

INFLUÊNCIA DOS CÁTIOS (SÓDIO, POTÁSSIO, CÁLCIO E MAGNÉSIO) NO  
TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTES

Adriana Brigante Deorsola

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS  
EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

---

Prof. Geraldo Lippel Sant'Anna Jr., Dr.Ing.

---

Prof. Denize Dias de Carvalho, DSc.

---

Prof. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

---

Prof. Célia Regina Granhen Tavares, DSc.

---

Prof. Márcia Monteiro Machado Gonçalves, DSc.

---

Prof. Selma Gomes Ferreira Leite, DSc.

RIO DE JANEIRO, RJ — BRASIL

SETEMBRO DE 2006

DEORSOLA, ADRIANA BRIGANTE

Influência dos Cátions (Sódio, Potássio,  
Cálcio e Magnésio) no Tratamento  
Biológico de Efluentes [Rio de Janeiro]  
2006

XVII, 162p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ,  
D.Sc., Engenharia Química, 2006)

Tese — Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, COPPE

1. Tratamento Biológico
2. Cátions
3. Salinidade

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

*A Deus e a minha querida e amada  
familia dedico este trabalho.*

## AGRADECIMENTOS

- Agradeço a Deus e a Nossa Senhora por escutar as minhas orações e me dar força para conquistar meus ideais.
- Ao meu esposo, Alberto, pelo seu amor, carinho e incentivo que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.
- A minha mãe (Annett), a minha irmã (Ana Lúcia) e ao meu pai (*In memoriam*) pelo amor, dedicação em todos esses anos de estudo.
- Ao meu querido filho, Breno, cujo nascimento me fez tomar coragem para realizar um dos meus sonhos, o de fazer o doutorado.
- Nem mil palavras poderiam expressar o quanto sou grata ao professor Geraldo Lippel Sant'Anna Jr., por ter sido meu orientador e amigo. Observando-o, ao longo desses quatro anos de convivência, tive a oportunidade de aprender o que é ser um bom profissional sem deixar de ser humano.
- A professora Denize Dias de Carvalho por ter sido minha orientadora e amiga.
- Ao Programa de Engenharia Química que me acolheu, fornecendo condições para o desenvolvimento deste trabalho.
- Aos amigos Gilberto Camarinha e Tainá pela amizade e pela ajuda na coleta dos dados experimentais.
- Aos amigos Sandro Baptista e Márcia Cristina pelo apoio durante a tese.
- Aos colegas do Laboratório de Tecnologia Ambiental da Escola de Química da UFRJ pelo apoio e amizade.
- As professoras Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, Márcia Monteiro Machado Gonçalves, Selma Ferreira Leite e Célia Regina Grahen Tavares por terem aceitado fazer parte da banca de tese.
- Ao CNPQ pelo apoio financeiro na concessão de bolsa.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## INFLUÊNCIA DOS CÁTIOS (SÓDIO, POTÁSSIO, CÁLCIO E MAGNÉSIO) NO TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTES

Adriana Brigante Deorsola

Setembro/2006

Orientadores: Geraldo Lippel Sant'Anna

Denize Dias de Carvalho

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho foi investigado o efeito dos cátions Na, K, Ca e Mg sobre o tratamento biológico de um efluente sintético complexo. Os experimentos foram conduzidos em reatores operados em bateladas seqüenciais (RBS) com ciclo de 24 h e período de reação de 23 h. Os sais foram agregados ao efluente, na forma de cloretos, em teores correspondentes a 2, 4 e 6% m/v e cada condição experimental foi investigada por um período não inferior a 30 dias. Os resultados revelaram que o RBS apresentou capacidade de retenção de microrganismos adaptados aos diferentes níveis de sal, de modo que a remoção de matéria orgânica (DQO e COT) caiu apenas alguns pontos percentuais, em relação ao controle, quando o teor de sal foi crescentemente aumentado. Eficiências de remoção de DQO superiores a 80% foram obtidas mesmo nos ensaios conduzidos com as maiores concentrações salinas. O aumento do teor de sal provocou, no entanto, aumento da turbidez do efluente tratado, fragmentação e aumento do conteúdo de polissacarídeos dos flocos microbianos. Para os sais cloreto de sódio e cloreto de potássio observou-se significativa incorporação dos cátions à biomassa. Houve desaparecimento de metazoários e de protozoários na maior concentração salina (6% m/v).

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D. Sc.)

CATIONS (NATRIUM, KALIUM, CALCIUM AND MAGNESE) INFLUENCE IN  
WASTEWATER BIOLOGICAL TREATMENT

Adriana Brigante Deorsola

September/2006

Advisors:     Geraldo Lippel Sant'Anna  
                  Denize Dias de Carvalho

Department: Chemical Engineering

The effect of Na, Ca, Ca and Mg ions on the biological treatment of a synthetic complex wastewater was investigated in sequencing batch reactors (SBR), operated with 24-h cycles and 23-h period of reaction. The salts were added to the wastewater as chlorides in amounts corresponding to 2, 4 and 6% w/v. Each experimental condition was investigated during a 30-d period. The results indicated that the RBS were able to retain microorganisms very well adapted to the different salt concentrations, assuring high levels of organic matter (COT and DOC) removal. A smooth decrease on COD removal was observed when the salt concentration was increased; however, COD removals higher than 80% were attained even in the assays carried out with the highest salt concentration (6% w/v). The increase on salt concentration caused some detrimental effects like higher turbidity of the treated wastewater, flocs fragmentation and increase of the cell-bound polysaccharide content. Incorporation of cations to the biomass was observed in the experiments with sodium and potassium chloride. Protozoa and Metazoan species were not found in the biomass in the experiments carried out with the highest salt concentration (6% m/v).

## ÍNDICE

CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
CAPÍTULO II	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
II. 1- TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTES SALINOS	5
II.2- REATOR DE BATELADA SEQUÊNCIAL	14
II.2.1- Evolução histórica	14
II.2.2- Operação do Reator de Batelada Seqüencial	15
II.2.3- Reator de Batelada Seqüencial e Efluentes Salinos	18
II. 3- O PAPEL DOS CÁTIIONS NA FLOCULAÇÃO	23
CAPÍTULO III	
MATERIAIS E MÉTODOS	41
III.1 – UNIDADE EXPERIMENTAL	41
III.1.1 - Bio-reactores de Batelada Seqüencial	41
III.1.2 -Condições Operacionais	42
III.2 – AFLUENTE	43
III.3 - ACLIMATAÇÃO DA BIOMASSA	46
III.4- MÉTODOS ANALÍTICOS E DETERMINAÇÕES	48
III.4.1- Determinação do Coeficiente Volumétrico de Transferência de Oxigênio ( $K_{La}$ )	49
III 4.2 – Tempo de Mistura	50
III.4.3- Demanda Química de Oxigênio (DQO)	51
III 4.4- Carbono Orgânico Total (COT)	52
III 4.5- Determinação da Eficiência de Remoção da DQO e COT	53
III 4.6- Taxa Específica de Consumo de Substrato ( $U_o$ )	53
III.4.7- pH	54
III 4.8- Amônia	54
III 4.9- Oxigênio Dissolvido (OD)	54
III 4.10- Turbidez	55
III 4.11- Cloretos	55
III 4.12-Determinação dos Cátions Cálcio, Sódio, Magnésio e Potássio	55

III 4.13- Sólidos Suspensos Totais e Voláteis – determinações associadas à biomassa	56
III 4.14- Índice Volumétrico de Lodo (IVL)	56
III 4.15- Teor de Proteínas na Biomassa	56
III 4.16- Teor de Polissacarídeos Ligados aos Flocos Microbianos	57
III 4.17-Observações Microscópicas	58
CAPÍTULO IV	
RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
IV.1 - Determinação de Coeficiente Volumétrico de Transferência de Oxigênio ( $K_{La}$ )	61
IV.2 - Determinação do Tempo de Mistura	63
IV.3 - Acompanhamento da DQO e da Eficiência de Remoção da DQO ao Longo do Período Operacional	63
IV.3.1 - Acompanhamento da DQO Durante a Etapa de Reação de Ciclos Típicos	66
IV.4 - Acompanhamento da Concentração de Carbono Orgânico Total ao Longo do Período Operacional	70
IV.5 - Acompanhamento da Concentração de Amônia ao Longo do Período Operacional	71
IV.5.1 - Acompanhamento do Teor de Amônia Durante a Etapa de Reação de Ciclos Típicos	72
IV.6 - Acompanhamento do pH ao Longo do Período Operacional	76
IV.7 - Acompanhamento da Turbidez ao Longo do Período Operacional	77
IV.8 - Acompanhamento da Concentração de Oxigênio Dissolvido ao Longo do Período Operacional	79
IV.9 - Acompanhamento da Concentração de Cloreto para Cada Regime Salino Investigado	79
IV.10 - Sumário dos Valores Médios e Desvios Padrão dos Parâmetros Associados ao Afluente e ao Monitoramento do Desempenho dos Bio-reatores	81
IV.11 - Acompanhamento dos Sólidos Suspensos Totais e Voláteis ao Longo do Período Operacional	84
IV.11.1 - Variação do Teor de Sólidos no Decorrer das Bateladas Conduzidas com Diferentes Teores de Sal.	86
IV.12- Acompanhamento dos Teores de Polissacarídeos Ligados e do Teor de Proteínas do Lodo ao Longo do Período Operacional	89
IV.12.1 - Acompanhamento das Razões PS/SVS, PTN/SVS e PS/PTN no Decorrer	

das Bateladas Conduzidas com Diferentes Teores de Sal.	91
IV.13 - Acompanhamento da Sedimentabilidade da Biomassa ao Longo do Período Operacional	97
IV.14 - Acompanhamento do Teor dos Cátions Incorporados ao Lodo.	98
IV.15 - Valores Médios e Desvios-padrão dos Parâmetros Associados à Biomassa Presente nos Bio-reatores	99
IV.16 - Observações Microscópicas	102
IV.17 - Esquema de Floculação e Incorporação dos Cátions à Biomassa.	111
CAPÍTULO V	
Conclusão	115
CAPÍTULO VI	
Referências Bibliográficas	118
ANEXOS	
Anexo A.1- Curva de Calibração para Demanda Química de Oxigênio	126
Anexo A.2- Curva de Calibração de Proteínas	127
Anexo A.3- Curva de Calibração de Polissacarídeos	128
Anexo B.1 -Dados experimentais do efluente para o sistema isento de sal	134
Anexo B.2 -Dados experimentais do efluente para o sistema suplementado com NaCl	135
Anexo B.3- Dados experimentais do efluente para o sistema suplementado com KCl	137
Anexo B.4- Dados experimentais do efluente para o sistema suplementado com CaCl <sub>2</sub>	139
Anexo B.5- Dados experimentais do efluente para o sistema suplementado com MgCl <sub>2</sub>	141
Anexo B.6- Dados experimentais do afluente para o sistema isento de sal	143
Anexo B.7 - Dados experimentais do afluente para o sistema com NaCl e KCl	144
Anexo B.8 - Dados experimentais do afluente para o sistema com CaCl <sub>2</sub> e MgCl <sub>2</sub>	146
Anexo B.9 - Dados experimentais do efluente para o sistema isento de sal– amostras coletadas no início do tempo de reação	148
Anexo B.10 - Dados experimentais do efluente para suplementado com NaCl– amostras coletadas no início do tempo de reação	149
Anexo B.11 - Dados experimentais do efluente para suplementado com KCl– amostras coletadas no início do tempo de reação	150
Anexo B.12 - Dados experimentais do efluente para suplementado com CaCl <sub>2</sub> – amostras coletadas no início do tempo de reação	151

Anexo B.13 - Dados experimentais do efluente para suplementado com $MgCl_2$ – amostras coletadas no início do tempo de reação	152
Anexo B.14- Dados do acompanhamento operacional ao longo de uma batelada	154
Anexo B 15- Concentração dos cátions na biomassa	161
Anexo B.16- Tempo de mistura	162

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1- Representação esquemática do ciclo de operação do RBS	16
Figura II.2- Modelo caixa de ovos – exopolímeros ligados pelo cálcio	24
Figura II.3- - Estrutura do floco após a dessorção de SPE e de células bacterianas	27
Figura II.4- Representação esquemática das pontes de cátions divalentes dentro da matriz dos flocos	35
Figura III.1 Unidade Experimental: reatores e sistema de aeração e agitação	42
Figura III.2- Ciclo de operação dos reatores ao longo de uma batelada	43
Figura IV.1 - Acompanhamento da concentração de oxigênio dissolvido ao longo do tempo – ensaio de determinação do $K_{La}$ para a vazão de ar de $5 \text{ cm}^3/\text{min}$	61
Figura IV.2- Determinação de $K_{La}$ segundo a equação III.2 para a vazão de ar de $5 \text{ cm}^3/\text{min}$	61
Figura IV.3 - Variação de $K_{La}$ em função da velocidade superficial do gás ( $U_g$ )	62
Figura IV.4 - Valores de DQO residual em função do tipo no efluente tratado e da concentração de sal investigado.	63
Figura IV.5 - Variação da Eficiência de remoção da DQO no efluente tratado em função do tipo e da concentração de sal investigado.	64
Figura IV.6 - Variação da DQO (normalizada) no meio reacional ao longo do tempo para os ensaios com NaCl	66
Figura IV.7 - Variação da DQO (normalizada) no meio reacional ao longo do tempo para os ensaios com KCl	67
Figura IV.8 - Variação da DQO (normalizada) no meio reacional ao longo do tempo para os ensaios com $\text{CaCl}_2$	68
Figura IV.9 - Variação da DQO (normalizada) no meio reacional ao longo do tempo para os ensaios com $\text{MgCl}_2$	68
Figura IV.10 - Variação da taxa inicial específica de consumo de substrato biodegradável ( $U_o$ ) em função do teor de sal.	69
Figura IV.11 – Variação da eficiência de remoção da COT no efluente tratado em função do tipo e da concentração de sal investigado.	70
Figura IV.12 - Variação da Amônia Residual no efluente tratado em função do tipo e da concentração de sal investigado.	71
Figura IV.13 – Acompanhamento da concentração de amônia residual ao longo de	

um período de 24 horas para diferentes teores de NaCl.	73
Figura IV.14 – Acompanhamento da concentração de amônia residual ao longo de um período de 24 horas para diferentes teores de KCl.	73
Figura IV.15 – Acompanhamento da concentração de amônia residual ao longo de um período de 24 horas para diferentes teores de MgCl <sub>2</sub>	7
Figura IV.16 – Acompanhamento da concentração de amônia residual ao longo de um período de 24 horas para diferentes teores de CaCl <sub>2</sub>	75
Figura IV.17- Variação do pH no efluente tratado em função do tipo e da concentração de sal investigado.	76
Figura IV.18- Variação da turbidez no sobrenadante em função do tipo e da concentração de sal investigado	78
Figura IV.19- Variação dos valores médios da razão SVS/STS em função do tipo e da concentração de sal investigado.	84
Figura IV.20 - Variação do teor de SVS no RBS no decorrer da etapa de reação – ensaios típicos com diferentes teores de NaCl	86
Figura IV.21 - Variação do teor de SVS no RBS no decorrer da etapa de reação – ensaios típicos com diferentes teores de KCl	87
Figura IV.22 - Variação do teor de SVS no RBS no decorrer da etapa de reação – ensaios típicos com diferentes teores de CaCl <sub>2</sub>	87
Figura IV.23 - Variação do teor de SVS no RBS no decorrer da etapa de reação – ensaios típicos com diferentes teores de MgCl <sub>2</sub> .	88
Figura IV.24 – Variação dos valores médios da razão PS/SVS em função do tipo e da concentração de sal investigado.	89
Figura IV.25 – Variação dos valores médios da razão PTN/SVS em função do tipo e da concentração de sal investigado.	90
Figura IV.26- Variação dos valores médios da razão PS/PTN em função do tipo e da concentração de sal investigado.	91
Figura IV.27 - Variação da razão PS/SVS e PTN/SVS ao longo do período de reação no RBS – ensaios típicos conduzidos com diferentes teores de NaCl.	92
Figura IV.28 - Variação da razão PS/SVS e PTN/SVS ao longo do período de reação no RBS – ensaios típicos conduzidos com diferentes teores de KCl.	92
Figura IV.29 - Variação da razão PS/SVS e PTN/SVS ao longo do período de reação no RBS – ensaios típicos conduzidos com diferentes teores de CaCl <sub>2</sub> .	93

Figura IV.30 - Variação da razão PS/SVS e PTN/SVS ao longo do período de reação no RBS – ensaios típicos conduzidos com diferentes teores de MgCl <sub>2</sub> .	93
Figura IV.31 - Variação da razão PS/PTN no lodo do RBS no decorrer da etapa de reação - ensaios típicos com diferentes concentrações de NaCl.	94
Figura IV.32 - Variação da razão PS/PTN no lodo do RBS no decorrer da etapa de reação - ensaios típicos com diferentes concentrações de KCl.	95
Figura IV.33 - Variação da razão PS/PTN no lodo do RBS no decorrer da etapa de reação - ensaios típicos com diferentes concentrações de CaCl <sub>2</sub> .	95
Figura IV.34- Variação da razão PS/PTN no lodo do RBS no decorrer da etapa de reação - ensaios típicos com diferentes concentrações de MgCl <sub>2</sub> .	96
Figura IV.35 - Índice Volumétrico de Lodo em função do tipo e da concentração de sal investigado. versus teor de sal.	97
Figura IV.36- Concentração do cátion na biomassa em função do tipo e da concentração de sal investigado. teor de sal.	98
Figura IV.37 – Imagem de um floco microbiano com forma pouco definida – sistema isento de sal – Microscopia ótica – aumento de 40 x	103
Figura IV.38 – Imagem de protozoários pendunculados ligados à massa microbiana do floco – sistema isento de sal – Microscopia ótica – aumento de 40 x	103
Figura IV.39- Floco microbiano compacto e sem filamentos – sistema com 2% m/v de NaCl – microscopia ótica - aumento de 40x	104
Figura IV.40- Floco microbiano com forma definida – sistema com 4% m/v de NaCl – microscopia ótica - aumento de 40x	104
Figura IV.41- Floco microbiano denso e com forma definida e sem filamentos – sistema com 6% m/v de NaCl – microscopia ótica - aumento de 40x	105
Figura IV.42- Flocos microbianos fragmentados e sem filamentos – sistema com 6% m/v de NaCl – microscopia ótica - aumento de 10x	105
Figura IV.43- Floco microbiano com forma definida e com poucos filamentos – sistema com 2% m/v de KCl – microscopia ótica - aumento de 40x	106
Figura IV.44- Floco microbiano com forma definida e sem filamentos – sistema com 4% m/v de KCl – microscopia ótica - aumento de 40x	106
Figura IV.45- Flocos fragmentados com presença de protozoários – sistema com 4% m/v CaCl <sub>2</sub> - aumento de 40x	107
Figura IV.46- Flocos microbianos fragmentados – sistema com 6% m/v CaCl <sub>2</sub> -	

aumento de 10x	108
Figura IV.47- Floco microbiano com forma definida. A região mais escura pode corresponder a depósito de sal - sistema com 6% m/v $\text{CaCl}_2$ - aumento de 40x.	108
Figura IV.48- Flocos fragmentados – sistema com 4% m/v $\text{MgCl}_2$ aumento de 10x	109
Figura IV.49- Flocos densos com cristais ao seu redor – sistema com 4% m/v $\text{MgCl}_2$ - aumento de 40x	109
Figura IV. 50 - Flocos microbianos fragmentados – sistema com 6% m/v $\text{MgCl}_2$ - aumento de 10x	110
Figura IV.51- Flocos densos apresentando regiões mais escuras – sistema com 6% m/v $\text{MgCl}_2$ - aumento de 40x	110
Figura IV.52- Esquema ilustrativo da incorporação dos cátions aos flocos microbianos.	113
Figura IV.- 53- Esquema ilustrativo das mudanças ocorridas nos flocos microbianos em função do aumento da salinidade.	114

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1 – Composição iônica de alguns ambientes extremamente salinos	6
Tabela III.1- Composição do afluente sintético	44
Tabela III.2- Concentração e tipo de sais dos cátions adicionados	45
Tabela III.3- Controles analíticos e operacionais ao longo de uma dada batelada no RBS	49
Tabela III.4- Concentração de sal e diluição utilizada para a determinação de DQO	52
Tabela IV.1 - Tempo de operação dos reatores	60
Tabela IV.2 - Valores de $K_{La}$ e de $U_g$ em função da vazão de ar	62
Tabela IV.3 - Valores médios de eficiência de remoção da DQO e intervalo de confiança de 95% para a média.	65
Tabela IV.4 - Concentração de cloreto em cada regime salino	80
Tabela IV.5 - Médias e desvios padrão dos parâmetros monitorados no afluente	81
Tabela IV.6 - Médias e desvios padrão dos parâmetros monitorados no efluente tratado e eficiência de remoção da matéria orgânica.	82
Tabela IV.7 - Valores médios da razão SVS/STS e intervalo de confiança de 95% para a média.	86
Tabela IV.8 - Resumo das Médias e Desvios-Padrão das determinações relativas à biomassa dos bio-reatores nos diversos regimes salinos	100

## NOMENCLATURA

$K_L a$ coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio	[ T <sup>-1</sup> ]
$U_g$ velocidade superficial do gás	[ L T <sup>-1</sup> ]
$C_s$ concentração de saturação	[ M L <sup>-3</sup> ]
$C_1$ concentração de oxigênio no tempo t	[ M L <sup>-3</sup> ]
$U_o$ taxa específica de consumo de substrato	[ M M <sup>-1</sup> T <sup>-1</sup> ]
t tempo	[ T ]
$X_b$ concentração de biomassa expressa como proteína total	[ M L <sup>-3</sup> ]
$C_a$ concentração inicial de DQO ou COT no afluente	[ M L <sup>-3</sup> ]
$C_s$ concentração de DQO ou COT na fase líquida no final do tempo de reação	[ M L <sup>-3</sup> ]

## LETRA GREGA

$\eta$ eficiência de remoção DQO ou COT	[ % ]
---	-------

## ABREVIACOES

DQO demanda química de oxigênio  
DBO demanda bioquímica de oxigênio  
DLVO Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek  
DCB pontes dos cátions divalentes  
COT carbono orgânico total  
 $K_{La}$  coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio  
OD oxigênio dissolvido  
TSC tempo de sucção por capilaridade  
REF resistência específica de filtração  
SPE substâncias poliméricas extracelulares  
PS oligossacarídeos  
PTN proteína  
IVL ndice volumétrico de lodo  
N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> nitrogênio amoniacal  
SVS sólidos voláteis suspensos  
STS sólidos totais suspensos  
TRH tempo de retenção hidráulica  
RBS reator batelada seqüencial

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os processos de tratamento biológico vêm sendo largamente utilizados na tentativa de minimizar os danos ambientais causados pelo despejo de efluentes domésticos e industriais nos corpos receptores. Dentre os fatores que podem afetar o desempenho do tratamento secundário estão mudanças na carga orgânica, aumento da concentração de sais, presença de compostos recalcitrantes e de substâncias tóxicas.

A importância da compreensão do efeito da presença de sais no tratamento biológico se deve ao fato de vários tipos de atividades industriais produzirem efluentes salinos. A política de minimização da geração de resíduos acaba resultando em volumes menores de efluentes e com concentrações maiores de compostos orgânicos e inorgânicos, como os sais, aumentando a diversidade de fontes produtoras de efluentes salinos. Além disso, crescem as exigências das agências ambientais com relação à recuperação de sistemas naturais contaminados, envolvendo a recuperação de águas subterrâneas e de regiões costeiras salinas, além da lixívia de aterros sanitários (SANTOS, 1997).

Os maiores problemas encontrados no tratamento biológico de efluentes salinos são: limite da adaptação de culturas convencionais (não-halofílicas) aos ambientes salinos, sensibilidade às mudanças na força iônica, redução na taxa de degradação dos substratos e aumento do teor de sólidos suspensos no efluente final (WOOLARD e IRVINE, 1995).

Um aspecto importante do processo do tratamento biológico é a separação das fases líquida e sólida. O desempenho do tratamento biológico de efluentes depende da estabilidade da estrutura do lodo. Mudanças na estabilidade ou agregação dos flocos

microbianos podem alterar as características de sedimentação, resultando em arraste da biomassa e perda da eficiência do processo (MARTINEZ *et al*, 2004). A floculação, processo de agregação microbiana, é crítica para a separação sólido/líquido e uma floculação ruim acarreta sedimentabilidade e filtração (desaguamento) deficientes. Como resultado, a deterioração da qualidade do efluente poderá ocorrer, com o aumento da turbidez e do teor de sólidos suspensos e aumento da resistência à filtração (SOBECK e HIGGINS, 2002). Há registros de que lodos desenvolvidos em ambientes, cuja salinidade tenha sido aumentada, não apresentam boa floculação (KINCANNON e GAUDY, 1966).

As células microbianas produzem substâncias poliméricas extracelulares (SPE) que são responsáveis pelo aumento de pontes de ligação entre os flocos, que contribuem para a boa sedimentação. HSIEH<sup>1</sup> *et al* (1994) apud SPONZA (2003) reportaram que as SPE no sistema de lodo ativado são de dois tipos: SPE ligadas aos flocos na biomassa (polímeros capsulares, gel condensado, polímeros fracamente ligados, material orgânico ligado) e SPE solúveis (macromoléculas solúveis, colóides, gel). SPONZA (2003) verificou que o desempenho do processo biológico depende das características dos flocos, da composição das SPE, em termos de proteínas e polissacarídeos, e que essas características variam conforme a composição do efluente.

O papel dos cátions no mecanismo de floculação tem sido investigado por pesquisadores, que têm mostrado que os cátions e os biopolímeros extracelulares, produzidos pelos microrganismos, estão envolvidos no processo de formação dos flocos de lodo (BRUSS *et al*, 1992; HIGGINS e NOVAK, 1997).

Do exame da literatura pode-se dizer que, no tema desta proposta, existem duas correntes de publicações. Uma delas contempla fortemente os efeitos adversos causados pela salinidade e investiga o efeito da concentração de NaCl sobre o desempenho do processo de lodo ativado (LUDZAC e NORAN, 1965; KARGI e UYGUR, 1996; KARGI e

---

<sup>1</sup> Hsieh K.M, *et al* (1994)- Interactions of Microbial Biofilms with Toxic Trace Metals. Observation and Modeling of Cell Growth, Attachment, and Production of Extracellular Protein – Biotechnology Bioeng. 44:219-231

UYGUR, 2004). Entretanto, pouco se investigou sobre a estrutura dos flocos, em termos de seus constituintes (polissacarídeos e proteínas), assim como sobre o efeito na diversidade microbiana (protozoários e metazoários).

