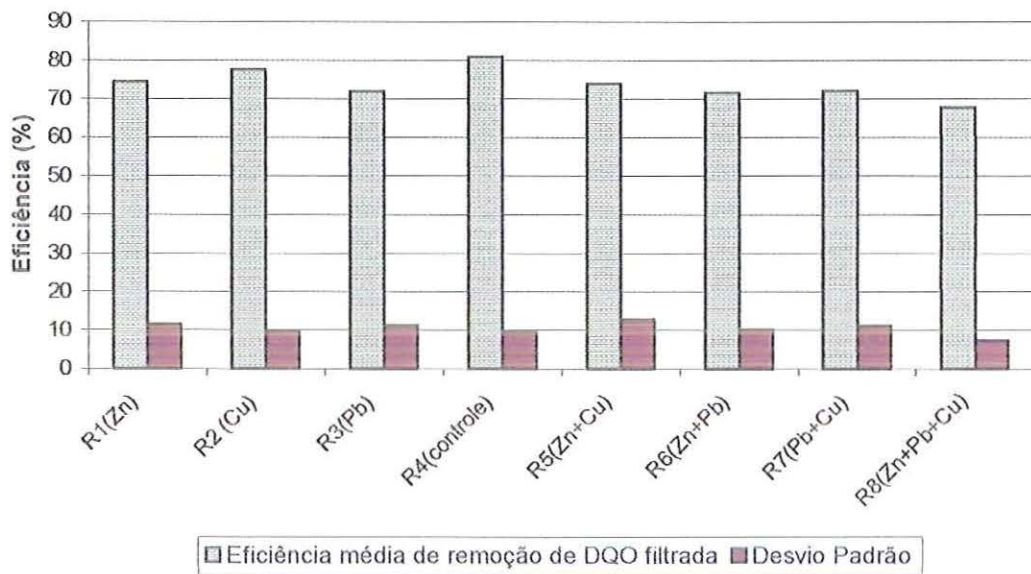


Figura 6.15: Eficiências médias na remoção de DQO filtrada no período de equilíbrio dinâmico dos reatores

Observando-se as eficiências de remoção de DQO, percebe-se que os valores apresentados estão muito próximos. Além disso, os reatores apresentaram maior diferença na remoção de DQO filtrada. Para facilitar a comparação, as diferenças nas eficiências de remoção de DQO total e filtrada são mostradas na Tabela 6.16.

Tabela 6.16: Diferença percentual na eficiência de remoção de DQO dos reatores comparados ao reator R4(controle)

Reator	Diferença na eficiência de remoção	
	DQO total comparada ao reator controle (%)	Diferença na eficiência de remoção de DQO filtrada comparada ao controle (%)
R1(Zn)	3,0	8,2
R2 (Cu)	-1,4	4,0
R3(Pb)	6,4	11,1
R5(Zn+Cu)	3,7	8,7
R6(Zn+Pb)	3,9	11,4
R7(Pb+Cu)	5,1	10,9
R8(Zn+Pb+Cu)	9,9	16,3

A diferença entre a eficiência dos reatores na remoção de DQO total e filtrada pode ter ocorrido pela presença de pequenos flocos de microrganismos que não sedimentaram. Como o reator de controle apresentou, visualmente, maior quantidade de flocos no exame microscópico, esses pequenos flocos correspondem a uma fração da DQO lida, talvez por este motivo os reatores não exibiram diferença na eficiência de remoção de DQO total.

O reator R2(Cu) apresentou valores de eficiência mais próximos dos valores do reator de controle. Considerando significativa uma diferença de pelo menos 10%, os reatores R1(Zn), R2(Cu) e R5(Zn+Cu) não evidenciaram efeito sobre a eficiência de remoção de DQO.

Pelos valores apresentados na Tabela 6.16, os reatores que receberam adição de chumbo apresentaram menores eficiências comparados ao reator de controle, indicando que a interferência causada por esse íon foi mais significativa que o observado para o zinco e o cobre.

Os valores apresentados pelo reator R5(Zn+Cu), R6(Zn+Pb) e R7(Pb+Cu) indicaram que a presença combinada desses metais não apresentou efeitos de sinergismo nem antagonismo na eficiência de remoção de DQO.

De todos os reatores o reator R8(Zn+Cu+Pb) apresentou maior interferência tanto na eficiência de remoção de DQO total como de DQO filtrada.

6.3. NITROGÊNIO

Nesse item são discutidas as concentrações de N-NTK nos efluentes industriais utilizados na alimentação dos reatores, assim como as concentrações de N-NTK, N-amoniacal, N-NO_2^- e N-NO_3^- efluentes dos reatores de bancada.

6.3.1. Concentração de Nitrogênio Total Kjeldahl

A Tabela 6.17 apresenta as concentrações afluentes de nitrogênio nos reatores e as respectivas composições percentuais de nitrogênio amoniacal e orgânico.

Como pode ser observado, o nitrogênio afluente é predominantemente orgânico. A concentração afluente de nitrogênio amoniacal representou aproximadamente 10% do N-NTK afluente. As concentrações de N-NO_2^- e N-NO_3^- afluentes foram desprezíveis.

Tabela 6.17: Concentrações afluentes de nitrogênio nos reatores

tempo (dia)	N-NTK (mg/L)	N-amoniacal (mg/L)	N-orgânico (mg/L)	N-orgânico (%)	N-amoniacal (%)
15	2583	87	2496	96,6	3,4
22	2511	112	2399	95,5	4,5
28	1895	65	1830	96,6	3,4
36	2606	113	2492	95,6	4,4
45	2662	215	2446	91,9	8,1
49	2428	226	2203	90,7	9,3
55	2482	195	2287	92,2	7,8
64	2725	369	2356	86,5	13,5
70	3105	194	2911	93,7	6,3
79	3528	166	3362	95,3	4,7
86	2143	205	1938	90,4	9,6
92	703	158	545	77,5	22,5
99	1934	79	1855	95,9	4,1
106	1583	54	1529	96,6	3,4
113	1739	171	1567	90,1	9,9
127	668	221	447	66,9	33,1
141	1624	387	1237	76,2	23,8
Média*	2445	216	2229	89	10
Desvio padrão*	896	71	884	6	6

*média e desvio padrão referentes ao período considerado de equilíbrio dinâmico do reator.

A concentração de N-NTK afluente apresentou grande variação, sendo o menor valor igual a 703 mg N-NTK/L, e o valor máximo de 3528 mg N-NTK/L.

A Figura 6.16 mostra a variação de N-NTK afluyente com o tempo.

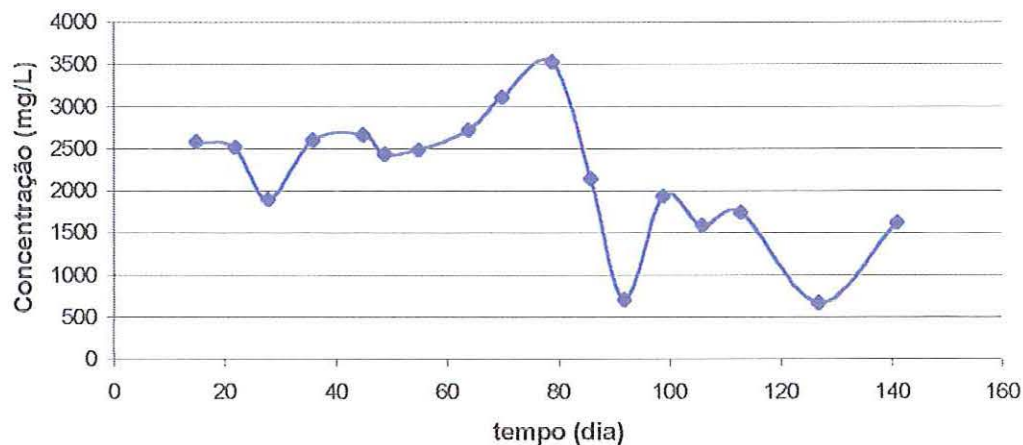


Figura 6.16: Variação da concentração afluyente de N-NTK nos reatores com o tempo.

Observando a variação da concentração afluyente de N-NTK, o decréscimo no 92º dia de operação pode ter ocorrido devido à diversidade das atividades da indústria.

As concentrações efluentes de N-NTK dos reatores podem ser vistas na Tabela A7-anexo A. As concentrações afluentes são iguais para todos os reatores, e a partir dos valores das concentrações médias, afluyente e efluente, calculou-se a eficiência média de remoção de cada reator, conforme apresentado na Tabela 6.18 e na Figura 6.17.

Tabela 6.18: Eficiência média na remoção de N-NTK nos reatores, no período de equilíbrio dinâmico

Reator	Concentração (mg/L)		Eficiência de remoção (%)
	N-NTK afluyente*	N-NTK efluente*	
R1(Zn)	2445	1070	56,2
R2(Cu)	2445	976	60,1
R3(Pb)	2445	1139	53,4
R4(controle)	2445	887	63,7
R5(Zn+Cu)	2445	957	60,9
R6(Pb+Zn)	2445	1069	56,3
R7(Pb+Cu)	2445	1111	54,6
R8(Zn+Cu+Pb)	2445	1221	50,1

* concentração média referente ao período considerado de equilíbrio dinâmico do reator.

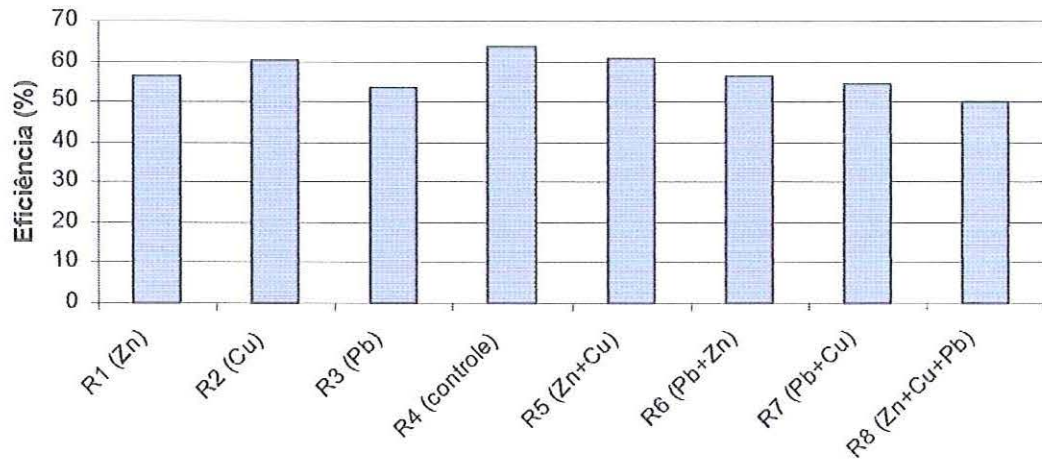


Figura 6.17: Eficiência média de remoção de N-NTK nos reatores no período de equilíbrio dinâmico

Os reatores apresentaram semelhantes eficiências de remoção, considerando como significativa uma diferença de pelo menos 10%, os resultados apresentados pelos reatores que receberam adição de zinco e cobre não evidenciaram efeitos estimulação ou inibição, e a mistura desses dois metais não evidenciou interação.

Os reatores que receberam chumbo foram os únicos que indicaram maior interferência na remoção de N-NTK. A combinação desse metal com cobre ou zinco não evidenciou interação.

Como o N-NTK é removido pela sua conversão para nitrito e nitrato, a comparação mais detalhada dos reatores é feita no item 6.3.3.

6.3.1. Concentração de nitrogênio amoniacal

A concentração efluente de nitrogênio amoniacal de todos os reatores é apresentada na Tabela A8 do anexo A.

A Figura 6.18, que mostra as concentrações médias de N-amoniacal nos reatores, evidencia a diferença entre a concentração média apresentada pelo reator R1(Zn) e as concentrações médias dos demais reatores.

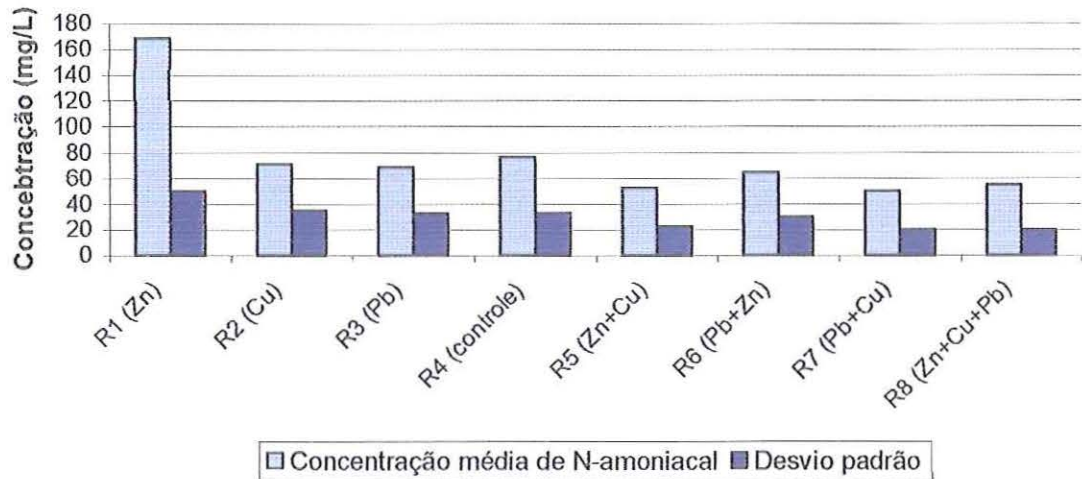


Figura 6.18: Concentração média de N-amoniaco nos reatores no período de equilíbrio dinâmico

O nitrogênio amoniaco presente nos reatores é um produto intermediário entre a forma afluente, predominantemente orgânica, e as formas oxidadas N-NO_2^- e N-NO_3^- . A pequena diferença nas concentrações médias de nitrogênio amoniaco entre os reatores inviabiliza a realização de comparações, pois o reator pode apresentar menor concentração de nitrogênio amoniaco por este ter sido oxidado a N-NO_2^- e N-NO_3^- ou, por menor concentração de nitrogênio orgânico ter sido convertido a N-amoniaco.

A Tabela A9, anexo A, mostra a concentração média afluente de N-NTK, e as concentrações médias efluentes de N-amoniaco, N-NO_2^- e N-NO_3^- , para cada reator, no período de equilíbrio dinâmico. A partir destas concentrações foram calculadas as frações que estas três últimas formas representam comparadas ao N-NTK afluente.

Os valores da fração acumulada de N-NO_2^- e N-NO_3^- , e da fração inorgânica total (N-NO_2^- , N-NO_3^- , e N-amoniaco) podem ser visualizados na Figura 6.19. Como o nitrogênio afluente é predominantemente orgânico, essa figura tem como objetivo facilitar a visualização da fração de nitrogênio convertido para estas formas.

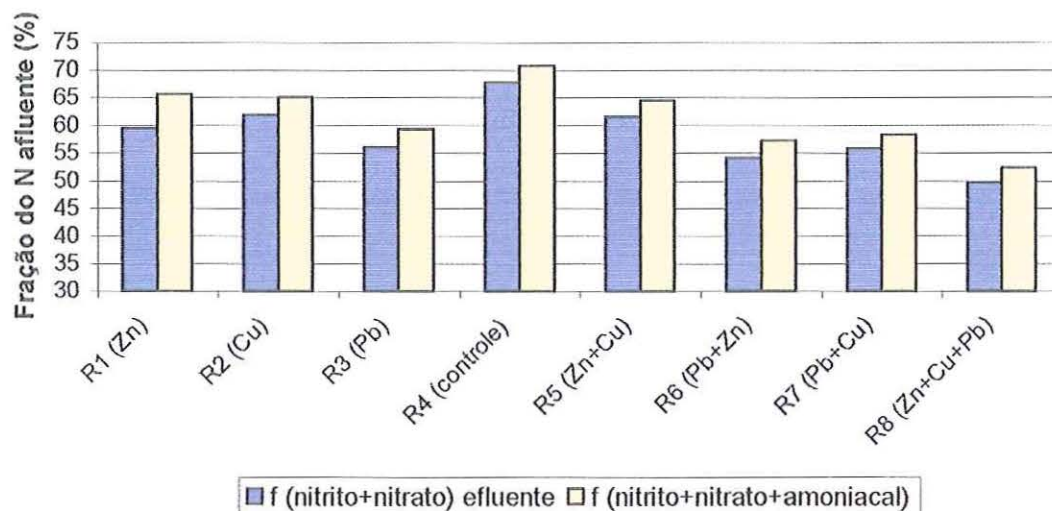


Figura 6.19: Valores da fração acumulada de N-NO_2^- e N-NO_3^- , e da fração N- inorgânico total (N-NO_2^- , N-NO_3^- e N-amoniacal.)

Como pode ser observado na Figura 6.19, o reator R1(Zn), embora tenha apresentado concentração média de nitrogênio amoniacal maior que a do reator de controle exibiu menor concentração de N-NO_2^- e N-NO_3^- , indicando que a presença do zinco afetou mais a oxidação da amônia para nitrito e nitrato, que a transformação do nitrogênio orgânico para N-amoniacal.

Os demais reatores aparentemente exibiram proporções semelhantes entre a fração convertida para N-NO_2^- e N-NO_3^- , e a fração inorgânica total.

6.3.2. Nitrificação

A eficiência do processo de nitrificação normalmente é obtida comparando-se a concentração de N-amoniacal afluente e a concentração de N-NO_3^- efluente. Para os reatores em questão, a concentração de nitrogênio orgânico representou 89% do N-NTK afluente. Com isto o sistema teve que converter o nitrogênio orgânico para N-amoniacal, antes de sua oxidação para N-NO_2^- , e posteriormente para N-NO_3^- .

Assim, o que se pode verificar é o efeito global dos metais, pois antes de interferir no processo de nitrificação, os metais terão sua influência no processo de amonificação. Desta maneira cada reator pode estar submetido a uma condição diferente

quanto à concentração de N-amoniacal. Não sendo possível estudar a eficiência do processo de nitrificação da maneira tradicional, este estudo compara-se as concentrações de N-NO_2^- e N-NO_3^- nos reatores.

6.3.2.1. Concentração de Nitrito

A Tabela A10, anexo A, mostra as concentrações de N-NO_2^- com o tempo para todos os reatores. Nota-se que os reatores apresentaram uma concentração de N-NO_2^- muito acima do esperado, o que é preocupante devido ao potencial inibidor do nitrito, que segundo BARNES & BLISS (1983) pode inibir a atividade das *Nitrobacter* em concentrações no intervalo de 0,2 a 2,8 mg/L.

A Figura 6.20 mostra a concentração média de N-NO_2^- nos reatores no período de equilíbrio dinâmico.