A outra corrente de publicações, menos numerosa, investiga o papel dos cátions no interior dos flocos, propondo alguns modelos de estrutura desses aglomerados. Investigam-se também os efeitos dos cátions sobre a sedimentação e o desaguamento dos lodos (BRUSS *et al.*, 1992; MURTHY e NOVAK, 1998; SOBECK e HIGGINS 2002). Porém, as concentrações utilizadas nesses trabalhos são baixas, da ordem de meq/L ou mMol/L e pouco se contempla o desempenho do processo biológico, em termos de eficiência de remoção da demanda química de oxigênio, do carbono orgânico total, da amônia, entre outros. Uma característica comum dos trabalhos é que a maioria utilizou o sistema de lodos ativados em suas investigações. No entanto, o sistema de lodos ativados apresenta como desvantagem a produção de lodo, que acaba por ser um resíduo desse processo.

O Reator Batelada Seqüencial constitui-se em interessante alternativa ao sistema de lodos ativados, pois as instalações são, em geral, menores do que as utilizadas para o sistema de lodos ativados. Esse tipo de reator é flexível em relação à carga orgânica, tornando possível sua aplicação em unidades que apresentem grandes flutuações na composição dos afluentes. Além disso, diferentes funções (aeróbia, anaeróbia, anóxica) podem ocorrer em um só tanque, o que dependerá do objetivo do tratamento do efluente (KETCHUM, 1997). Esta flexibilidade permite que o RBS seja usado no tratamento de vários tipos de efluentes (FREIRE, 1999).

Frente ao exposto, o presente trabalho tem os seguintes objetivos:

### **Objetivo Geral**

Investigar o efeito dos cátions (sódio, potássio, magnésio e cálcio), na forma de cloretos, nas concentrações de 0, 2, 4 e 6% m/v do sal correspondente, no tratamento biológico de efluentes, utilizando Reator Batelada Seqüencial.

### **Objetivos Específicos**

- Investigar o efeito dos cátions em diferentes concentrações sobre o processo de biodegradação da matéria orgânica e a nitrificação em Reator Batelada Seqüencial;
- avaliar os efeitos da salinidade e dos cátions sobre a estrutura e propriedades dos flocos biológicos (dimensão, presença de filamentos, teores de polissacarídeos e proteínas, sedimentabilidade);
- observar esses efeitos sobre a diversidade microbiana (presença de protozoários e metazoários).

## CAPÍTULO II

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente Capítulo apresenta a revisão bibliográfica, na qual são mencionados alguns trabalhos marcantes sobre o efeito da salinidade, em particular de NaCl, no desempenho do tratamento biológico. Em seguida, faz-se uma abordagem sobre o Reator de Batelada Seqüencial (RBS) e sua utilização. Por último, são apresentados os trabalhos que mostram o papel dos cátions, relacionados a esta pesquisa, no tratamento biológico, sob a ótica da atuação na formação dos flocos microbianos.

#### II. 1- TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTES SALINOS

Na natureza encontram-se exemplos de ambientes ricos em sais, como a água do mar, que contém 3% m/v de NaCl e pequenas quantidades de outros minerais. Os microrganismos encontrados na água do mar, em salmouras, em salinas ou em ambientes salinos são chamados de halofílicos (halos= sal e philus= amante). A concentração de NaCl necessária ao crescimento dos microrganismos permite classificá-los em ligeiramente halofílicos (1-6 % m/v), moderadamente halofílicos (6-15% m/v) e extremamente halofílicos (15-30% m/v) (MADIGAN *et al*, 1997).

As archeas são exemplos de organismos extremamente halofílicos que habitam ambientes salinos. Os organismos extremamente halofílicos precisam de uma quantidade alta de sal para sobreviver, muitas vezes próxima à saturação (32% m/v de NaCl), embora algumas espécies cresçam vagarosamente nesta salinidade. Ambientes naturais extremamente salinos são raros de ser encontrados. A Tabela II.1 mostra a composição iônica de alguns ambientes hipersalinos. Great Salt Lake em Utah, USA é um exemplo de

ambiente salino, a composição de sua água é a mesma da água do mar, porém, mais concentrada em sais. O sódio é o cátion predominante e o cloro o ânion dominante. O Mar Morto é outro exemplo de ambiente hipersalino, embora a concentração de sódio seja menor do que a encontrada no Great Salt Lake (MADIGAN *et al*, 1997).

Tabela II.1 – Composição iônica de alguns ambientes extremamente salinos

Íon	Great Salt Lake (g/L)	Mar Morto (g/L)	Água do mar (g/L)
Na <sup>+</sup>	105	40,1	10,6
K <sup>+</sup>	6,7	7,7	0,38
Mg <sup>2+</sup>	11	44	1,27
Ca <sup>2+</sup>	0,3	17,2	0,40
Cl <sup>-</sup>	181	225	18,9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	27	0,5	2,65

Fonte: (MADIGAN *et al*, 1997)

Efluentes industriais de diversas procedências tais como: indústrias alimentícias (refinarias de sal, processamento de pescado, laticínios), petroquímicas, cloroquímicas, curtumes, indústrias farmacêuticas etc, podem apresentar compostos salinos em alta concentração, em conjunto com grande variedade de compostos orgânicos (FREIRE, 1999). O cloreto de sódio é o sal comumente encontrado em maior quantidade em efluentes salinos de diversas indústrias, além de ser o principal constituinte salino dos mananciais (SANTOS, 1997).

A elevada salinidade afeta as trocas das espécies químicas entre o meio ambiente e o interior das células microbianas, podendo acarretar mudanças nas taxas de metabolização de nutrientes e mudanças morfológicas associadas às alterações na parede celular e nos exopolímeros a ela ligados (FREIRE, 1999).

O tratamento biológico de efluentes salinos resulta, em geral, em perda da eficiência de remoção da DBO, devido ao efeito adverso dos sais sobre a flora microbiana.

Concentrações de sais acima de 1% m/v podem causar plasmólise e/ou perda da atividade celular (KARGI e DINCER, 1996).

A utilização de bactérias halofílicas ou organismos halotolerantes no tratamento de efluentes salinos tem sido objeto de estudo de diversos autores. Ingram, em 1940, mostrou que a respiração endógena de *Bacillus cereus* aumentou em presença de soluções com concentrações de NaCl maiores do que 1% m/v. Em estudo realizado com *Escherichia coli*, Doudoroff, em 1940, concluiu que as células possuem um grau maior de adaptabilidade no início da fase estacionária, quando comparado com outras fases do crescimento celular (KARGI e DINCER, 1996).

O exame da literatura revelou a existência de diversos trabalhos sobre o efeito dos sais no tratamento de efluentes. Alguns desses trabalhos serão comentados a seguir.

LAWTON e EGGERT (1957) estudaram os efeitos de altas concentrações de sal (NaCl) sobre os biofilmes formados em filtros biológicos (“trickling filter”). Os resultados da pesquisa mostraram que o aumento da concentração de sal acima de 20 g/L, mesmo depois da aclimatação da biomassa, ocasionou perda de 10-15% na eficiência de remoção da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), quando comparado ao sistema isento de sal.

STWEART *et al* (1962) estudaram a aplicabilidade do sistema de aeração prolongada no tratamento de efluentes salinos, A adição de água do mar ao efluente (correspondendo a 30% do volume total) resultou na redução da eficiência de remoção da DBO e no aumento do teor de sólidos totais suspensos no efluente tratado. Eles concluíram que mudanças severas no grau de salinidade combinadas com elevadas cargas hidráulica e orgânica causavam redução temporária da eficiência do tratamento biológico.

LUDZACK e NORAN (1965) compararam os efeitos dos íons cloreto sobre o processo de lodos ativados e sobre o processo de digestão anaeróbia. A concentração de cloreto variou de 100 a 20.000 mg/L (0,01 - 2% m/v). No processo de lodos ativados concentrações de íons cloreto acima de 8g/L (13,2 g /L de NaCl - 1,32% m/v) resultaram no

aumento da concentração de sólidos no efluente, perda de 10% na eficiência de remoção da DBO, redução da floculação e efeitos adversos no processo de nitrificação. O processo de digestão anaeróbia apresentou maior sensibilidade às variações de cloreto e às altas concentrações salinas do que o processo de lodos ativados. O elevado teor de cloreto além de causar perda da eficiência do processo de digestão anaeróbia, ocasionou dificuldades de adaptação da biota, requerendo um período maior de aclimatação da biomassa do que o necessário para os lodos ativados.

Os estudos realizados por KINCANNON e GAUDY JR, (1966, 1968) e KINCANNON, GAUDY e GAUDY JR (1966), utilizando o processo contínuo de lodos ativados, mostraram que concentrações elevadas de sal (NaCl) poderiam causar decréscimo na taxa de remoção de substrato. Os experimentos mostraram que choques de salinidade causavam redução da concentração da biomassa e da eficiência de remoção do substrato, que podiam ser recuperadas por meio de uma adequada aclimatação. Os autores verificaram que o lodo aclimatado em um ambiente pouco salino suportava choques de aumento de salinidade melhor do que o lodo aclimatado em meios fortemente salinos poderia suportar choques de decréscimo da concentração de sal. Também, foi constatado que o lodo desenvolvido em ambientes altamente salinos, de 30 g/L de NaCl (3,0% m/v), não apresentava boa floculação, evidenciando a influência desses ambientes sobre a sedimentação.

TOKUZ e ECKENFELDER (1979) e TOKUZ (1986) estudaram os efeitos dos sais inorgânicos cloreto de sódio e sulfato de sódio no desempenho do sistema de lodos ativados. Os resultados indicaram que concentrações de até 35 g/L (3,5% m/v) de NaCl não causaram efeitos adversos sobre o processo de lodos ativados e que os valores de sólidos suspensos no efluente permaneceram baixos (menores do que 10 mg/L). O aumento da concentração de sal foi acompanhado pelo aumento da demanda química de oxigênio (DQO) do efluente tratado, pelo aparecimento de microrganismos filamentosos e redução da população de protozoários. Estes desapareceram quando a concentração foi superior ao valor de 35 g/L de NaCl e coincidiu com o aumento da turbidez, do teor de sólidos suspensos e da DQO do efluente tratado. Apesar do período de aclimatação ter sido

aumentado, não houve melhora da qualidade do efluente. A adição de sulfato de sódio não causou deterioração apreciável da qualidade do efluente, em termos de sólidos suspensos e DQO, mas para concentrações acima de 26g/L houve desaparecimento de certos grupos ciliados.

WOOLARD e IRVINE (1994) investigaram a utilização de microrganismos halofílicos, isolados do solo hipersalino de Great Salt Lake, USA, no tratamento de um efluente sintético com alto teor de sal (15% m/v). Os experimentos foram conduzidos em reator de batelada seqüencial com biofilme (RBSB) e utilizaram fenol como fonte de carbono e energia para os microrganismos. Os resultados mostraram que a utilização do RBSB resultou em maior retenção da biomassa no reator, produzindo um efluente estável e com alta qualidade, uma vez que a remoção do fenol foi de 99%.

WOOLARD e IRVINE (1995a) investigaram a utilização de microrganismos halofílicos e halotolerantes na degradação do fenol, dando seqüência ao trabalho iniciado anteriormente. Os resultados dos testes em batelada mostraram que o crescimento dos microrganismos ocorreu em concentrações salinas de 1 a 15% m/v, mas a remoção quase completa do fenol (99%) só foi obtida em meios contendo pelo menos 5% m/v de sal. Os testes conduzidos no RBSB mostraram que os microrganismos formaram um biofilme no reator, o qual permitiu que o desempenho deste não fosse afetado quando submetido a um choque de salinidade, quando a concentração salina passou de 1 para 15% m/v.

HAMODA e ATTAR (1995) estudaram o desempenho e a cinética do processo de lodos ativados no tratamento de efluentes salinos e não-salinos. O experimento foi realizado em um reator de mistura completa, operando com diferentes idades do lodo (3 a 20 dias), diferentes cargas orgânicas (0,5 a 20 kg de DQO/kg SSV.d) e com concentrações de zero, 10 e 30 g/L de NaCl. Os resultados mostraram que o aumento da idade do lodo de 3 para 15 dias aumentou a eficiência de remoção do carbono orgânico total (COT), mesmo quando a salinidade do meio foi aumentada. O aumento da salinidade não inibiu o crescimento da biomassa, provavelmente, pelo crescimento predominante de microrganismos halotolerantes. De acordo com os autores, a capacidade dos

microrganismos sobreviverem e crescerem seria função do seu estágio de desenvolvimento e de adaptação ao ambiente salino. O sal, aparentemente, estimularia a agregação das células microbianas e melhoraria a sedimentação. O estudo concluiu que a resposta do lodo aclimatado ao ambiente salino, em diferentes condições de operação, foi similar ao do lodo de ambiente não-salino e que o modelo cinético desenvolvido para efluentes não-salinos poderia ser usado com sucesso para efluentes salinos.

KARGI e UYGUR (1996) conduziram um experimento em um reator composto de uma coluna de percolação aerada, cuja finalidade era verificar a eficiência e a taxa de remoção da DQO por três culturas de microrganismos (*Zooglea ramigera*, *Halobacter halobium* e biomassa de lodo ativado) ou pela combinação das culturas (biomassa de lodo ativado e *Halobacter halobium*). Além disso, determinar qual a influência do aumento da concentração de sais no processo. Os resultados da primeira fase dos experimentos, conduzidos com um efluente sintético com DQO inicial de 5500 mg/L e 1% m/v de NaCl, mostraram que a combinação das culturas de lodo ativado com *Halobacter halobium* foi mais eficiente na remoção da DQO, resultando em quase 90% de eficiência. Em uma segunda etapa, a influência do aumento da salinidade do meio (1% a 5% m/v) foi avaliada utilizando a cultura mista. Os resultados desta etapa mostraram que a eficiência de remoção da DQO para concentrações baixas (1% e 2% m/v) não foram significativamente diferentes (em torno de 90%) e que, provavelmente, os microrganismos originados da cultura de lodos ativados foram os responsáveis por esses resultados. A eficiência de remoção da DQO foi mais baixa para a concentração de 3% de sal (em torno de 60%), provavelmente, por que essa concentração era baixa para estimular a atividade de *Halobacter* e alta a ponto de causar inibição da cultura de lodos ativados. *Halobacter halobium* tem seu crescimento ótimo em concentração em torno de 15% m/v. A combinação das culturas de lodo ativado e de *Halobacter halobium*, mostrou ser particularmente benéfica para o tratamento de efluentes salinos com concentrações de sais de 4% m/v, pois a eficiência de remoção de DQO aumentou para quase 90%, quando havia predomínio da cultura de *Halobacter halobium*.

KARGI e DINCER (1996) estudaram os efeitos adversos do aumento da concentração de NaCl no tratamento biológico de um efluente sintético. Os experimentos foram conduzidos em um tanque aerado, operado em batelada alimentada. A concentração do sal variou de 0 a 5% m/v, e o meio foi inoculado com uma cultura dominante de *Zooglea ramigera*. O aumento da concentração de NaCl de 0 para 5% m/v causou redução na eficiência e na taxa de remoção da DQO, que passaram de 85 para 60% e de 370 para 264 mg DQO/L.h, respectivamente.

DALMACIJA *et al* (1996) estudaram a tratabilidade da água de produção de petróleo, cuja natureza dos poluentes e alta salinidade dificultam o seu tratamento. Em um reator de lodos ativados, foi investigada a adição de carvão ativado e o efeito da diluição no tratamento deste tipo de efluente. A adição de carvão ativado ao bio-reator melhorou o índice volumétrico de lodo (IVL), havendo decréscimo do teor de sólidos suspensos no efluente proveniente do sedimentador. A mistura de 25% de água de produção de petróleo com 75% de água e a utilização do carvão ativado aumentaram o taxa de remoção do substrato. O efeito positivo do carvão ativado pode ser explicado pelo seu poder de promover a adesão dos microrganismos. Estes formam um biofilme sobre o carvão, evitando o arraste das bactérias quando submetidas à cargas hidráulicas altas. De acordo com os autores, a diluição aumentou o taxa de remoção da matéria orgânica devido ao decréscimo de sais inorgânicos e de agentes inibidores do processo biológico.

CAMPOS (2000) utilizou a combinação de processos de filtração com membranas (microfiltração) e tratamento biológico (reator aeróbio air-lift) no tratamento de um tipo de efluente salino, a água de produção de petróleo. A microfiltração removeu boa parte dos óleos e graxas do efluente, resultando em remoções médias de DQO, carbono orgânico total, óleos e graxas e fenóis de 35%, 25%, 92% e 35% , respectivamente. O permeado obtido foi alimentado a um reator air-lift, contendo como suporte partículas de estireno. As eficiências de remoção da DQO, COT, fenóis e amônia foram de 65%, 80%, 62% e 42%, respectivamente.

DINCER e KARGIR (2001) investigaram os efeitos inibitórios dos sais sobre a nitrificação utilizando uma unidade experimental de lodos ativados. Os experimentos avaliaram o desempenho do sistema de lodos ativados e a cinética de nitrificação de um efluente sintético isento de sal e suplementado com 3% m/v de NaCl. Os resultados experimentais mostraram que a idade do lodo mínima requerida, para completa nitrificação, para o efluente isento de sal foi de 12 dias, aumentando para 25 dias para o efluente salino. As constantes cinéticas de saturação e taxa máxima de nitrificação foram afetadas pela adição de NaCl, sendo que a primeira sofreu efeito mais adverso que a segunda. Quando a concentração do sal variou de zero para 3 e 5 % m/v, a taxa de nitrificação foi sendo reduzida, passando de 2,9 para 2,6 e 2,2 mgN/L.h, respectivamente. A eficiência de nitrificação que era de quase 100 % foi reduzida para 80%, para as concentrações de 0 e 5% p/v de NaCl, respectivamente.

KARGI (2002) investigou o desempenho de uma cultura de lodos ativados suplementada com um organismo halofílico, *Halobacter Halobium*. Os experimentos foram realizados em um tanque aerado operado em batelada alimentada. Foi utilizado um efluente sintético com razão DQO/N/P de 100/10/1, DQO inicial de 5000mg/L e concentração de NaCl variando de 1 a 5% m/v. Comparando os resultados obtidos nos experimentos com e sem adição de *Halobacter*, para concentrações baixas de sal (1% m/v de NaCl), não houve diferença significativa na eficiência de remoção da DQO. No entanto, para os experimentos com concentração de 5% m/v de NaCl os resultados foram bem diferentes. Após 9 horas de operação em batelada alimentada, a eficiência de remoção da DQO para o sistema suplementado com *Halobacter* foi de 85%, enquanto que para o sistema sem o organismo halofílico foi de 58%. Os resultados mostraram que a inclusão da bactéria halofílica à cultura de lodos ativados foi benéfica para a obtenção de maior eficiência de remoção da DQO, especialmente, para efluentes contendo altas concentrações de sais (5% m/v).

DAN *et al* (2003) compararam a utilização de bactérias e de leveduras no tratamento de efluentes salinos. Os resultados mostraram que a cultura de levedura foi mais eficiente no tratamento de efluentes com altas concentrações de sais (32 e 45 g/L) quando comparado com a cultura de bactérias. A taxa de utilização do substrato, a taxa de

crescimento máximo específico e a constante de meia velocidade foram maiores na cultura de leveduras do que na de bactérias, assim como as taxas de remoção do nitrogênio, de fósforo e da DBO. Porém, para uma concentração mais baixa, 20 g/L de NaCl, a cultura de bactérias foi mais eficiente.

TUIN *et al* (2006) pesquisaram a viabilidade do tratamento de um efluente industrial, proveniente da Azo Nobel, rico em sais de cloreto e sulfatos. Geralmente, esse efluente é diluído de 10 a 20 vezes antes de ser tratado, o que acarreta custo operacional alto. A primeira fase da pesquisa, conduzida em reator aeróbio, verificou que após um período longo de adaptação da biomassa (40 dias) e diluição do efluente em 2 vezes, de forma a obter 11 -16 g/L de cloreto e 5 – 7 g/L de sulfato, a eficiência de remoção da DQO situa-se entre 55 e 65%. No entanto, a combinação do tratamento anaeróbio com aeróbio, assim como a diluição do efluente de 2 a 3 vezes, mostram ser uma alternativa mais eficaz, pois levaram a maior eficiência de remoção da DQO (80%).

A literatura mencionada mostra a viabilidade do tratamento biológico de efluentes salinos. Porém, há muito que se investigar com intuito de melhorar o desempenho do processo biológico, que é afetado pelo aumento dos níveis de salinidade, reduzindo a eficiência de remoção da DQO, aumentando o teor de sólidos suspensos totais. Além disso, podem ocorrer problemas na sedimentabilidade do lodo. Alguns trabalhos mostram que o uso de microrganismos halofílicos permite obter resultados mais satisfatórios, entretanto os processos de tratamento biológico convencionais utilizam consórcios microbianos. Sendo assim, cabe intensificar a pesquisa sobre a utilização de novos tipos de reatores, novas condições operacionais para que o tratamento de efluentes salinos possa ser conduzido de modo mais eficiente.

## **II.2- REATOR DE BATELADA SEQÜENCIAL**

### **II.2.1- Evolução histórica**

No fim do século XIX os processos biológicos de tratamento estavam restritos ao uso de filtros intermitentes, filtros biológicos, filtros percoladores e tanques sépticos.

Os trabalhos pioneiros foram os do Dr. Angres Smith, na Inglaterra em 1882, do Dr. Gilbert John Fowler, em Manchester, Inglaterra, em 1897, e os experimentos norte-americanos na Estação Experimental de Lawrence, de Clark e Gauge, em 1912. Nos Estados Unidos da América as pesquisas buscavam aerar os filtros percoladores. Na Inglaterra acreditava-se que a presença de oxigênio poderia acelerar a oxidação dos contaminantes presentes no esgoto.

A partir de uma visita a estação de Lawrence, em 1912, o Dr. Fowler decidiu usar nos seus experimentos uma cultura de biomassa em suspensão. Em 1913, Fowler publicou com Munford resultados promissores obtidos em um tanque de aeração, com biomassa em suspensão, e um decantador, mas ainda sem recirculação do lodo e mantendo inoculação contínua de organismos. Em 1914, dois discípulos de Fowler, Andern e Lockett, em uma apresentação, defenderam o princípio de que o “húmus” sólido deveria ser preservado ao invés de ser descartado. Esta era a grande inovação apresentada, que modificaria os conceitos até então aplicados. Ainda em 1914 e depois em 1915 estes dois pesquisadores apresentariam outros trabalhos em operação contínua, discutindo aspectos como o nível de aeração, o impacto dos despejos industriais e a aclimatação da biomassa. O termo Lodo Ativado foi criado para descrever a massa biológica presentes no sistema (JORDÃO,1995).

Os primeiros sistemas de lodo ativado consistiam em um só reator, onde se processavam bateladas seqüenciais de água residuária. No fim do processo de depuração de uma batelada, a aeração e a agitação eram interrompidas de modo que o reator operava como decantador. Entre 1914 e 1920, foram construídas algumas estações de lodos ativados, contudo, muitas dificuldades foram associadas às operações de enchimento e de

esvaziamento e ao controle do processo. Como resultado, o sistema em batelada não se tornou popular para tratamento de efluentes municipais em larga escala, dando lugar aos sistemas contínuos (ARORA *et al.*, 1985; VAN HAANDEL e MARAIS, 1999).

Robert L. Irvine, a partir da década de 70, na Universidade de Notre Dame, Indiana, USA voltou suas pesquisas para o reator batelada seqüencial, que tem como base o sistema de lodos ativados (FREIRE, 1999).

Em julho de 2000, aconteceu em Narbonne, França, o Segundo Simpósio Internacional sobre Reator Batelada Seqüencial, o que indica a relevância desta tecnologia. Uma das vantagens apontadas é a facilidade de adaptação do sistema operacional do reator à mudanças na concentração dos poluentes (MACE e MATA-ALVAREZ, 2002).

## **II.2.2- Operação do Reator de Batelada Seqüencial**

O reator de batelada seqüencial opera com ciclos subseqüentes de enchimento e de esvaziamento e com biomassa em suspensão. As operações unitárias envolvidas no RBS são equivalentes às do tratamento convencional de lodos ativados. No sistema convencional a aeração e a sedimentação ocorrem em tanques diferentes, enquanto no RBS elas ocorrem seqüencialmente no mesmo tanque (MACE e MATA-ALVAREZ, 2002).

Segundo CAMPOS (1999) o reator batelada seqüencial possui características semelhantes às dos reatores em batelada, com fluxo descontínuo ou intermitente. O tratamento é feito em um único tanque, em uma seqüência operacional que compreende: (i) a fase de enchimento do efluente; (ii) a fase de tratamento propriamente dita, por meio de reações ou transformações dos constituintes do efluente por via microbiana; (iii) a fase de sedimentação ou clarificação final do lodo biológico, após as reações se completarem; (iv) a fase de esvaziamento do tanque, de onde o efluente tratado e clarificado é drenado; (v) a fase de repouso. A Figura II.1 apresenta as etapas do ciclo operacional de um único RBS.