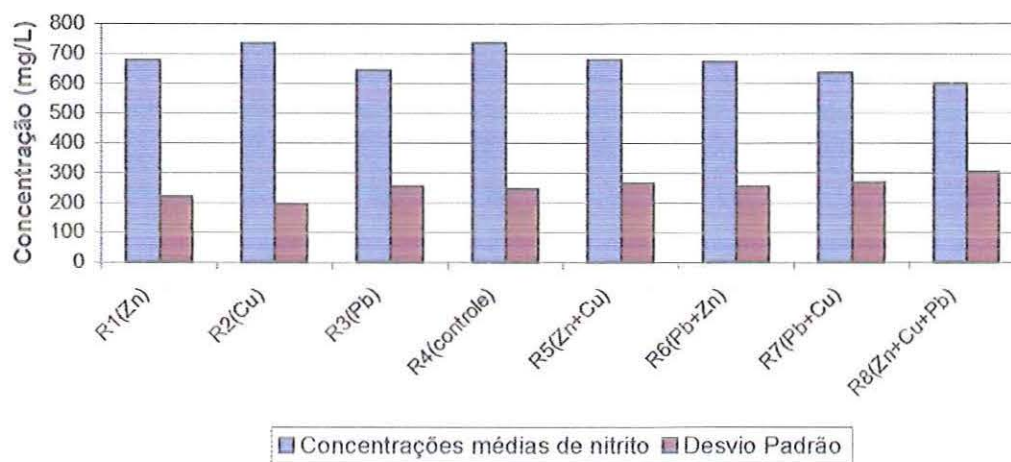


Figura 6.20: Concentrações médias de N-NO_2^- nos reatores no período de equilíbrio dinâmico.

Como as concentrações de N-NO_2^- foram muito próximas em todos os reatores, calculou-se as diferenças percentuais de cada análise reportada na Tabela A11, anexo A, no período de equilíbrio dinâmico dos reatores, compondo a Tabela 6.19, visando evidenciar a diferença percentual média entre cada reator e o controle.

Assim, cada valor da Tabela 6.19 foi calculado da seguinte maneira:

$$Dif(\%) = \frac{100 * (C_c - C_r)}{C_c}$$

C_c : a concentração de $N-NO_2^-$ no reator de controle;

C_r : a concentração de $N-NO_2^-$ no reator em questão.

Tabela 6.19: Diferença percentual entre as concentrações de $N-NO_2^-$ nos reatores comparadas as concentrações do reator de controle no período de equilíbrio dinâmico

tempo (dia)	(R4-R1)/R4 (%)	(R4-R2)/R4 (%)	(R4-R3)/R4 (%)	(R4-R5)/R4 (%)	(R4-R6)/R4 (%)	(R4-R7)/R4 (%)	(R4-R8)/R4 (%)
48	14,4	-32,1	23,8	40,6	29,6	31,7	66,1
54	-1,9	3,1	7,4	5,8	12,6	24,3	35,6
63	7,7	-14,0	18,6	-25,7	-29,1	-3,6	4,4
69	9,9	9,2	20,4	16,4	23,6	24,1	26,8
78	3,5	0,4	17,1	8,4	10,9	15,6	14,1
85	15,2	10,3	5,7	2,8	2,8	1,5	5,0
91	4,0	6,3	1,8	7,2	6,4	6,3	-7,5
Média	8	-2	14	8	8	14	21

Observando-se a Tabela 6.19, o reator que recebeu adição de cobre, R2(Cu), se destaca por não apresentar diminuição na concentração de $N-NO_2^-$ comparado ao reator de controle. Os reatores que receberam adição de chumbo apresentaram maior diferença na concentração de $N-NO_2^-$.

Considerando como significativa uma diferença de pelo menos 10%, os reatores que receberam chumbo foram os únicos que indicaram certa interferência na concentração de nitrito.

Os resultados apresentados pelos reatores que receberam adição de zinco e cobre não evidenciaram efeitos estimulação ou inibição. A combinação dos metais zinco e cobre no reator R5(Zn+Cu), de zinco e chumbo no reator R6(Zn+Pb), e de chumbo e cobre no reator R7(Pb+Cu) não evidenciaram interação.

Deve-se lembrar que essa análise é sobre a concentração de $N-NO_2^-$ no reator, de maneira que diferenças nas concentrações de $N-NO_2^-$ não evidenciam inibição do processo, pois, sendo um produto intermediário no processo de nitrificação, pode ter sido convertido a $N-NO_3^-$.

Todos reatores apresentaram comportamento semelhante quanto à variação da concentração de N-NO_2^- .

No período de adaptação, nota-se que as concentrações de N-NO_2^- em todos os reatores são praticamente iguais. Observando as figuras relativas às variações das concentrações de metais com o tempo, item 6.1, percebe-se que no período inicial as concentrações de metais ainda não atingiram o equilíbrio dinâmico.

No período de equilíbrio dinâmico as concentrações dos metais parecem mais estáveis, e percebe-se que o reator de controle apresenta discreta diferença na concentração de N-NO_2^- comparado aos demais reatores.

Na terceira fase do experimento, a partir do 91º dia, notou-se que todos os reatores apresentaram decréscimos acentuados nas concentrações de N-NO_2^- . Se o declínio na concentração de N-NO_2^- fosse acompanhado por um aumento na concentração de N-NO_3^- , os reatores apresentariam um aumento na eficiência da etapa de nitratação, porém como será visto a seguir, a concentração de N-NO_3^- também apresentou um decréscimo acentuado.

6.3.3.2. Concentração de Nitrato

A Tabela A11, anexo A, mostra as concentrações de N-NO_3^- durante o período do experimento para todos os reatores.

A Figura 6.21 mostra a concentração média de N-NO_3^- nos reatores no período considerado estável. Como pode ser observado, os valores das concentrações médias apresentadas são muito próximos.

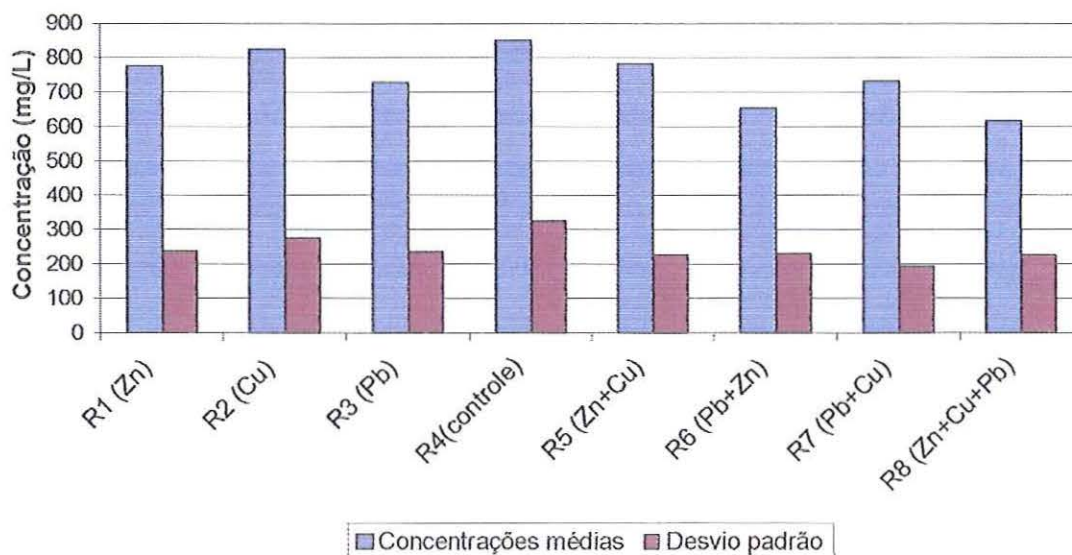


Figura 6.21: Concentrações médias de N-NO₃⁻ nos reatores no período de equilíbrio dinâmico

As diferenças na concentração de N-NO₃⁻ analisadas isoladamente, não evidenciam inibição do processo de nitratação, pois os reatores podem estar submetidos a condições diferentes devido às concentrações N-amoniacal e de N-NO₂⁻.

Como os valores das concentrações de N-NO₃⁻ são muito próximos em todos os reatores, a partir da Tabela A11, anexo A, foram calculadas as diferenças percentuais de cada análise do período de equilíbrio dinâmico, compondo a Tabela 6.20, para evidenciar a diferença percentual média entre cada reator e o controle.

Tabela 6.20: Diferença percentual entre a concentrações de N-NO₃⁻ nos reatores, comparadas as do reator de controle no período de equilíbrio dinâmico

tempo (dia)	(R4-R1)/R4 (%)	(R4-R2)/R4 (%)	(R4-R3)/R4 (%)	(R4-R5)/R4 (%)	(R4-R6)/R4 (%)	(R4-R7)/R4 (%)	(R4-R8)/R4 (%)
48	-12,9	-0,6	-2,3	-3,0	20,3	-5,5	24,3
54	-28,9	3,0	14,5	13,8	26,6	12,5	37,2
63	37,8	-4,5	24,1	-11,0	30,7	4,1	34,4
69	9,8	-3,4	12,8	7,3	14,4	6,6	13,6
78	27,8	11,8	34,0	24,6	43,3	42,1	43,2
85	6,2	5,8	6,9	2,4	12,3	2,6	14,0
91	-0,8	0,5	1,2	7,0	9,8	12,4	25,3
Média	6	2	13	6	22	11	27

Observando os valores da tabela 6.20, nota-se que os valores encontrados são semelhantes durante todo o experimento, observando a diferença no 78º dia de operação nota-se uma maior diferença entre as concentrações dos reatores. Como esta diferença ocorre apenas em uma análise, talvez tenha ocorrido um problema de amostragem.

Observando-se os valores das concentrações médias dos reatores e comparando-se os reatores R1(Zn), R2(Cu) e R3(Pb), nota-se que a presença de chumbo apresentou maior diferença na concentração de N-NO_3^- . Considerando como significativa uma diferença de pelo menos 10%, os resultados apresentados pelos reatores que receberam adição de zinco e cobre não evidenciaram efeitos estimulação ou inibição.

Os reatores que receberam chumbo foram os únicos que indicaram certa interferência na concentração de nitrato, como ocorreu para a concentração de nitrito.

A mistura de cobre e chumbo no reator R7(Pb+Cu) não evidenciou interação, assim como a mistura de zinco e cobre no reator R5(Zn+Cu) e de chumbo e cobre no reator R7(Pb+Cu).

Como foi discutido para a concentração de N-NO_3^- , no período de adaptação, nota-se que as concentrações de N-NO_3^- , em todos os reatores, são praticamente iguais. Observando as figuras relativas às variações das concentrações de metais com o tempo, item 6.1, percebe-se que nesse período, as concentrações de metais entre os reatores que receberam adição de metais e o reator de controle, ainda estão se diferenciando.

No período de estabilidade dinâmica, as concentrações dos metais parecem mais estáveis, e percebe-se que o reator de controle apresenta maior concentração de N-NO_3^- comparado aos reatores que receberam adição de chumbo.

Na terceira fase de perda de eficiência, todos os reatores apresentaram decréscimo acentuado na concentração de N-NO_3^- , como aconteceu para a concentração de nitrito.

Concentrações de nitrito e nitrato ao longo do tempo

Para visualizar as concentrações de nitrito e nitrato ao longo do tempo foram construídas figuras que mostram a concentração em cada reator juntamente com as concentrações do reator de controle.

Reator R1(Zn)

Concentração de nitrito

O reator R1(Zn) apresentou maior diferença na concentração de N-NO_2^- no 85º dia de operação, quando sua concentração foi 15,2% menor que a concentração no reator de controle. A média da diferença percentual, Tabela 6.19, no período considerado de equilíbrio dinâmico, foi 8 % inferior a do reator R4(controle).

Observando a Figura 6.22 é possível visualizar a variação da concentração de N-NO_2^- com o tempo.

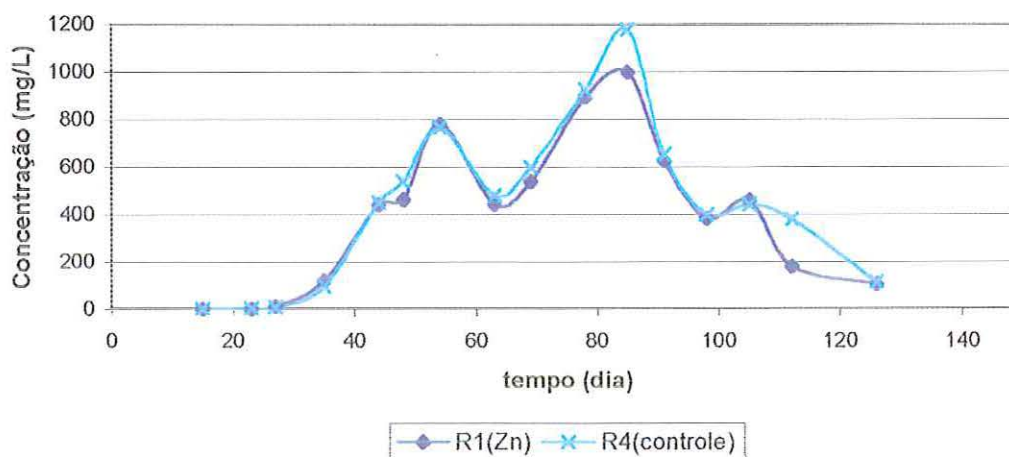


Figura 6.22: Concentração de N-NO_2^- nos reatores R1(Zn) e R4(controle)

Concentração de nitrato

O reator R1 (Zn) apresentou concentração de nitrato semelhante a concentração do reator de controle durante todo o período de operação dos reatores. A diferença média das concentrações entre os reatores R1(Zn) e R4(controle) de aproximadamente 6%.

A Figura 6.23 mostra a variação temporal da concentração de N-NO_3^- dos reatores R1(Zn) e R4(controle).

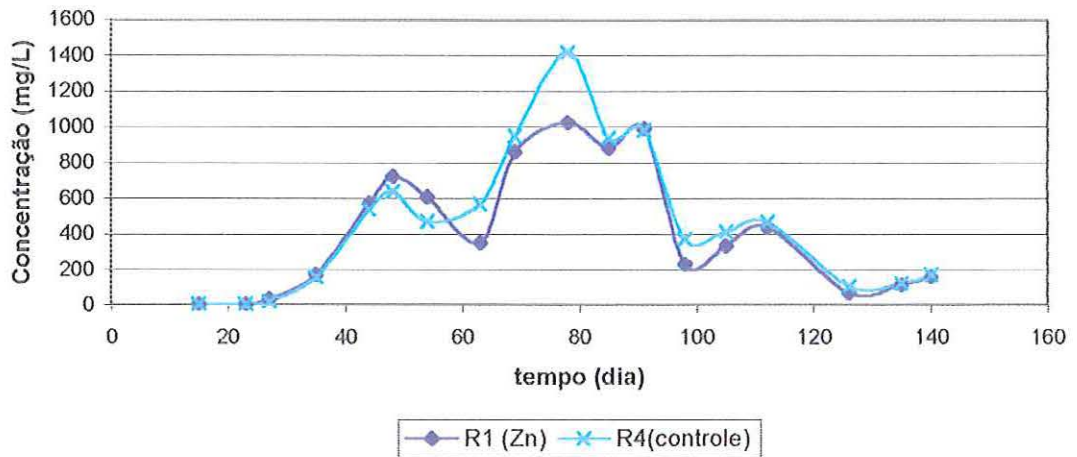


Figura 6.23: Concentração de N-NO_3^- nos reatores R1(Zn) e R4(controle)

Reator R2(Cu)

Concentração de nitrito

O reator R2(Cu) apresentou maior diferença na concentração de N-NO_2^- no 48º dia de operação, quando sua concentração foi 32,1% maior que a concentração no reator de controle. A média da diferença percentual, no período considerado de equilíbrio dinâmico, foi 2% superior à do reator R4(controle).

Observando a Figura 6.24 percebe-se que durante todo o tempo de operação dos reatores os valores de concentração de N-NO_2^- do reator que recebeu adição de cobre foram muito próximos dos valores encontrados para o reator de controle.

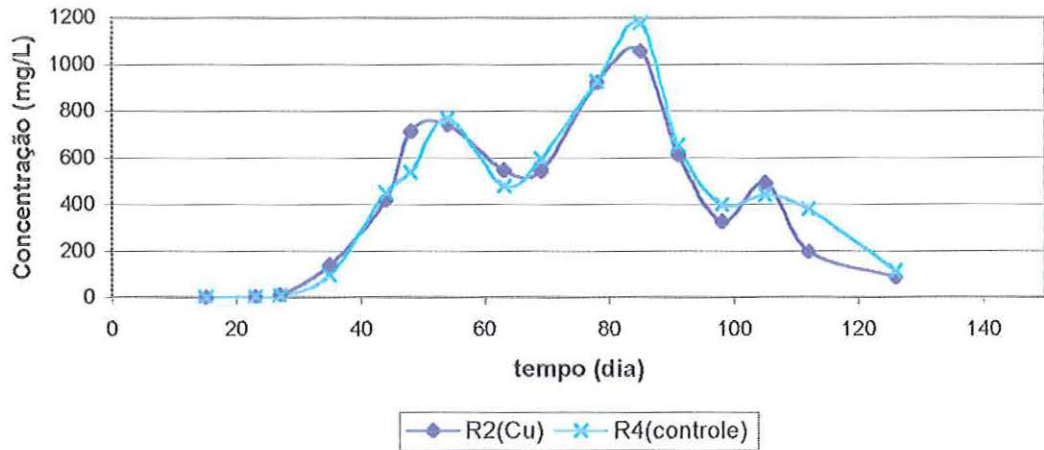


Figura 6.24: Concentração de N-NO₂⁻ nos reatores R2(Cu) e R4(controle)

Concentração de nitrato

A Figura 6.25, mostra a variação da concentração de N-NO₃⁻ no reator R2(Cu) e do reator R4(controle) ao longo do tempo. Percebe-se que as concentrações de N-NO₃⁻ nesses reatores são muito próximas, não evidenciando influências do metal na etapa de nitratação. A média da diferença percentual, no período considerado de equilíbrio dinâmico, foi 2% menor que do reator R4(controle).

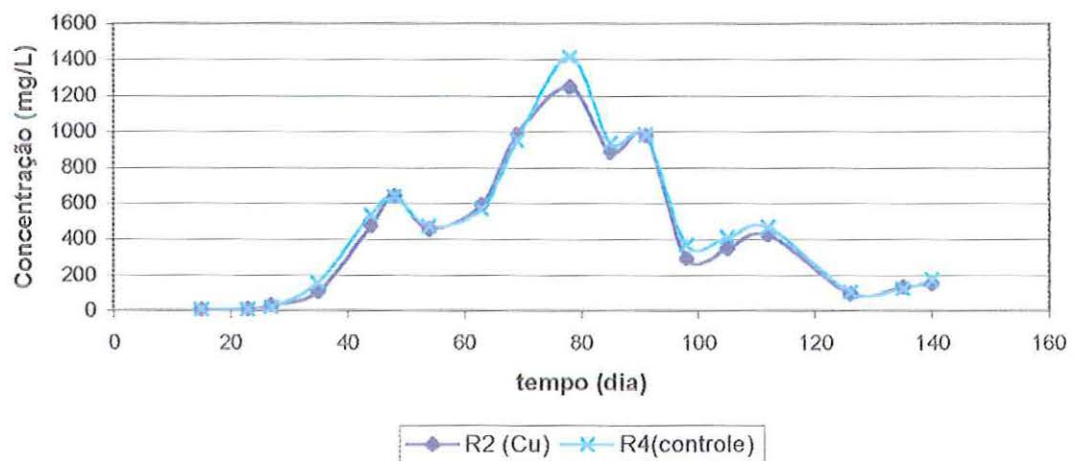


Figura 6.25: Concentração de N-NO₃⁻ nos reatores R2(Cu) e R4(controle)

Reator R3(Pb)

Concentração de nitrito

A concentração de N-NO_2^- no reator R3(Pb) apresentou maior diferença em comparação com o reator de controle no 48º dia de operação, concentração 23,8% menor. Porém essa diferença não se manteve constante e a diferença média apresentada foi de 14%, como mostrado na Tabela 6.19.

Observando a Figura 6.26, na maior parte do tempo os valores das concentrações no reator R3(Pb) são menores que os valores apresentados pelo reator de controle. A diferença entre as concentrações de N-NO_2^- nesses dois reatores mostrou-se mais uniforme e acentuada que a diferença observada entre o reator R1(Zn) e R2(Cu), comparados ao controle.

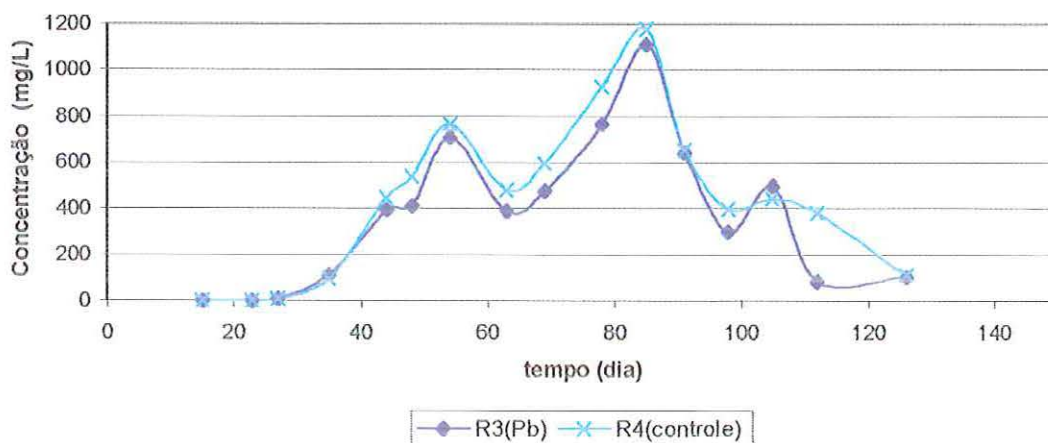


Figura 6.26: Concentração de N-NO_2^- nos reatores R3(Pb) e R4(controle)

Concentração de nitrato

O reator R3 (Pb) apresentou concentração de nitrato semelhante à concentração do reator de controle durante todo o experimento com exceção da concentração apresentada no 78º dia de operação. A diferença média no período considerado de equilíbrio dinâmico do reator foi de 13%.

Pela Figura 6.27, pode-se observar a diferença entre as concentrações de N-NO_3^- do reator R3(Pb) e R4(controle) ao longo do tempo.

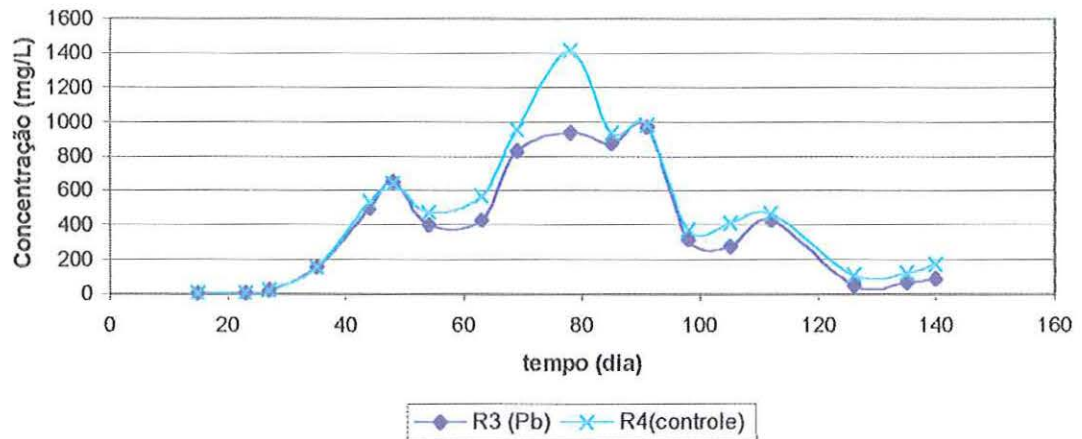


Figura 6.27: Concentração de N-NO_3^- nos reatores R3(Pb) e R4(controle)

Reator R5(Zn+Cu)

Concentração de nitrito

A concentração de N-NO_2^- no reator R5(Zn+Cu), se diferenciou mais da concentração do reator de controle no 48º dia de operação, quando o valor apresentado foi 40,6% menor que o valor do reator de controle.

A diferença média de concentração entre o reator R5(Zn+Cu) e o reator R4(controle) foi de 8%, que é muito próxima à diferença apresentada na comparação entre o reator R1(Zn) e o controle; assim a mistura de zinco e cobre não apresentou interação quanto à concentração de N-NO_2^- .

A Figura 6.28 mostra a variação da concentração de N-NO_2^- com o tempo.

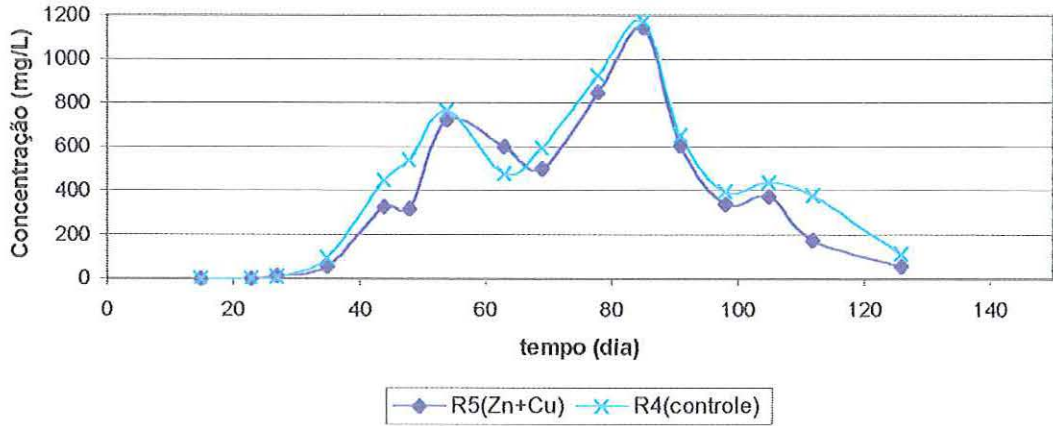


Figura 6.28: Concentração de N-NO₂⁻ nos reatores R5(Zn+Cu) e R4(controle)

Concentração de nitrato

Calculando-se a diferença percentual do período de equilíbrio dinâmico e fazendo a média destes valores, o reator R5(Zn+Cu) apresentou em média uma concentração de N-NO₃⁻ apenas 6% menor que a concentração no reator controle.

Observando a Figura 6.29, que mostra a variação da concentração de N-NO₃⁻ com o tempo, percebe-se a diferença ao longo do tempo não apresentou a mesma amplitude da diferença entre as concentrações máximas alcançadas por estes reatores.

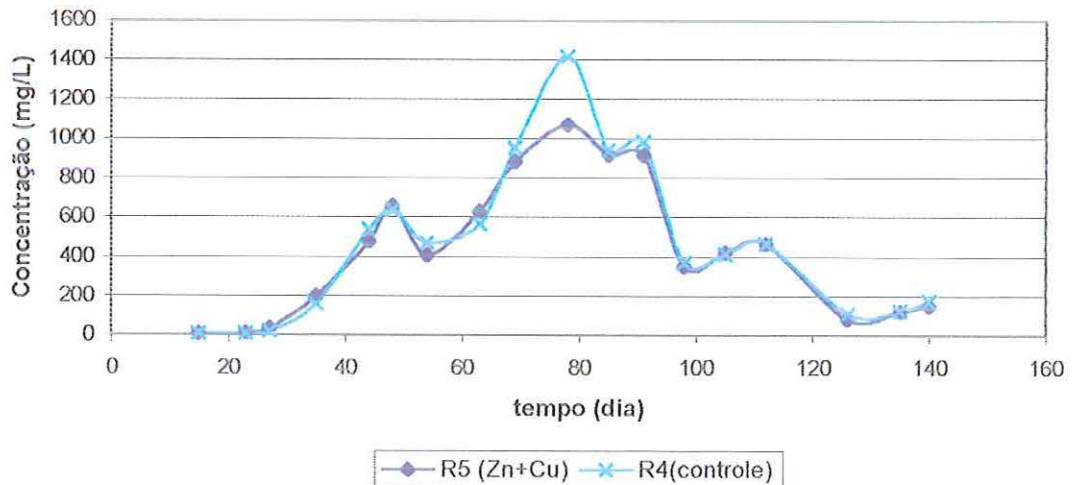


Figura 6.29: Concentração de N-NO₃⁻ nos reatores R5(Zn+Cu) e R4(controle)

Reator R6(Zn+Pb)

Concentração de nitrito

O reator R6(Zn+Pb) apresentou maior diferença na concentração de N-NO_2^- comparado ao reator de controle, no 48º dia de operação, exibindo concentração 29,6% menor. A média da diferença percentual, no período considerado de equilíbrio dinâmico, foi 8% menor que do reator R4(controle).

A Figura 6.30 mostra a variação temporal da concentração de N-NO_2^- no reator R6(Zn+Pb) e no reator de controle.

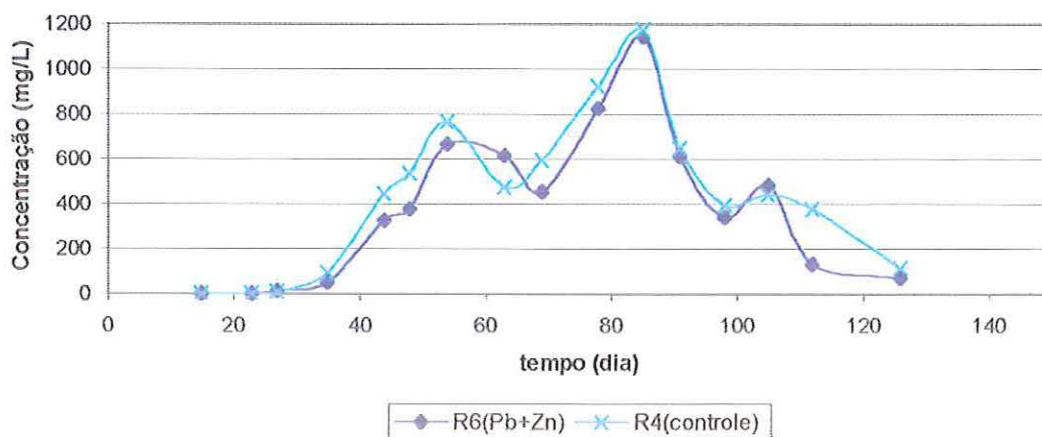


Figura 6.30: Concentração de N-NO_2^- nos reatores R6(Zn+Pb) e R4(controle)

Concentração de nitrato

A diferença média no período considerado de equilíbrio dinâmico do reator foi de 22%. A Figura 6.31 mostra a variação temporal da concentração de N-NO_3^- dos reatores R6(Zn+Pb) e R4(controle).

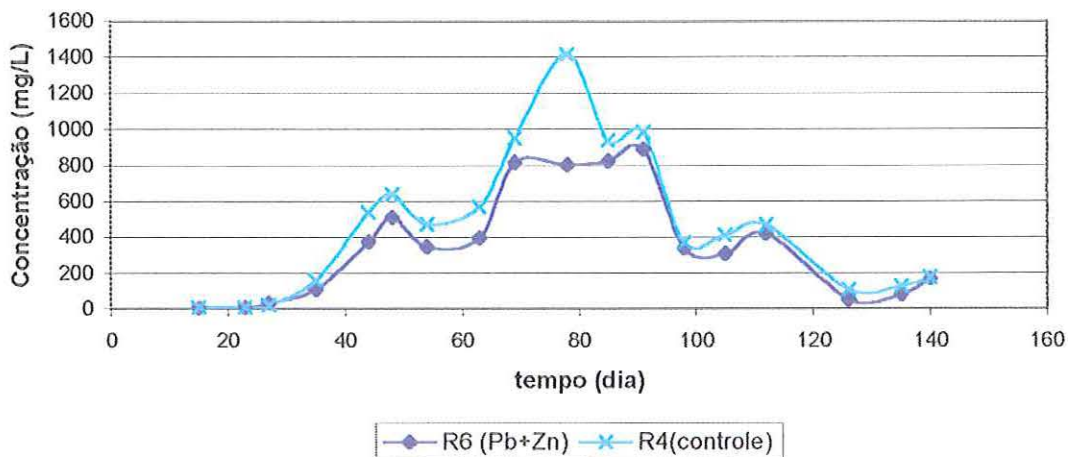


Figura 6.31: Concentração de N-NO₃⁻ nos reatores R6(Zn+Pb) e R4(controle)

Reator R7(Pb+Cu)

Concentração de nitrito

O reator R7(Pb+Cu) apresentou maior diferença de concentração de N-NO₂⁻, comparado ao reator de controle, no 48º dia de operação, exibindo uma concentração 31,7% menor. Porém esta diferença não foi mantida, e a diferença média no período considerado de equilíbrio dinâmico do reator foi de 14%.

Os valores das concentrações de N-NO₂⁻ em função do tempo dos reatores R7(Pb+Cu) estão no gráfico da Figura 6.32.

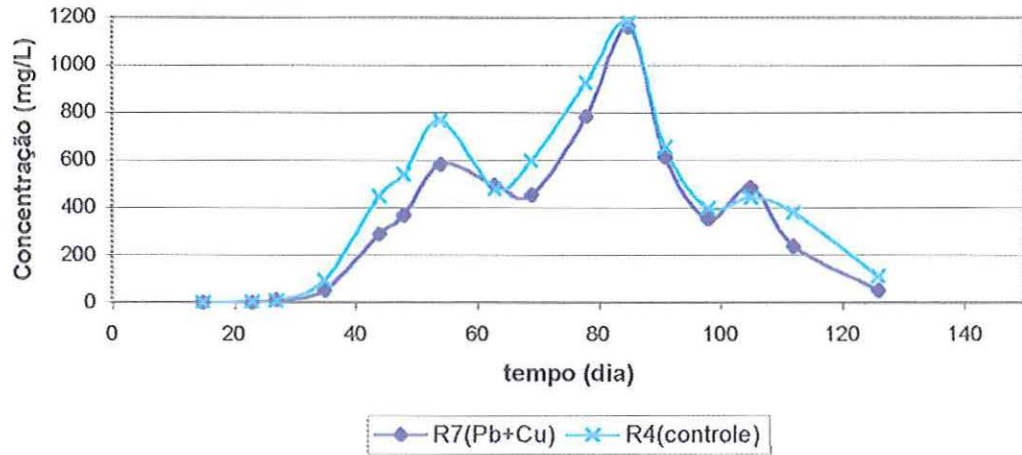


Figura 6.32: Concentração de N-NO₂⁻ nos reatores R7(Pb+Cu) e R4(controle)

Concentração de nitrato

A diferença média de concentração entre o reator R7(Pb+Cu) e o reator R4(controle) foi de 11%. A Figura 6.33 mostra a variação temporal da concentração de N-NO₃⁻ dos reatores R7(Pb+Cu) e R4(controle).

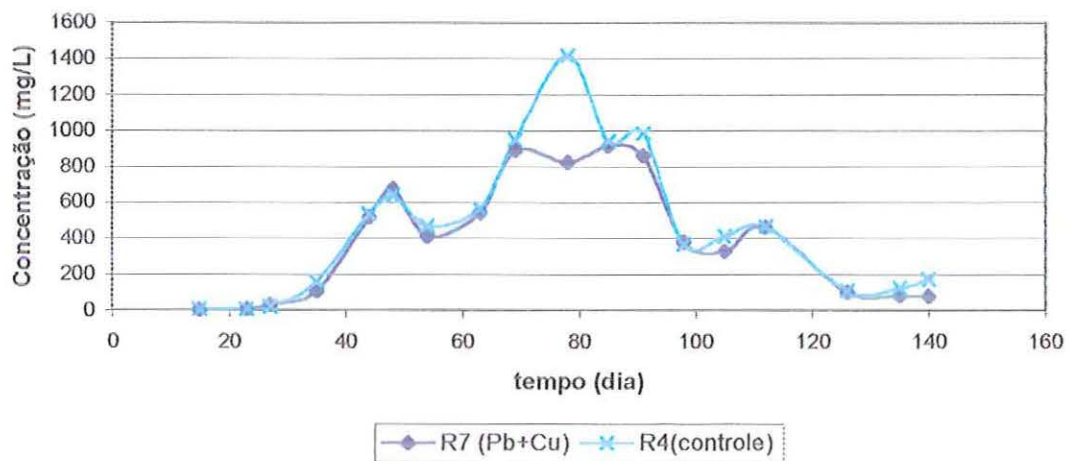


Figura 6.33: Concentração de N-NO₃⁻ nos reatores R7(Pb+Cu) e R4(controle)

Observando a diferença entre a concentração de N-NO₃⁻ dos reatores R7(Pb+Cu) e R3(Pb) com o reator de controle, pode parecer que houve sinergismo entre o cobre e o

chumbo porém a média da diferença entre as concentrações destes dois reatores é de aproximadamente 4,4% o que é uma diferença muito pequena e não evidencia sinergismo.

Reator R8(Zn+Pb+Cu)

Concentração de nitrito

A concentração de N-NO_2^- no reator R8(Zn+Pb+Cu) se diferenciou mais da concentração do reator de controle no 48º dia de operação, quando o valor apresentado foi 66,1% menor que o valor do controle.

Em média, o reator R8(Zn+Pb+Cu) exibiu concentração de N-NO_2^- 21% menor que o reator de controle, sendo o reator que apresentou a menor concentração de N-NO_2^- .

Os valores das concentrações de N-NO_2^- dos reatores R8(Zn+Pb+Cu) e do controle compõem a Figura 6.34.