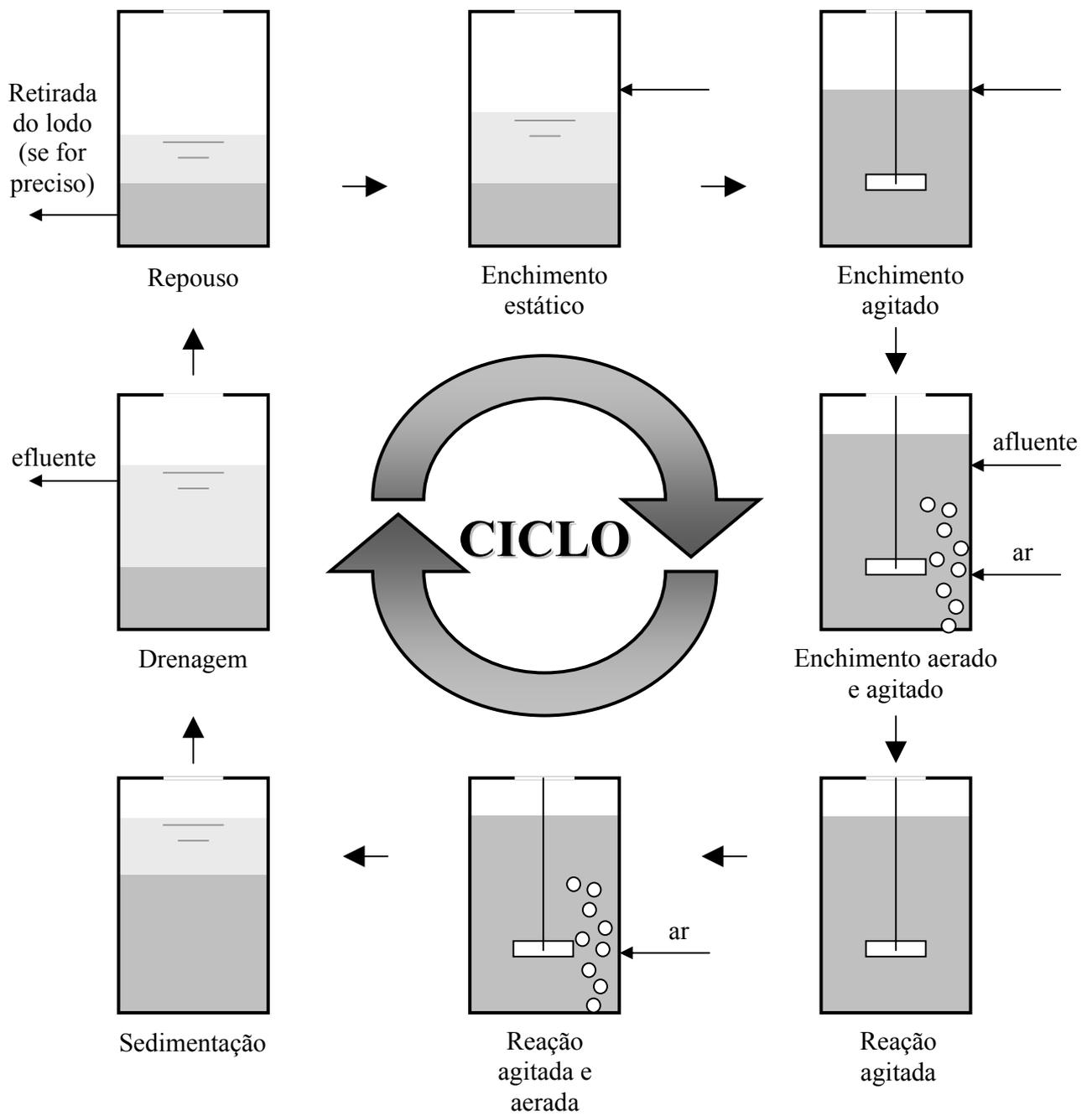


Figura II.1- Representação esquemática do ciclo de operação do RBS

Fonte: KETCHUM (1997)

FREIRE (1999) elencou algumas vantagens e desvantagens do RBS em relação ao processo contínuo de lodos ativados, a saber:

- ✓ o RBS é orientado no tempo e não no espaço, sendo assim as taxas de enchimento e reação, períodos de aeração e condições de agitação podem ser alteradas para obter condições específicas e melhorar o rendimento do sistema;
- ✓ no RBS as etapas de equalização, reação e clarificação ocorrem em um único tanque, reduzindo os custos com capital e operação. No mesmo sentido, não há necessidade de reciclo de lodo, dispensando bombas e linhas de reciclo;
- ✓ o crescimento de microrganismos filamentosos, que prejudicam a fase de sedimentação do lodo, pode ser controlado por variações nas estratégias de operação durante o enchimento. NORCROSS (1992) verificou, através de sua experiência no “start-up” e na operação de RBS, que o controle do entumescimento do lodo tem sido excelente nesse tipo de reator;
- ✓ é flexível em relação à da carga orgânica, tornando possível sua aplicação em unidades que apresentem grandes flutuações na composição dos afluentes;
- ✓ evita o arraste dos microrganismos do reator biológico, retendo bactérias, em particular as bactérias autotróficas, que crescem mais lentamente. No reator RBS não se verifica um aumento significativo da biomassa presente no interior do reator, sendo este um dos problemas críticos do processo de lodo ativado convencional;
- ✓ as instalações do RBS são, de forma geral, de menor porte em relação ao espaço físico ocupado, do que aquelas necessárias aos processos convencionais de lodos ativados;
- ✓ permite fácil monitoração e controle de processo, em particular, por apresentar possibilidade de manipulação do tempo de reação e do tempo de permanência dos sólidos no reator.

As principais desvantagens do RBS em relação ao sistema de lodos ativados são:

- ✓ pode ocorrer entupimento do sistema de aeração durante a sedimentação. Para evitá-lo o sistema deve ser limpo com frequência;

- ✓ maior dificuldade no controle do processo, devido à existência de poucas variáveis a serem manipuladas durante a fase de reação;
- ✓ problemas relativos à sedimentação do lodo podem conduzir ao colapso do sistema, por ser esta uma fase fundamental para o processo;
- ✓ no tratamento de efluentes industriais há necessidade de estudos para definir os tempos das fases de enchimento, reação, sedimentação, descarte e repouso.

### **II.2.3- Reator de Batelada Seqüencial e Efluentes Salinos**

A utilização do RBS no tratamento de efluentes salinos tem sido objeto de investigação de diversos pesquisadores. Segue uma breve descrição de trabalhos importantes publicados na literatura sobre esse tema.

O efluente gerado pelo parque industrial de Ramat Hovav, em Israel, foi objeto de estudo de BELKIN *et al* (1993). Tratava-se de um efluente salino, rico em compostos halogenados e tóxicos. Para o tratamento do efluente foram utilizadas várias configurações, tais como: sistema aeróbio precedido de anaeróbio, sistema somente aeróbio e dois tipos de reatores CSTR e RBS, com e sem adição de PAC (carvão ativado). Os resultados de caracterização mostraram que se tratava de um efluente com salinidade em torno de 32 g/L, com presença de íons cloreto, brometo e sulfato. O tratamento aeróbio precedido do anaeróbio mostrou-se ser mais eficiente na remoção do carbono orgânico dissolvido do que o tratamento somente aeróbio. A adição de PAC, ao sistema aeróbio precedido do anaeróbio, aumentou o percentual de remoção da DQO tanto no reator CSTR (de 69% para 84%) quanto no RBS (de cerca de 70% para 80%).

WOOLARD e IRVINE (1995b) investigaram a utilização do RBS e de uma cultura de bactérias halofílicas, originadas do solo do Great Salt Lake, Utah, USA, no tratamento de um efluente sintético hipersalino. A pesquisa avaliou quais nutrientes seriam necessários para que as bactérias halofílicas degradassem o fenol contido em um efluente sintético, com salinidade de 15% m/v. Os resultados dos experimentos mostraram que a degradação desse poluente ocorreu em um tempo muito menor, aproximadamente 100 horas, quando o meio

foi suplementado com ferro. Os tempos de degradação do fenol nos meios suplementados com níquel ou cobalto ou molibidênio foram superiores a 250 horas. Meios pobres em ferro poderiam limitar a capacidade dos microrganismos degradarem o fenol e poderiam afetar o metabolismo de outros compostos. O ferro é um componente catalítico das proteínas heme e não heme, as quais estão envolvidas nas reações redox. A deficiência em ferro pode inibir o crescimento microbiano e reduzir as atividades enzimáticas dele dependentes.

A utilização do reator RBS em conjunto com a utilização dos microrganismos halofílicos mostrou ser eficaz na degradação do fenol, pois a eficiência de remoção foi de 99,5% durante os sete meses de operação. O IVL foi menor que 100 mg/L e a concentração de sólidos suspensos no efluente variou de 7 – 134 mg/L, com valor médio de 50 mg/L, não havendo formação de entumescimento do lodo.

FREIRE (1999) estudou a utilização do RBS no tratamento da água de produção, proveniente de um terminal petrolífero, cuja salinidade estava na faixa de 40 a 150 g/L de NaCl. As eficiências de remoção da DQO alcançaram valores de 30 a 50% com diluições na faixa de 35 a 45% do efluente com esgoto doméstico. Os valores baixos de remoção da DQO foram associados à natureza química recalcitrante dos compostos presentes no efluente. O reator, entretanto, foi eficiente na remoção da amônia, atingindo remoções da ordem de 95%, mostrando-se independente da salinidade do efluente. O IVL ficou na faixa de 40 a 80mL/g, indicando boa sedimentabilidade do lodo. Os microrganismos encontrados no meio reacional eram típicos dos sistemas de lodos ativados, não tendo sido detectado crescimento excessivo de bactérias filamentosas.

INTRASUNGKHA *et al* (1999) simularam um efluente da indústria pesqueira e utilizaram o RBS para avaliar os efeitos da salinidade sobre a população microbiana e a remoção de nitrogênio e de fósforo. O reator foi eficiente na remoção do fósforo e do nitrogênio quando os níveis de NaCl estavam entre 0,03% a 0,2% m/v. Quando os níveis de salinidade alcançaram 0,5% m/v de NaCl, a eficiência de remoção de fósforo diminuiu. Em relação à biomassa existente, os autores verificaram o domínio de bactérias gram-positivas para essas concentrações e que a adição de acetato além de aumentar a eficiência de

remoção dos nutrientes aumentava a proporção de bactérias da subclasse beta-Proteobactérias.

Os efluentes das indústrias pesqueiras têm sido, na maior parte, tratados pelo processo de lodo ativado. O processo não tem sido eficiente devido às variações na concentração de sal e carga de poluentes. MOON *et al* (2003) utilizaram um RBS para verificar os problemas causados pelo aumento da concentração de NaCl de 0,3 para 1,0% m/v sobre os flocos e na remoção da DQO. Eles concluíram que os efeitos do aumento da salinidade sobre a eficiência de remoção da DQO apareciam mais rápido do que sobre o tamanho e a dimensão fractal dos flocos, que decaíam devido à ruptura desses aglomerados. Esses fatores revelam que a abrupta elevação da salinidade na alimentação parece afetar primeiro a biodegradação da matéria orgânica e depois as características dos flocos.

UYGUR e KARGI (2004) investigaram os efeitos do aumento da concentração de NaCl (zero a 6% m/v) sobre a remoção biológica dos nutrientes, utilizando quatro fases do RBS (anaeróbia/aeróbia/anóxica/aeróbia) com diferentes tempos de retenção hidráulica de 1/3/1/1 hora. As eficiências de remoção de DQO, de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e de P-PO<sub>4</sub><sup>+3</sup> diminuíram com o aumento da concentração do sal, sendo que os efeitos inibitórios deste foram mais pronunciados na remoção de P-PO<sub>4</sub><sup>+3</sup>. A sedimentação do lodo também foi prejudicada, com o aumento da salinidade houve perda de biomassa, resultando em valores mais altos de IVL, que aumentaram de 50 para 97 ml/g para as concentrações de 0,5 e 6 % m/v, respectivamente.

KARGI e UYGUR (2005) fizeram uma nova pesquisa, utilizando a configuração do sistema já descrito por UYGUR e KARGI (2004), a fim de verificar se a inclusão de uma cultura de microrganismos halofílicos melhoraria a eficiência de remoção dos nutrientes e da DQO. O estudo concluiu que quando a concentração atingiu 5% m/v de NaCl as eficiências de remoção da DQO (75%), do N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (51%) e de P-PO<sub>4</sub>(31%), para o sistema no qual foi adicionado o microrganismo halofílico, apresentou melhores resultados que o sistema sem adição desse, cujas eficiências de remoção de DQO, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e P-PO<sub>4</sub>, foram de 47%, 36% e 21%, respectivamente.

Os curtumes adicionam NaCl no processo de fabricação do couro. O efluente gerado é salino e possui compostos com baixa biodegradabilidade e contém alto teor de sólidos suspensos inorgânicos (2,1–5,7 %m/v), alta concentração de nitrogênio e DQO variando de 1500 a 3600 mg/L. LEFEBVRE *et al.* (2005) trataram esse tipo de efluente em RBS, utilizando um consórcio de microrganismos halofílicos. A pesquisa mostrou as maiores eficiências de remoção de DQO, de nitrogênio, de fósforo e dos sólidos suspensos (95%, 93%, 96% e 92%) foram alcançadas quando a concentração de NaCl foi de 34 g/L (3,4% m/v), com baixa carga orgânica, da ordem de 0,6 kg DQO.m<sup>-3</sup>.d<sup>-1</sup> e tempo de retenção hidráulica de 5 dias. Acima da concentração de 50 g/L de sólidos totais dissolvidos houve queda acentuada da eficiência de remoção da DQO para 62%.

A pesquisa realizada por UYGUR (2006) foi semelhante à realizada por UYGUR e KARGI (2004), pois utilizou os mesmos tempos de operação do RBS desta. Além disso, foram comparadas as taxas específica de remoção da DQO e de nutrientes (nitrogênio e fósforo) dos sistemas com e sem adição do microrganismo halofílico (*Halobacter halobium*). Porém, a biomassa, proveniente de uma estação de tratamento de efluente doméstico, foi inoculada com bactérias nitrificantes (*Nitrosomonas* e *Nitrobacter*) e bactérias que utilizam fósforo (*Acinobacter* sp.). Os resultados mostraram que o aumento da concentração de 0 para 6% m/v de NaCl causou decréscimo da taxa específica de remoção da DQO e dos nutrientes. No entanto, o sistema inoculado com o microrganismo halofílico apresentou resultados melhores do que o sistema sem a adição deste. Os autores concluíram que a inclusão do microrganismo halofílico permitiu aumentar a taxa específica de remoção dos nutrientes, especialmente em altas concentrações salinas.

Os trabalhos apresentados mostram a viabilidade do uso do RBS no tratamento biológico de efluentes salinos e a flexibilidade operacional deste reator. Esta tecnologia constitui-se em interessante alternativa para o tratamento biológico de efluentes salinos, sendo objeto desta pesquisa.

## II. 3- O PAPEL DOS CÁTIOS NA FLOCULAÇÃO

No sistema de lodos ativados, a qualidade e a quantidade de cátions presentes no efluente podem afetar o desempenho do processo. Isso se deve às interações físico-químicas entre as bactérias e os cátions, às ligações formadas pelos íons e ao mecanismo de troca de íons. A biomassa pode agir como um meio de troca, onde, por exemplo, cátions monovalentes poderiam deslocar os cátions divalentes no interior da estrutura dos flocos (COUSIN e GANCZARCZYK, 1999).

De acordo com FROLUND<sup>1</sup> *et al* (1996) apud WILÉN, JIN e LANT (2003) os flocos são complexos agregados constituídos de microrganismos, (principalmente bactérias) embebidas em polímeros, conhecidos como substâncias poliméricas extracelulares (exopolímeros). Estes são os maiores constituintes da fração orgânica da biomassa do lodo ativado, e são constituídos de uma mistura complexa de polímeros excretados por microrganismos, por lise celular, por produto de hidrólises e por matéria orgânica presente nos efluentes. Além disso, eles constituem 50-60% da fração orgânica e a biomassa de 2-20%.

O papel dos cátions na formação dos flocos e na ligação com as proteínas e os polissacarídeos tem sido estudado por pesquisadores, mas não foram encontrados muitos trabalhos abordando o efeito dos cátions presentes em concentração maior que 1% m/v.

BRUUS *et al* (1992) examinaram a importância dos íons cálcio na estrutura dos flocos do sistema de lodos ativados. Para avaliar se a remoção do cálcio resultaria na desintegração dos flocos ou na desfloculação, os autores utilizaram três métodos: a troca iônica, pelo qual o cálcio seria trocado pelos cátions potássio, sódio e magnésio; a adição de agente quelante EGTA (ácido N,N etileno di-glicol ( $\beta$ -aminoetil éter)- tetraacético) e a adição de cobre, que seria um indicador das ligações dos íons cálcio aos exopolímeros.

---

<sup>1</sup> Frolund B. et al.(1996) - Extraction of Extracellular Polymers from Activated Sludge Using a Cation Exchange Resin – Water Research, 30:1749-58.

Os experimentos de troca iônica mostraram que a adição de magnésio resultou em maior desprendimento de íons cálcio dos flocos (de 2.7 mM para 5.7 mM) do que a adição de sódio ou potássio. A adição do agente quelante ao sistema de lodos ativados resultou em aumento linear do teor de cálcio na fase líquida, até o valor de 6.3 mM, resultando na liberação de 4 mM de cálcio. A curva de turbidez versus teor de cálcio desprendido pela adição de magnésio ou de EGTA foram similares, não tendo ocorrido alteração significativa da turbidez até aproximadamente 1,5 mM de cálcio desprendido. Acima desta concentração ocorreu um aumento quase linear. De acordo com os autores, o magnésio, até certo grau, seria capaz de substituir o cálcio nas ligações com os exopolímeros e o EGTA atacaria o cálcio nestas ligações.

Os resultados dos experimentos também mostraram que a extração do cálcio dos flocos do lodo ativado provocou aumento da turbidez do efluente e aumento do tempo de resistência à filtração (TRF) do lodo, em decorrência do aumento de partículas pequenas no sobrenadante. De acordo com KARR e KEITH<sup>2</sup> (1978) apud BRUSS *et al* (1992) pequenas partículas e partículas coloidais seriam responsáveis pelo aumento da turbidez. Outra interpretação seria que o aumento da turbidez poderia ser considerado como o indício da fraqueza da estrutura dos flocos, o que levaria ao seu colapso e induziria ao descréscimo da filtrabilidade.

A adição de sais de cobre ( $\text{CuCl}_2$  e  $\text{CuSO}_4$ ) resultou em desprendimento de 7,5 mM de cálcio, quase duas vezes maior do que o desprendido pelo EGTA, e melhorou a filtrabilidade do lodo. Isto indica que o cálcio foi substituído pelo  $\text{Cu}^{+2}$  na estrutura dos exopolímeros, ocorrendo aumento da estabilidade. A seletividade pelo cobre comparado ao cálcio é uma característica própria de exopolímeros que contêm grupamentos carboxílicos e, em particular, alginatos. Alginatos são exopolímeros que consistem de dois monômeros, 1,4  $\alpha$ -L-ácido glicorônico e  $\beta$ -D-ácido munorônico e formam com o cálcio uma estrutura chamada “caixa de ovos”.

---

<sup>2</sup> KARR, P.R., KEINATH, T. (1978) – *Influence of Particulate Size on Sludge Dewaterability* – J. Wat. Pollut. Control Fed. 50.1911-1930

Para os autores o cálcio é desprendido de diferentes pontos da matriz do lodo, incluindo ligações com expolímeros, ligações com precipitados inorgânicos, partículas orgânicas, proteínas e substâncias húmicas. A partir destes resultados, BRUUS *et al* (1992) propuseram uma estrutura dos flocos do lodo, sendo composta por uma matriz tridimensional de expolímeros, como um gel, tipo alginato, ligados por cátions divalentes, como o cálcio. A Figura II.2 é uma representação do modelo caixa de ovos.

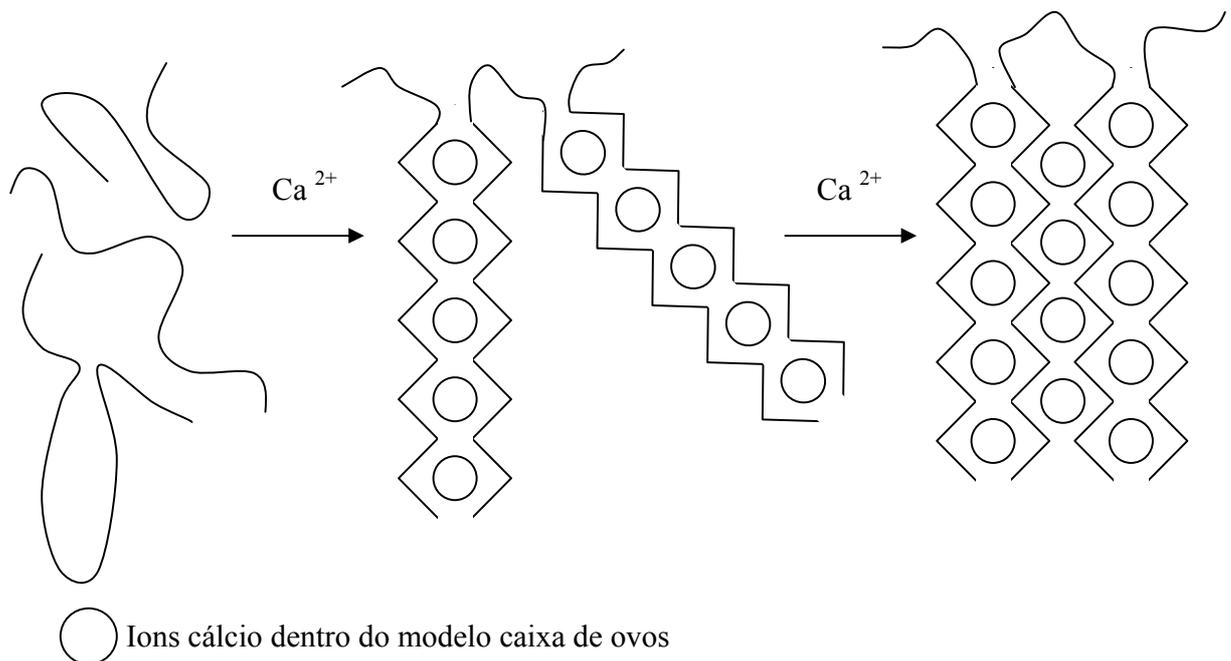


Figura II.2- Modelo caixa de ovos – expolímeros ligados pelo cálcio

Fonte: SOBECK e HIGGINS (2002)

URBAIN, BLOCK, MANEM (1993) estudaram a estrutura físico-química dos flocos de lodo ativado. Foram analisados 16 amostras de lodo provenientes de 7 estações de tratamento de efluentes, afim de fornecer informações sobre a sedimentabilidade, biomassa, composição dos expolímeros. A pesquisa mostrou que os flocos resultam da agregação de vários elementos (bactérias, partículas inorgânicas, expolímeros) e não há uma razão constante entre eles, principalmente, entre as células e os polímeros exocelulares (proteínas e polissacarídeos, DNA). Além disso, os expolímeros provenientes do metabolismo, da

lise celular ou do efluente formam uma matriz tridimensional ou um gel, na qual os cátions divalentes, cálcio e magnésio, funcionam como agentes de ligação entre eles, sendo que os íons cálcio possuem uma afinidade maior pelas proteínas e os íons magnésio pelo DNA. A má sedimentabilidade foi associada ao crescimento exagerado de microrganismos filamentosos.

HIGGINS e NOVAK (1997) investigaram o efeito dos cátions (cálcio, magnésio e sódio) sobre a sedimentação e o desaguamento de lodos ativados. O experimento foi realizado em reator contínuo de mistura completa, simulando o sistema de lodo ativado, utilizando peptona como substrato. Os cátions foram adicionados na forma de sais de cloreto.

O aumento da concentração de cálcio e magnésio, na mesma proporção, na alimentação foi acompanhado pela melhora das propriedades de sedimentação e desaguamento, como a redução do IVL, da concentração de sólidos suspensos, do tempo de sucção por capilaridade (TSC) e da resistência específica de filtração (REF). Além disso, houve aumento das proteínas. A concentração mínima de cálcio e magnésio necessária para uma razoável sedimentação e desaguamento ficou na faixa de 0,72 - 2,0 meq/L, comparável aos valores obtidos em trabalhos realizados por outros autores. ENDO<sup>3</sup> *et al* (1976) apud HIGGINS e NOVAK (1997) reportaram que espécies de *Flavobacterium* exigiram um mínimo de 0,6 meq/L de cálcio para a floculação e SHIMIDZU e ODAWARA<sup>4</sup> (1986) apud HIGGINS e NOVAK (1997) reportaram que uma espécie de *Agrobacterium* requereu 2,0 meq/L de magnésio para a floculação. Em estudos anteriores, HIGGINS e NOVAK (1996) verificaram que a sedimentação e o desaguamento foram prejudicados quando a razão (M/D) entre cátions monovalentes e cátions divalentes excedia a 2. A adição de sódio em razão M/D, aproximadamente, maior do que 2 resultou na deterioração das propriedades de sedimentação e de desaguamento do lodo.

---

<sup>3</sup> ENDO *et al* (1976) – Pronase- susceptible Floc Forming Bactéria: Relationship between Flocculations and Calcium Ion – Agric. Biol. Chem. 40, 2289

<sup>4</sup> SHIMIDZU, N., ODAWARA, Y. (1986) – Floc forming Bactéria Isolated from Activated Sludge in High BOD loading Treatment – J. Ferment. Technol., 63, 67

De acordo com TEZUKA (1969) os cátions formam pontes entre as extremidades negativas dos biopolímeros extracelulares. HIGGINS e NOVAK (1997) concluíram que os cátions divalentes formariam pontes entre as proteínas dentro da matriz dos flocos e não entre os polissacarídeos. Os cátions, quando presentes na alimentação, tornam-se incorporados à matriz biopolímeros-microrganismos, criando um floco denso e mais resistente às forças de cisalhamento. Os resultados da pesquisa mostraram que a razão M/D e a concentração de cátions possuem um papel importante na determinação das propriedades de sedimentação e desaguamento dos lodos ativados.

KEIDING e NIELSEN (1997) verificaram que pequenas mudanças na composição iônica e na força iônica causavam modificações na estrutura dos flocos do sistema de lodos ativados. A primeira etapa da pesquisa foi realizada com auxílio de uma resina de troca iônica, cuja função era adsorver os íons cálcio da biomassa em suspensão. A resina promoveu o despreendimento dos íons cálcio e de macromoléculas orgânicas dos flocos. A redução da concentração de cálcio dissolvido de 2,0 mM para 0,1 mM foi acompanhada pelo decréscimo do potencial zeta de - 14 mV para - 24 mV, significando aumento de cargas negativas na superfície das partículas que compunham os flocos. Além disso, ocorreu aumento da concentração de substâncias poliméricas extracelulares (SPE). Uma análise mais detalhada revelou que com o decréscimo de cálcio dissolvido no sobrenadante houve um rápido aumento de substâncias húmicas e aumento, quase linear, das proteínas e dos carboidratos extracelulares.

Na segunda etapa da pesquisa investigou-se o efeito da diluição dos lodos ativados com água deionizada. O aumento do fator de diluição de 1 para 7 resultou no aumento de íons cálcio no sobrenadante, de cerca de zero para aproximadamente 0,20 mM. Outros cátions investigados nesta etapa, como o potássio e o magnésio, tiveram suas concentrações aumentadas numa faixa bem menor, de zero para aproximadamente 0,05 mM. A concentração de substâncias poliméricas extracelulares na fase líquida também aumentou. A concentração de substâncias húmicas teve um aumento de, aproximadamente, 20 mg/L para 40 mg/L. No entanto, o aumento da diluição não foi acompanhado por um aumento significativo das proteínas e dos carboidratos no meio. O estudo concluiu que pequenas

mudanças na concentração de cálcio no lodo causam dessorção de macromoléculas orgânicas, como moléculas inteiras ou associadas a bactérias desprendidas, e desintegração dos flocos. Isso indicaria dois fatos importantes. Primeiro, algumas substâncias poliméricas extracelulares são ligadas por forças fracas aos flocos. Segundo, o cálcio possui uma papel fundamental na determinação das cargas superficiais das partículas e na ligação de algumas macromoléculas. Os autores propuseram a inclusão de uma nuvem de exopolímeros fracamente ligados aos flocos. A Figura II.3 mostra que a estabilidade coloidal dos flocos é afetada pela mudança da composição iônica, acarretando dessorção das substâncias poliméricas extracelulares e das células bacterianas.

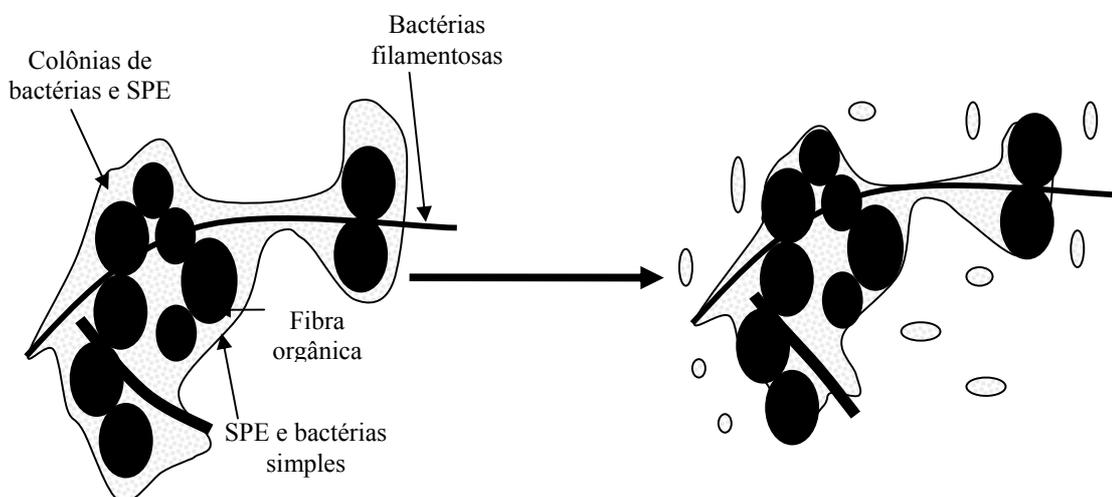


Figura II.3- - Estrutura do floco após a dessorção de SPE e de células bacterianas  
Fonte: KEIDING e NIELSEN (1997)

MURTHY e NOVAK (1998) avaliaram o efeito dos íons potássio sobre o sistema de lodos ativados de cinco plantas industriais. Os resultados mostraram que a concentração de potássio variou de 0,08 meq/L até 0,28 meq/L, sendo que uma das plantas apresentou concentração bem alta de potássio, 66,4 meq/L. Essas concentrações foram consideradas baixas, quando comparada às de outros cátions como sódio (9,09- 94,2meq/L), cálcio (0,27- 7,13 meq/L) e magnésio (0,48-71,3meq/L). Dos quatro cátions somente o potássio foi correlacionado positivamente com os teores de proteínas e polissacarídeos capsulares, apresentando coeficientes de correlação de 0,73 e 0,89, respectivamente. HIGGINS e NOVAK (1997) associaram o aumento de proteínas capsulares com a melhora das

propriedades de sedimentação e o aumento de proteínas solúveis com a piora das propriedades de desaguamento.

MURTHY e NOVAK (1998) verificaram que os íons sódio foram correlacionados positivamente com a deterioração das propriedades de sedimentação e negativamente correlacionados com a densidade dos flocos, apresentando coeficientes de correlação de 0,71 e -0,71, respectivamente. A análise mais detalhada de uma das plantas de lodos ativados revelou que a concentração ótima de potássio situava-se na faixa de 0,25 meq/L-0,50 meq/L. Acima de 0,50 meq/L de potássio ocorreu a deterioração das propriedades de desaguamento (aumento do TSC e da proteína solúvel) e da qualidade do efluente (aumento da turbidez e do COT). Os parâmetros associados à sedimentação melhoraram com o aumento da concentração de potássio, como o IVL e o aumento do diâmetro médio das partículas ( $d_{50}$ ). A redução dos valores do IVL foi associado ao aumento de proteínas capsulares. Para os autores, o potássio não interage físico-quimicamente com os flocos de lodo ativado da mesma maneira que o sódio, apesar de ambos serem cátions monovalentes. Concentrações altas de potássio aumentaram o tamanho dos flocos, tornando-os mais resistentes ao cisalhamento e melhoraram a sedimentação, mas pioraram o desempenho do desaguamento. O aumento da concentração de sódio piorou tanto a sedimentação como o desaguamento. A razão M/D proposta por HIGGINS e NOVAK (1997) para melhorar as propriedades relacionadas com a sedimentação e o desaguamento do lodo, provavelmente não se aplicará da mesma forma para todos os cátions monovalentes.

NOVAK *et al* (1998) avaliaram o efeito da adição de cátions (potássio, sódio e magnésio) a um efluente industrial e se problemas com a sedimentação e o desaguamento poderiam ser originados do desbalanceamento da composição dos cátions. Os experimentos foram conduzidos em reatores CSTR e RBS. A pesquisa de adição de cátions, realizada no reator CSTR, mostrou que a adição de sódio e potássio, acima da concentração de 10 meq/L, alterava as características físicas do lodo ativado. Acima desta concentração o desaguamento do lodo tornava-se pior e havia grande aumento de sólidos suspensos no efluente. A adição de sódio enfraquecia significativamente os flocos, afetando a sua estabilidade. O potássio tinha pouco efeito sobre a resistência dos flocos. Isso levou à

conclusão de que a adição de diferentes cátions leva a resultados diferentes, em função do papel de cada cátion no metabolismo das bactérias. O potássio é um cátion crítico para as células das bactérias, pois é requerido pelas enzimas para a síntese de algumas proteínas. O potássio reduziu o IVL, mas quando a concentração aumentou para 17 meq/L a sedimentação piorou. Com aumento da razão M/D ocorreu aumento da concentração de biopolímeros em solução, indicando desprendimento deste material da superfície dos flocos. A adição de magnésio na alimentação melhorou as propriedades de sedimentação e desaguamento. No Reator RBS, mesmo quando a razão M/D foi menor que dois, as propriedades de sedimentação e desaguamento foram ruins. No entanto, estas propriedades melhoraram quando a concentração de sódio e potássio, após três meses de operação, ficaram abaixo de 10 meq/L e 0,1 meq/L, respectivamente. Quando o sódio e o potássio excediam estas concentrações, a adição de magnésio à alimentação melhorava a sedimentação e o desaguamento. Isto sugere que o magnésio deslocou os cátions monovalentes da estrutura dos flocos.

MURTHY, NOVAK e DE HAAS (1998) fizeram um estudo de tratabilidade em uma planta industrial de lodos ativados, onde a concentração de sódio foi considerada alta pelos autores (2000 mg/L – 0,2% m/v). A planta industrial estudada continha sódio proveniente da adição de hidróxido de sódio, utilizado no pré-tratamento, cuja finalidade era impedir a volatilização do ácido acético. O afluente tinha DQO de 10.000 mg/L e o lodo apresentava problemas de sedimentabilidade e de desaguamento. A pesquisa foi realizada em reatores de mistura completa, com adição isolada de cálcio e de magnésio e com adição conjunta de cálcio e magnésio na alimentação. A adição dos cátions melhorou rapidamente as propriedades de desaguamento e de sedimentação, tornando os valores de TSC e IVL mais baixos. A ação mais efetiva se deu com adição conjunta de cálcio e magnésio, no entanto, o pH básico ocasionou o aparecimento de precipitado de íons cálcio e aumento de sólidos suspensos. Em uma etapa posterior, os autores pesquisaram a influência do magnésio. O aumento da concentração de magnésio na alimentação, de 0,04 mM para 1 mM, foi acompanhado pelo aumento da densidade dos flocos, alcançando 1,015 g/ml para a concentração de 20,0 mg/l de magnésio solúvel, o que sugeriria aumento das ligações divalentes. De acordo com os autores, o aumento da densidade dos flocos na faixa de 1,025

- 1,035 g/ml estaria relacionado à boa sedimentação. As propriedades de desaguamento não melhoraram, ocorrendo aumento de proteínas solúveis, do CST e aumento de íons amônia em solução. Os experimentos realizados na planta industrial permitiram verificar que o aumento de íons amônio estava relacionado à deterioração das propriedades de sedimentação. Aparentemente, os íons amônio interagiram com os flocos do lodo de forma similar aos íons sódio, causando liberação da proteína solúvel e deterioração das propriedades de desaguamento.

COUSIN e GANCZARCZYK (1998) investigaram os efeitos do aumento da concentração de NaCl sobre a estrutura dos flocos de lodos ativados. O lodo ativado foi exposto por 15 minutos ao incremento da concentração de sódio de zero para 45 g/L (4,5% m/v). A adição de sódio afetou, significativamente, a estrutura interna e o tamanho dos flocos. O tamanho médio dos flocos, representado pela área, diâmetro equivalente, comprimento e perímetro, aumentou linearmente com o aumento da concentração de sódio. A estrutura interna dos flocos foi caracterizada pela distribuição fractal "Sierpinski", a qual é utilizada para medir a distribuição do tamanho dos poros dentro dos flocos. O aumento da concentração de NaCl teve pouco efeito sobre a distribuição dos poros menores, mas teve um efeito notável na distribuição dos poros maiores. Isso indica que a estrutura interna dos flocos, especificamente, que os espaços entre os poros maiores foram realmente alterados pela adição de NaCl.

COUSIN e GANCZARCZYK (1999) estudaram os efeitos do aumento da concentração de cálcio, na presença de sódio, sobre a estrutura física dos flocos do sistema de lodos ativados. Os experimentos foram conduzidos em um reator operado em batelada e com lodo ativado proveniente de uma estação de tratamento municipal, utilizada no tratamento de esgoto doméstico e efluente industrial. As amostras de lodos ativados, contendo concentração de sódio fixa de 4 meq/L (92 mg/L), foram expostas por 15 minutos a soluções com várias concentrações de cálcio (0, 2, 4, 6, 8 e 10 meq/L). Os flocos individuais foram analisados pelo tamanho, distribuição de tamanho, forma, contorno da superfície e estrutura interna. O tamanho do floco foi caracterizado pela área do floco, diâmetro equivalente, comprimento e perímetro. A forma e o contorno da superfície do

floco foram representados pelo fator de forma e pela dimensão "fractal" do contorno (medida da rugosidade do contorno da superfície do floco), respectivamente. A estrutura interna dos flocos foi investigada pela medida da porosidade geométrica.

Os resultados da distribuição de tamanho, ajustados pela distribuição log-normal, mostraram que a adição de íons cálcio até a concentração igual à de sódio (razão  $\text{Ca}^{+2}/\text{Na}^{+1}=1$ ) ocasionou aumento da concentração de flocos pequenos e acima desta concentração ocorreu efeito inverso, aumento de flocos grandes. Isso indica que, inicialmente, ocorreu desfloculação dos agregados microbianos, e quando a razão  $\text{Ca}^{+2}/\text{Na}^{+1}$  foi superior a 1 houve aumento da floculação. Os valores da média logarítima das áreas dos flocos, diâmetro equivalente, comprimento, perímetro e dimensão "fractal" do contorno também mostraram decréscimo até a concentração de 4 meq/L de cálcio e posterior aumento para concentrações acima desta, atingindo um máximo para a concentração de 8 meq/L. Não ficou claro por que ocorreu decréscimo do tamanho dos flocos, quando a concentração atingiu 10 meq/L. Os resultados do fator de forma, não foram aqueles esperados, variando aleatoriamente com o aumento da concentração. O teste de significância ANOVA, com intervalo de confiança de 95%, mostrou não haver correlação entre o fator de forma e o tamanho do floco. O aumento da concentração de cálcio foi acompanhada pelo decréscimo da porosidade geométrica, alcançando um equilíbrio de 41% para concentrações acima de 6 meq/L (120mg/L). O decréscimo desta pode ser causado pela compressão dos espaços dos poros, resultando em flocos menores e mais compactos. Os flocos tornaram-se mais regulares com o decréscimo do tamanho, representado pelo decréscimo da dimensão "fractal" do contorno, e tornaram-se mais rugosos com o aumento do tamanho dos flocos.

Para os autores a adição de sódio aumenta o tamanho dos flocos, quando comparado ao mesmo experimento sem sódio, devido ao aumento da força iônica. Quando o cálcio é adicionado, algumas interações entre eles ocorrem, resultando no aumento da força iônica e subsequente compressão da dupla camada elétrica. Os autores conjecturaram que acima de 4 meq/L de cálcio, o aumento do tamanho do floco se deve à troca iônica entre os íons e à formação de pontes de cálcio entre os agregados microbianos e as partículas.

SANIN e VESILIND (2000) utilizaram dois agentes quelantes específicos para cálcio (ácido tetraacético (oxytilenonitrilo)-EGTA e hexametáfosfato de sódio - HMP) para investigar qual seria o papel dos íons cálcio na biofloculação do lodo ativado. O estudo foi conduzido com lodo ativado proveniente de uma estação municipal. O lodo foi concentrado por sedimentação e utilizado nos testes. A adição dos agentes complexantes, separadamente, ao lodo sedimentado levou a resultados similares. Os resultados dos experimentos mostraram que a remoção dos íons cálcio do lodo mudou, significativamente, as suas propriedades físicas. Houve decréscimo da filtrabilidade e aumento da turbidez, indicando quebra dos flocos e desfloculação. A concentração de carboidratos em solução aumentou, evidenciando o desprendimento de material polimérico extracelular da estrutura dos flocos do lodo.

De acordo com os autores os flocos seriam formados por microrganismos, que formariam colônias de bactérias, interagindo através de polímeros extracelulares. Uma vez formadas as colônias, elas se juntariam a outras colônias para formar estruturas maiores, os flocos. Na formação das colônias e flocos, os íons cálcio, possivelmente combinados com outros íons como o ferro, seriam importantes nas ligações das partículas com as colônias. O material polimérico extracelular, existente na superfície das colônias, e os íons cálcio formariam ligações com a superfície de outras colônias, via pontes de cálcio. Isso direcionaria para a formação da unidade estrutural dos flocos de lodos ativados.

BIGGS, FORD e LAND (2001) investigaram o efeito do aumento da concentração de cálcio sobre o mecanismo de floculação. Foi utilizado um efluente industrial e as concentrações de cálcio variaram de 0 a 16 meq/L. O estudo concluiu que concentrações maiores que 8 meq/L, resultaram no aumento do tamanho dos flocos quando comparado com o ensaio de controle (isento de cálcio). Quando a concentração alcançou 16 meq/L foi observado o mesmo aumento do tamanho dos flocos que o observado para a concentração de 8 meq/L. Para os autores é como se houvesse um estado estacionário, ao mesmo tempo que ocorre aumento do tamanho dos flocos ocorre também ruptura destes. Isso sugere que

em altas concentrações de cálcio, ocorre saturação dos flocos e a taxa de crescimento (formação - ruptura) dos flocos independe da concentração de cálcio.

SOBECK e HIGGINS (2002) pesquisaram o papel dos cátions no mecanismo de biofloculação e qual teoria: alginato, DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek) e teoria das pontes dos cátions divalentes (DCB), melhor descreveria a biofloculação.

A teoria DLVO tem sido usada para descrever o papel dos cátions na biofloculação e é empregada para explicar o comportamento dos colóides. Ao redor da partícula coloidal carregada é formada uma dupla camada. A primeira camada é chamada de camada de Stern, sendo formada por contra-íons (íons de carga contrária à da partícula). A segunda camada é conhecida como camada difusa (camada de Gouy) e possui uma alta concentração de contra-íons na sua superfície, que diminui gradualmente com a distância, até alcançar o equilíbrio com a concentração de contra-íons na solução. O resultado é o desenvolvimento de um potencial elétrico ao redor da partícula. A dupla camada ou nuvens de íons ao redor da partícula causam a repulsão de partículas adjacentes e inibem a agregação. Com o aumento da força iônica a espessura da dupla camada é reduzida, diminuindo a repulsão entre as partículas, permitindo a agregação de flocos. A adição de cátions à solução resultaria na redução da espessura da dupla camada e das forças repulsivas e na formação dos flocos de lodo. COUSIN e GANCZARCZYK (1998) sugeriram que as mudanças no tamanho dos flocos microbianos, pela adição de NaCl, poderia ser explicada pela teoria DLVO. ZITA e HERMANSSON<sup>5</sup> (1994) apud SOBECK e HIGGINS (2002) também utilizaram a teoria DLVO para explicar como a estabilidade dos flocos foi afetada pela força iônica da solução e que o  $\text{Ca}^{+2}$  e o  $\text{K}^{+1}$  produzem efeitos similares sobre a estabilidade das partículas.

A teoria do Alginato foi utilizada por BRUUS et al (1992) para explicar a estrutura dos flocos e a participação dos cátions. Algumas bactérias, que são conhecidas por produzirem alginato, como *Azotobacter* sp. e *Pseudomonas aeruginosa* têm sido

---

<sup>5</sup> ZITA, A., HERMANSSON, M. (1994) – *Effects of Ionic Strength on Bacterial Adhesion and Stability of Flocs in a Wastewater Activated Sludge System* – Appl. Environ. Microbiol., 309-24

identificadas no lodo ativado (NUNEZ<sup>6</sup> *et al* (2000), DAVIES<sup>7</sup> *et al* ( 1995) apud SOBECK e HIGGINS (2002)).

Por sua vez, a teoria DCB foi utilizada por TEZUKA<sup>8</sup> (1969) e MCKINNEY<sup>9</sup> (1952) apud SOBECK e HIGGINS (2002) para demonstrar o papel dos cátions divalentes na formação dos flocos durante o crescimento de monoculturas. Esses autores consideravam que o cálcio e o magnésio eram importantes na biofloculação. De acordo com esta teoria, os cátions divalentes ligam-se aos grupos funcionais negativamente carregados nos biopolímeros exocelulares ou substâncias poliméricas extracelulares (SPE). Essas ligações ajudam a agregar e estabilizar a matriz de biopolímeros e microrganismos e promovem a biofloculação. A Figura II.4 mostra como os cátions ligam-se aos biopolímeros dentro da matriz dos flocos.

---

<sup>6</sup> NUNEZ, C. *et al.* (2000)– Role of *Azotobacter vinelandii* mucA and mucB gene products in alginate production - J. Bacteriol, 182:6550

<sup>7</sup> DAVIES, D.G. *et al* (1995) – Regulation of Alginate Biosynthesis gene algC in *Pseudomonas aeruginosa* during Biofilm Development in Continuous Culture- Appl. Environ. Microbiol., 61:860-7

<sup>8</sup> TEZUKA Y. (1969) – *Cation-dependent Flocculation in a Flavobacterium Species Predominant in a Activated Sludge* - Appl. Environ. Microbiol., 17:222-6

<sup>9</sup> MCKINNEY, R.E. (1952) – *A Fundamental Approach of the Activated Sludge Process II. A proposed Theory of Floc Formation* - Sewage Ind Waste, 24:280-7

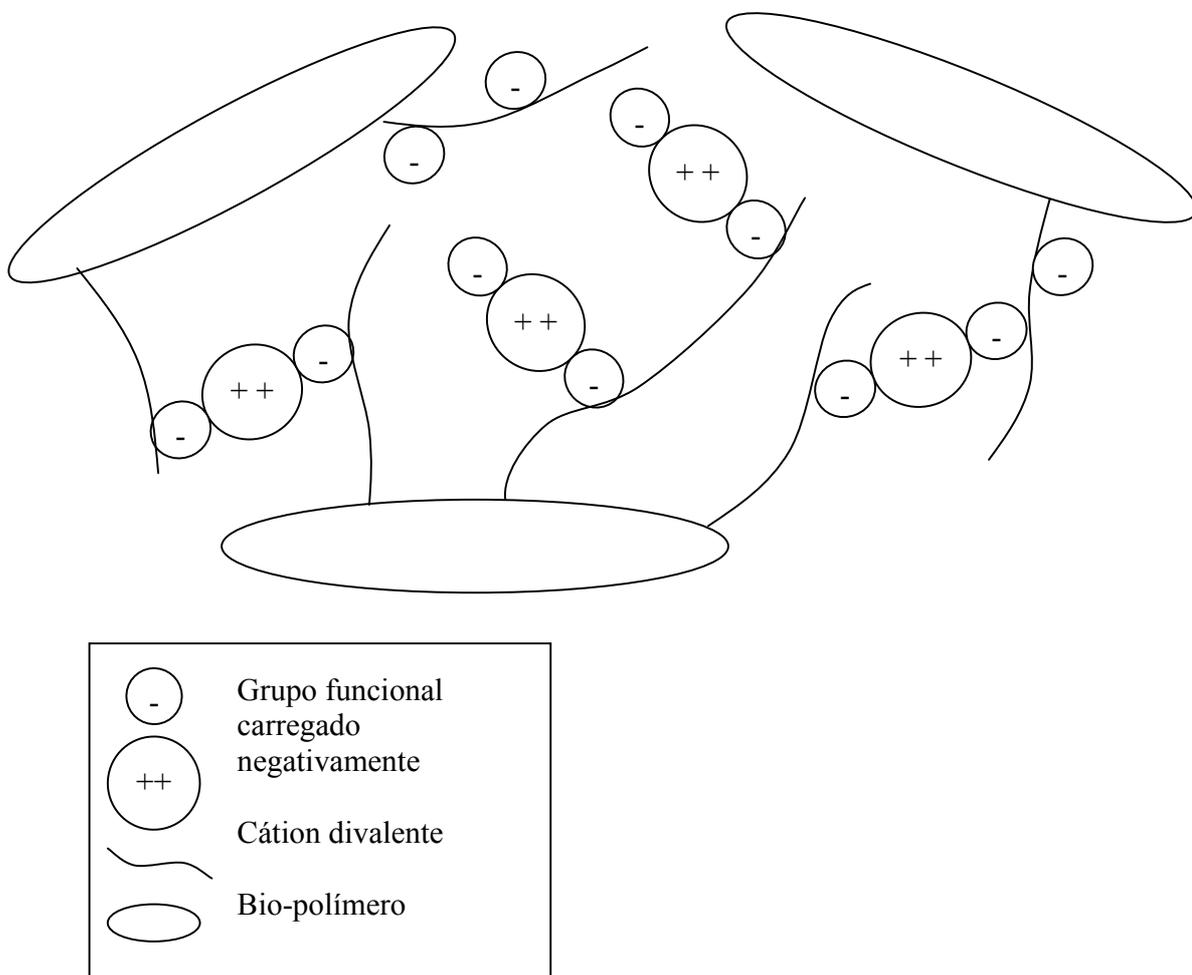


Figura II.4- Representação esquemática das pontes de cátions divalentes dentro da matriz dos flocos

Fonte: SOBECK e HIGGINS (2002)

A pesquisa de SOBECK e HIGGINS (2002) foi realizada em reator de fluxo contínuo, alimentado com bactopetona. Os cátions cálcio, magnésio e sódio foram adicionados, na forma de sais de cloreto, separadamente, e nas concentrações de 0, 5, 10 e 15 meq/L. A adição de cátions divalentes,  $\text{Ca}^{+2}$  ou  $\text{Mg}^{+2}$ , na alimentação do sistema de lodos ativados, em escala de bancada, em concentrações equivalentes, resultou na melhora das propriedades dos flocos, como melhora no IVL, TSC, RSF. A adição de sódio ao

sistema causou um impacto negativo sobre a floculação, pois quando esse cátion foi adicionado ao sistema, as mesmas propriedades dos flocos medidas para os cátions divalentes se deterioraram, quando comparadas ao experimento controle. A análise dos resultados revelou que a teoria da ponte dos cátions divalentes descreve melhor o mecanismo de biofloculação, um vez que a adição de cálcio e magnésio melhoram a sedimentação e a filtração do lodo, sugerindo que as interações entre os cátions divalentes e os EPS são ligações não-específicas e não ligações específicas como proposto pela teoria do alginato. Os resultados obtidos nos experimentos com o sódio também poderiam ser explicados por essa teoria.

A pesquisa realizada por BRUUS *et al* (1992) mostrou que concentrações altas de sódio deslocariam os cátions divalentes da matriz dos flocos através da troca iônica e, como resultado, haveria deterioração das propriedades dos flocos. Pela teoria do Alginato, a especificidade do alginato pelo cálcio implicaria que a adição de magnésio, em quantidade equivalente à de cálcio, não deveria melhorar as propriedades dos flocos. Em outras palavras, o modelo "caixa de ovos" ou formação de gel não ocorreria com a adição de magnésio, portanto, esta teoria não explica a formação e o mecanismo de biofloculação.

De acordo com a teoria DLVO, a adição de qualquer íon como  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  aumentaria a força iônica da solução e comprimiria a dupla camada, aperfeiçoando as propriedades de sedimentação e filtração. A teoria DLVO não permite explicar os resultados obtidos pela adição de sódio.

Para SOBECK e HIGGINS (2002) as discrepâncias entre as diferentes teorias estariam associadas às diferenças nos métodos experimentais, especialmente no uso de testes em batelada versus testes com reatores de fluxo contínuo e o uso de diferentes tempos de retenção hidráulica. As pesquisas que utilizaram a teoria DLVO para avaliar os resultados da biofloculação empregaram reatores operados em batelada com curtos ciclos de funcionamento, enquanto trabalhos que empregaram a teoria DCB utilizaram reatores de fluxo contínuo com maiores tempos de residência. A adição de cátions em um reator operado em batelada pode ter um efeito diferente da sua adição em reator contínuo, para a

mesma concentração. Quando os cátions estão presentes no efluente tornam-se incorporados à estrutura dos flocos, gerando um maior impacto sobre as propriedades dos flocos. Durante os testes em batelada, a troca dos cátions nos flocos poderá ocorrer rapidamente, não havendo tempo para se observar mudanças nas suas propriedades. Os resultados dos testes em batelada não poderiam ser extrapolados completamente para escalas maiores de fluxo contínuo, pois haveria necessidade de um tempo para a produção de novos flocos e biopolímeros, os quais poderiam incorporar os cátions nas suas estruturas.