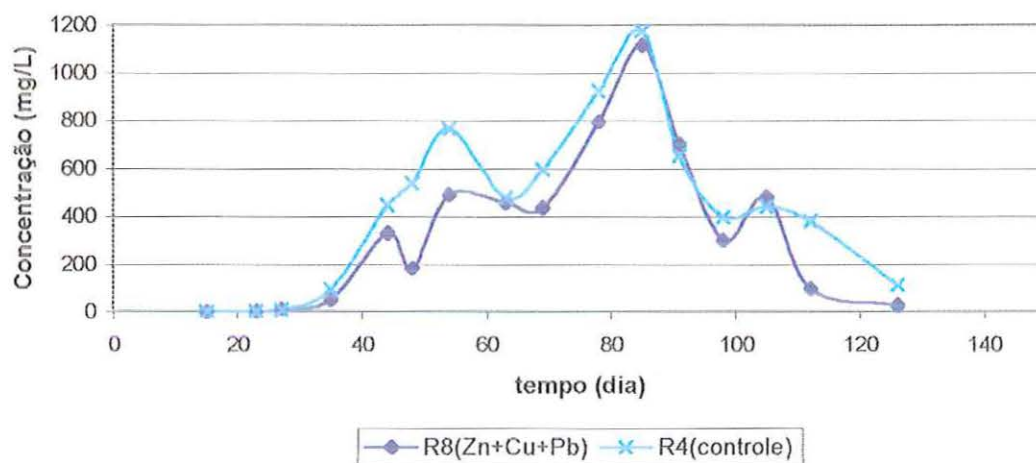


Figura 6.34: Concentrações de N-NO_2^- nos reatores R8(Zn+Pb+Cu) e R4(controle)

Concentração de nitrato

A diferença média de concentração entre o reator R8(Zn+Pb+Cu) e o reator R4(controle) foi de 27%. A Figura 6.35 mostra a variação da concentração de N-NO_3^- para os reatores R8(Zn+Pb+Cu) ao longo do tempo.

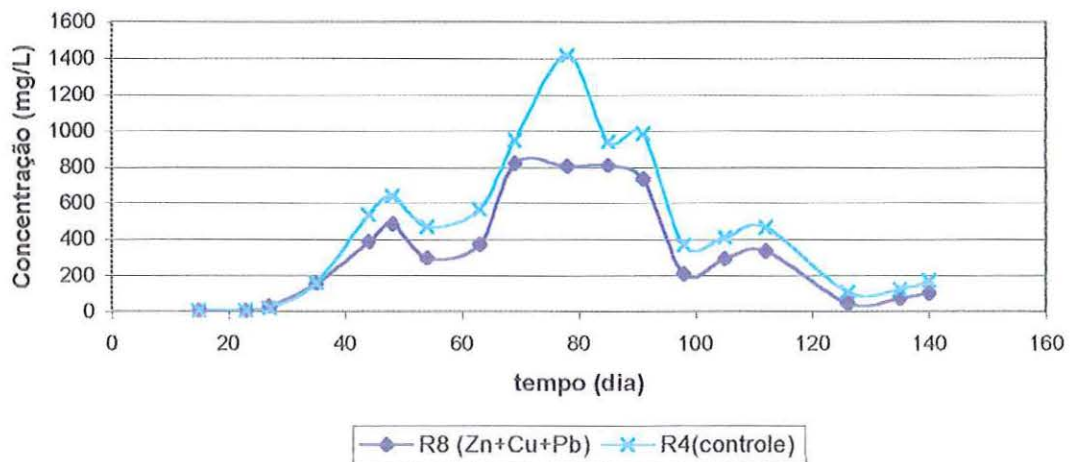


Figura 6.35: Concentração de N-NO_3^- nos reatores R8(Zn+Pb+Cu) e R4(controle)

6.3.4. Comparação entre as etapas de nitritação e nitratação

Visando identificar qual das etapas da nitrificação foi mais afetada pela presença dos metais, fez-se a Tabela 6.21 usando os valores médios da diferença de concentração de cada reator com o controle a partir das Tabelas 6.19 e 6.20.

Tabela 6.21: Diferença % da concentração de N-NO_2^- e N-NO_3^- entre o reator de controle e os demais reatores

Reator	Média da diferença da concentração de N-amoniacoal (%)	Média da diferença da concentração de N-NO_2^- (%)	Média da diferença da concentração de N-NO_3^- (%)
R1 (Zn)	-155,45	8	6
R2 (Cu)	-5,40	-2	2
R3 (Pb)	2,42	14	13
R5 (Zn+Cu)	18,99	8	6
R6 (Pb+Zn)	-8,29	8	22
R7 (Pb+Cu)	25,42	14	11
R8 (Zn+Cu+Pb)	17,88	21	27

Observando a Tabela 6.21, os reatores R1(Zn) e R5(Zn+Cu) responderam à presença de zinco com semelhante interferência na concentração de N-NO_3^- e na concentração de N-NO_2^- .

MADONI et al. (1999), estudando o efeito de metais pesados nos organismos nitrificantes, notaram uma inibição de 50% com concentração de zinco igual a 0,93mg/L e tempo de exposição de 1 hora e 83% de inibição com concentração de 0,2 mg Zn/L e tempo de exposição de 24 horas.

Neste estudo os organismos apresentaram menor sensibilidade a presença de zinco, pois com concentração média de zinco de 0,64 mg/L causou reduções de 8% na concentração de N-NO_2^- e 6% na concentração de N-NO_3^- , comparado as do reator de controle.

Segundo estudos realizados por LEE (1997), a diminuição na concentração de N-NO_3^- efluente somente foi percebida quando a concentração de cobre atingiu 5 mg/L. Nos estudos realizados por MADONI et al. (1999) foi observado um estímulo de aproximadamente 8% com uma concentração de 0,18mg Cu/L e tempo de exposição de 24horas.

No presente estudo os resultados encontrados no reator R2(Cu), que apresentou concentração média de cobre de 0,15mg/L, não evidenciaram efeitos de estímulo nem de inibição.

O reator R5(Zn+Cu) exibiu sensibilidade semelhante nas etapas de nitrificação e nitração, apresentando valores muito próximos nas diferenças das concentrações de N-NO_2^- e N-NO_3^- , comparado as do reator controle. Comparando o reator R5(Zn+Cu) aos reatores R1(Zn) e R2(Cu), nota-se que a mistura de cobre e zinco não apresentou interação, o que está de acordo com os estudos de CABRERO (1998) sobre os organismos de lodos ativados.

MADONI et al. (1999) com 3,52 mg/l de chumbo e tempo de exposição de 24 horas, observaram inibição de aproximadamente 13% na nitrificação. No presente estudo o reator R3(Pb) com concentração média de chumbo de apenas 1,2 mg/L apresentou inibição de 13%.

O reator R8(Zn+Pb+Cu) apresentou maior inibição. Embora a presença de cobre não tenha evidenciado inibição do processo, e a interferência do zinco ser muito pequena diante das oscilações dos valores apresentados, o comportamento do reator que recebeu adição de todos os metais pode estar indicando que a interferência de zinco e cobre no processo não foi evidente nos reatores R1(Zn) e R2(Cu), mas pode ser percebida quando estão todos juntos.

Um estudo realizado por GRUNDITZ et al (1998) sobre a remoção de nitrogênio em efluentes industriais contendo metais pesados, enfocando a oxidação da amônia e de nitrito e a redução de nitrito à nitrogênio gasoso, concluiu que a oxidação de nitrito se mostrou mais sensível. Observando a Tabela 6.21, não é possível identificar qual das etapas, a nitrificação ou nitratação apresentou maior sensibilidade à presença dos metais.

6.3.5. Toxicidade por amônia livre

O nitrogênio amoniacal, em solução aquosa, apresenta-se em duas formas em equilíbrio: na forma iônica (NH_4^+), e na forma livre (NH_3), sendo que a distribuição entre as duas formas depende do pH, como mostrado na equação (4.17):

$$\% \text{NH}_4^+ = \frac{100}{1 + K_a / [\text{H}^+]} \quad (4.17)$$

K_a igual a $3,98 \times 10^{-10}$ a 20°C .

Em um sistema de tratamento de esgoto, a principal preocupação com a concentração de nitrogênio amoniacal é seu efeito inibidor no processo de nitrificação, caso se apresente na forma de amônia livre.

As concentrações máximas de N-amoniacal de cada reator pode ser vista na Tabela 6.22.

Tabela 6.22: Concentrações máximas de N-amoniacal

Reator	N-amoniacal (mg/L)
R1 (Zn)	266
R2 (Cu)	135
R3 (Pb)	131
R4 (controle)	118
R5 (Zn+Cu)	87
R6 (Pb+Zn)	103
R7 (Pb+Cu)	82
R8 (Zn+Cu+Pb)	87

Os valores de pH durante a operação dos reatores oscilaram entre 6,8 e 7,2. Considerando o caso mais crítico, pH igual a 7,2 e utilizando a equação (4.17), estima-se que 0,6% da do nitrogênio amoniacal esteja na forma de amônia livre (NH_3).

Realizados os cálculos das concentrações médias e máximas de amônia livre para cada reator, construiu-se a Tabela 6.23.

Tabela 6.23: Concentrações médias e máximas de amônia livre

Reator	Concentração de amônia livre (mg/L)	
	Média*	Máxima
R1(Zn)	1,0	1,6
R2(Cu)	0,4	0,8
R3(Pb)	0,4	0,8
R4(controle)	0,5	0,7
R5(Zn+Cu)	0,3	0,5
R6(Pb+Zn)	0,4	0,6
R7(Pb+Cu)	0,3	0,5
R8(Zn+Cu+Pb)	0,3	0,5

* no período de equilíbrio dinâmico

Como foi visto na revisão de literatura a inibição das *Nitrossomonas* por amônia livre (NH_3) pode ocorrer a concentrações na faixa de 10 a 150 mg/L e para as *Nitrobacter*, a inibição pode ocorrer na faixa de concentração de 0,1 a 1,0 NH_3 mg/L (BARNES & BLISS, 1983). Observando a Tabela 6.23 todos os reatores apresentaram concentrações de amônia livre na faixa considerada inibidora aos organismos oxidantes

de nitrito, e este pode ser um dos motivos das altas concentrações de N-NO_2^- observadas em todos os reatores.

Os valores de amônia livre apresentados pelo reator R1(Zn), Tabela 6.23, poderiam sugerir maior inibição no processo de nitrificação, mas observando as concentrações de nitrito e nitrato isto não ficou evidente.

6.3.6. Toxicidade por ácido nitroso

Segundo ANTHONISEN et al. (1976) a concentração de ácido nitroso livre pode ser calculada pela equação (4.16):

$$\text{FNA}(\text{mg/L}) = \frac{46 * (\text{N} - \text{NO}_2^- (\text{mg/L}))}{14K_a * 10^{\text{pH}}} \quad (4.16)$$

$$K_a = e^{(-2300 / (273 + t^\circ\text{C}))}$$

Usando-se a equação (4.16), e as concentrações máximas de N-NO_2^- em cada reator, foram calculadas as concentrações médias e máximas de ácido nitroso, mostradas na Tabela 6.24.

Tabela 6.24: Concentrações médias e máximas de ácido nitroso

Reator	Concentração de ácido nitroso livre (mg/L)	
	Média*	máxima
R1(Zn)	0,6	0,8
R2(Cu)	0,6	0,9
R3(Pb)	0,5	0,9
R4(controle)	0,6	1,0
R5(Zn+Cu)	0,6	1,0
R6(Pb+Zn)	0,6	1,0
R7(Pb+Cu)	0,5	1,0
R8(Zn+Cu+Pb)	0,5	0,9

* concentração média no período de equilíbrio dinâmico

De acordo com estudos de ANTHONISEN et al. (1976), concentrações de ácido nitroso acima de 0,2 mg/L podem causar inibição dos organismos nitrificantes. Observando a Tabela 6.24, as concentrações em todos os reatores superaram esse valor, de modo que a concentração de ácido nitroso apresenta um potencial de inibição.

6.4. SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS

A Tabela A13, anexo A, mostra a variação das concentrações de sólidos suspensos voláteis com o tempo para todos os reatores. A Tabela 6.25 mostra as concentrações médias de SSV no período de equilíbrio dinâmico dos reatores; a Figura 6.36 auxilia na observação das diferenças entre as concentrações dos reatores.

Tabela 6.25: Concentrações médias de SSV nos reatores

Reator	Concentração média de SSV (mg/L)
R1(Zn)	340
R2(Cu)	383
R3(Pb)	292
R4(controle)	385
R5(Zn+Cu)	319
R6(Pb+Zn)	274
R7(Pb+Cu)	254
R8(Zn+Cu+Pb)	229

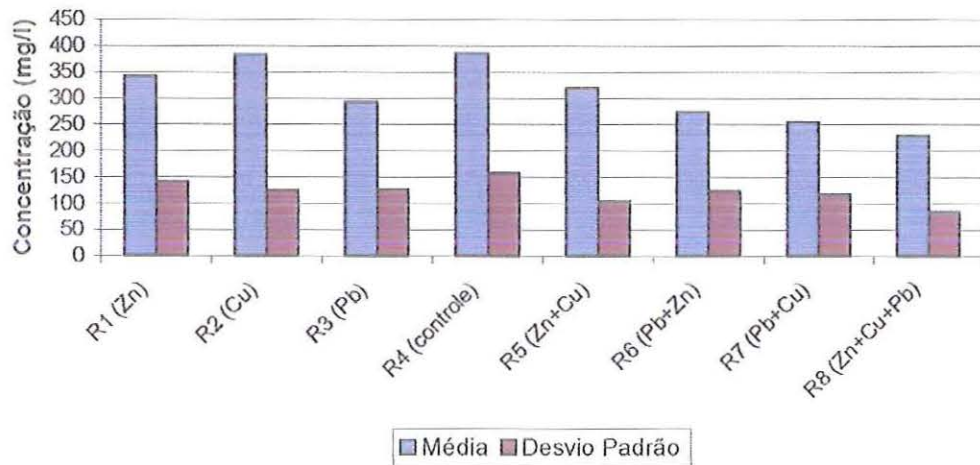


Figura 6.36: Concentrações médias de SSV no período de equilíbrio dinâmico dos reatores.

Tabela 6.26: Diferenças entre as concentrações de SSV dos reatores comparados ao reator

R4(controle)	
Reator	Média da diferença na concentração de SSV (%)
R1(Zn)	11,5
R2(Cu)	0,5
R3(Pb)	24,1
R5(Zn+Cu)	17,2
R6(Pb+Zn)	28,8
R7(Pb+Cu)	34,1
R8(Zn+Cu+Pb)	40,6

Na Tabela 6.26, observa-se que os reatores que receberam adição de chumbo apresentaram menores concentrações de SSV comparados aos demais.

A presença de "grumos", discutida no item 6.5, que se assemelham a células envoltas em biopolímero, representam sólidos suspensos voláteis, desprovidos de atividade celular, podendo comprometer a convenção de associar os resultados de SSV, com microrganismos em atividade.

6.5. EXAMES MICROBIOLÓGICOS

Os exames microbiológicos foram realizados através de microscopia ótica comum, com aumento de 250X.

6.5.1. Exames microbiológicos do lodo de inoculo

O lodo de inóculo apresentou boas características, com variabilidade de organismos, sendo observada a presença de protozoários flagelados, colônias de protozoários ciliados pedunculados, nematóides e rotíferos, indicando boas condições de depuração. Os flocos apresentaram forma dendrítica e "esqueleto" formado por organismos filamentosos.

A Figura 6.37a destaca a presença de nematóide; as Figuras 6.37b e 6.37c de protozoários ciliados pedunculados, e a Figura 6.37d, de organismos zoogleais.

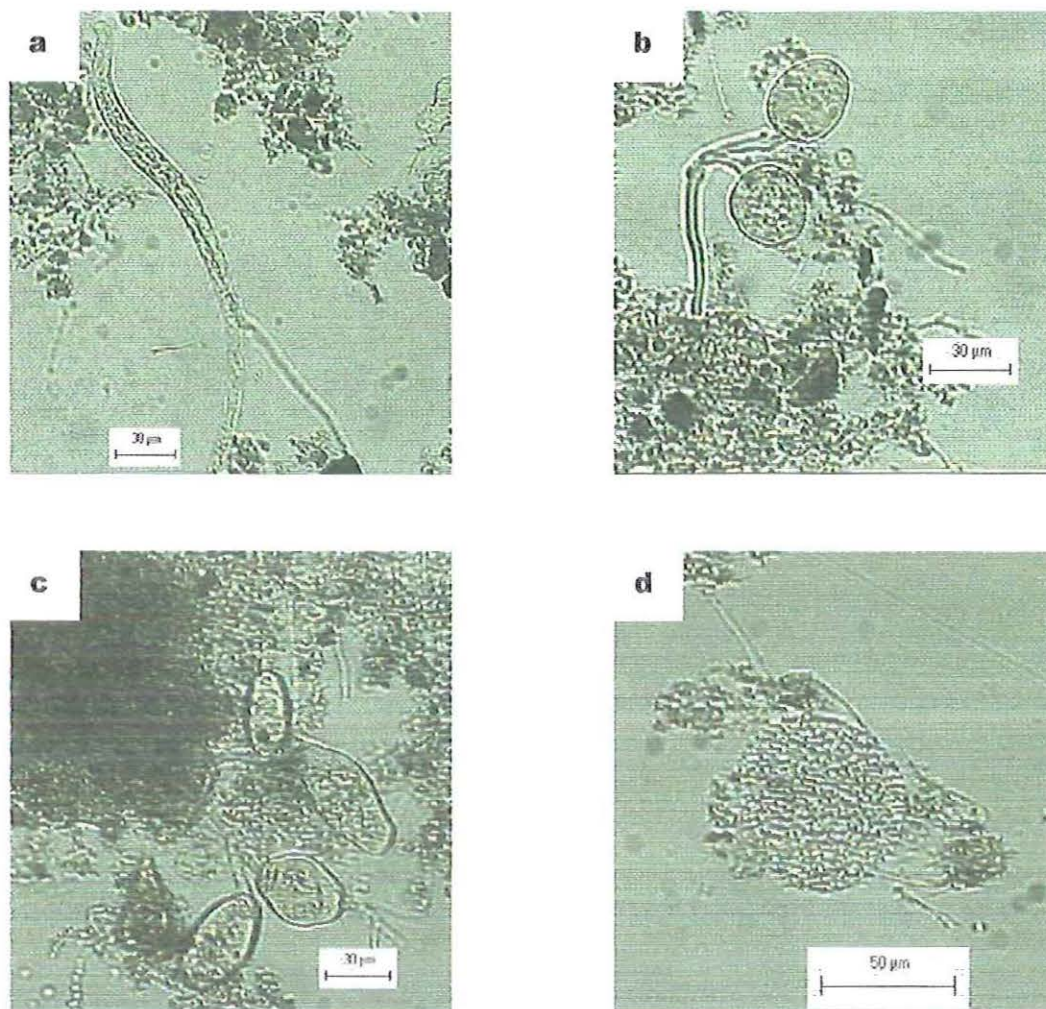


Figura 6.37: Aspecto geral do lodo de inóculo, aumento de 250X: *a* nematóide, *b* e *c*. colônia de protozoários ciliados pedunculados e *d*. organismos zoogleais;

6.5.2. Exames microbiológicos do licor misto nos reatores após 30 dias de operação

Após 30 dias de operação dos reatores, foram retiradas amostras do licor para exame microscópico, comparando-se alterações com o lodo de inóculo.

Observou-se, em todos os reatores, degradação na qualidade do lodo, pois o inóculo apresentava boas características quanto à diversidade de organismos e formação de flocos. Após um mês de operação, os flocos tornaram-se pequenos, aparentemente leves, e os protozoários adquiriram, principalmente, a forma encistada. Segundo

MADONI et al. (1996), a presença de metais pesados modifica a estrutura da microfauna, alterando a densidade e riqueza de espécies.

Foi observada a formação de estruturas compactas (grumos) que chegaram a aproximadamente 0,5 cm, Figura 6.38. Para observação no microscópio, os grumos foram macerados, agitando-se uma amostra em um tubo de ensaio com pérolas de vidro e água destilada

Foram observadas células, possivelmente bacterianas, agregadas com um material com características de biopolímero. A Figura 6.39a mostra a imagem do grumo macerado com um aumento de 250X, e a Figura 6.39b, as células envolvidas no biopolímero.

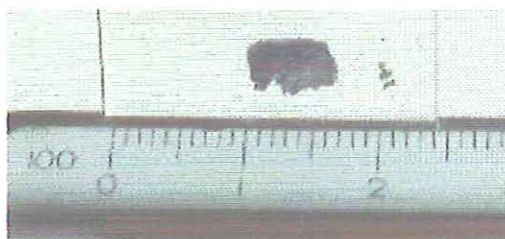


Figura 6.38: Aspecto geral do grumo

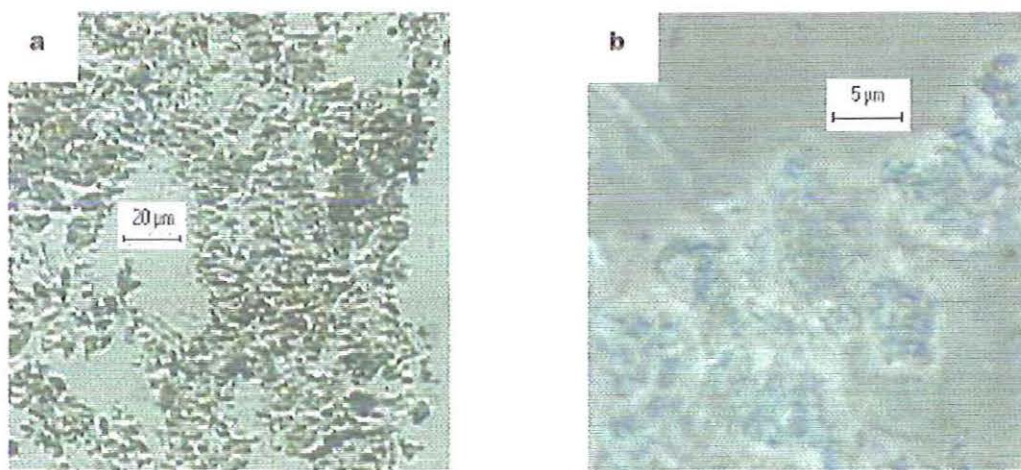


Figura 6.39: Aspecto geral do grumo macerado com pérolas de vidro.: a. aumento de 250X; b. aumento de 1250X.

Normalmente o floco é composto principalmente por organismos, mas contém partículas orgânicas e inorgânicas do esgoto afluyente e polímeros extracelulares que funcionam como biofloculantes. Esses polímeros são compostos principalmente por carboidratos e representam cerca de 15 a 20% da massa do SSV do licor misto do reator (JENKINS et al.,1993). Porém no sistema estudado, aparentemente, houve uma elevada produção de polímeros, decorrente das características do afluyente.

Segundo MAJONE et al. (1999), a resposta microbiana às condições dinâmicas e não balanceadas, pode incluir diversos fenômenos diferentes, como alterações no crescimento e armazenamento, liberação de produtos metabólicos solúveis ou polímeros extracelulares. O tipo e extensão da resposta da biomassa dependem de sua composição e do seu estado fisiológico, o qual, por sua vez, é definido pela sua história previa, devido às condições de operação impostas pelo processo.

Os polímeros podem ter sido liberados pelo desequilíbrio de funções celulares ou como mecanismo de defesa, pela tentativa da célula proteger-se das condições desfavoráveis do meio.

Reator R1(Zn)

Os flocos apresentados no reator R1(Zn), como em todos os demais reatores, tornaram-se pequenos e leves, com poucos protozoários flagelados, cistos de ciliados e muitas células em suspensão.

Na Figura 6.40a , pode ser observado o aspecto geral do floco, e na Figura 6.40b pode ser observado um cisto de protozoário ciliado.

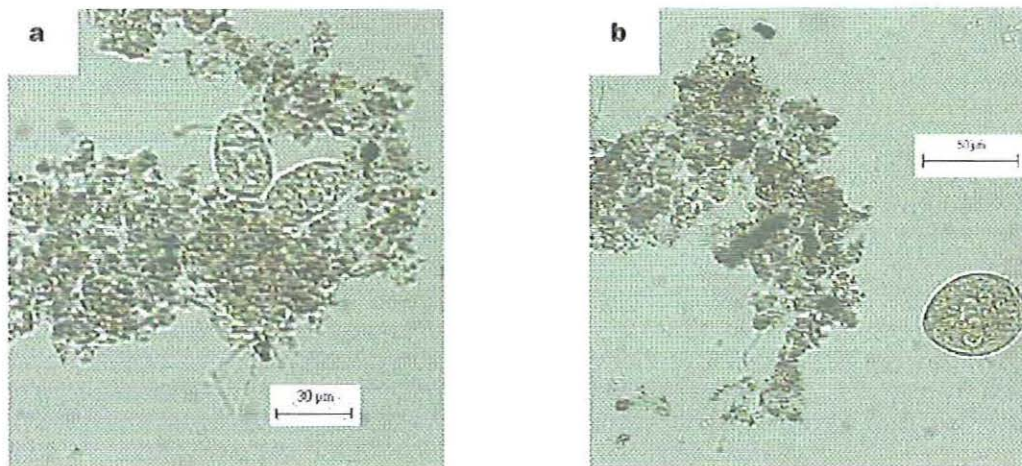


Figura 6.40: Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R1(Zn), aumento de 250X: *a.* aspecto geral do floco; *b.* cisto de protozoário ciliado.

Reator R2(Cu)

No reator R2(Cu) foi observada aparente diminuição do número de protozoários flagelados e células em suspensão, quando comparado com o reator R1(Zn).

A Figura 6.41a, mostra o aspecto geral do floco, e a Figura 6.41b, um cisto de protozoário ciliado.

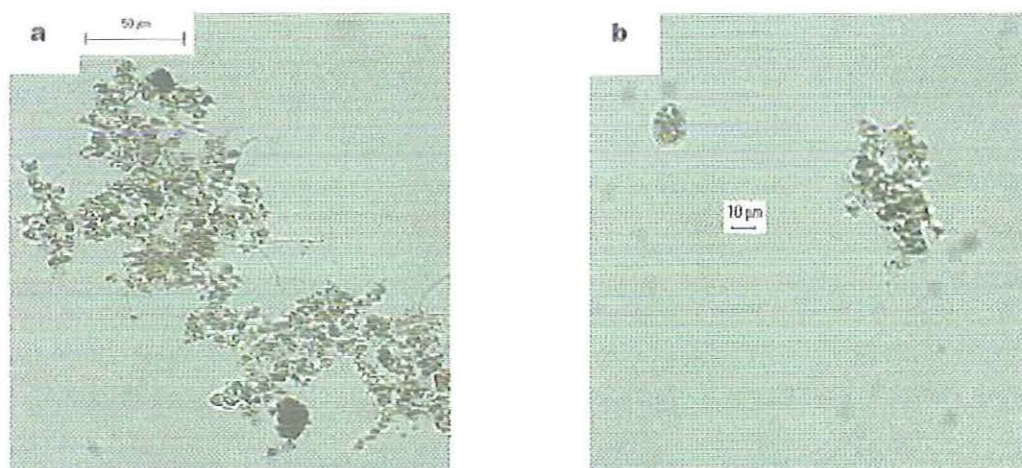


Figura 6.41: Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R2(Cu), aumento de 250X: *a.* aspecto geral do floco; *b.* cisto de protozoário ciliado.

Reator R3(Pb)

No reator R3(Pb) foi observada uma aparente redução na quantidade de microrganismos, comparada aos reatores R1(Zn) e R2(Cu). A forma dos flocos desse reator foi semelhante aos demais, com flocos pequenos e leves, observando-se também diminuição das células em suspensão.

A figura 6.42a e 6.42b mostram o aspecto geral do floco e cistos de protozoários ciliados.

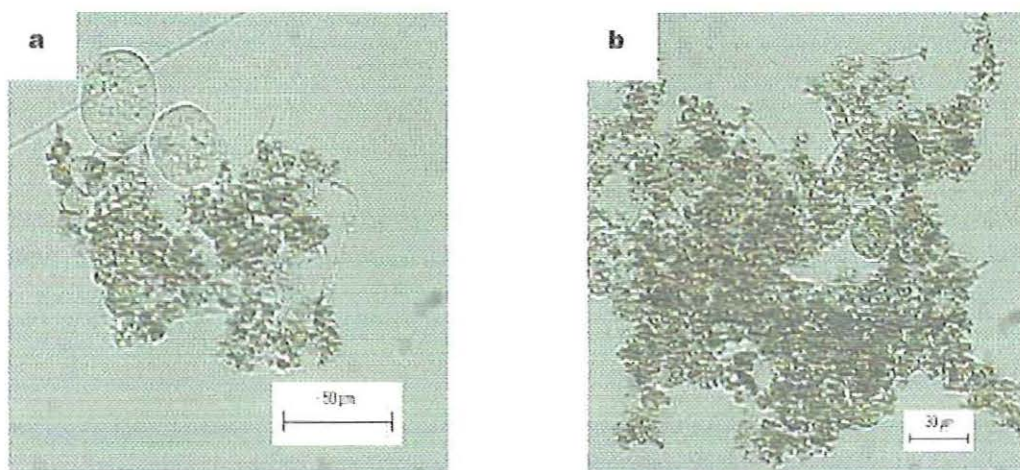


Figura 6.42: Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R3(Pb), aumento de 250X: *a.* aspecto geral do floco; *b.* cisto de protozoário ciliado.

Reator R4(controle)

O reator de controle apresentou maior número células em suspensão, comparado aos demais. A Figura 6.43a mostra o aspecto geral dos flocos encontrados no reator, que apresentaram aspecto bem mais denso. A Figura 6.43b mostra a presença de protozoários pedunculados.

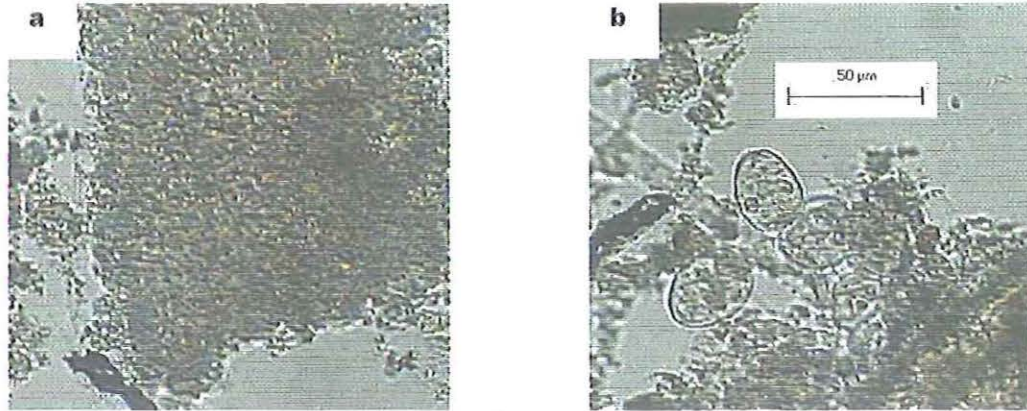


Figura 6.43: Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R4(Controle), aumento de 250X: *a.* aspecto geral do floco; *b.* protozoário ciliado pedunculado.

Reator R5(Zn+Cu)

O reator R5(Zn+Cu) apresentou uma diminuição ainda maior do número de células em suspensão comparado aos reatores R1(Zn), R2(Cu) e R3(Pb).

A Figura 6.44a mostra a presença de cistos de protozoários e a Figura 6.44b mostra uma estrutura semelhante a um rotífero em decomposição. Tal como nos demais reatores, os rotíferos desapareceram por encontrarem condições desfavoráveis para sobrevivência.

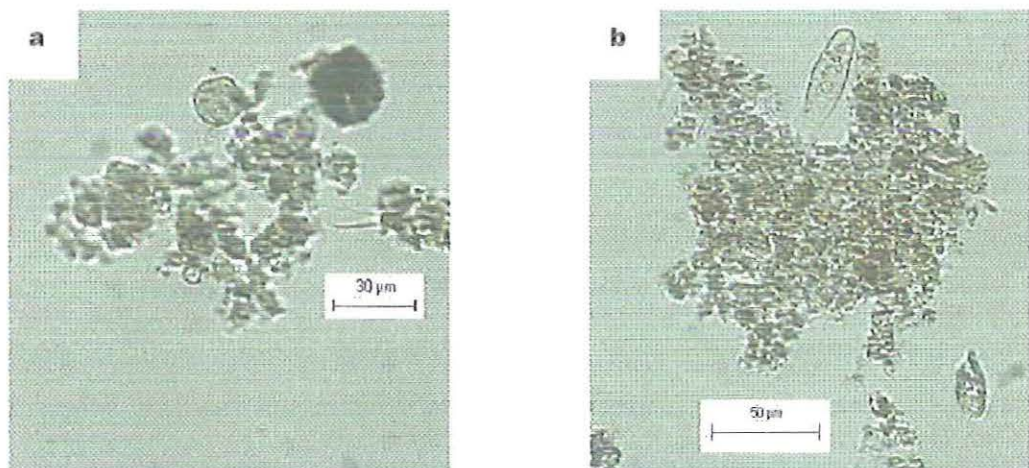


Figura 6.44: Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R5 (Zn+Cu), aumento de 250X: *a.* cistos de protozoários; *b.* estrutura semelhante a um rotífero em decomposição.

Reator R6(Zn+Pb)

No reator R6(Zn+Pb) foram observados raros protozoários flagelados e poucas células em suspensão. Os protozoários ciliados apresentaram diminuição dos batimentos ciliares, indicando início de encistamento.

A Figura 6.45a mostra o aspecto geral dos flocos, que são leves, e a Figura 6.45b mostra cistos de protozoários pedunculados.

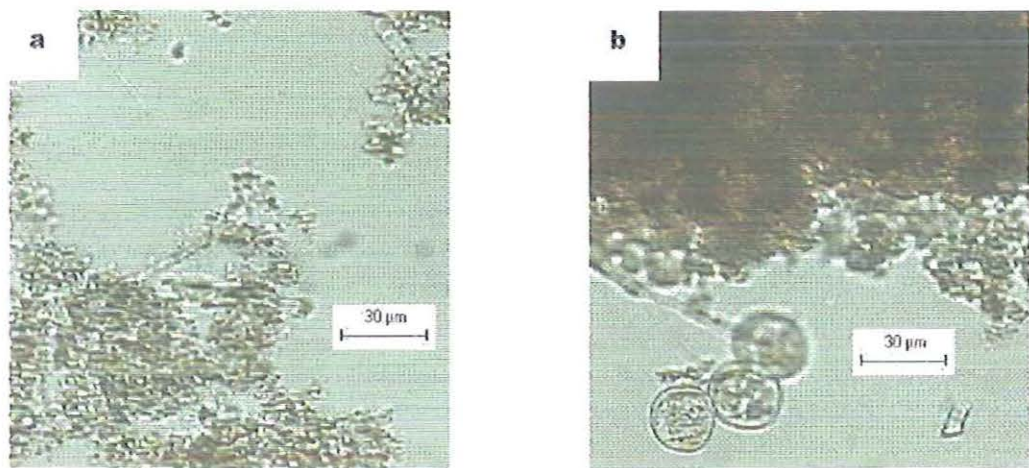


Figura 6.45: Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R6 (Zn+Pb), aumento de 250X: *a.* aspecto geral do floco; *b.* cistos de protozoários pedunculados.

Reator R7(Pb+Cu)

Foram observados muitos cistos de protozoários, poucos ciliados flagelados, flocos pequenos, e raras células em suspensão no licor misto do reator R7(Pb+Cu)

A Figura 6.46a mostra muitos cistos de protozoários, e a Figura 6.46b o aspecto leve do floco.

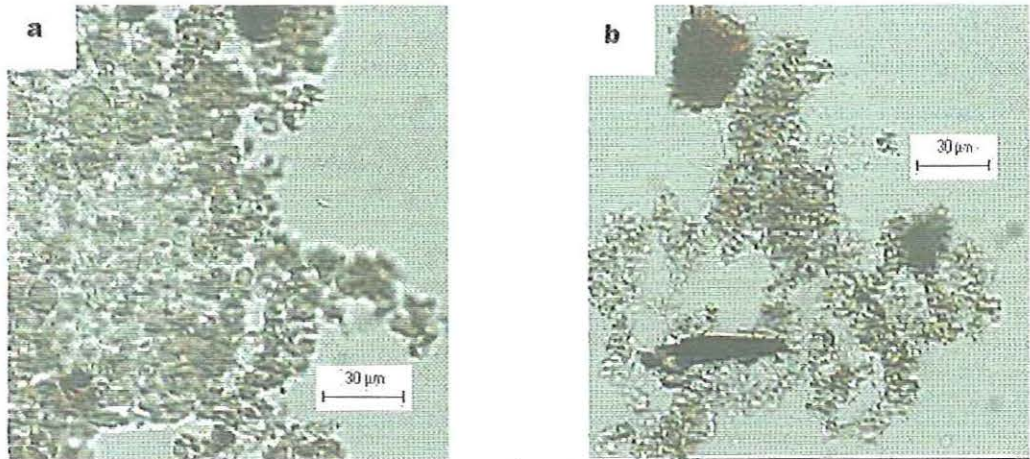


Figura 6.46: Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R7(Pb+Cu), aumento de 250X: *a.* cistos de protozoários; *b.* aspecto geral do floco.

Reator R8(Zn+Pb+Cu)

Nesse reator foi observada a presença de poucos organismos, poucos flocos, (pequenos e leves), ciliados sem batimento ciliar ou muito lentos, e cistos de protozoários.

A Figura 6.47a mostra protozoários ciliados, e a Figura 6.47b destaca um cisto de protozoário e o aspecto geral do floco.