NOVAK *et al* (2003) investigaram o processo de digestão aeróbia e anaeróbia do lodo proveniente de duas estações de tratamento municipais, e mostraram que o material biopolimérico dos flocos contém uma grande quantidade de cátions e que esses são importantes na determinação da estrutura e densidade dos flocos. O processo de digestão aeróbia foi acompanhado pelo aumento de cátions divalentes, como cálcio e magnésio em fase aquosa. A concentração de cálcio aumentou de um fator 5 e a concentração de magnésio de um fator 3. A concentração de polissacarídeos, após trinta dias de digestão aeróbia, era o dobro da de proteínas, sendo acompanhada pelo aumento dos cátions divalentes. De acordo com os autores, isso sugeriria que os cátions divalentes são ligados aos polissacarídeos e que o processo ocorrido durante a digestão aeróbia é resultado do despreendimento de ambos.

Em condições anaeróbias houve aumento de cátions monovalentes, como a amônia e o potássio, cujas concentrações aumentaram, num período de 50 dias, de 5,5 mg/l para 212 mg/l e de 22,1 para 125,4 mg/L, respectivamente. Não ocorreram mudanças significativas na concentração de cálcio e de magnésio durante a digestão anaeróbia. O aumento da amônia, em condições anaeróbias é resultado da degradação das proteínas, já o do potássio poderia estar ligado à lise das células. HIGGINS e NOVAK (1997) mostraram que o cálcio e o magnésio são incorporados à matriz de biopolímeros dos flocos, por isso o despreendimento de largas quantidades desses cátions sugeriria que a porção de biopolímeros que contém cálcio e magnésio está sendo degradada, liberando-os. Os biopolímeros, que formam as ligações entre bactérias nos flocos, seriam compostos de

lecitinas ou de proteínas assemelhadas com a lecitina e utilizariam os cátions divalentes para formar pontes entre as proteínas, polissacarídeos e as bactérias. Quando enzimas de degradação de proteínas foram adicionadas ao sistema de lodos ativados, ocorreu desprendimento de cátions divalentes, aumento da concentração de polissacarídeos e desfloculação. Na digestão anaeróbia, o aumento de proteínas não foi acompanhado pelo aumento de cátions divalentes, sugerindo que o material desprendido não seria associado com biopolímero composto de proteínas assemelhadas com a lecitina. O ferro ( $\text{Fe}^{+3}$ ) estaria ligado às proteínas e durante a digestão anaeróbia seria reduzido e desprenderia as proteínas. Os dados mostraram que o biopolímero formado nos flocos do sistema de lodos ativados é composto de proteínas e polissacarídeos. Muitos dos polissacarídeos seriam associados aos compostos assemelhados com a lecitina e aos cátions divalentes. As proteínas consistiriam de duas frações: uma associada com o ferro ou alumínio e a outra fração, de proteínas assemelhadas com a lecitina, seria associada aos cátions divalentes e aos polissacarídeos.

JIANG *et al* (2003) pesquisaram o efeito do aumento da concentração de cálcio no processo de formação dos grânulos aeróbios, em um sistema de lodos ativados. Os experimentos foram conduzidos em dois reatores aeróbios, sendo um deles alimentado com 100 mg/L de cálcio. A formação dos grânulos foi acelerada pelo cálcio, pois os primeiros apareceram 16 dias depois do início da operação, contrastando com o resultado da alimentação do reator sem cálcio, no qual os primeiros grânulos apareceram após 32 dias do início da operação. A concentração da biomassa no reator alimentado com cálcio e no sem cálcio, alcançou valores de 7,9 g SST/L e de 2,0 g SST/L, respectivamente. Como resultado, a DQO e a eficiência de remoção da DQO (21 mg/L e 98%, respectivamente) foram melhores do que os alcançados no reator não alimentado (92 mg/L e 93%, respectivamente). A adição de cálcio não produziu efeito sobre a quantidade de proteínas extracelulares, mas produziu uma quantidade maior de polissacarídeos extracelulares, aumentando de 41 para 92 mg/g SSV.

De acordo com os autores, provavelmente, o cálcio influenciaria no processo de formação dos grânulos de duas formas. Primeiro, o cálcio poderia ligar-se aos grupos

negativamente carregados presentes na superfície das bactérias e às moléculas de polissacarídeos extracelulares e agir como uma ponte no intercâmbio desses, além de promover a agregação das bactérias. Segundo, as colônias microbianas suplementadas com cálcio produziram grandes quantidades de polissacarídeos sem qualquer correspondência com o aumento de proteínas. Os polissacarídeos contribuem para a adesão célula-célula e possuem um papel importante na manutenção da integridade dos biofilmes e agregados microbianos. Os grupos funcionais secundários dos polissacarídeos, tais como  $\text{OH}^-$ , poderiam interagir com o cálcio formando uma matriz, como um gel polimérico, rígida e não deformável e, desta forma, intensificar a estabilidade da estrutura dos flocos aeróbios.

NGUYEN, HANKINS E HILAL (2006) fizeram uma pesquisa atípica, que tinha como objetivo verificar os efeitos da composição química, de um lodo sintético, sobre o processo de floculação. Eles estudaram os efeitos do aumento da concentração de cálcio (5-25 mM), de alginato (25-125 mg/L), de fibra celulose (0,2-0,8 g/L) e do pH (3-9) sobre a floculação e as propriedades de um lodo sintético. O lodo sintético foi preparado a partir de partículas de látex poliestireno, as quais simularam as bactérias, o alginato, simulou as substâncias poliméricas extracelulares e a fibra celulósica, usada para simular os microrganismos filamentosos que são comumente achados nos flocos microbianos e o cálcio foi utilizado para fazer as pontes dos cátions. A pesquisa concluiu que concentrações de cálcio acima de 15 mM resultam em aumento do tamanho dos flocos e melhora da sedimentação.

Os trabalhos da literatura mostram que os cátions cálcio, sódio, magnésio e potássio influenciam no processo sedimentação e de formação dos flocos. Porém, essa influência pode ser positiva ou negativa, o que dependerá do cátion adicionado e da concentração. Os trabalhos realizados por SOBECK e HIGGINS (2002), HIGGINS e NOVAK (1997), MURTHY e NOVAK (1998), NOVAK *et al* (1998) mostraram os efeitos adversos causados pela adição de sódio sobre as propriedades de sedimentação. Por outro lado, as pesquisas apontam para uma influência positiva dos cátions cálcio, magnésio e potássio sobre a sedimentabilidade do lodo, porém a poucos dados sobre o desempenho do processo. Ainda não há um consenso sobre a composição e a estrutura dos flocos microbianos, assim

como qual teoria descreve melhor o processo de floculação. Desta forma, este trabalho tem o intuito de fazer uma investigação mais ampla analisando tanto os parâmetros ligados ao desempenho do tratamento biológico com avaliar as modificações que ocorrem na biomassa, que na verdade é a “mola propulsora” do tratamento biológico.

# CAPÍTULO III

## MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem como objetivo apresentar os materiais e métodos que foram utilizados para obter os resultados da pesquisa do tema da tese.

### III.1 – UNIDADE EXPERIMENTAL

A unidade experimental, em escala de laboratório, foi projetada para operar como um Reator Batelada Seqüencial com tem a finalidade de investigar o efeito dos cátions sódio, cálcio, magnésio e potássio no tratamento aeróbio de efluentes.

#### III.1.1 - Bio-reatores de Batelada Seqüencial

A unidade experimental era formada por dois reatores cilíndricos (diâmetro de 15 cm e altura de 25 cm) com capacidade nominal de 4000 mL e um sistema de fornecimento de ar. Os dois reatores operaram simultaneamente, conferindo flexibilidade operacional ao sistema. A homogeneização do meio foi feita pelo ar e por um agitador tipo palheta (diâmetro de 3,8 cm), com velocidade de agitação de, aproximadamente, 150 rpm.

O controle da vazão de ar introduzido no reator foi feito por um manômetro seguido de um rotâmetro. O ar era, previamente, borbulhado em água destilada, sendo umidificado e introduzido no reator por meio de uma mangueira conectada a um difusor poroso, localizado no centro da base do reator. A vazão de ar foi selecionada a partir da determinação do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio ( $K_{La}$ ). A Figura III.1 mostra o esquema da unidade experimental.

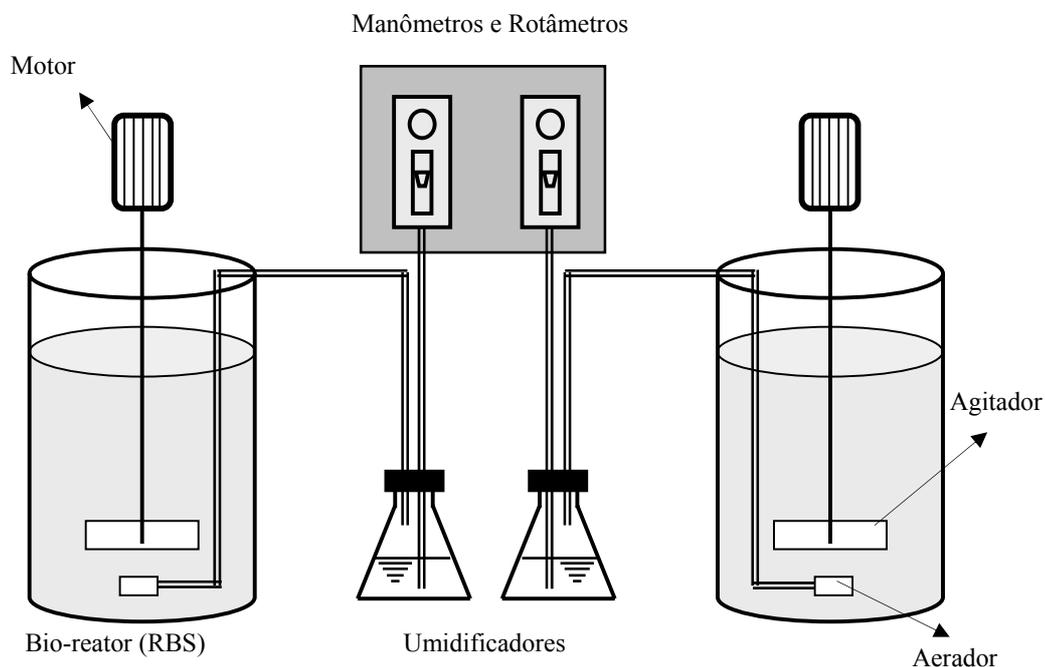


Figura III.1- Unidade experimental: reatores e sistema de aeração e agitação

### III.1.2 -Condições Operacionais

Os bio-reatores operaram em bateladas sucessivas, com ciclos de operação de 24h. O tempo de reação foi de 23 horas, ao final deste cessava-se a agitação e aeração e dava-se início a etapa de sedimentação (período de 0,5 hora). Após a sedimentação o sobrenadante era drenado até se alcançar o volume de 2L, correspondendo ao volume do afluente (efluente sintético) que era adicionado. Em pouquíssimas situações, nos regimes sem adição de sal, o volume drenado foi inferior a 2L, em decorrência da má compactação do lodo ao final do ciclo. O tempo de retirada do efluente foi fixado em 0,5 hora. O tempo de alimentação do afluente ao reator pode ser considerado instantâneo. A Figura III.2 exemplifica o ciclo de operação de cada reator ao longo de uma batelada.

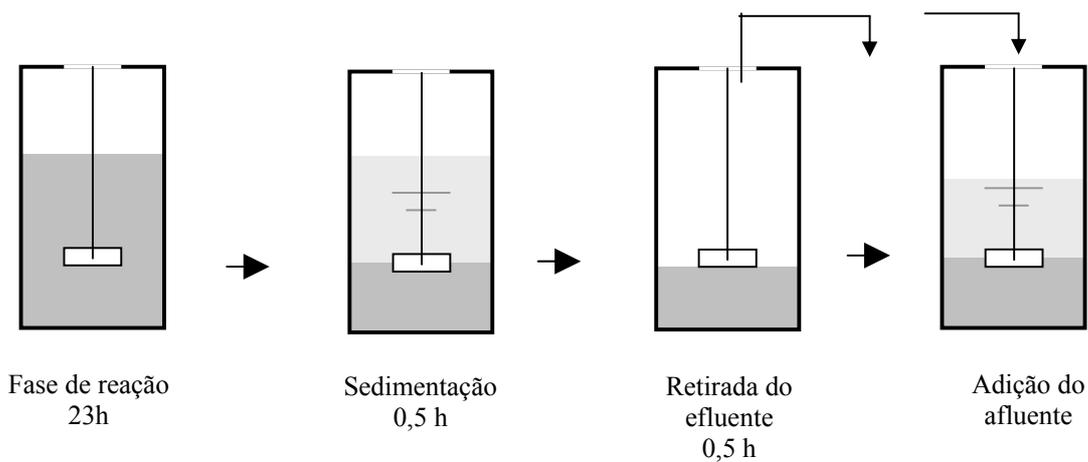


Figura III.2- Ciclo de operação dos reatores ao longo de uma batelada

Instalados em sala aclimatizada, a temperatura no interior dos bio-reatores, embora não tenha sido monitorada ao longo dos experimentos, manteve-se num intervalo estreito de variação (24,5 - 26,0°C).

### III. 2 – AFLUENTE

Com objetivo de obter maior controle sobre as variáveis do processo optou-se trabalhar com afluente sintético, cuja composição foi definida previamente com base no trabalho de HOLLER e TRÖSCH (2001), sendo descrita na Tabela III.1. No presente trabalho as concentrações dos reagentes foram alteradas e foram adicionados componentes com níveis de biodegradabilidade diferentes como: fenol, glicerol e glicose.

No início do trabalho foi empregado afluente contendo DQO, em torno de, 1600 mg/L e com o sistema isento de sal. Porém, devido a problemas de ocorrência de entumescimento do lodo (bulking), evidenciados pela má sedimentabilidade do lodo e alteração do pH do meio reacional; posteriormente, a DQO foi elevada para 2200 mg/L. Para tal, a concentração dos compostos foi aumentada em 15% do valor inicial, conforme pode ser visto na Tabela III.1.

Tabela III.1- Composição do afluente sintético

<b>Composição do Afluente Sintético</b>	<b>Concentração (g/L) (DQO= 1600mg/L)</b>	<b>Concentração (g/L) (DQO= 2200mg/L)</b>
Bacto-Peptona *(Difco)	0,640	0,736
Extrato de carne (Merck)	0,440	0,506
Uréia (Reagen)	0,120	0,138
Fosfato de Potássio Dibásico (K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ) (Merck)	0,112	0,129
Cloreto de Sódio (Merck)	0,028	0,0322
Cloreto de Cálcio dihidratado (Merck)	0,016	0,018
Sulfato de Magnésio heptahidratado (Vetec)	0,008	0,009
Fenol (Merck)	0,080	0,092
Glicose (Vetec)	0,040	0,046
Glicerol (Vetec)	0,120	0,138
Cloreto de Amônio (Isofar)	0,150	0,173

\* BD Bacto Peptona – Enzymatic Digest of Protein –For use in Preparing Microbiological Culture Media – For Use in Laboratory

O afluente era preparado momentos antes da adição aos bio-reatores, ou seja, de cada batelada. Eram preparados 4L de afluente, com base nas concentrações apresentadas na Tabela III.1, e, em seguida, separado 2 L para cada bio-reator. Antes, porém, da adição deste aos bio-reatores, era feita a adição do sal do cátion a ser investigado e na concentração desejada, conforme Tabela III.2.

Tabela III.2- Concentração e tipo de sais dos cátions adicionados

<b>Tipo de sal</b>	<b>Concentração (% m/v)*</b>
NaCl (Merck)	2, 4 e 6
KCl (Merck)	2, 4 e 6
CaCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O (Merck)	2, 4 e 6
MgCl <sub>2</sub> .6 H <sub>2</sub> O (Merck)	2, 4 e 6

\* as concentrações estão expressas em teores do conteúdo do sal, sem as moléculas de água.

O fenol é uma substância de odor muito forte que impregna o ambiente rapidamente, sendo assim foi preparada uma solução de 8 g/L e adicionavam-se 10 mL desta para cada 1000 mL de afluente. O glicerol é muito denso o que dificulta sua pesagem, sendo assim foi calculado o volume correspondente à massa necessária ao afluente (0,1 mL/L de afluente).

Como a quantidade de certos reagentes era pequena, dificultando a pesagem, foram feitas duas soluções uma contendo NaCl, CaCl<sub>2</sub> e MgCl<sub>2</sub> (1,3g, 0,7g, 0,4g, respectivamente) e a outra contendo K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, uréia, glicose e NH<sub>4</sub>Cl (5,2g, 5,5g, 1,8g, 6,9g, respectivamente). Eram preparados 1L de cada solução, a cada 15 dias, e adicionado 100 mL de cada uma delas para cada 4 L de afluente.

Todas as formas de vida, dos microrganismos aos seres humanos, repartem certas exigências nutricionais, em termos de substâncias químicas indispensáveis ao seu crescimento e à sua manutenção, como os macronutrientes (carbono, nitrogênio, fósforo, potássio, magnésio, sódio, cálcio, oxigênio e água) (PELCZAR, 1980; MADIGAN *et al*, 2002). A composição do afluente utilizado procurava atender essas exigências.

A peptona é um hidrolisado proteico, fonte de carbono e de nitrogênio orgânico, que pode conter algumas vitaminas e em alguns casos carboidratos, dependendo do tipo de material proteico hidrolisado.

O extrato de carne contém substâncias solúveis dos tecidos animais, incluindo carboidratos, compostos orgânicos de nitrogênio, vitaminas hidrossolúveis e sais.

Todos os organismos vivos necessitam de elementos minerais, para seu desenvolvimento como sódio, cálcio, potássio e magnésio. O potássio é necessário a algumas enzimas envolvidas na síntese de proteínas. O magnésio tem a função de estabilizar os ribossomos, as membranas das células e os ácidos nucléicos, e também é necessário à atividade de algumas enzimas. O cálcio não é essencial ao crescimento dos microrganismos, mas ajuda na estabilização da parede celular e tem um papel importante na estabilidade térmica dos endosporos. O sódio é necessário ao crescimento de bactérias halofílicas. Na preparação do afluente esses cátions foram adicionados na forma de sais (NaCl, CaCl<sub>2</sub> e MgSO<sub>4</sub>). A uréia, o cloreto de amônio são fontes de nitrogênio, e o fosfato de potássio dibásico é uma fonte de fósforo e de potássio (PELCZAR, 1980; MADIGAN *et al*, 2002).

Considerando os níveis de sais empregados na operação dos reatores (Tabela III.2), pode-se considerar como praticamente desprezíveis os níveis originais de sódio, potássio, cálcio e magnésio presentes no afluente.

### **III.3 - ACLIMATAÇÃO DA BIOMASSA**

A biomassa (cultura microbiana heterogênea) e o esgoto doméstico (empregado na etapa de aclimação) utilizados nos experimentos eram provenientes da unidade de lodos ativados da Estação de Tratamento de Esgoto Municipal da Ilha do Governador (CEDAE-RJ).

Para dar início à aclimatação da biomassa, foram colocados em cada reator 1000 mL de lodo e 2000mL da mistura afluente/esgoto. Inicialmente, trabalhou-se com a mistura na proporção de 10% afluente e 90% do esgoto. A proporção da mistura, afluente/esgoto, foi sendo aumentada gradativamente até se operar com 100% de afluente. Para acompanhamento da aclimatação foi feita análise de DQO do sobrenadante e o cálculo da eficiência de remoção desse indicador. O período de aclimatação, para o sistema isento de sal, durou 16 dias. A DQO média inicial do afluente foi de 2200 mg/L e a do esgoto 227 mg/L.

Para cada nova concentração, de cada sal, era feita nova aclimatação da biomassa. Após os testes com o sistema isento de sal, partindo da biomassa utilizada neste, foi adicionado gradativamente o sal do cátion a ser investigado ao afluente, de 20 em 20%, até se atingir a concentração de 2% m/v do sal. Após os testes com o sistema com 2% m/v, nova aclimatação foi feita, com níveis crescentes de sal, para dar início ao sistema com 4% m/v. O mesmo procedimento foi repetido para o sistema 6% m/v, partindo do sistema com 4% m/v de sal. Cabe ressaltar, que os experimentos foram divididos em duas fases, como será explicado no próximo item, após os ensaios com os sais de sódio e de potássio, deu-se início a segunda fase. Foi necessário repetir o procedimento descrito, começando pela aclimatação da biomassa e do esgoto provenientes da unidade de lodos ativados da Estação de Tratamento de Esgoto Municipal da Ilha do Governador.

A aclimatação da biomassa para cada diferente concentração de sal durou de 5 a 8 dias e a eficiência de remoção da DQO variou de acordo com o tipo e a concentração de sal que estava sendo investigado. Uma vez aclimatada a biomassa e atingida a concentração de sal almejada foram realizadas as bateladas sucessivas, de ciclo operacional, de 24 horas, por períodos nunca inferiores a 30 dias.

### III.4 - MÉTODOS ANALÍTICOS E DETERMINAÇÕES

Para verificar qual a vazão de ar adequada e se a mistura do conteúdo do reator era completa foram determinados o coeficiente global de transferência de oxigênio e o tempo de mistura em ambos os reatores.

A fim de caracterizar o afluente e avaliar o desempenho dos bio-reatores, através de análises no efluente, durante os regimes operacionais, foram realizadas análises de DQO, carbono orgânico total (COT), pH, amônia ( $\text{N-NH}_4^+$ ), turbidez e cloretos. As análises foram realizadas com amostras de efluente (fase líquida do reator) coletadas no início do tempo de reação ( $t=0$ ) e no final do tempo de reação ( $t=23$  h), antes da etapa de sedimentação. A análise de turbidez foi realizada com amostras de sobrenadante coletadas após a etapa de sedimentação. Além dessas, foi determinada a concentração de oxigênio dissolvido (OD) no meio reacional antes da etapa de sedimentação.

Para acompanhamento da biomassa foram feitas análises de sólidos totais suspensos (STS), sólidos voláteis suspensos (SVS), teor de proteína total nos flocos (PTN), teor de polissacarídeos extracelulares ligados aos flocos (PS), índice volumétrico de lodo (IVL) e teor do cátion correspondente. Além disso, foram feitas observações microscópicas do lodo. As análises foram realizadas nas amostras de biomassa em suspensão coletadas no início do tempo de reação ( $t=0$ ) e no final do tempo de reação ( $t=23$  h), antes da etapa de sedimentação. A biomassa em suspensão era, então, centrifugada e as análises eram realizadas no centrifugado.

Alguns parâmetros analíticos foram monitorados ao longo de uma dada batelada. A finalidade desse procedimento foi verificar em quanto tempo a matéria orgânica estava sendo consumida, o avanço da nitrificação e como variavam os demais parâmetros do processo. A Tabela III.3 mostra as análises que foram realizadas, ao longo do ciclo de 24 horas e a frequência analítica. Além dessas, foi calculado a taxa específica de consumo de substrato.

Tabela III.3- Controles analíticos e operacionais ao longo de uma dada batelada no RBS.

<b>FASE</b>	<b>PARÂMETRO</b>	<b>FREQÜÊNCIA ANALÍTICA</b>
<b>Biomassa</b>	SVS, STS	Início, 2, 6, 8, 10 e 23h
	PS, PTN	Início, 2, 6, 8, 10 e 23h
<b>Líquida</b>	DQO	Início, 2, 6, 8, 10 e 23h
	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Início, 2, 6, 8, 10 e 23h
	pH	Início, 2, 6, 8, 10 e 23h
	OD	Início, 2, 6, 8, 10 e 23h

Como os dois bio-reatores operaram em paralelo, foi possível avaliar o efeito de dois cátions distintos simultaneamente. Sendo assim, a pesquisa foi dividida em duas fases. Na primeira fase, foram realizados os ensaios com os cátions sódio e potássio. Na segunda, com os cátions cálcio e magnésio.

#### **III.4.1 - Determinação do Coeficiente Volumétrico de Transferência de Oxigênio (K<sub>La</sub>)**

O cálculo de K<sub>La</sub> permitiu selecionar a vazão de ar apropriada para o processo e estabelecer a capacidade máxima da transferência de oxigênio do sistema de aeração.

Para estabelecer o efeito da vazão de ar sobre K<sub>La</sub> adotou-se o seguinte procedimento:.

1º - Encheu-se o reator com 3L de água corrente e com auxílio do rotâmetro fixou-se a vazão de ar alimentada ao reator, até que se atingisse a concentração de saturação de oxigênio dissolvido. Em seguida, adicionou-se sulfito de sódio na concentração de 80 mg/L, cuja função é consumir o oxigênio dissolvido presente na água. Foi também adicionado cloreto de cobalto na concentração de 2 mg/L, cuja função é catalisar a reação a seguir.



2º- Após a concentração de oxigênio dissolvido atingir valor nulo, iniciou-se seu monitoramento. Empregou-se um cronômetro e um oxímetro Digimed, modelo DM-4 e mediu-se o tempo e a concentração de oxigênio até que a saturação fosse atingida.

3º- Para o cálculo de  $K_L a$  utilizou-se a equação III.2, em que  $C_s$  é a concentração de saturação medida ao final dos experimentos e  $C_1$  é a concentração de oxigênio no tempo  $t$ . Esse procedimento foi realizado em duplicata e para as vazões de ar 2, 3, 4, 5  $\text{cm}^3/\text{min}$ .

$$\text{Ln} [(C_s - C_1)/C_s] = - K_L a \cdot t \quad (\text{III.2})$$

4º- Calculou-se também o valor da velocidade superficial do gás (ar), utilizando a equação III.3.

$$U_g = \text{vazão do gás}/\text{área da seção transversal do reator} \quad (\text{III.3})$$

### III.4.2 - Tempo de mistura

Para determinar se a mistura do líquido no reator era instantânea foi feito um teste utilizando sal como traçador, em modo de operação em batelada. Foi adicionado aos bio-reatores 3000 mL de água de rede e 20 mL de uma solução de NaCl (150g/L), de maneira que os bio-reatores tivessem, após a homogeneização, uma concentração de 1g/L de NaCl. No momento da adição da solução salina acionava-se o cronômetro e media-se a condutividade. Para determinar o tempo de mistura foi feito um gráfico de condutividade x tempo. O tempo de mistura foi considerado como 95% do tempo necessário para que a condutividade ficasse constante. Os experimentos foram realizados em duplicata e para as vazões de ar de 2, 3, 4 e 5  $\text{cm}^3/\text{min}$ , mantendo a velocidade de rotação do agitador mecânico fixa em 150 rpm.