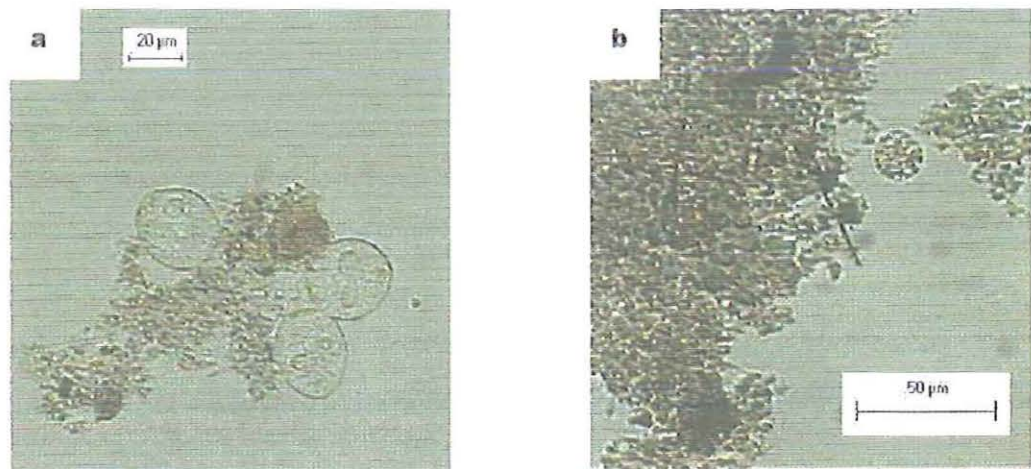


Figura 6.47: Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R8(Zn+Pb+Cu), aumento de 250X: *a.* protozoários ciliados sem batimento ciliar; *b.* cistos de protozoários.

6.5.3. Exames microbiológicos do lodo no licor misto nos reatores após 70 dias de operação

Após 70 dias de operação dos reatores, novas amostras mostraram degradação ainda maior na qualidade do lodo. Após um mês de operação os flocos tornaram-se pequenos e aparentemente leves, os protozoários apareceram principalmente na forma de cistos. Após 70 dias de operação os flocos tornaram-se ainda menores, aumentando a densidade de células em suspensão. Os protozoários e metazoários desapareceram e a decomposição foi realizada, principalmente, por bactérias.

Uma mudança importante na diversidade dos organismos pôde ser notada, com o desaparecimento dos filamentosos. Os organismos filamentosos do lodo proporcionam estrutura e resistência ao floco, possibilitando seu crescimento e formação de flocos maiores. Na sua ausência, o que possibilita a formação dos flocos são os polímeros extracelulares, JENKINS et al.(1993).

Os flocos observados parecem os descritos por JENKINS et al. (1993), denominados como "cabeça de alfinete", (pin flocc ou pinpoint flocc). São flocos aparentemente mais fracos e menores, tais flocos aparecem normalmente em reatores de lodos ativados com alto tempo de retenção celular. Esse tipo de lodo pode sedimentar rapidamente, mas sem produzir um sobrenadante clarificado, porque os flocos mais compactos sedimentam rapidamente e os flocos mais leves sedimentam lentamente, produzindo a turbidez do sobrenadante.

SHUTTLEWORTH e UNZ (1988) apud MADONI (1996), reportou que concentração maior que 63,5µg/L de cobre inibiu completamente o crescimento de microrganismos filamentosos. Neste trabalho, todos os reatores apresentaram concentrações de cobre bem maiores que essa, isto pode ter provocado o desaparecimento desses organismos.

O desaparecimento de espécies é preocupante devido à importância de toda comunidade microbiana no processo; os protozoários ciliados garantem a qualidade do efluente pelo seu papel regulador da biomassa bacteriana por remoção, através de predação, da maioria das bactérias dispersas no licor misto. (CURDS et al, 1968 apud MADONI, 1996).

No presente estudo foi observada em todos os reatores uma tendência de desaparecimento desses organismos, considerados, segundo MADONI (1996), como indicadores biológicos das condições funcionais da estação de tratamento do esgoto.

Reator R1(Zn)

Na observação do licor misto notou-se a presença de muitas células em suspensão. Os protozoários flagelados que em pequeno número após um mês de operação, praticamente desapareceram, os ciliados apresentavam batimento ciliar mais lento, estando a maioria na forma de cistos.

Notou-se ainda a presença de grumos compostos por bactérias e polímeros extracelulares, porém em menor quantidade que observado no primeiro mês de operação.

A Figura 6.48a destaca um cisto de protozoário ciliado, e a Figura 6.48b mostra o aspecto geral do licor misto.

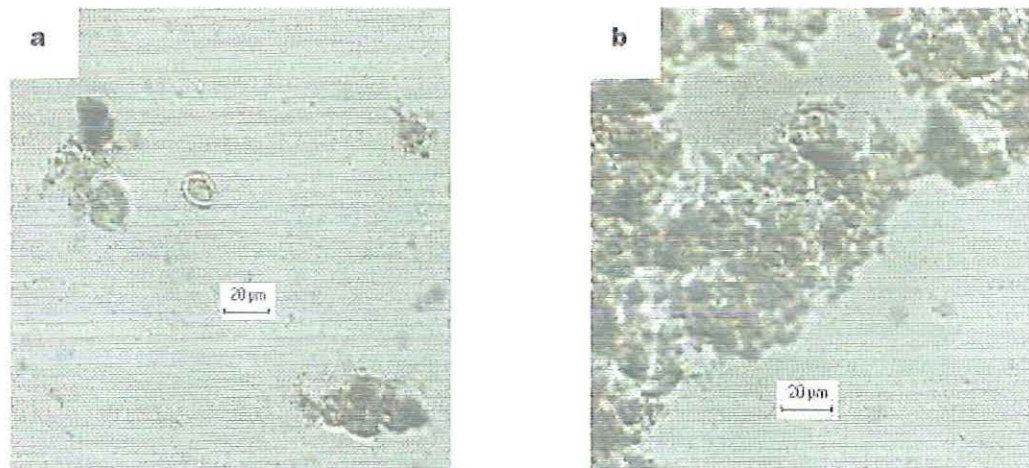


Figura 6.48: Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R1 (Zn), aumento de 250X: *a.* cisto de protozoários ciliados; *b.* aspecto geral do floco.

Reator R2(Cu)

O licor misto desse reator apresentou muitas células em suspensão, diferente do primeiro mês de operação, sugerindo adaptação ao meio. Observou-se organismos flagelados, sendo que muitos desses na forma de cistos. Notou-se também a presença de alguns protozoários rizópodes (amebas) e a formação de grumos tal como no reator R1(Zn).

A Figura 6.49a mostra um esporo de fungo, e a Figura 6.49b o aspecto geral do licor misto.

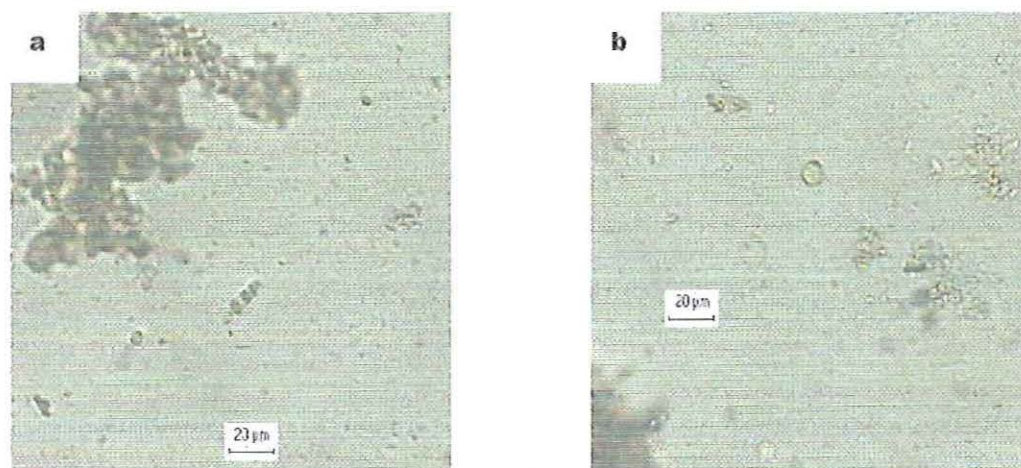


Figura 6.49: Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R2 (Cu), aumento de 250X: *a.* esporo de fungo; *b.* aspecto geral do licor destacando a presença de ameba.

Reator R3(Pb)

Na observação do licor de reator R3(Pb) no primeiro mês de operação, foram encontrados poucos flagelados; nesse exame notou-se a presença de muitos flagelados, porém apresentou como na primeira observação poucos organismos na observação geral, flocos pequenos, poucas bactérias em suspensão, e fungos e leveduras não foram observados no exame microscópico.

A Figura 6.50a mostra o aspecto geral do floco, e a Figura 6.50b mostra a presença de muitos flagelados.

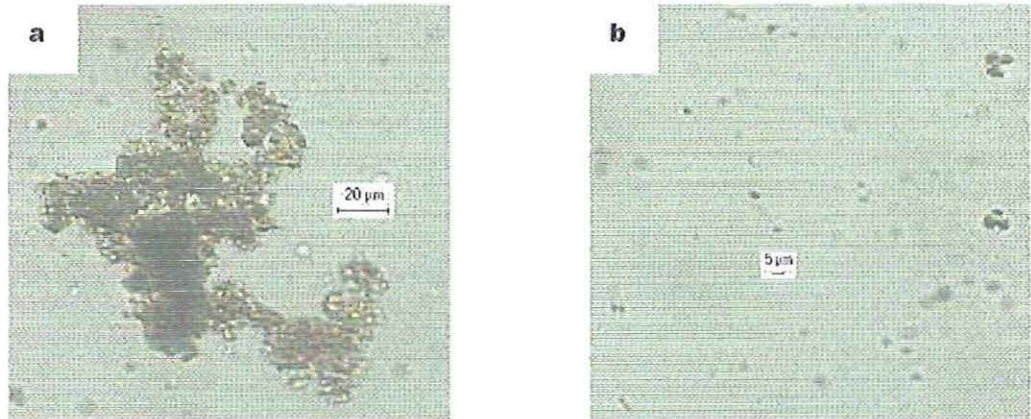


Figura 6.50: Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R3 (Pb), aumento de 250X: *a.* aspecto geral do floco; *b.* aspecto geral do licor destacando a presença de muitos flagelados.

Reator R4(controle)

Como observado no primeiro mês de operação, o lodo presente no licor misto do reator de controle continuou apresentando muitos flagelados, protozoários pedunculados e flocos pequenos. A diminuição de células em suspensão, e a presença de células semelhantes a leveduras foram as principais alterações observadas.

A Figura 6.51a mostra uma colônia de fungos, e a Figura 6.51b destaca uma hifa.

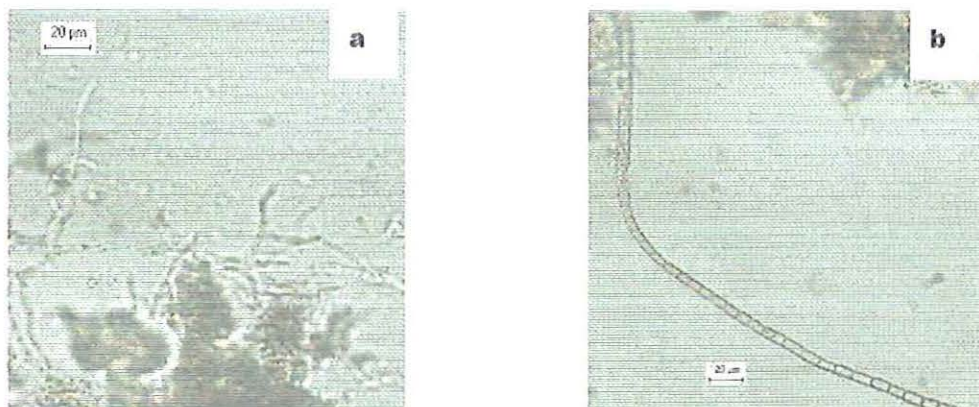


Figura 6.51: Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R4(controle), aumento de 250X: *a.* colônia de fungos; *b.* hifa.

Reator R5(Zn+Cu)

Na observação do licor desse reator no primeiro mês de operação, havia poucas células em suspensão. Na observação após 70 dias de operação, encontrou-se muitas células em suspensão, e os flagelados tornaram-se raros. Como na primeira observação, apresentaram cistos de protozoários, e diferente do primeiro exame microscópico, foram observadas leveduras e hifas.

A Figura 6.52a mostra uma hifa, e a Figura 6.52b destaca a presença de nematóide.

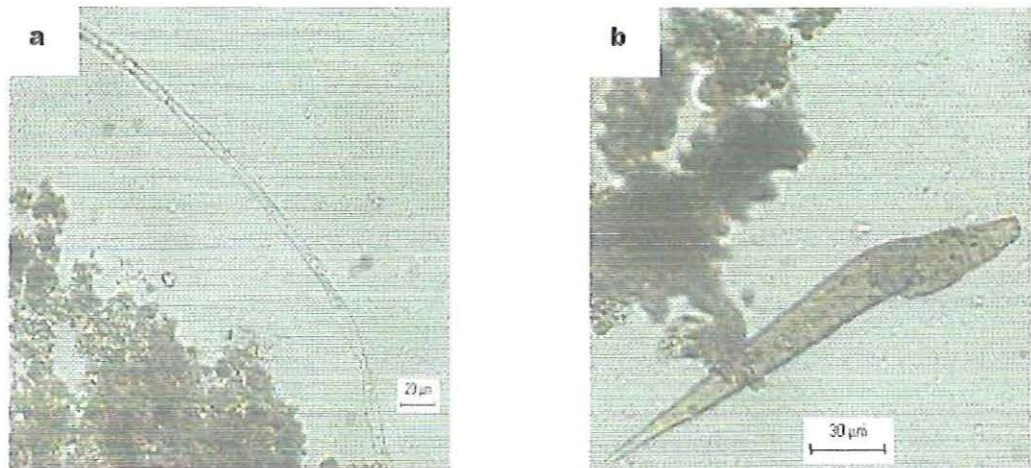


Figura 6.52: Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R5(Zn+Cu), aumento de 250X: *a.* hifa; *b.* nematóide.

Reator R6(Zn+Pb)

Tal como no primeiro exame microscópico, o reator R6(Zn+Pb) apresentou raros flagelados e sendo que a maioria desses na forma de cistos, diferenciando-se porém quanto à quantidade de células em suspensão significativamente maior. Nesse reator não foi detectada a presença de fungos.

A Figura 6.53a destaca um nematóide e a Figura 6.53b, uma colônia de protozoários pedunculados, apesar de ambos tornarem-se raros.

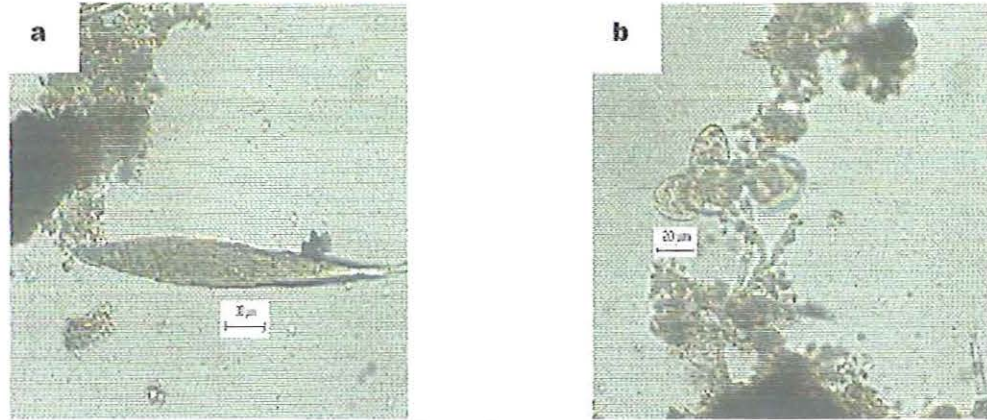


Figura 6.53: Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R6(Zn+Pb), aumento de 250X: *a.* nematóide; *b.* protozoário pedunculado.

Reator R7(Pb+Cu)

Como na primeira observação, o reator R7(Pb+Cu) apresentou poucos flagelados, alguns cistos de protozoários, e aumentou a quantidade de células em suspensão.

A Figura 6.54a mostra o aspecto geral do floco e destaca um cisto de protozoário, a Figura 6.54b mostra o aspecto geral do licor com células em suspensão, neste licor visualmente notou-se menor quantidade de flocos.

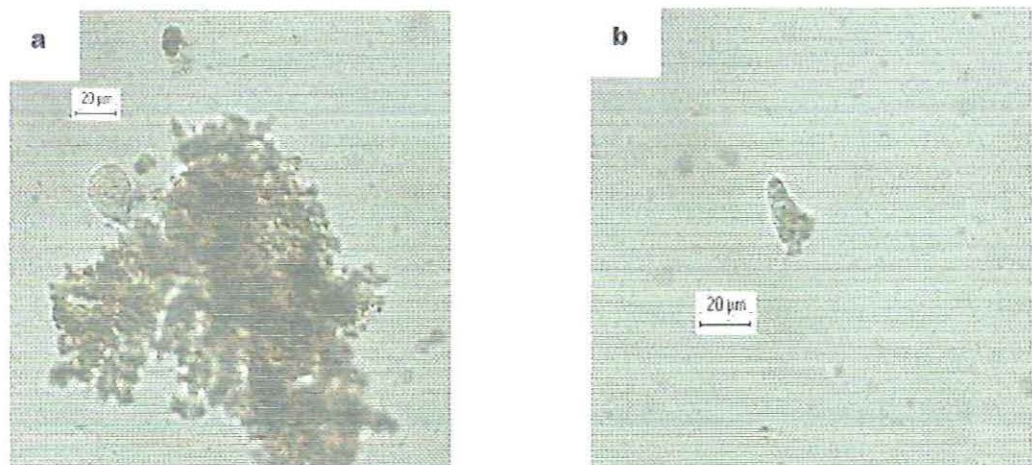


Figura 6.54: Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R7(Pb+Cu), aumento de 250X: *a.* cisto de protozoário; *b.* aspecto geral do licor com bactérias em suspensão.

Reator R8(Zn+Pb+Cu)

Tal como observado no primeiro mês de operação o reator R8, que recebeu adição de zinco, cobre e chumbo, apresentou poucos organismos, os protozoários ciliados praticamente desapareceram.

A Figura 6.55a mostra o aspecto geral do floco, e a Figura 6.55b, um dos poucos cistos de protozoários encontrados.

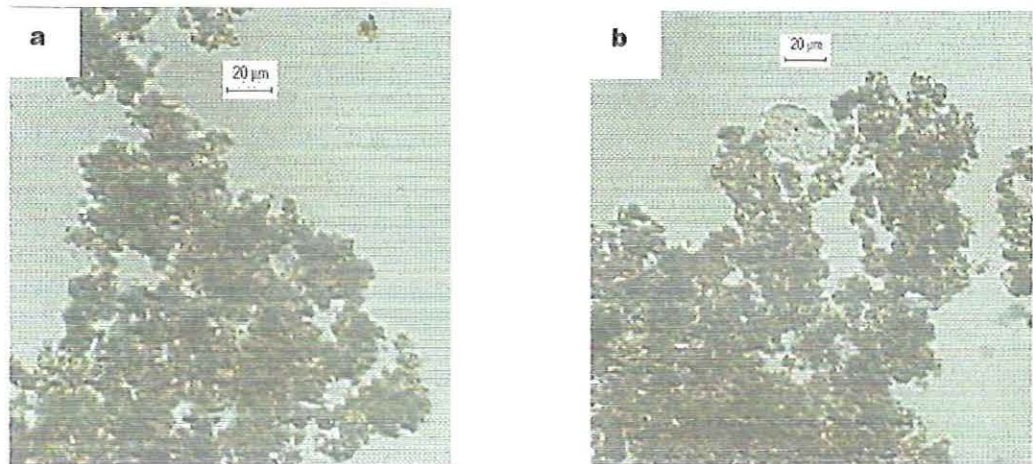


Figura 6.55: Aspecto geral do lodo no licor misto no reator R8(Zn+Pb+Cu), aumento de 250X: *a.* aspecto geral do floco; *b.* cisto de protozoário.