### III.4.3 - Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO corresponde à quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica presente na amostra e que é suscetível à oxidação por um oxidante forte (dicromato de potássio na presença de ácido sulfúrico). Para acelerar a reação é adicionado um catalisador (sulfato de mercúrio) e a temperatura é elevada até a temperatura de ebulição da mistura.

A análise de DQO foi realizada no afluente e nas amostras de efluentes coletadas no início e no final do tempo de reação ( $t=0$  e  $t=23$  horas). Ambas as amostras ( $t=0$  e  $t=23h$ ) eram centrifugados por 20 minutos a 4000 rpm, para retirada de sólidos sedimentáveis. A determinação da DQO era feita com o sobrenadante.

Para o sistema isento de sal utilizou-se o método do refluxo fechado, seção 5220 D da APHA, AWWA, WEF (1992). No entanto, este apresenta limitações quanto seu uso, pois os íons cloreto causam interferência quando a sua concentração excede 2000mg/L. O  $AgSO_4$ , usado como catalisador, reage com o cloreto formando precipitados, que são oxidados parcialmente. A adição de  $HgSO_4$  contorna o problema, mas não completamente. Por esse motivo, os testes de DQO realizados, nas amostras salinas, foram feitos de acordo com o método desenvolvido por FREIRE & SANT'ANNA JR (1998) para efluentes salinos.

A metodologia acima citada é utilizada para análise de DQO, quando a concentração de cloretos varia de 2 a 6 g/L (0,2% m/v a 0,6% m/v). De acordo com esse método, é necessário adequar a solução digestora à faixa de DQO investigada ( $DQO_{baixa} < 150$  mg/L e  $DQO_{alta} < 1000$ mg/L).

As amostras destinadas às análises de DQO foram diluídos em proporções variáveis, conforme mostra a Tabela III.4. Este procedimento tinha a finalidade de adequar a concentração de sal e a DQO à faixa recomendada pela metodologia utilizada. Após a diluição utilizava-se a solução digestora adequada à faixa de DQO.

Os volumes de amostras (diluídas ou não) de solução digestora e de solução catalítica eram os mesmos (2 mL, 1,2 mL e 2,8 mL, respectivamente), independente da metodologia utilizada. As amostras que não eram analisadas no mesmo dia da coleta, eram acidificada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> até pH ≤ 2 e armazenadas sob refrigeração.

Para a digestão das amostras foi utilizado um reator de DQO, marca HACH, modelo 45600. As leituras de absorbâncias foram feitas em um espectrofotômetro, marca HACH, modelo DR/2000. A conversão das absorbâncias para concentração foram feitas com auxílio das curvas de calibração feitas para cada metodologia utilizada (Anexo A.1).

Tabela III.4- Concentração de sal e diluição utilizada para a determinação de DQO

<b>Concentração de sal (% m/v)</b>	<b>Diluição</b>
0	1:4
2	1:4
4	1:8 (1:2 e 1:4)
6	1:10

#### **III.4.4 - Carbono Orgânico Total (COT)**

As frações de carbono total são divididas em: carbono inorgânico (carbonatos, bicarbonatos e CO<sub>2</sub> dissolvido), carbono orgânico total, carbono orgânico dissolvido (fração de carbono orgânico que passa através de uma membrana de 0.45 µm) (APHA, AWWA, WEF, 1992). Através da combustão catalítica, os compostos orgânicos (são oxidados) e os inorgânicos (transformados) em gás carbônico e detectados por um analisador de infravermelho. A concentração de carbono orgânico total é obtida pela diferença entre a concentração de carbono total e a de carbono inorgânico.

As amostras foram filtradas em membrana 0,45 µm e acidificadas até pH 2 e armazenadas a 4°C, para posterior análise. Elas eram diluídas antes de serem injetadas no equipamento. As diluições utilizadas para as análises de COT foram as mesmas utilizadas das análises de DQO, conforme visto na Tabela III.4. As amostras foram injetadas no equipamento a temperatura ambiente.

As determinações de COT foram realizadas em um analisador de carbono, marca Shimadzu - modelo TOC 5000. A análise é baseada no método 5310 B, descrito na APHA, AWWA, WEF (1992).

#### **III.4.5 - Determinação da Eficiência de Remoção da DQO e COT**

Para se avaliar a eficiência do processo foram utilizados dois indicadores, DQO e COT. As eficiências de remoção, em termos de DQO e COT, foram calculados a partir da equação III.3

$$\eta = [(Ca - Cs)/Ca] \cdot 100 \quad (\text{III.4})$$

$\eta$  (%)= eficiência de remoção

Ca (mg/L)= concentração inicial de DQO ou COT (afluente)

Cs (mg/L)= concentração de DQO ou COT na fase líquida (final do tempo de reação)

#### **III.4.6 - Taxa Específica de Consumo de Substrato ( $U_o$ )**

A taxa específica de consumo de substrato foi calculada a partir da equação III.5.

$$U_o = \Delta C / \Delta t \cdot X_b \quad (\text{III.5})$$

$U_o$  (kg de DQO removida/kg de PTN.h = h<sup>-1</sup>) = taxa específica de consumo de substrato.

$\Delta C$  (mg/L) = Variação da concentração de DQO nos instantes iniciais de reação ( $\Delta t$ ), calculada a partir da derivada, no instante  $t=0$  da curva de variação de C versus t.

$\Delta t$  (h) = intervalo de tempo.

$X_b$  (mg/L) = concentração de biomassa expressa como proteína total, no tempo zero.

A taxa específica de substrato foi calculada com base nos dados obtidos durante o acompanhamento operacional ao longo de bateladas de 24 horas.

### **III.4.7 - pH**

As medidas de pH foram realizadas pelo método potenciométrico. O equipamento utilizado foi o pHmetro Actron, modelo DL-14, e a calibração diária foi feita com auxílio de duas soluções tampão de pH 4,0 e 7,0.

### **III.4.8 - Amônia**

A amônia dissolvida ( $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  e  $\text{NH}_4^+$ ) é convertida a  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  em pH acima de 11. Desta forma, as amostras eram tamponadas com solução fortemente alcalina (solução ISA) antes da leitura.

A concentração da amônia foi determinada por meio de um eletrodo seletivo para amônia, marca ORION – modelo 95-12, empregando-se uma curva padrão de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  feita antes das análises.

### **III.4.9 - Oxigênio Dissolvido (OD)**

A concentração de oxigênio dissolvido e a temperatura no interior do reator foram medidos com auxílio de um oxímetro DIGIMED, modelo DM-4, munido de sensor de temperatura.

#### **III.4.10 - Turbidez**

A turbidez é uma expressão da propriedade ótica da luz que passa através da amostra, sendo espalhada ou absorvida em vez de seguir em linha reta. A turbidez pode ser causada por sólidos suspensos, matéria orgânica e inorgânica finamente dividida, microrganismos e compostos orgânicos coloridos. A correlação da turbidez com a concentração de sólidos suspensos é difícil de ser estabelecida, pois o tamanho, a forma e o índice de refração das partículas também afetam as propriedades de espalhamento da luz (APHA, AWWA, WEF, 1992).

As análises de turbidez foram feitas no afluente e no efluente tratado dos bio-reatores. As alíquotas retiradas dos bio-reatores foram deixadas em repouso por pelo menos 30 minutos antes da leitura. O equipamento utilizado para leitura da turbidez, em FTU, foi um espectrofotômetro HACH, modelo DR-2000.

#### **III.4.11 - Cloretos**

A concentração de cloretos nas amostras foi determinada pelo método argimétrico, descrito na seção 4500B do Standard Methods (APHA, AWWA, WEF, 1992).

Uma modificação foi feita no decorrer do trabalho quando a concentração de cloretos foi aumentada, que se resume no aumento da concentração do titulante (nitrato de prata) de 0,0141 meq/L para 0,21meq/L.

#### **III.4.12 – Determinação dos Cátions Cálcio, Sódio, Magnésio e Potássio**

Os cátions cálcio, magnésio, potássio e sódio adicionados ao afluente foram determinados na biomassa. A determinação dos cátions foi feita por absorção atômica de chama. Essas determinações foram feitas pelo Laboratório de Desenvolvimento Analítico do Instituto de Química da UFRJ.

### **III.4.13 – Sólidos Suspensos Totais e Voláteis – determinações associadas à biomassa**

O termo sólidos totais refere-se aos sólidos inorgânicos e orgânicos originalmente presentes na amostra. Sólidos fixos referem-se ao material inorgânico. Sólidos voláteis referem-se à matéria orgânica, que volatiliza quando submetida a uma temperatura de 550°C (APHA, AWWA, WEF, 1992).

As análises de sólidos em suspensão foram feitas empregando-se o conteúdo do reator em suspensão. O procedimento empregado consistiu em retirar uma alíquota de 25 mL da suspensão, centrifugá-la, lavar o decantado com água destilada, transferi-lo para uma cápsula previamente tarada em estufa (100-110°C) e mufla (550°C). O decantado, então, foi levado à estufa e posteriormente à mufla.

As determinações de sólidos suspensos totais, fixos e voláteis seguiram a metodologia descrita por SANT'ANNA (1976).

### **III.4.14 - Índice Volumétrico de Lodo (IVL)**

O índice volumétrico de lodo é utilizado para monitorar as características de sedimentação do lodo e pode ser definido como o volume (em mililitros) ocupado por 1 grama de lodo seco, após 30 minutos de sedimentação (APHA, AWWA, WEF, 1992). As determinações de IVL seguiram a metodologia descrita na seção 2710 D da APHA, AWWA, WEF (1992).

### **III.4.15 - Teor de Proteínas na Biomassa**

A determinação do teor de proteína total na biomassa seguiu o método de LOWRY *et al* (1951) modificado. As duas reações do método de Lowry, que levam à formação da coloração azul esverdeada, são decorrentes da ligação do cobre em meio alcalino ao grupo amino das ligações peptídicas e da redução do reagente fosfomolibdato-fosfotungstato

(reagentes de Folin-Ciocalteu) pelos resíduos de tirosina e triptofano das proteínas (FREIRE, 1999).

A extração das proteínas da biomassa foi realizada de acordo com o procedimento realizado por FREIRE (1999), no qual utilizava-se NaOH 1N. Retirava-se uma alíquota de 5 mL do meio reacional, centrifugava-se por 15 minutos a 4000 rpm e descartava-se o sobrenadante. Em seguida lavava-se o decantado duas vezes com tampão fosfato 10 mMol/L (pH 7,0). O decantado foi ressuspensão em 10 mL de NaOH 1N e submetido a temperatura de 100° C, por 5 minutos. O sobrenadante foi, então, filtrado em membrana 0,22 µm, utilizando um aparato de filtração a vácuo da Millipore. O filtrado foi armazenado sob refrigeração até o momento da análise. A amostra foi diluída com NaOH 1N na proporção 1:4.

Para determinação do teor de proteína foi construída uma curva padrão utilizando Albumina de Soro Bovino como padrão. As leituras de absorvância foram feitas a 760 nm. A curva padrão obtida encontra-se no Anexo A.2.

#### **III.4.16 - Teor de Polissacarídeos Ligados aos Flocos Microbianos**

A extração de polissacarídeos extracelulares ligados ao lodo seguiu a metodologia utilizada por FREIRE (1999). A extração seguiu o mesmo procedimento da extração de proteínas, diferenciando-se após a lavagem com tampão fosfato. O decantado lavado foi ressuspensão em 10 mL de NaOH 1% m/v e colocado a 4° C por 30 minutos. Em seguida, esse foi filtrado em membrana 0,22 µm com auxílio de um aparato de filtração à vácuo da Millipore. O filtrado foi armazenado a 4° C até o momento da análise.

Polímeros extracelulares bacterianos podem conter hexosaminas, ácidos urônicos e pentoses além de hexoses, assim as concentrações de hexoses poderiam ser consideravelmente mais baixas que as concentrações totais de exopolímeros. O uso de glicose como composto padrão para converter as leituras de densidade ótica em equivalentes em peso fornece uma estimativa da concentração de hexoses, uma vez que os

exopolímeros contêm diferentes hexoses em proporções variadas e esses compostos apresentam diferentes absorvâncias na análise colorimétrica (BROWN E LESTER, 1980) apud (FREIRE, 1999). A concentração equivalente de glicose, contudo, permite uma comparação direta entre amostras de mesma origem e é um índice valioso da concentração do polímero ligados aos flocos microbianos (CAMMAROTA, 1998).

O método colorimétrico adotado para quantificação dos polissacarídeos foi o de DUBOIS *et al.* (1956). Açúcares, oligossacarídeos e polissacarídeos apresentam coloração amarelo-alaranjada quando tratados com fenol e ácido sulfúrico concentrado. Sendo que, as absorvâncias de características amarelo-alaranjadas são medidas a 490 nm para hexoses e a 480 nm para pentoses e ácido urônicos.

A análise consiste em pipetar 1,0 mL de amostra ou de NaOH 1% m/v, no caso do preparo do branco, para um tubo apropriado; adicionar 1,0 mL de fenol 5% p/v; agitar a mistura em vórtex; adicionar rapidamente e sem escorrer pelas paredes do tubo 5,0 mL de ácido sulfúrico concentrado; em seguida, deixá-la em repouso ao abrigo da luz por 10 minutos. Após esse procedimento, tornar a agitar a mistura em vórtex, e colocá-la em banho maria a 25 – 30° C por 15 minutos. A seguir efetua-se a leitura das absorvâncias a 490nm.

As amostras foram diluídas com NaOH 1% p/v na proporção 1:1, e as análises foram realizadas em triplicata. Para determinação do teor de polissacarídeos foi construída uma curva padrão utilizando glicose. A curva padrão obtida encontra-se no Anexo A.3.

#### **III.4.17 - Observações Microscópicas**

O lodo é formado principalmente por bactérias, fungos, protozoários, rotíferos, nematódeos, sendo as bactérias os microrganismos de maior importância, uma vez que são elas as maiores responsáveis pela degradação da matéria orgânica. Em geral, as bactérias que compõem o lodo são dos gêneros *Pseudomonas*, *Zooglea*, *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Nocardia*, *Mycobacterium* e bactérias nitrificantes, *Nitrosomonas* e

*Nitrobacter*. Algumas formam filamentos como *Sphaerotillus*, *Beggiatoa*, *Thiothrix*, *Lecothrix* e *Geotrichum* (JORDÃO, 1995). A presença de protozoários e de rotíferos no efluente indica alta eficiência do processo biológico, pois eles promovem o “polimento” final do efluente. Os protozoários consomem as bactérias dispersas não floculadas e matéria orgânica particulada. Os rotíferos são muito efetivos no consumo de bactérias dispersas e floculadas e de pequenas partículas de matéria orgânica (TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991).

Observações microscópicas foram feitas a fim de identificar os protozoários e metazoários, avaliar as características dos flocos. Com auxílio do microscópio ótico, marca Hund Wetzlar , modelo H 500 , foram feitas as observações dos microrganismos presentes na biomassa. As lâminas foram preparadas no momento da análise. Os aumentos utilizados foram de 100x e 400x e as imagens foram capturadas por uma câmera digital Nikon, modelo Collpix 4500.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo tem como objetivo apresentar e discutir os resultados obtidos no tratamento do efluente sintético em reator batelada seqüencial. Foi investigada a influência de quatro tipos de cátions (sódio, potássio, cálcio e magnésio) na forma de sais de cloretos.

As figuras apresentadas neste capítulo ilustram os resultados experimentais obtidos. No decorrer deste capítulo, serão mostrados os valores médios e os desvios padrão dos dados coletados ao longo da operação do RBS. A Tabela IV.1 mostra tempo de operação dos reatores para cada regime salino, que foram monitorados por um período total de 370 dias.

Tabela IV.1- Tempo de operação dos reatores

Tipo de sal	Concentração (%m/v)	Operação dos reatores (dias)
Isento de sal	0	71
NaCl e KCl	2	48
	4	41
	6	40
Isento de sal	0	39
CaCl <sub>2</sub> e MgCl <sub>2</sub>	2	45
	4	42
	6	44

As Tabelas contendo os dados experimentais que deram origem às figuras encontram-se no Anexo B (B.1 a B.5).

#### IV.1 - Determinação de Coeficiente Volumétrico de Transferência de Oxigênio ( $K_{La}$ )

As Figuras IV.1 e IV.2 mostram exemplos de gráficos feitos para o cálculo de  $K_{La}$  para a vazão de  $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

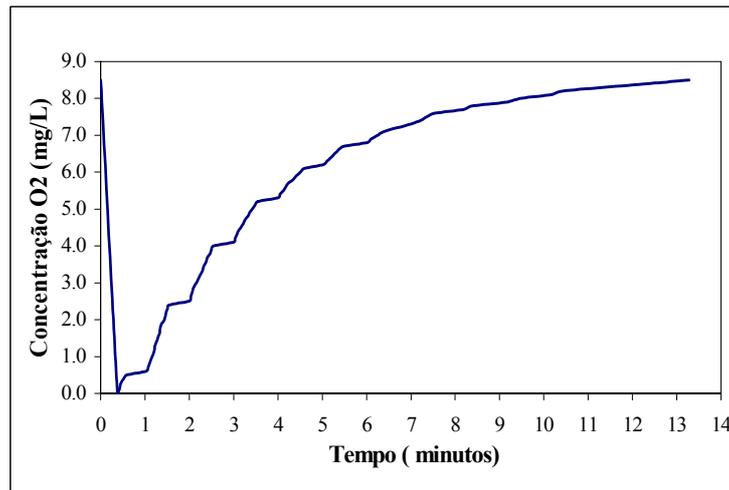


Figura IV.1 - Acompanhamento da concentração de oxigênio dissolvido ao longo do tempo – ensaio de determinação do  $K_{La}$  para a vazão de ar de  $5 \text{ cm}^3/\text{min}$

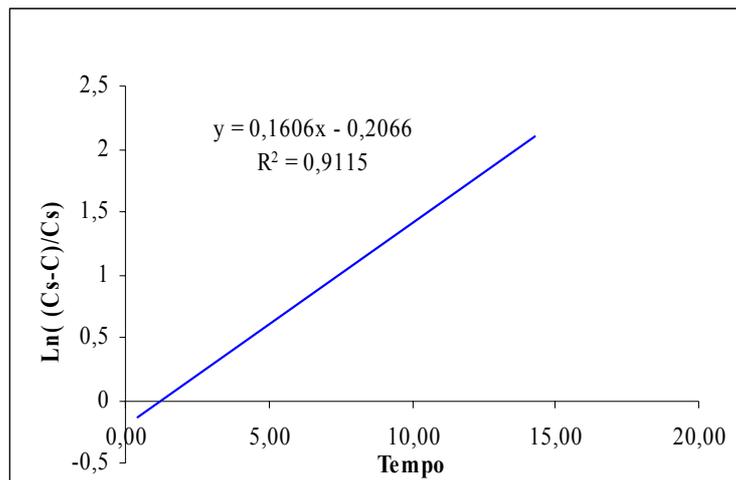


Figura IV.2- Determinação de  $K_{La}$  segundo a equação III.2 para a vazão de ar de  $5 \text{ cm}^3/\text{min}$

A Tabela IV.2 mostra os valores de  $K_{La}$  determinados em função da vazão de ar e os valores de  $U_g$  (velocidade superficial do gás).

Tabela IV.2- Valores de  $K_{La}$  e de  $U_g$  em função da vazão de ar

Vazão de ar ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	$K_{La}$ ( $\text{min}^{-1}$ )- Reator 1	$K_{La}$ ( $\text{min}^{-1}$ )- Reator 2	$U_g$ (cm/min) – Reator 1	$U_g$ (cm/min) – Reator 2
2	0,09	0,09	0,011	0,011
3	0,12	0,11	0,017	0,017
4	0,12	0,13	0,023	0,023
5	0,16	0,16	0,028	0,028

Depreende-se da Tabela IV.2 que os valores de  $K_{La}$ , para os bio-reactores 1 e 2, aumentaram com a vazão de ar. Na Figura IV.3 fica evidenciada a influência da velocidade superficial do ar no  $K_{La}$ .

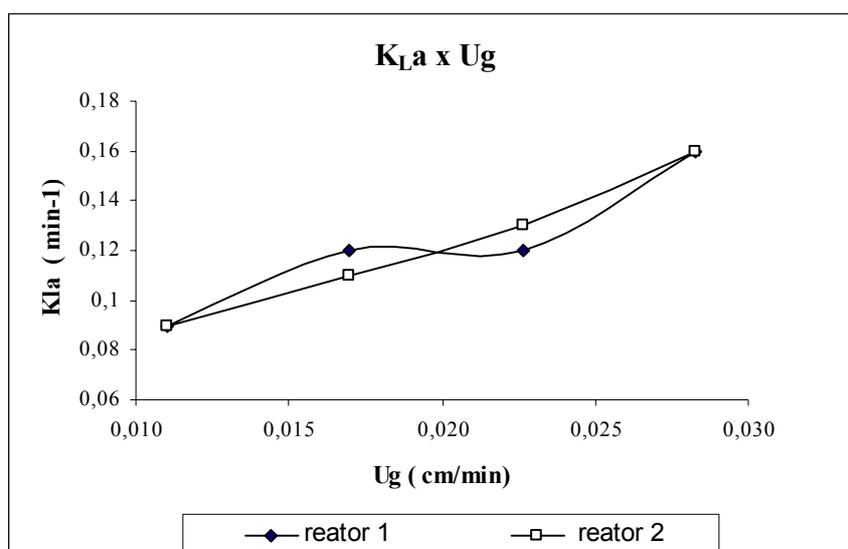


Figura IV.3 - Variação de  $K_{La}$  em função da velocidade superficial do gás ( $U_g$ )

Os bio-reactores trabalharam com vazão de ar de  $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ , selecionada com base nas medidas de  $K_{La}$  e na velocidade superficial do gás ( $U_g$ ).

## IV.2 - Determinação do Tempo de Mistura

A análise de tempo de mistura permitiu verificar se a mistura no reator era praticamente instantânea. A condutividade aumentou muito rápido e em menos de vinte segundos estabilizou, significando que já havia ocorrido a mistura do conteúdo do reator. Os resultados obtidos para vazão 5 ml/min encontram-se no Anexo A.4.

## IV.3 - Acompanhamento da DQO e da Eficiência de Remoção da DQO ao Longo do Período Operacional

A Figura IV.4 apresenta os valores médios de DQO residual do efluente para os diferentes regimes salinos e concentrações. Conforme já citado, o valor médio da DQO na alimentação foi, de cerca de, 2000 mg/L. A DQO residual corresponde ao valor determinado na amostra coletadas ao final do tempo de reação (antes da sedimentação). Convém lembrar que as amostras foram submetidas à prévia centrifugação.

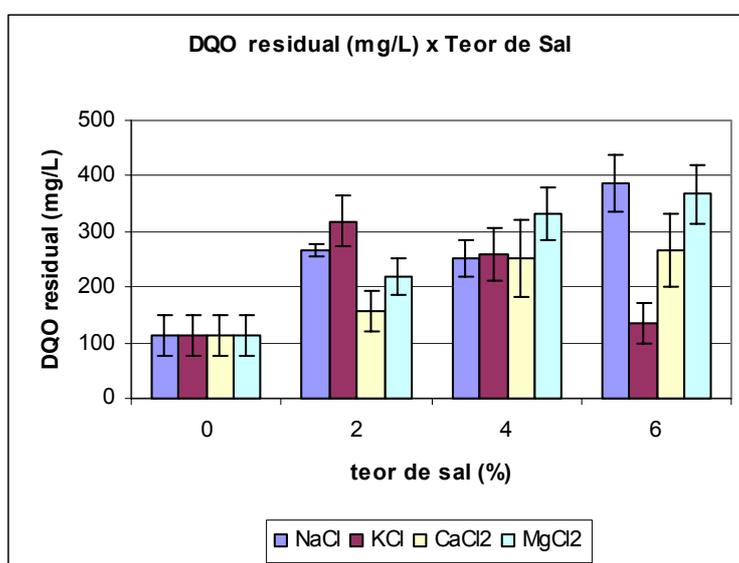


Figura IV.4 - Valores de DQO residual em função do tipo no efluente tratado e da concentração de sal investigado.

Observa-se que os valores da DQO residual apresentaram tendência de aumento com o aumento da concentração salina, isso ocorreu nos ensaios com NaCl, CaCl<sub>2</sub> e MgCl<sub>2</sub>. O mesmo não foi observado para o regime salino com KCl, pois o aumento da salinidade (na fase de 2 a 6% m/v) foi acompanhado pelo decréscimo da DQO residual.

A Figura IV.5 apresenta os valores médios e os desvios padrão das eficiências de remoção da DQO do efluente para os diferentes regimes salinos e concentrações.

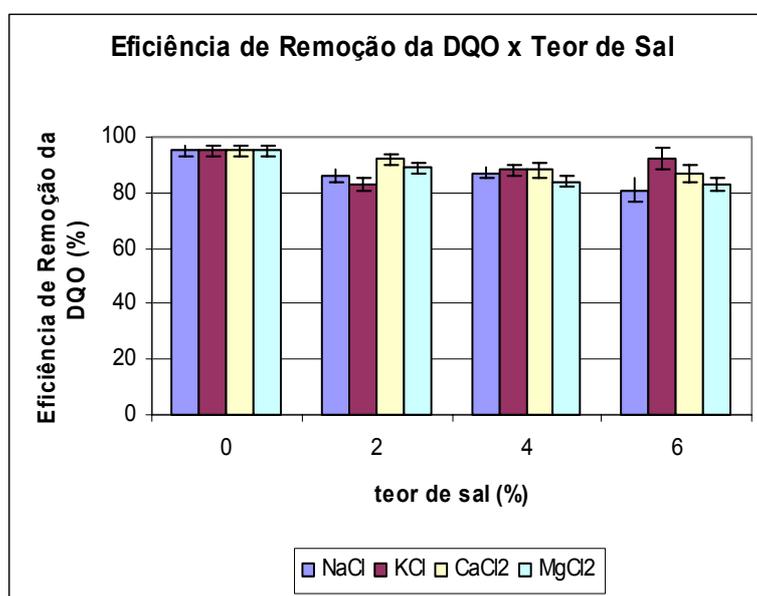


Figura IV.5 - Variação da Eficiência de remoção da DQO no efluente tratado em função do tipo e da concentração de sal investigado.

Depreende-se da Figura IV.5 que as eficiências de remoção da DQO foram diminuindo à medida que a concentração salina aumentou para os sais NaCl, CaCl<sub>2</sub> e MgCl<sub>2</sub>.