Para sintetizar as observações feitas nas análises microscópicas, a Tabela 6.27 mostra a distribuição geral de frequência dos principais tipos de organismos observados nos reatores.

Tabela 6.27: Frequência dos principais tipos de organismos nos reatores

Organismos	Reator							
	R1 (ZN)	R2 (Cu)	R3 (Pb)	R4 (controle)	R5 (Zn+Cu)	R6 (Zn+Pb)	R7 (Pb+Cu)	R8 (Zn+Pb+Cu)
Células em suspensão	++++	++++	+++	+++	++++	++++	++++	+++
Organismos filamentosos	-	-	-	-	-	-	-	-
protozoários rizópodes	-	++	-	++	-	-	-	-
protozoários flagelados	++	+++	++++	++++	++	++	++	++
protozoários ciliados fixos	++	++	++	+++	++	++	++	-
Rotíferos	-	-	-	-	-	-	-	-
Nematóides	-	-	-	-	++	++	-	-
Leveduras	++	++	-	+++	+++	-	-	-
Hifas de fungos	-	++	-	++++	+++	-	-	-
Flocos dendríticos	-	-	-	-	-	-	-	-
Flocos compactos	-	-	-	-	-	-	-	-
Flocos "pint-point"	+++	+++	++	++++	+++	+++	++	++

Ausência:-

Rara presença:+ +

Presença com frequência média:+++

Presença com frequência elevada:+ +++

Os reatores que receberam adição de chumbo: R3, R6, R7 e R8, aparentemente mostraram menor número de organismos, considerando todos os tipos observados. Em geral, os metais introduzidos nos reatores, isoladamente ou combinados, afetaram a microbiota. O exame microscópico revelou a ação dos metais em alguns tipos de organismos tais como protozoários, fungos e rotíferos. Entretanto não foi observada aparente diminuição no número de células em suspensão, possivelmente bactérias, sugerindo adaptação às situações em estudo, sendo os principais responsáveis pela oxidação da matéria orgânica presente nos reatores.

6.6. Estimativa do número mais provável (NMP) de organismos nitrificantes

A análise de NMP, não prevista no início da pesquisa, foi realizada pois o acúmulo de nitrito despertou o interesse em estimar as populações dos organismos oxidantes de amônia e de nitrito.

Essa análise foi realizada no final do experimento, em amostra coletada em 07/11/00, após 127 dias de operação dos reatores, quando as concentrações de nitrito e nitrato já haviam apresentado uma queda significativa. Assim, esses resultados não representam o NMP do período em que a nitrificação apresentou seu melhor desempenho.

ALEXANDER (1984) recomenda que a leitura de tubos seja feita após um período de incubação de 4 a 6 semanas, porém a primeira leitura dos tubos foi realizada após 11 dias de incubação, e a segunda após 30 dias, porém apresentaram o mesmo resultado.

Organismos oxidantes de amônia

Os valores encontrados do NMP dos organismos oxidantes de amônia para cada reator estão na Tabela 6.28.

Tabela 6.28: Valores estimados do número mais provável de oxidantes de amônia.

Reator	NMP células/mL
R4 (controle)	$2,4 \times 10^7$
R1 (Zn)	$4,9 \times 10^5$
R2 (Cu)	$4,9 \times 10^5$
R3 (Pb)	$7,9 \times 10^4$
R6 (Zn+Pb)	$7,9 \times 10^4$
R7 (Cu+Pb)	$7,9 \times 10^4$
R5 (Zn+Cu)	$4,9 \times 10^4$
R8 (Zn+Cu+Pb)	$1,3 \times 10^4$

Observando a segunda coluna da Tabela 6.28, nota-se que os reatores R1(Zn) e R2(Cu) apresentaram valores iguais de NMP, embora a concentração de nitrito e nitrato no reator que recebeu adição de zinco tenha sido menor.

Na estimativa do NMP dos organismos oxidantes de amônia, a adição de chumbo apresentou maior inibição, como foi observado para a eficiência de remoção de DQO, remoção de NTK, concentrações de nitrito e nitrato, e na distribuição geral de frequência dos principais tipos de organismos.

Organismos oxidantes de nitrito

Para estimar o número mais provável para os organismos oxidantes de nitrito, foram utilizadas diluições a partir de 10^{-2} até 10^{-9} , porém na contagem dos tubos positivos verificou-se que estas diluições foram inadequadas, pois nenhum tubo pode ser lido como positivo. Esse acontecimento contraria o esperado, pois o número de organismos oxidantes de amônia é superior ao de oxidantes de nitrito, pois a reação de oxidação de amônia libera mais energia que a reação de oxidação de nitrito. (SEDLAK, 1991; BARNES & BLISS, 1983, EPA, 1975).

GRUNDTZ et al (1988), avaliando a toxicidade de metais pesados no tratamento de vários resíduos industriais, constataram que afetam mais a oxidação de nitrito que a oxidação da amônia.

No presente estudo de caso, não foi possível identificar qual a etapa mais sensível quanto à presença de metais, pois mesmo no reator controle não foi possível estimar a população de organismos oxidantes de nitrito, desta forma, a inibição desses organismos pode ser devido a outras características do afluente.

6.7. ALTERAÇÕES NO DESEMPENHO DOS REATORES

Todos os reatores, recebendo adição de metais ou não, apresentaram altas concentrações de nitrito e nitrato até aproximadamente 90 dias de operação; a partir daí, apresentaram declínio acentuado nesses parâmetros, inclusive o reator de controle, isto pode ser um indício que os metais não sejam os únicos responsáveis pela inibição do processo.

Pode-se considerar três hipóteses sobre os possíveis responsáveis pela diminuição da eficiência de nitrificação nos reatores, sendo que podem ter agido isolada ou simultaneamente.

a) Elevada concentração de amônia livre atingindo níveis tóxicos;

As concentrações de amônia livre nos reatores foram superiores a concentração mínima considerado inibitória de acordo com os estudos de ANTHONISEN et al (1976), apresentando-se como possível inibidor da atividade dos organismos nitrificantes.

Observando a concentração de N-amoniacal (Tabela A8 anexo A), nota-se que as concentrações estiveram maiores no período de adaptação, e diminuíram no período considerado de equilíbrio dinâmico, enquanto apresentava acréscimo na concentração de nitrato e nitrito. Dessa forma os organismos podem ter se adaptado à concentração de amônia livre, fato que também foi observado nos estudos de VILLAVERDE et al. (2000).

O comportamento do reator R1(Zn), o qual apresentou concentração de amônia livre substancialmente maior que os demais reatores, sem apresentar considerável diferença na nitrificação, é mais um indicativo da possibilidade de adaptação dos organismos nitrificantes à concentração de amônia livre.

b) Elevada concentração de nitrito e de ácido nitroso;

A concentração de ácido nitroso considerada inibidora para os organismos nitrificantes é de 0,2mg/L (ANTHONISEN et al, 1976), e a concentração de nitrito de 0,2 a 2,8 mg/L pode inibir a atividade dos organismos nitrificantes (BARNES & BLISS, 1983). Como as concentrações de nitrito e ácido nitroso estiveram muito acima desses níveis podem ser responsáveis pela inibição do processo de nitrificação. Como o resíduo possui alta concentração de nitrogênio, a operação do reator com aeração intermitente poderia impedir que o nitrito e o ácido nitroso, atingissem concentrações altas o suficiente para inibir os organismos nitrificantes.

c) Variações nas características do afluente e possível presença de substâncias tóxicas além dos metais no resíduo industrial.

Os reatores estiveram condições variáveis de operação devido às freqüentes alterações no meio afluente. Essas alterações podem ser responsáveis pelo

comprometimento da manutenção e síntese celular, pois segundo MAJONE et al. (1999), a cultura de microrganismos adapta-se ao meio, mas o sucesso na adaptação dos microrganismos às novas condições depende do tempo disponível.

Analisando as concentrações afluentes de nitrogênio, nota-se uma queda brusca na concentração de NTK e DQO, coincidente com o período inicial de perda de eficiência na nitrificação. Assim a diminuição da oxidação do N-amoniaco e do nitrito pode ter ocorrido por mudanças nas características do afluente quanto a essas concentrações, ou como resposta à possível presença de outras substâncias inibidoras além dos metais.

Segundo GRUTTNER et al. (1994), como a velocidade de crescimento dos microrganismos nitrificantes é lenta, os sistemas de tratamento dimensionados para remoção de nitrogênio por nitrificação podem levar maior tempo para se recuperarem de cargas de choque.

Para melhorar o desempenho do sistema torna-se necessária a identificação e avaliação de toxicidade. A partir da identificação, deve-se formular estratégias para isolar a fração do afluente responsável pelo desempenho insatisfatório do sistema, e tratá-la adequadamente.

7. CONCLUSÕES

A avaliação dos reatores nas concentrações de nitrito e nitrato no tratamento do resíduo industrial permitiu concluir que:

- Dos metais estudados, o chumbo apresentou maior interferência no processo de nitrificação, pois os reatores que receberam adição desse metal apresentaram menores concentrações de nitrito e nitrato.
- As concentrações afluentes de zinco no reator R1(Zn) e cobre no reator R2(Cu), não evidenciaram interferência nas concentrações de nitrito e nitrato.
- A mistura zinco e cobre no reator R5(Zn+Cu), e zinco e chumbo no reator R6(Zn+Pb), e chumbo e cobre no reator R7(Pb+Cu), não evidenciaram efeitos de sinergismo, nem de antagonismo nas concentrações de nitrito e nitrato.
- Analisando a diferença de concentrações de nitrito e nitrato nos reatores, as etapas nitrificação e nitratação apresentaram semelhante sensibilidade à presença dos metais.
- Embora a presença de cobre não tenha evidenciado inibição do processo, e a interferência do zinco ser muito pequena diante das oscilações dos valores apresentados, o reator R8(Zn+Pb+Cu) apresentou menores concentrações de nitrito e nitrato, indicando que pode haver interferência desses metais no processo.

- Todos os reatores, recebendo adição de metais ou não, apresentaram alta conversão de nitrogênio para nitrito e nitrato e diminuição da eficiência após 90 dias de operação, indicando que os metais podem não ser os responsáveis pelo desempenho insatisfatório.
- Sobre a eficiência na remoção de DQO, os reatores que receberam adição de chumbo apresentaram menor eficiência. Os reatores R1(Zn), R2(Cu) e R5(Zn+Cu) não evidenciaram diferenças significativas comparados ao reator controle, e a combinação dos metais nos reatores R5(Zn+Cu), R6(Zn+Pb) e R7(Pb+Cu) não evidenciaram efeitos de sinergismo nem antagonismo.
- Os valores encontrados para o NMP de organismos oxidantes de amônia, indicaram mesma interferência para os reatores R1(Zn) e R2(Cu), e maior interferência para os reatores que receberam adição de chumbo.
- O reator R8(Zn+Pb+Cu) apresentou maior interferência em todos os parâmetros monitorados. Embora a presença de cobre não tenha evidenciado inibição, e a interferência do zinco ser muito pequena diante das oscilações dos valores apresentados, o reator que recebeu a adição dos três íons metálicos apresentou menor eficiência na remoção de DQO, concentração de nitrato e nitrito, e na distribuição geral de frequência de microrganismos.

A avaliação do desempenho dos reatores quanto às características da água residuária afluenta possibilitou concluir que:

- De acordo com o resultado encontrado na estimativa do número mais provável (NMP) de organismos nitrificantes e com o acúmulo de nitrito, os organismos oxidantes de nitrito exibiram maior sensibilidade às características do resíduo.
- Pelos exames microscópicos as características do resíduo afluenta, indicaram condições desfavoráveis que levaram ao desaparecimento de protozoários e metazoários,

levando a uma decomposição predominantemente saprofítica. Além disso o ambiente se apresentou desfavorável também aos organismos filamentosos comprometendo a estrutura dos flocos.

- Todos os reatores, recebendo adição de metais ou não, apresentaram significativa diminuição nas eficiências de conversão de N-NTK para nitrito e nitrato partir de aproximadamente 90 dias de operação, isto evidencia que o pré-tratamento com carvão ativado em pó, não garante o bom desempenho do sistema diante das grandes variações nas características físico químicas do efluente.

8 - RECOMENDAÇÕES

Desenvolver pesquisa com objetivos mais específicos procurando investigar mais detalhadamente cada um dos parâmetros monitorados.

Realização de pesquisa semelhante utilizando um reator de aeração intermitente, promovendo nitrificação e desnitrificação, visando impedir que o nitrito e o ácido nítrico atinjam concentrações altas o suficiente para inibir os organismos nitrificantes.

Realização de testes de identificação e avaliação de toxicidade para cada resíduo que compõe o afluente do tanque de aeração.

A partir dos testes de identificação e avaliação da toxicidade, estudar a possibilidade de segregação dos efluentes industriais mais tóxicos para tratamento em separado.

9 - REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AESDY, ANETTE; ODEGARD, HALLVARD; BENTZEN, GRETA. (1998). The effect of sulphide and organic matter on the nitrification activity in a biofilm process. *Water Science and Technology*, vol. 37, n. 1, pp. 115 - 122.
- ALEXANDER; M. Most Probable Number method for microbial population. In: Page, A. Lee; Miller, R. H.; Keeney, D. R. (1984). Chemical and microbiological properties. American society of agronomy. Soil Science Society of America, Wisconsin, USA.
- ANTHONISEN, A. C.; LOEHR, R. C.; PRAKASAM, T. B. S.; SRINATH, F. G. (1976) Inhibition of nitrification of ammonia and nitrous acid. *Journal Water Pollution Control Federation*. Vol.48, No. 5, pp. 835-852.
- APHA; AWWA; WPCF (1995). *Standard methods for examination of water and wastewater*. 19th. Ed., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- AQUINO, SERGIO F. (1999). Avaliação da eficiência de um sistema do tratamento na remoção de compostos tóxicos, da matéria orgânica carbonácea e nitrogenada presentes na água residuária de uma indústria química. São Carlos, SP, p 298 Dissertação (mestrado). Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- BAILEY, SUSAN E.; OLIN, TRUDY J.; BRICKA, MARK; ADRIAN, DEAN. (1999). A Review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, vol. 33, n. 11, pp. 2469-2479.

- BAKKALOGLU, I.; BUTTER, T. J.; EVISON, L. M.; HOLLAND, F. S.; HANCOCK, I. C. (1998). Screening of various types biomass for removal and recovery of heavy metals (Zn, Cu, Ni) by biosorption, sedimentation and desorption. - *Water Science and Technology*, v.38, n. 6, pp. 269-277.
- BARNES, D.; BLISS, P. J. (1983). Biological control nitrogen in wastewater treatment. E. & F. N. Spon, Cambridge, Great Britain. pp. 146.
- BEYENAL, N. YURT; OZBELGE, T. A.; OZBELGE, H. O. (1997). Combined effects of Cu^{+2} and Zn^{+2} on activated sludge process. - *Water Research*, v.31, n. 4, pp. 699-704.
- CABRERO, A; FERNANDEZ, S; MIRANDA, F.; GARCIA, J. (1998). Effects of Copper and Zinc on the activated sludge bacteria growth kinetics. *Water Research*, v.32, n. 5, p.1355-1562.
- COSTA, C. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. (1999). Remoção de metais por subproduto de carvão. *Saneamento Ambiental*, n. 59, pp. 50 - 56.
- ECKENFELDER Jr, W. W (1989) Industrial water pollution Control. Singapore, McGraw-Hill International Editions. 2 ed.
- ECKENFELDER Jr, W. W & MUSTERMAN, J, L. (1994). Treatment and pretreatment requirements for industrial wastewater in municipal activated sludge plants. *Water Science and Technol.*, vol. 29, n. 9, p.79 - 88.
- EPA (1975). Process design manual for nitrogen control U.S.E.P.A, Washington D.C.
- FORSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. (1983). Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag. Germany. pp. 487.
- FREEMAN, HARRY M. (1997). Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal. Mc Graw-Hill. Capítulo 6. pp. 6.3-6.21.
- GONÇALVES Jr, LUCHESE, E. B.; LENZI, E. (2000). Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e cromo, em soja cultivada em latossolo vermelho escuro tratado com fertilizantes comerciais. *Química Nova*. Vol. 23, No. 2. pp. 173-177.

- GRUNDITZ, C.; GUMAELIUS, L.; DALHAMAR, G (1998). Comparison of inhibition assays using nitrogen removing bacteria: application to industrial wastewater. *Water Research*, vol. 32, n. 10, p.2295 - 3000.
- GRUTTNER, H.; NIELSEN-WINTHER, M.; JORGENSEN, L.; BOGEBJERG, P.; SINKJAER, O. (1994). Inhibition of the nitrification process in municipal wastewater treatment plants by industrial discharges. *Water Science and Technology*, vol. 39, n.9, pp. 69 - 77.
- HAGOPIAN, DANIEL S.; RILEY, JOHN G.(1998). A closer look at the bacteriology of nitrification. *Aquacultural engineering*. n18, p.223 - 244.
- LEE, YONG-WOO; ONG, SAY-KEE; SATO, CHIKASHI. (1997). Effects of heavy metals on nitrifying bacteria. - *Water Science and Technology*, vol. 36, n. 12, pp. 69-74.
- LESTER, J. N. (1987). *Heavy Metals in wastewater and sludge treatment process*. V.1. Usa, CRC Press.
- MADONI, P.; DAVOLI, D.; GORBI, G.; VESCOVI, L. (1996). Toxic effect of heavy metals on the activated sludge protozoan community. *Water Research*, vol. 30, n. 1, pp.. 135-141.
- MADONI, P.; DAVOLI, D.; GUGLIELME, L. (1999). Response of SOUR and AUR to heavy metals contamination in activated sludge. *Water Research*, vol. 33, n. 10, pp.. 2459-2464.
- MAJONI, M.; DIRCKS, K.; BEUN, J. J. (1999). Aerobic storage under dynamic conditions in activated sludge process. The State of the Art. *Water Science technology*, vol. 39, n. 1, pp. 61-73.
- PRINCIC, A.; MAHNE, I.; PAUL, E. A.; TIEDJE, J. M. (1998). Effects of pH and ammonium concentrations on the community structure of nitrifying bacteria from wastewater. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 64 No 10. pp. 3584-3590.
- SEDLAK, RICHARD I. (1991). Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater : principles and practice. Second edition - The soap and detergent association. pp. 242.