Por meio do teste t-student foram calculados os intervalos de confiança para os valores médios das eficiências de remoção da DQO, com nível de confiança de 95%, encontradas para os quatro tipos de sais testados, conforme mostra a Tabela IV.3. Observa-se que o incremento do teor de sais acarretou diferença significativa entre os valores médios da eficiência de remoção da DQO entre os sistemas isento de sal e o com 2% m/v de sal.

Tabela IV.3 - Valores médios de eficiência de remoção da DQO e intervalo de confiança de 95% para a média.

Tipo de sal / Concentração	0% m/v	2% m/v
Isento de sal	95 ± 1	
NaCl	-	86 ± 2
KCl	-	83 ± 2
CaCl <sub>2</sub>	-	92 ± 1
MgCl <sub>2</sub>	-	89 ± 1

O aumento da concentração dos sais dos cátions divalentes de 2% m/v para 4% m/v foi acompanhado da redução de 4 a 5 pontos percentuais da eficiência de remoção da DQO. Entretanto, as eficiências de remoção da DQO caíram muito pouco, de maneira quase imperceptível, 1 ponto percentual, quando a concentração de sal foi elevada de 4% m/v para 6 %m/v para os sistemas com CaCl<sub>2</sub> e MgCl<sub>2</sub>. O contrário foi observado para a adição de NaCl, o aumento deste de 2% m/v para 4% m/v praticamente não alterou a eficiência de remoção da DQO, 86% e 87%, respectivamente. Já a alteração do teor de NaCl de 4% m/v para 6% m/v foi acompanhado por uma queda maior na eficiência de remoção da DQO, 5 pontos percentuais. O aumento da concentração de KCl de 2, para 4 e para 6% m/v, ao contrário do observado para os demais sais, provocou ligeiro aumento da eficiência de remoção da DQO, o que está em conformidade com os resultados obtidos apresentados na Figura IV.4.

As quedas das eficiências do processo, quando os teores dos sais de Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup> e Mg<sup>++</sup> passaram de zero a 6% (m/v), foram da ordem de 14, 3, 8 e 12 pontos percentuais, respectivamente. Esses resultados mostram que houve uma queda maior na eficiência de remoção da DQO para os sais de sódio e magnésio. Entretanto, os valores são considerados bons, pois as eficiências de remoção da DQO se situam acima de 80%. Além disso, os valores encontrados para o NaCl estão acima das expectativas iniciais, pois trabalhos anteriores como de KARGI (2002), KARGI e DINCER (1996), KARGI e UYGUR (1996),

mostram eficiências de remoção da DQO na ordem de 60% para o aumento da concentração deste sal no meio reacional na fase investigada. Enfim, isso evidencia a capacidade de adaptação microbiana e a capacidade de retenção do reator (RBS), que permite que grupos microbianos com crescimento mais lento não sejam arrastados do reator.

### IV.3.1 - Acompanhamento da DQO Durante a Etapa de Reação de Ciclos Típicos

As Figuras IV.6 a IV.8 mostram os perfis e variações dos teores de matéria orgânica durante a etapa de reação de ciclos típicos.

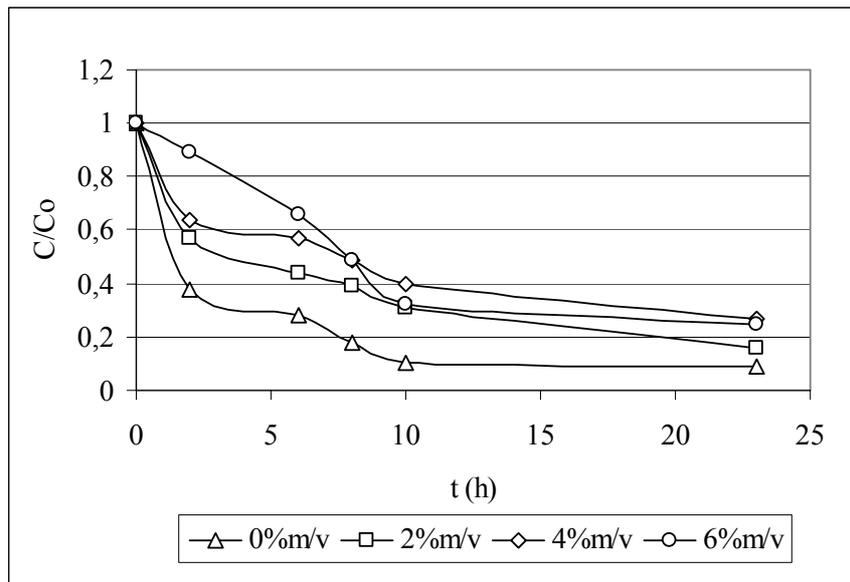


Figura IV.6 - Variação da DQO (normalizada) no meio reacional ao longo do tempo para os ensaios com NaCl

Depreende-se da Figura IV.6 que à medida que o teor de NaCl aumenta ocorrem menores eficiência de remoção da DQO, evidenciado pela maior razão  $C/Co$  (concentração de substrato (DQO) no tempo  $t$ /concentração de substrato no tempo zero). As primeiras 2 horas de reação evidenciam o efeito adverso do aumento do teor de NaCl sobre a remoção da matéria orgânica, pois tem-se uma queda de em torno de 10% da DQO para o sistema com 6% m/v contra 70% para o sistema isento de sal. No entanto, após 8 horas de reação já

ocorreu uma queda abrupta da concentração de substrato, em todas as concentrações salinas. Após as 10 horas de tempo de reação observa-se uma queda menos acentuada, sendo que para as concentrações salinas maiores (4 e 6% m/v) não se verifica diferença significativa entre as razão  $C/C_0$ .

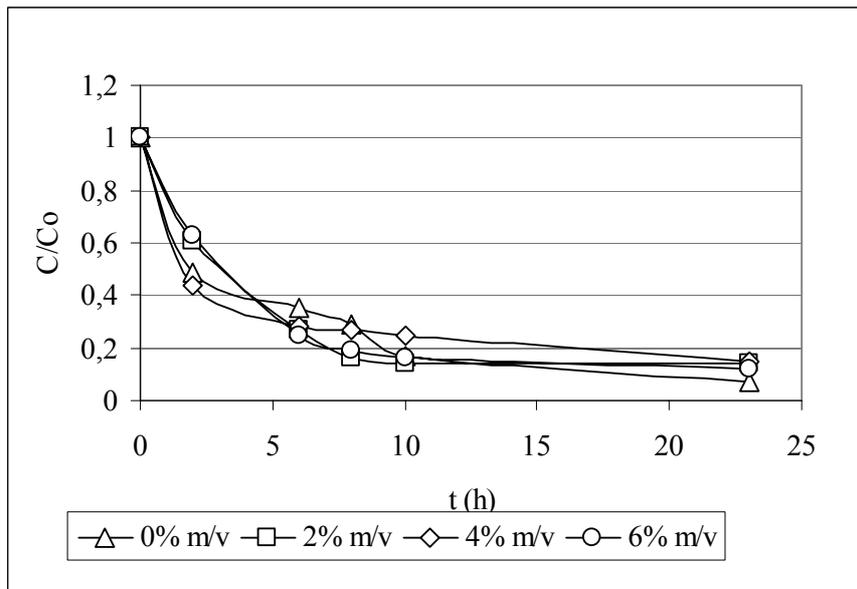


Figura IV.7 - Variação da DQO (normalizada) no meio reacional ao longo do tempo para os ensaios com KCl

Depreende-se da Figura IV.7 que os dados de remoção de DQO referentes ao KCl, obtidos no decorrer da batelada, não permitiram discriminar os efeitos provocados pelas diferentes concentrações de sal. O efeito desse sal foi também pouco pronunciado na remoção de DQO alcançada em bateladas sucessivas (ciclos de 24 h). No entanto, remoções significativas do substrato ocorreram em um período de 6 horas, alcançando eficiência de remoção da DQO em torno de 80%, em todas as concentrações salinas.

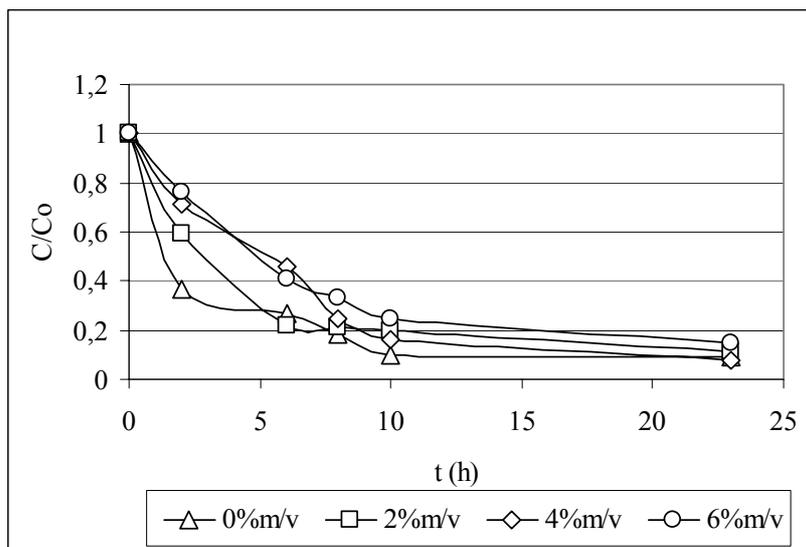


Figura IV.8 - Variação da DQO (normalizada) no meio reacional ao longo do tempo para os ensaios com  $\text{CaCl}_2$

A Figura IV.8 mostra que ocorreu efeito deletério do teor de  $\text{CaCl}_2$  na remoção de DQO nas primeiras 2 horas da batelada. Porém, ao final de 10 horas de tempo de reação 80 % do substrato já havia sido removido. Ao final do tempo de reação (23 h) observou-se menor remoção no ensaio com 6% m/v de sal e diferenças pequenas nas remoções obtidas com os demais teores de sal.

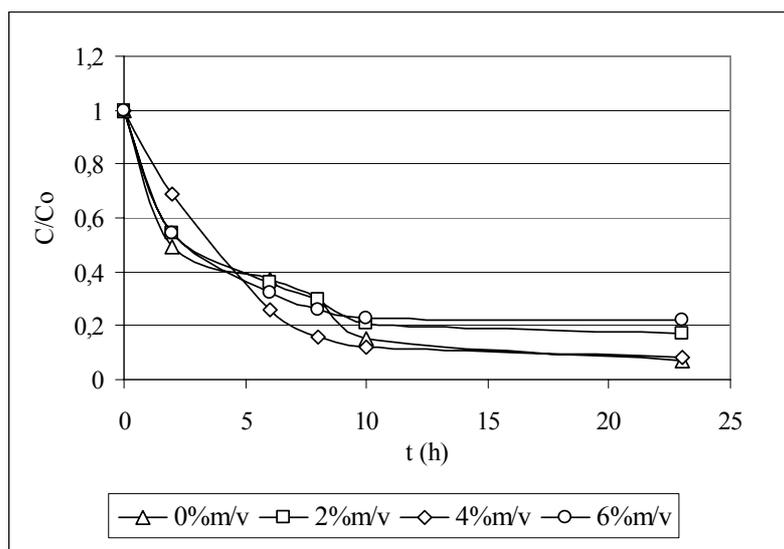


Figura IV.9 - Variação da DQO (normalizada) no meio reacional ao longo do tempo para os ensaios com  $\text{MgCl}_2$

Depreende-se da Figura IV.9 que o perfil de variação da remoção do substrato quase não muda com as mudanças dos teores de  $MgCl_2$ . Há uma queda acentuada da remoção do substrato nas primeiras 6 horas (em torno de 80%) e nas horas seguintes não se observa grandes flutuações dos resultados. O efeito de concentração salina, avaliado no decorrer de um ensaio em batelada, não ficou evidenciado tão claramente como no conjunto dos ensaios, medindo-se os valores de DQO no afluente e no efluente tratado ao final do tempo de reação (23 h) (Figura IV.5).

A Figuras IV.10 mostra a variação da taxa inicial de consumo de substrato biodegradável ( $U_o$ ), durante a etapa de reação de ciclos típicos, para os diferentes regimes salinos e concentrações.

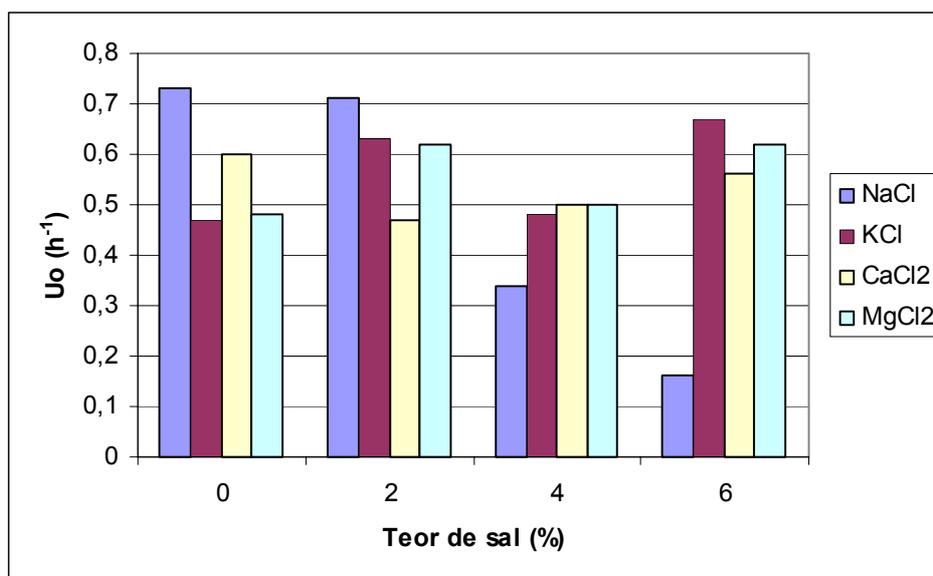


Figura IV.10 - Variação da taxa inicial específica de consumo de substrato biodegradável ( $U_o$ ) em função do teor de sal.

A taxa inicial específica de remoção de substrato biodegradável ( $U_o$ ), para os ensaios com NaCl, mostraram tendência decrescente com o aumento do teor de NaCl, porém para os demais sais (KCl,  $CaCl_2$  e  $MgCl_2$ ) os valores de  $U_o$  não foram significativamente afetados pelo teor de sal, como pode ser visto na Figura IV.10.

#### IV.4 - Acompanhamento da Concentração de Carbono Orgânico Total ao Longo do Período Operacional

A Figura IV.11 apresenta os valores médios da eficiência de remoção de COT do afluente para os diferentes regimes salinos e concentrações. Os valores médios de COT no afluente foram de, aproximadamente, 500 a 700 mg/L.

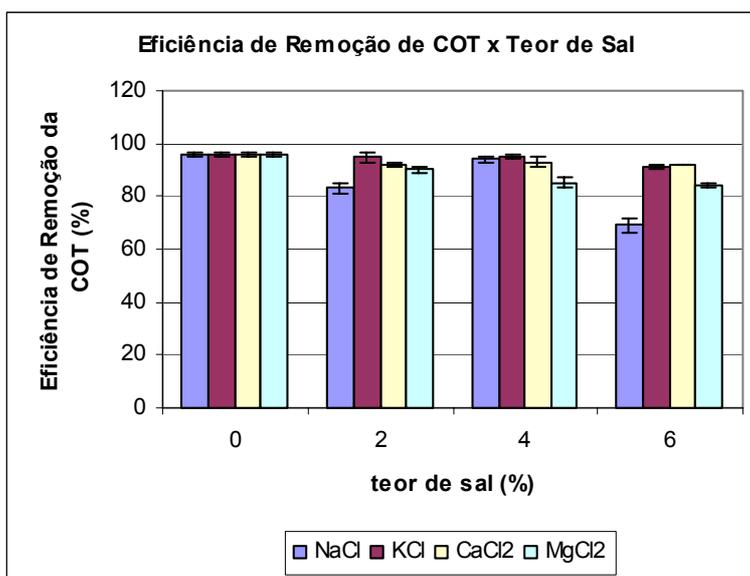


Figura IV.11 – Variação da eficiência de remoção da COT no efluente tratado em função do tipo e da concentração de sal investigado.

As análises de COT vêm confirmar os dados obtidos para eficiência de remoção da DQO, pois para a execução das análises de DQO foram realizadas diluições em função da alta salinidade.

Perfil similar de remoção da DQO (Figura IV.5) foi observado para remoção de COT quando a salinidade foi aumentada de 0 até 6% m/v, com queda de cerca de 27, 5, 4, 12 pontos percentuais para os sais de sódio, potássio, cálcio e magnésio, respectivamente. Para o NaCl houve uma queda aparentemente mais marcante da eficiência de remoção de COT do que para os demais sais.

#### IV.5 - Acompanhamento da Concentração de Amônia ao Longo do Período Operacional

O acompanhamento da concentração de amônia mostrou ter havido amonificação do meio reacional, pois a concentração de nitrogênio amoniaco no efluente tratado foi maior do que a do afluente (dados mostrados mais adiante). Era esperado que ocorresse nitrificação, ou seja, oxidação do nitrogênio amoniaco. A Figura IV.12 mostra os valores médios e os desvios padrão do teor de amônia residual do efluente (amostras coletadas após o final do tempo de reação) para os diferentes regimes salinos e concentrações.

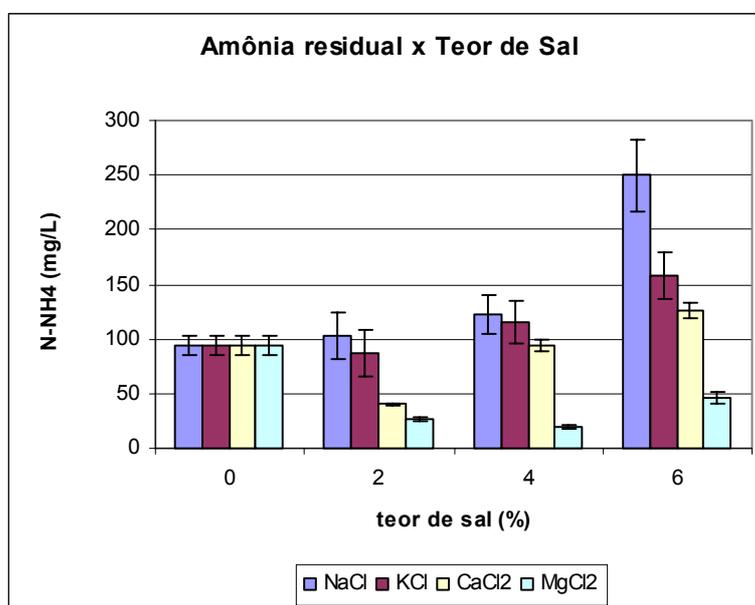


Figura IV.12 - Variação da Amônia Residual no efluente tratado em função do tipo e da concentração de sal investigado.

A Figura IV.12 mostra que o teor de amônia residual aumentou com o incremento da concentração de sal no afluente (na faixa de 2 a 6% m/v). Sendo que, os sais que mais acarretaram amonificação no meio reacional foram os sais monovalentes, NaCl e KCl. Para as concentrações de 2 e 4% m/v a diferença da concentração de amônia residual foi pequena, tornando-se mais acentuada para o sistema com 6% m/v de NaCl.

A adição dos sais divalentes também foi acompanhada por aumento da amônia residual no efluente tratado, mas menor que a observada para os cátions monovalentes. O cloreto de magnésio não acarretou aumento tão acentuado do teor de amônia com a salinidade como a observada para os demais sais.

Ao contrário do que ocorreu para os sais monovalentes, quando a concentração dos sais de cálcio e magnésio atingiu 2% m/v a quantidade de amônia residual diminuiu, mas à medida que os teores dos sais aumentaram esta também aumentou. Provavelmente, isto ocorreu devido à incorporação dos cátions à biomassa tornando os flocos mais densos e menos propensos a liberar proteína para o meio reacional, pois o teor de proteína no meio isento de sal foi muito próximo ao do sistema com 2% m/v de cálcio e magnésio ( $480 \pm 84$ ,  $575 \pm 62$ ,  $620 \pm 57$ , respectivamente), apesar do aumento da concentração de SVS. A Figura IV.12 mostra que o aumento da concentração do sal de magnésio também elevou a concentração de amônia residual, mas em menor proporção que os demais sais. Como será visto mais adiante, o magnésio não foi incorporado aos flocos microbianos na mesma proporção que o cálcio.

#### **IV.5.1 - Acompanhamento do Teor de Amônia Durante a Etapa de Reação de Ciclos Típicos**

As Figuras IV.13 a IV.16 mostram a variação da concentração de amônia ao longo da etapa de reação de uma batelada.

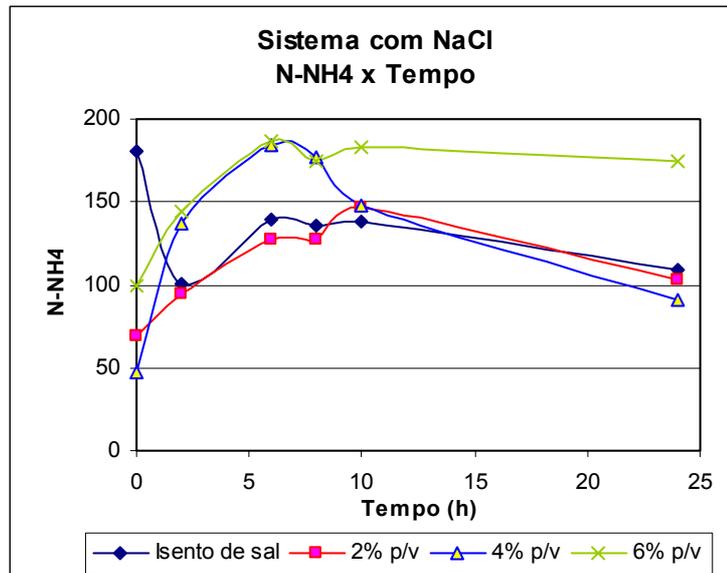


Figura IV.13 – Acompanhamento da concentração de amônia residual ao longo de um período de 24 horas para diferentes teores de NaCl.

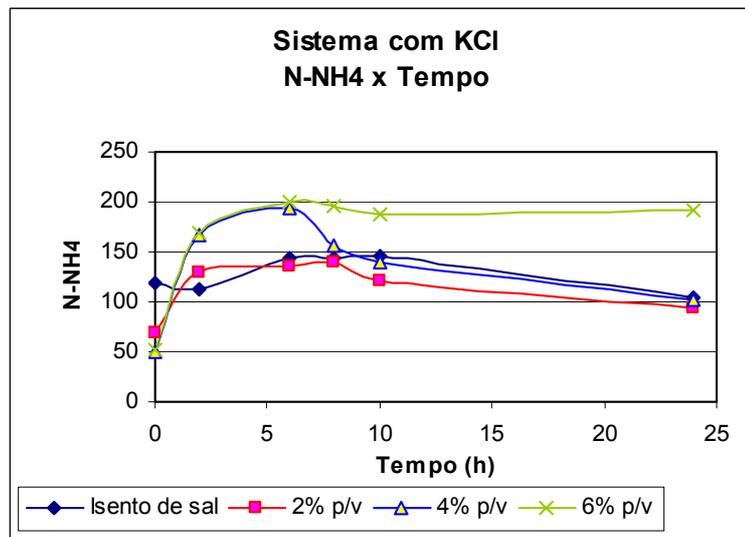


Figura IV.14 – Acompanhamento da concentração de amônia residual ao longo de um período de 24 horas para diferentes teores de KCl.

O acompanhamento da amônia residual, ao longo de uma batelada de 24 horas, para os sistemas com adição de NaCl e KCl permitiu verificar que a concentração desta aumentou nas primeiras 6 horas de batelada, caindo em seguida, como mostram as Figuras

IV.13 e IV.14. Observa-se para os sistemas isento de sal, com 2 e 4% m/v que após 6 horas de tempo de reação o teor de amônia decresce, apresentando uma variação pequena entre 10 e 23 horas. Conclui-se que nas primeiras horas ocorreu amonificação e em seguida iniciou-se a nitrificação. Provavelmente, se o tempo de reação fosse maior que 23 horas teria ocorrido nitrificação em maior extensão. Acredita-se que após o consumo da matéria orgânica as bactérias nitrificantes comecem a consumir a amônia residual, o que causaria a queda da concentração desta no efluente tratado. Para o sistema com 6% m/v de sal ocorreu amonificação nas primeiras horas e o teor de amônia residual permaneceu quase constante ao longo das 24 horas de batelada, não se iniciando a nitrificação.

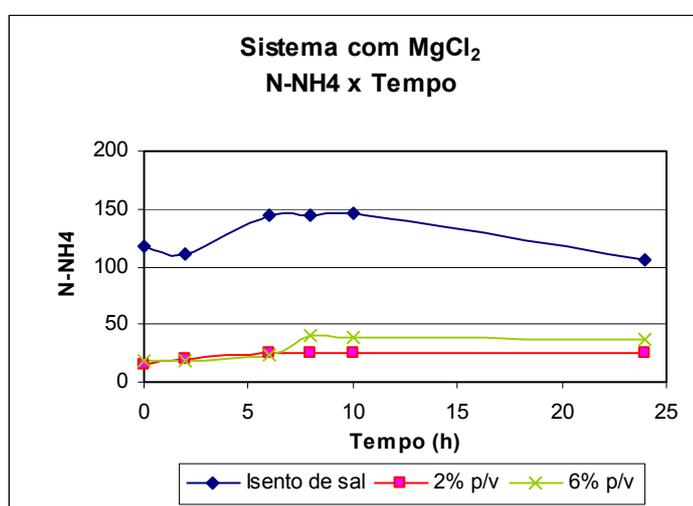


Figura IV.15 – Acompanhamento da concentração de amônia residual ao longo de um período de 24 horas para diferentes teores de MgCl<sub>2</sub>

A Figura IV.15 mostra que a concentração de amônia residual quase não se alterou ao longo de uma batelada de 24 horas. Diferentemente do observado para os sistemas com os cátions monovalentes, não houve tendência de nitrificação, porém, a amonificação foi menos intensa nos ensaios com MgCl<sub>2</sub>.