- SHIMIDT, E. L.; BELSER, L. W. nitrifying bacteria. In: Page, A. Lee; Miller, R. H.; Keeney, D. R. (1984). Chemical and microbiological properties. American society of agronomy. Soil Science Society of America, Wisconsin, USA.
- SPECTOR, MARSHALL. (1998). Cocurrent biological nitrification and denitrification in wastewater treatment. *Water Environment Research*, Vol. 70, No 7. pp. 1242-1247.
- SURMACS-GÓRSKA, CICHON, A.; J.; MIKSCH, K. (1997). Nitrogen removal from wastewater with high ammonia nitrogen concentration via shorter nitrification and denitrification. *Water Science and Technology*, vol. 36. No. 10. pp. 73-78.
- VERSTRAETE, W. ; PHILIPS, S. (1998). Nitrification-denitrification process and technologies in new contexts. *Environmental Pollution*, n. 102. pp. 717-726.
- VAN HAANDEL, ADRIANUS; MARAIS, GERRIT. (1999). O comportamento do sistema de lodo ativado. *Epgraf*, Campina Grande. pp. 488.
- VON SPERLING, MARCOS. (1997). Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Vol. 4. Lodos ativados. Departamento de engenharia sanitária e ambiental - UFMG. pp. 416.
- VIEIRA, LORENA GREIN TAVARES. (2000). Desenvolvimento de sistema misto (aeróbio-anaeróbio) de leito fixo para remoção de nitrogênio de esgoto sanitário pré-tratado em reator anaeróbio. São Carlos, SP, pp 144 Tese (doutorado). Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- VILLAVERDE, F. POLANCO, FDZ. GARCIA, P. A. (2000). Nitrifying biofilm acclimation to free ammonia in submerged biofilters, start-up influence. *Water Research*, vol. 34, No. 2, pp. 602-610.
- ZAGATTO, PEDRO A.; BERTOLETTI, E.; GOLDSTEIN, ELENITA G. SOUZA, HELGA B. (1992). Avaliação de toxicidade em sistemas de tratamento biológico de afluentes líquidos. *Revista da Sabes*, No. 166. pp. 1-6.

ANEXO A
TABELAS REPORTADAS NO CAPÍTULO 6

Tabela A1: Concentrações de DQO nos reatores sem descontar a interferência do nitrito

tempo (dias)	R1(Zn) (mg/l)	R2 (Cu) (mg/l)	R3(Pb) (mg/l)	R4(controle) (mg/l)	R5(Zn+Cu) (mg/l)	R6(Zn+Pb) (mg/l)	R7(Pb+Cu) (mg/l)	R8(Zn+Pb+Cu) (mg/l)
15	388	426	530	412	496	404	510	430
22	607	609	589	636	587	579	570	590
30	378	385	344	421	272	334	339	485
37	839	885	866	913	741	886	923	879
41	842	853	851	975	1135	797	806	743
48	1065	1065	1152	1289	1130	1134	1114	1135
55	1346	1474	1437	1499	1341	1358	1342	1358
65	1502	1354	1636	1407	1539	1541	1477	1699
73	1588	1617	1753	1583	1745	1711	1630	1793
79	2308	2286	2254	2310	2382	2442	2358	2386
86	2378	2304	2288	2192	2226	2190	2208	2232
93	1948	1886	1898	1880	1912	1904	1956	1910
98	1390	1278	1143	1348	1490	1300	1375	1213
106	1027	1220	941	1255	1035	1113	1086	1003
113	862	966	1116	950	978	930	985	1169
127	1164	1280	1186	1196	1346	1248	1108	1340
Média*	1734	1712	1774	1737	1753	1754	1726	1788
Desvio Padrão*	494	469	414	397	456	460	461	445

*média e desvio padrão referentes ao período de estabilidade dos reatores

Tabela A2: Concentrações de DQO nos reatores descontando estequiometricamente a interferência do nitrito

tempo (dia)	R1(Zn) (mg/l)	R2 (Cu) (mg/l)	R3(Pb) (mg/l)	R4(controle) (mg/l)	R5(Zn+Cu) (mg/l)	R6(Zn+Pb) (mg/l)	R7(Pb+Cu) (mg/l)	R8(Zn+Pb+Cu) (mg/l)
15	387	426	530	412	496	404	509	429
22	606	606	587	634	585	578	568	588
30	367	373	333	410	260	322	328	472
37	707	733	743	809	679	829	864	823
41	359	391	417	482	776	437	491	381
48	559	284	701	698	779	718	710	934
55	489	659	658	658	548	622	705	816
65	1017	755	1208	881	878	862	933	1196
73	996	1021	1231	926	1196	1209	1132	1312
79	1326	1273	1410	1293	1450	1536	1499	1512
86	1281	1144	1068	898	969	933	934	1003
93	1258	1213	1193	1162	1245	1232	1283	1138
98	970	921	813	910	1116	924	988	881
106	523	679	393	769	625	581	555	473
113	666	750	1026	533	784	785	722	1063
127	1050	1185	1071	1072	1286	1167	1051	1309
Média*	989	907	1067	931	1009	1016	1028	1130
Desvio Padrão*	343	358	283	230	308	324	295	237

*média e desvio padrão referentes ao período de estabilidade dos reatores

Tabela A3: Eficiência na remoção de DQO nos reatores descontando estequiometricamente a interferência do nitrito

tempo (dia)	R1(Zn) (%)	R2 (Cu) (%)	R3(Pb) (%)	R4(controle) (%)	R5(Zn+Cu) (%)	R6(Zn+Pb) (%)	R7(Pb+Cu) (%)	R8(Zn+Pb+Cu) (%)
15	84	82	78	83	80	83	79	82
22	77	77	78	76	78	78	78	78
30	83	83	85	81	88	85	85	78
37	79	78	78	76	80	75	74	75
41	88	87	86	84	74	85	84	87
48	76	88	70	71	67	70	70	61
55	77	70	70	70	75	71	67	62
65	71	78	65	75	75	75	73	66
73	74	74	68	76	69	69	71	66
79	65	67	63	66	62	60	61	61
86	49	55	58	65	62	63	63	60
93	27	29	31	32	28	28	25	34
98	57	59	64	59	50	59	56	61
106	72	63	79	58	66	69	70	74
113	69	65	52	75	64	64	67	51
127	45	37	43	43	32	38	45	31
Média*	63	66	61	65	63	63	62	59
Desvio Padrão*	19	19	14	15	16	16	16	11

*média e desvio padrão referentes ao período de estabilidade dos reatores

Tabela A4: Concentrações de DQO solúvel nos reatores sem descontar a interferência do nitrito

tempo (dia)	R1(Zn) (mg/l)	R2 (Cu) (mg/l)	R3(Pb) (mg/l)	R4(controle) (mg/l)	R5(Zn+Cu) (mg/l)	R6(Zn+Pb) (mg/l)	R7(Pb+Cu) (mg/l)	R8(Zn+Pb+Cu) (mg/l)
15	294	296	300	298	304	304	308	318
22	348	360	355	350	382	354	345	349
30	382	382	386	386	384	389	385	387
37	578	588	580	578	580	574	578	584
41	671	671	680	658	670	661	663	665
55	1104	1147	1062	1016	1102	1188	1068	1218
65	1285	1219	1571	1266	1389	1456	1365	1547
73	1487	1433	1690	1320	1409	1645	1528	1722
79	1912	1892	2178	1894	2290	2178	2146	2270
86	1764	1554	1634	1576	1680	1734	1698	1768
93	1490	1384	1424	1312	1486	1458	1490	1514
98	1255	1290	1410	1283	1140	1355	1470	1393
106	738	840	814	717	859	866	856	780
113	665	703	644	646	630	688	740	816
126	724	668	660	722	658	846	758	972
Média*	1507	1438	1593	1397	1559	1610	1549	1673
Desvio Padrão*	298	267	365	302	404	336	360	351

*média e desvio padrão referentes ao período de estabilidade dos reatores

Tabela A5: Concentrações de DQO solúvel nos reatores descontando estequiometricamente a interferência do nitrito

tempo (dia)	R1(Zn) (mg/l)	R2 (Cu) (mg/l)	R3(Pb) (mg/l)	R4(controle) (mg/l)	R5(Zn+Cu) (mg/l)	R6(Zn+Pb) (mg/l)	R7(Pb+Cu) (mg/l)	R8(Zn+Pb+Cu) (mg/l)
15	293	296	300	298	304	304	307	317
22	347	357	353	348	380	353	344	347
30	371	370	375	375	372	377	374	375
37	447	436	457	474	518	517	519	527
41	187	209	245	165	311	301	348	303
55	247	332	283	175	309	452	431	676
65	800	620	1143	740	728	777	821	1044
73	895	837	1168	663	860	1143	1030	1241
79	930	879	1334	877	1358	1272	1287	1396
86	667	394	414	282	423	477	424	539
93	800	711	719	594	819	786	817	742
98	835	933	1080	845	766	979	1083	1061
106	233	299	266	232	449	334	326	250
113	469	487	554	229	436	542	477	711
126	610	573	545	598	598	765	701	941
Média*	723	629	844	555	750	818	801	940
Desvio Padrão*	251	226	436	272	371	336	337	340

*média e desvio padrão referentes ao período de estabilidade dos reatores

Tabela A6: Eficiência na remoção de DQO solúvel nos reatores descontando estequiometricamente a interferência do nitrito

tempo	R1(Zn)	R2 (Cu)	R3(Pb)	R4(controle)	R5(Zn+Cu)	R6(Zn+Pb)	R7(Pb+Cu)	R8(Zn+Pb+Cu)
(dia)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
15	88	88	88	88	88	88	87	87
22	87	86	87	87	86	87	87	87
30	83	83	83	83	83	83	83	83
37	87	87	86	86	85	85	84	84
41	94	93	92	95	90	90	88	90
55	89	85	87	92	86	79	80	69
65	77	82	67	79	79	78	76	70
73	77	78	70	83	78	70	73	68
79	76	77	65	77	65	67	66	64
86	74	84	84	89	83	81	83	79
93	53	59	58	65	52	54	52	57
98	63	58	52	62	66	56	52	52
106	87	84	86	87	76	82	82	86
113	78	77	74	89	80	75	78	67
126	68	70	71	68	68	60	63	50
Média	74	78	72	81	74	72	72	68
Desvio Padrão	12	10	11	9	13	10	11	7

*média e desvio padrão referentes ao período de estabilidade dos reatores

Tabela A7: Concentração de NTK efluente nos reatores

tempo (dia)	R1 (Zn) (mg/l)	R2 (Cu) (mg/l)	R3 (Pb) (mg/l)	R4 (controle) (mg/l)	R5 (Zn+Cu) (mg/l)	R6 (Pb+Zn) (mg/l)	R7 (Pb+Cu) (mg/l)	R8 (Zn+Cu+Pb) (mg/l)
15	373	385	441	373	396	351	407	362
23	520	533	538	486	477	542	503	546
27	569	546	520	538	551	568	546	572
35	737	748	737	743	748	788	754	765
44	560	560	503	411	446	377	640	651
48	523	388	587	372	487	430	395	610
54	464	455	494	443	487	484	603	729
63	1531	1123	1492	1277	1127	1209	1441	1544
69	1524	1485	1647	1286	1398	1561	1621	1707
78	1451	1371	1696	1011	1277	1745	1745	1776
85	1140	1080	1116	944	1027	1063	1039	1181
91	860	927	943	873	896	991	931	997
98	617	623	617	410	605	635	528	795
105	616	621	631	593	612	609	612	631
112	686	658	814	487	722	738	655	917
126	844	846	853	820	875	848	807	853
140	647	622	632	650	695	680	632	672
Média*	1070	975	1139	886	957	1068	1111	1221
Desvio Padrão*	462	422	492	363	360	496	513	468

*média e desvio padrão referentes ao período de estabilidade dos reatores

Tabela A8: Concentração de N-amoniacoal efluente nos reatores

tempo (dia)	R1 (Zn) (mg/l)	R2 (Cu) (mg/l)	R3 (Pb) (mg/l)	R4 (controle) (mg/l)	R5 (Zn+Cu) (mg/l)	R6 (Pb+Zn) (mg/l)	R7 (Pb+Cu) (mg/l)	R8 (Zn+Cu+Pb) (mg/l)
15	49	51	49	51	50	50	50	50
23	98	102	97	101	101	101	101	100
27	218	142	191	151	199	172	156	148
35	76	79	75	79	78	78	78	77
44	208	117	84	101	129	143	79	123
48	145	86	53	74	57	65	63	87
54	266	34	72	114	21	30	26	43
63	201	46	41	90	40	33	40	40
69	120	74	78	59	61	103	46	58
78	157	80	69	54	67	101	59	58
85	136	40	35	27	33	50	29	29
91	155	135	131	118	87	67	82	71
98	94	89	69	55	71	92	66	66
105	51	23	24	15	12	12	14	17
112	213	80	166	81	102	65	58	57
126	247	53	56	54	62	51	46	40
140	124	47	53	45	55	58	54	48
Média*	168	71	68	76	52	64	49	55
Desvio Padrão*	49	35	32	33	22	29	20	20

*média e desvio padrão referentes ao período de estabilidade dos reatores

Tabela A9: Concentração média afluyente de NTK e efluente de nitrito, nitrato e amoniacal no período considerado de estabilidade dos reatores

Forma do nitrogênio	R1 (Zn) (mg/l)	R2 (Cu) (mg/l)	R3 (Pb) (mg/l)	R4 (controle) (mg/l)	R5 (Zn+Cu) (mg/l)	R6 (Pb+Zn) (mg/l)	R7 (Pb+Cu) (mg/l)	R8 (Zn+Cu+Pb) (mg/l)
NTK afluyente	2445	2445	2445	2445	2445	2445	2445	2445
Amoniacal afluyente	216	216	216	216	216	216	216	216
Amoniacal efluente	150	75	79	75	72	75	62	65
Nitrito efluente	676	732	643	733	677	671	635	598
Nitrato efluente	776	872	728	853	782	654	731	617

Tabela A10: Fração do nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato efluente comparado ao NTK afluyente no período de estabilidade

fração do NTK afluyente	R1 (Zn) (%)	R2 (Cu) (%)	R3 (Pb) (%)	R4 (controle) (%)	R5 (Zn+Cu) (%)	R6 (Pb+Zn) (%)	R7 (Pb+Cu) (%)	R8 (Zn+Cu+Pb) (%)
f nitrito efluente	27,7	30,0	26,3	30,0	27,7	27,5	26,0	24,4
f nitrato efluente	31,8	32,0	29,8	34,9	32,0	26,7	29,9	25,2
f (nitrito+nitrato) efluente	59,4	63,8	56,1	64,9	59,7	54,2	55,9	49,7
f (amoniacal) efluente	6,2	3,1	3,2	3,0	2,9	3,1	2,5	2,7
f (nitrito+nitrato+amoniacal)	65,6	65,0	59,3	67,9	62,6	57,2	58,4	52,4

* f: fração

Tabela A11: Concentração de nitrito nos reatores

tempo (dia)	R1(Zn) (mg/l)	R2(Cu) (mg/l)	R3(Pb) (mg/l)	R4(controle) (mg/l)	R5(Zn+Cu) (mg/l)	R6(Pb+Zn) (mg/l)	R7(Pb+Cu) (mg/l)	R8(Zn+Cu+Pb) (mg/l)
15	1	0	0	0	0	0	1	1
23	1	2	2	1	2	1	1	2
27	10	11	10	9	11	11	10	11
35	119	138	112	94	56	52	53	51
44	440	420	395	448	326	328	287	330
48	460	710	410	538	319	378	367	182
54	779	741	708	765	721	669	579	493
63	441	545	389	478	601	617	495	457
69	538	542	475	597	499	456	453	437
78	893	921	767	925	847	824	781	795
85	997	1055	1109	1176	1143	1143	1158	1117
91	627	612	641	653	606	611	612	702
98	382	325	300	398	340	342	352	301
105	459	492	499	441	373	484	483	482
112	178	196	82	379	176	132	239	96
126	104	87	104	113	55	74	52	29
Média*	676	732	643	733	677	671	635	597
Desvio Padrão*	218	194	253	246	264	253	265	302

*média e desvio padrão referentes ao período de estabilidade dos reatores

Tabela A12: Concentração de nitrato nos reatores

tempo (dia)	R1 (Zn) (mg/l)	R2 (Cu) (mg/l)	R3 (Pb) (mg/l)	R4(controle) (mg/l)	R5 (Zn+Cu) (mg/l)	R6 (Pb+Zn) (mg/l)	R7 (Pb+Cu) (mg/l)	R8 (Zn+Cu+Pb) (mg/l)
15	6	6	5	6	6	5	5	6
23	8	9	7	7	8	7	7	8
27	36	31	23	20	33	32	31	32
35	171	107	156	158	200	109	107	157
44	570	473	498	537	477	374	517	388
48	722	643	654	639	658	510	675	484
54	608	457	403	471	406	346	412	296
63	353	593	430	567	630	393	544	372
69	858	983	829	951	882	814	888	822
78	1023	1250	936	1417	1068	803	821	805
85	881	884	874	939	917	823	914	808
91	991	979	972	983	914	887	862	734
98	233	292	318	371	350	339	382	210
105	334	349	281	413	420	305	327	294
112	439	426	431	466	464	418	462	334
126	72	99	48	109	83	51	105	49
135	116	137	65	124	119	79	83	77
140	163	153	87	174	149	167	78	103
Média*	777	827	728	853	782	654	731	617
Desvio Padrão*	236	275	236	323	226	229	193	227

*média e desvio padrão referentes ao período considerado de estabilidade dos reatores

Tabela A13: Concentração de sólidos suspensos voláteis nos reatores

tempo (dia)	R1 (Zn) (mg/l)	R2 (Cu) (mg/l)	R3 (Pb) (mg/l)	R4 (controle) (mg/l)	R5 (Zn+Cu) (mg/l)	R6 (Pb+Zn) (mg/l)	R7 (Pb+Cu) (mg/l)	R8 (Zn+Cu+Pb) (mg/l)
15	3213	3235	3287	3325	3111	3200	3075	3325
23	1860	1967	1880	1950	1730	1830	1880	1980
30	1550	1470	2088	1813	1138	1875	1250	1875
38	1100	907	760	1260	530	340	640	372
46	550	388	374	337	412	512	468	324
55	354	526	548	552	432	370	322	338
63	172	212	216	140	136	172	106	209
67	516	196	156	235	222	140	104	118
73	280	536	184	595	390	184	248	112
79	362	428	308	443	365	326	284	256
86	323	395	246	468	333	261	246	268
94	165	381	304	307	259	226	251	203
100	232	142	157	502	193	204	229	168
112	202	211	90	359	296	169	90	100
127	185	69	41	110	68	97	70	30
Média	340	383	292	385	319	274	254	229
Desvio Padrão	141	126	126	157	104	124	117	85

*média e desvio padrão referentes ao período de estabilidade dos reatores