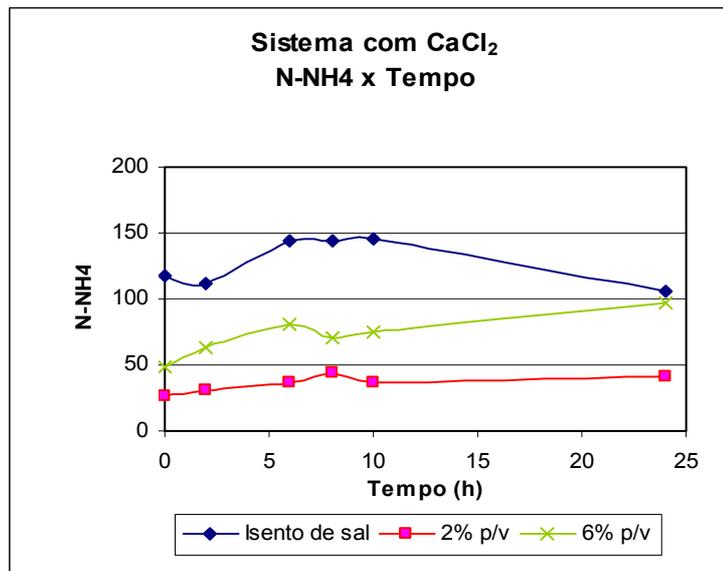


Figura IV.16 – Acompanhamento da concentração de amônia residual ao longo de um período de 24 horas para diferentes teores de CaCl<sub>2</sub>

A Figura IV.16 mostra que o sistema com cloreto de cálcio ocorreu amonificação mais acentuada do que no sistema com cloreto de magnésio e também não houve tendência à nitrificação. Para o teor de 6% m/v houve maior tendência à amonificação do que para o teor de 2% m/v. Devido a problemas operacionais, os dados do experimento com 4% m/v foram perdidos para ambos os sistemas de cátions divalentes.

Observando os gráficos de acompanhamento operacional ao longo de uma batelada 24 horas, verifica-se que matéria orgânica foi praticamente consumida nas primeiras 10 horas. Ao mesmo tempo nota-se que a concentração de amônia no meio reacional aumenta nas primeiras horas, seguida de queda. Acredita-se que como a matéria orgânica presente no meio foi consumida em um tempo bem menor do que o tempo de reação (23 horas), isto fez com que os microrganismos entrassem na fase de declínio, ocasionando lise celular e liberação de proteínas e, conseqüentemente, amônia para o meio reacional. Isso explicaria o aumento do teor de amônia observado nos experimentos.

No estudo realizado por FREIRE (1999) o RBS mostrou ser eficiente na remoção da amônia, atingindo remoções na ordem de 95%, independentemente da salinidade e da

forma de alimentação. Isso devia-se ao fato do tempo de reação (22 horas), para aquele trabalho, ter sido ser suficiente para remover compostos orgânicos sem implantação de severa condição endógena, criando, possivelmente, condição para a implantação de bactérias nitrificantes.

#### IV.6 - Acompanhamento do pH ao Longo do Período Operacional

O monitoramento do pH, ao final do tempo de reação, foi feito ao longo de todo o período operacional, para cada regime salino, como mostra a Figura IV.17. O pH do afluente isento de sal foi de, aproximadamente,  $7,13 \pm 0,08$ . A adição de sal ao afluente fez com que seu pH ficasse ligeiramente mais ácido (em torno de 6,5).

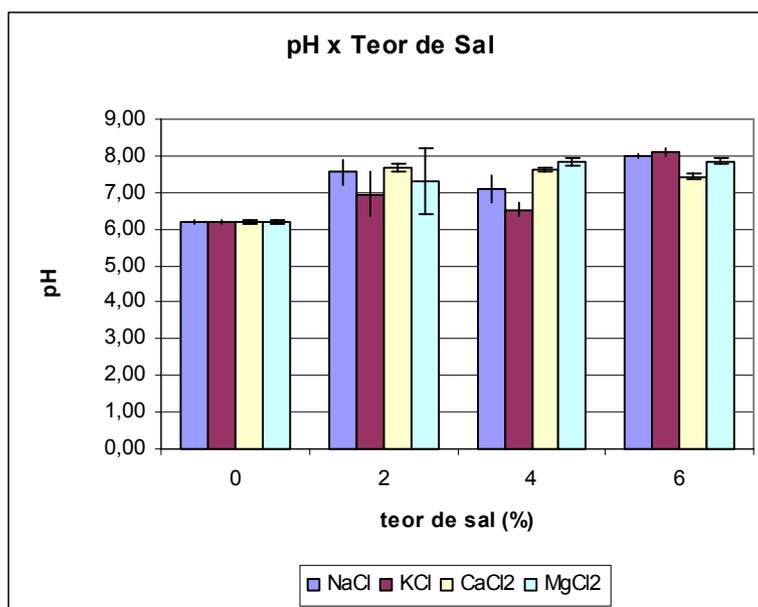


Figura IV.17- Variação do pH no efluente tratado em função do tipo e da concentração de sal investigado.

Como se pode observar na Figura IV.17 os valores de pH tiveram pequeno aumento à medida que a concentração salina aumentou; no entanto, observa-se uma ligeira queda para o sistema com 4% m/v para os sais monovalentes, NaCl e KCl. Para o sistema com 6%

m/v, os sais monovalentes conduziram a valores de pH mais altos que os obtidos com sais divalentes.

O sistema com 2% m/v de  $MgCl_2$  apresentou desvio padrão mais alto, em relação aos demais sistemas salinos e concentrações. Os dados para essa condição (Anexo B.5) revelam que o pH foi aumentando ao longo do período operacional, tornando o sobrenadante cada vez mais básico. Entretanto, não se encontrou explicação para tal fato.

Os valores de pH no efluente mostraram-se mais altos do que os valores de pH iniciais. Provavelmente, isso deve-se ao fato de ter ocorrido amonificação no meio reacional. No entanto, o valor de pH manteve-se sempre na faixa recomendada para o tratamento biológico.

#### **IV.7 - Acompanhamento da Turbidez ao Longo do Período Operacional**

A Figura IV.18 mostra os valores médios de turbidez, amostras coletadas ao final do tempo de sedimentação, para os diversos regimes salinos investigados. Como já foi dito anteriormente no item III.4.10, a turbidez pode ser causada por sólidos suspensos, matéria orgânica e inorgânica finamente dividida. No entanto, a correlação da turbidez com a concentração de sólidos suspensos não é direta, pois outros fatores influenciam as propriedades de espalhamento da luz. Mesmo assim, a turbidez vem sendo utilizada como parâmetro de monitoramento do reator e da biomassa, como nos experimentos de BRUSS *et al* (1992) e SANIN e VESILIND (2000).

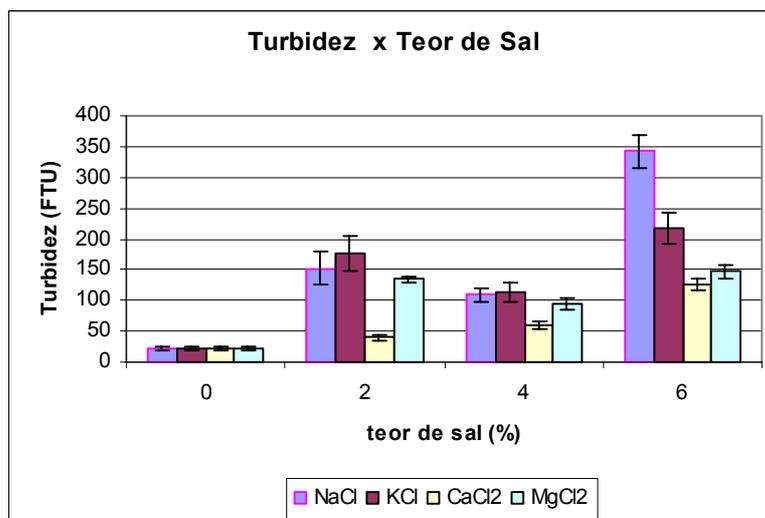


Figura IV.18- Variação da turbidez no sobrenadante em função do tipo e da concentração de sal investigado.

A Figura IV.18 indica que a turbidez variou em função da concentração e do tipo de sal, sendo que ocorreu um aumento maior desse parâmetro para a concentração de 6% m/v. O maior valor médio de turbidez no sobrenadante ocorreu para a adição de NaCl, seguido do KCl para a concentração de 6% m/v. A adição dos sais de cátions divalentes também acarretou aumento da turbidez, mas quando comparado ao aumento ocasionado pelos cátions monovalentes percebe-se que esse foi menor para todas as concentrações e que a adição de CaCl<sub>2</sub> acarretou o menor efeito sobre a turbidez. O aumento da turbidez pode ser atribuído ao aumento de sais inorgânicos no meio reacional, assim como de partículas (sólidos dissolvidos, proteínas e focos microbianos) entre outros.

Os valores médios de turbidez e suas respectivas faixas podem indicar que a adição dos cátions provocou mudanças significativas nas características dos flocos, aumentando a turbidez do sobrenadante obtido ao final de cada ciclo operacional dos bio-reatores.

#### **IV.8 - Acompanhamento da Concentração de Oxigênio Dissolvido ao Longo do Período Operacional**

A concentração de oxigênio dissolvido, medida no final do ciclo, ficou na faixa de 5,0 – 7,0 mg/L. A temperatura manteve-se na faixa de 24,0 – 26,0 °C. A concentração de oxigênio dissolvido no início das bateladas caiu para valores próximos a zero, pois rapidamente os microrganismos consumiam a matéria orgânica presente e, por conseqüência, o oxigênio dissolvido

#### **IV.9 - Acompanhamento da Concentração de Cloreto para Cada Regime Salino Investigado**

Os íons cloreto, no sistema isento de sal, são provenientes dos sais de cálcio, sódio e amônio presentes na composição do afluente. A Tabela IV.4 mostra que a concentração de cloreto deste sistema foi de, aproximadamente, 225 mg/L e que os valores no início e no final do ciclo foram próximos. Além disso, os valores foram bem menores que as concentrações de íons cloreto que foram empregadas nas etapas posteriores da pesquisa, como mostra a Tabela IV.4.

Depreende-se da Tabela IV.4 que as concentrações dos íons cloreto nos efluentes, coletados no final das bateladas ( $t=24h$ ), não tiveram variações expressivas em relação aos teores de íons cloreto provenientes dos afluentes salinos. O mesmo pode ser observado em relação à concentração de íons cloreto do início da batelada ( $t=0$ ) e do final da batelada. Em suma, os dados apontam que não ocorreu significativa incorporação de íons cloreto à biomassa.

Tabela IV.4 - Concentração de cloreto em cada regime salino

<b>Concentração / Tipo de sal</b>		<b>Sistema isento de sal (mg Cl<sup>-</sup>/L)</b>	<b>NaCl (mg Cl<sup>-</sup>/L)</b>	<b>KCl (mg Cl<sup>-</sup>/L)</b>	<b>CaCl<sub>2</sub> (mg Cl<sup>-</sup>/L)</b>	<b>MgCl<sub>2</sub> (mg Cl<sup>-</sup>/L)</b>
0% m/v	Afluente	225	-	-	-	-
	t=24 h	213	-	-	-	-
	t=0	224	-	-	-	-
2% m/v	Concentração teórica		12.137	9.301	12.793	14.800
	Afluente	-	12.283	9.529	13.996	14.442
	t=24 h	-	12.805	9.678	14.889	14.145
	t=0	-	12.507	10.720	14.740	15.037
4% m/v	Concentração teórica		24.273	198.601	25.585	29.800
	Afluente	-	25.013	20.100	25.013	29.331
	t=24 h	-	23.674	19.951	25.311	29.778
	t=0	-	24.864	20.100	21.886	30.522
6% m/v	Concentração teórica		36.410	29.790	38.378	44.701
	Afluente	-	36.180	27.991	38.265	41.242
	t=24 h	-	37.371	28.736	38.562	42.434
	t=0	-	35.882	29.157	37.996	41.689

#### IV.10 - Sumário dos Valores Médios e Desvios Padrão dos Parâmetros Associados ao Afluente e ao Monitoramento do Desempenho dos Bio-reatores

A Tabela IV.5 apresenta os valores médios e os desvios padrão dos parâmetros monitorados no afluente, alimentado aos reatores. A Tabela IV.6 fornece os valores médios e os desvios-padrão dos parâmetros monitorados ao longo do período operacional, para cada regime salino e nas diferentes concentrações. Os dados que deram origem as tabelas encontram-se nos Anexos B.1 a B.8.

Tabela IV.5 - Médias e desvios padrão dos parâmetros monitorados no afluente

Tipo de sal	Concentração (% m/v)	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	pH	Turbidez (FTU)	Amônia Residual (mg/L)
	0	2159 ± 92	552 ± 22	7,13 ± 0,08	6 ± 2	45 ± 4
NaCl	2	1959 ± 95	632 ± 33	6,41 ± 0,11	18 ± 1	40 ± 14
	4	2009 ± 104	599 ± 54	6,70 ± 0,15	7 ± 1	56 ± 8
	6	2038 ± 105	735 ± 12	6,51 ± 0,30	12 ± 2	56 ± 3
KCl	2	1984 ± 99	688 ± 15	6,53 ± 0,12	18 ± 1	39 ± 13
	4	2075 ± 103	604 ± 66	6,74 ± 0,11	7 ± 2	52 ± 7
	6	2012 ± 117	737 ± 11	6,79 ± 0,19	12 ± 2	55 ± 3
CaCl <sub>2</sub>	2	2053 ± 106	520 ± 31	6,41 ± 0,03	10 ± 1	15 ± 0
	4	2098 ± 85	706 ± 32	6,24 ± 0,04	9 ± 1	20 ± 4
	6	2084 ± 21	671 ± 25	6,61 ± 0,04	19 ± 1	16 ± 1
MgCl <sub>2</sub>	2	2021 ± 111	553 ± 34	6,40 ± 0,063	9 ± 1	14 ± 2
	4	2086 ± 96	690 ± 15	6,32 ± 0,04	9 ± 2	21 ± 4
	6	2133 ± 68	652 ± 15	7,30 ± 0,04	9 ± 1	17 ± 1

Tabela IV.6 - Médias e desvios padrão dos parâmetros monitorados no efluente tratado e eficiência de remoção da matéria orgânica.

Tipo de sal	Concentração (% m/v)	DQO (mg/L)	% Eficiência de Remoção da DQO	% Eficiência de Remoção de COT	pH	Turbidez (FTU)	Amônia Residual (mg/L)
	0	113 ± 38	95 ± 2	96 ± 1	6,19 ± 0,07	23 ± 3	94 ± 9
NaCl	2	267 ± 12	86 ± 2	83 ± 2	7,55 ± 0,34	152 ± 27	103 ± 21
	4	251 ± 33	87 ± 2	94 ± 1	7,09 ± 0,37	109 ± 10	122 ± 18
	6	386 ± 52	81 ± 4	69 ± 3	7,98 ± 0,06	342 ± 27	250 ± 33
KCl	2	319 ± 45	83 ± 3	95 ± 2	6,95 ± 0,60	176 ± 28	87 ± 22
	4	259 ± 44	88 ± 2	95 ± 1	6,53 ± 0,17	114 ± 15	115 ± 20
	6	135 ± 35	92 ± 3	91 ± 4	8,11 ± 0,10	217 ± 24	158 ± 21
CaCl <sub>2</sub>	2	156 ± 36	92 ± 2	92 ± 1	7,68 ± 0,09	44 ± 5	40 ± 1
	4	252 ± 70	88 ± 3	93 ± 2	7,61 ± 0,05	59 ± 7	94 ± 5
	6	266 ± 65	87 ± 3	92 ± 0	7,43 ± 0,08	126 ± 7	126 ± 8
MgCl <sub>2</sub>	2	219 ± 33	89 ± 2	90 ± 1	7,46 ± 0,82	135 ± 5	27 ± 2
	4	332 ± 46	84 ± 2	85 ± 2	7,84 ± 0,09	95 ± 5	20 ± 2
	6	367 ± 54	83 ± 2	84 ± 1	7,86 ± 0,07	147 ± 11	46 ± 5

Depreende-se das Tabelas IV.5 e IV.6 que os valores de DQO residual foram bem menores que os valores da DQO do afluente, o que implicou em eficiências de remoção de DQO bastante satisfatórias, maiores que 80%. Os valores de turbidez e de amônia do afluente e dos efluentes tratados confirmam que o aumento da salinidade provocou aumento nos valores desses parâmetros.

Os resultados das análises realizadas no início do tempo de reação ( $t=0$ ) encontram-se nos Anexos B.9 a B.13. A DQO e o COT, como era de se esperar, caíram quando comparada à do afluente, pois quando o afluente (2L) foi adicionado ao sistema ele foi

diluído pelo volume já contido no reator. Os demais parâmetros não foram significativamente diferentes dos valores encontrados ao final do tempo de reação.

#### IV.11 - Acompanhamento dos Sólidos Suspensos Totais e Voláteis ao Longo do Período Operacional

A Figura IV.19 apresenta os valores médios das razões SVS/STS para os diferentes regimes salinos e concentrações. Os dados numéricos de SVS e STS encontram-se no Anexo B (B1 a B5).

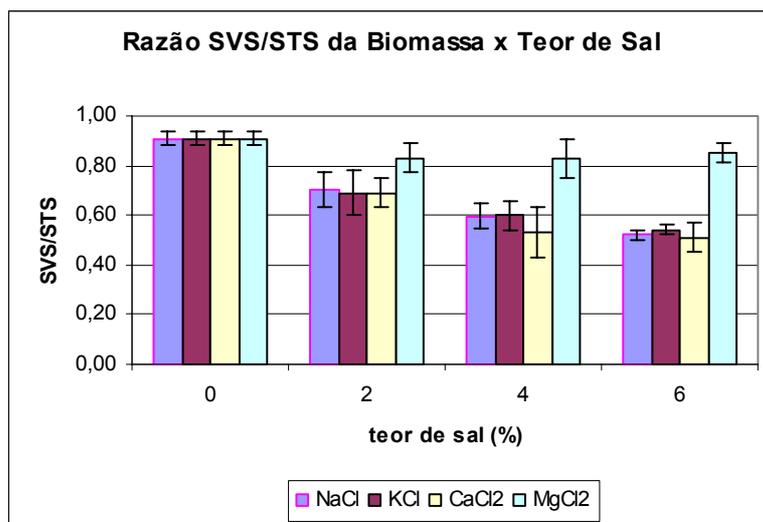


Figura IV.19- Variação dos valores médios da razão SVS/STS em função do tipo e da concentração de sal investigado.

A Figura IV.19 mostra, para os sais de sódio, potássio e cálcio, que a razão SSV/SST diminuiu à medida que a concentração salina aumentou. Provavelmente, isso se deve ao fato dos cátions terem sido incorporados aos sólidos, aumentando a proporção da fração inorgânica em detrimento da orgânica.

Para o sistema isento da adição dos sais dos cátions pesquisados, a razão SVS/STS foi de, aproximadamente,  $0,91 \pm 0,03$ , ou seja, a maior parte dos sólidos presentes no lodo era de natureza orgânica. As pesquisas realizadas, em sistemas não salinos, por MOTTA (1995) e DISTLER (1995) (apud CAMPOS (2000)) com esgoto doméstico apresentaram valores de SSV/SST na faixa de 0,75 a 0,85. Os resultados observados no presente trabalho estão próximos desses valores, para o sistema isento de sal.

Durante a operação com o regime suplementado com  $\text{CaCl}_2$  foi observada visualmente a formação de precipitado para as concentrações de 4 e 6% m/v, em maior proporção para a última concentração, mesmo com o reator sob agitação. A coloração deste precipitado era a mesma dos sólidos sedimentáveis, ou seja, o precipitado era formado por uma mistura de sais de cálcio e biomassa. A análise de cátions por absorção atômica, revelou que havia cálcio no precipitado. Pode-se dizer que, provavelmente, houve incorporação do cálcio aos sólidos, parte inorgânica, e que parte da biomassa ficou impregnada e precipitou com os sais de cálcio. Isso tornaria os valores de SVS e STS, determinados operacionalmente, aquém dos reais valores presentes no reator.

O incremento do teor de  $\text{MgCl}_2$  foi acompanhado do decréscimo da razão SVS/STS entre as concentrações de 0 e 2% m/v. No entanto, a razão SVS/STS ficou praticamente constante entre os sistemas com 2%, com 4% e com 6% m/v, apresentando valores de 0,83, 0,83 e 0,85, respectivamente, conforme mostra a Figura IV.18. A maior parte dos sólidos, assim como no sistema isento de sal, corresponde à biomassa, porém, em uma proporção menor que a do sistema isento de sal. O magnésio, como será visto mais adiante, não foi incorporado à biomassa da mesma forma que os demais sais, pois à medida que a concentração deste sal aumentou de 2 para 6% m/v a concentração de magnésio na biomassa decresceu, ou seja, não ocorreu aumento expressivo da fração inorgânica nos sólidos.

Com auxílio do teste t-student foram calculados os intervalos de confiança para os valores médios das razões SVS/STS, com nível de confiança de 95%, encontradas para os quatro tipos de sais testados, conforme mostra a Tabela IV.7. Observa-se que o incremento do teor de sais acarretou diferença significativa entre os valores médios das razões SVS/STS entre os sistemas isento de sal e o com 2% m/v de sal, para todos os sais testados.

Tabela IV.7 - Valores médios da razão SVS/STS e intervalo de confiança de 95% para a média.

Tipo de sal / concentração	0 % m/v	2 % m/v
isento de sal	0,91 ± 0,02	-
NaCl	-	0,70 ± 0,06
KCl	-	0,69 ± 0,08
CaCl <sub>2</sub>	-	0,69 ± 0,04
MgCl <sub>2</sub>	-	0,83 ± 0,04

#### IV.11.1 - Variação do Teor de Sólidos no Decorrer das Bateladas Conduzidas com Diferentes Teores de Sal.

As Figuras IV.20 a IV.23 mostram os perfis das variações dos teores de SVS durante a etapa de reação de ciclos típicos.

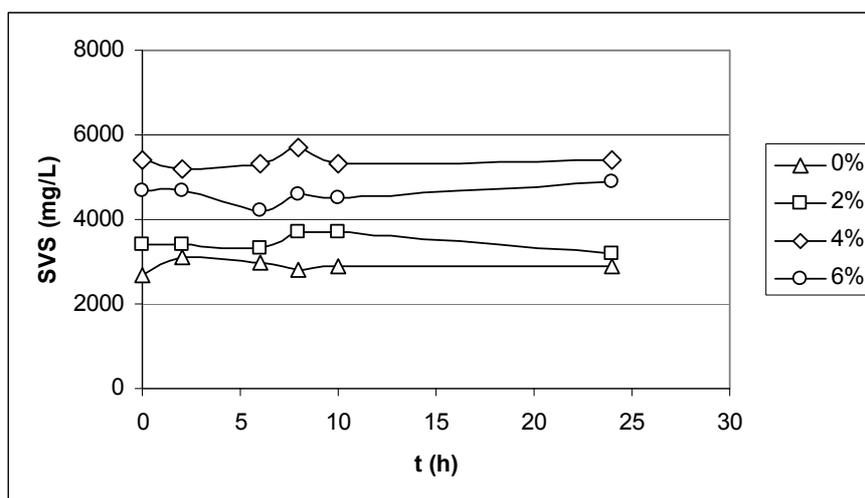


Figura IV.20 - Variação do teor de SVS no RBS no decorrer da etapa de reação – ensaios típicos com diferentes teores de NaCl

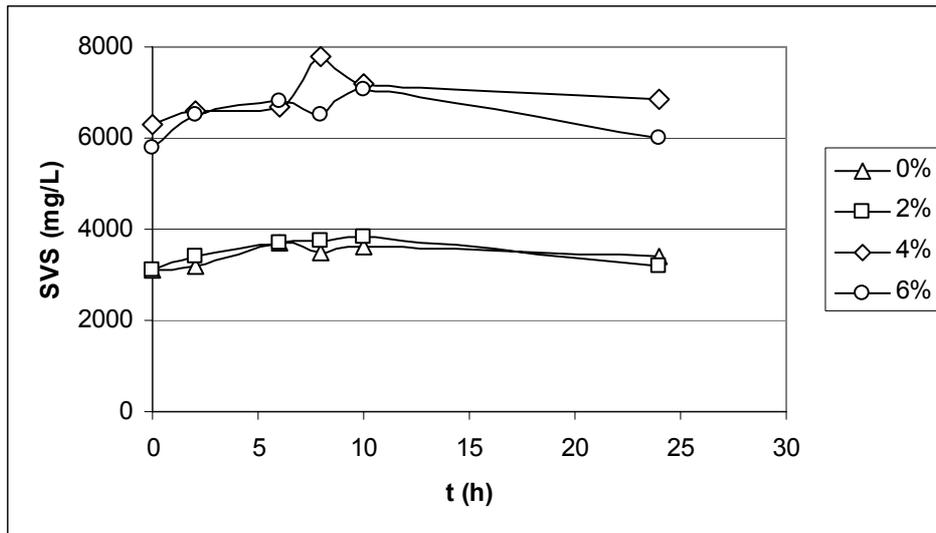


Figura IV.21 - Variação do teor de SVS no RBS no decorrer da etapa de reação – ensaios típicos com diferentes teores de KCl

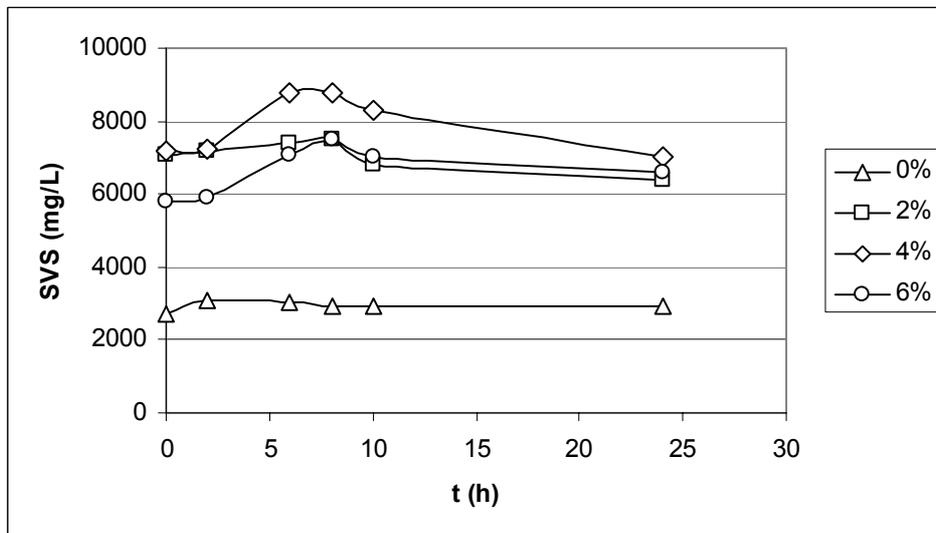


Figura IV.22 - Variação do teor de SVS no RBS no decorrer da etapa de reação – ensaios típicos com diferentes teores de CaCl<sub>2</sub>

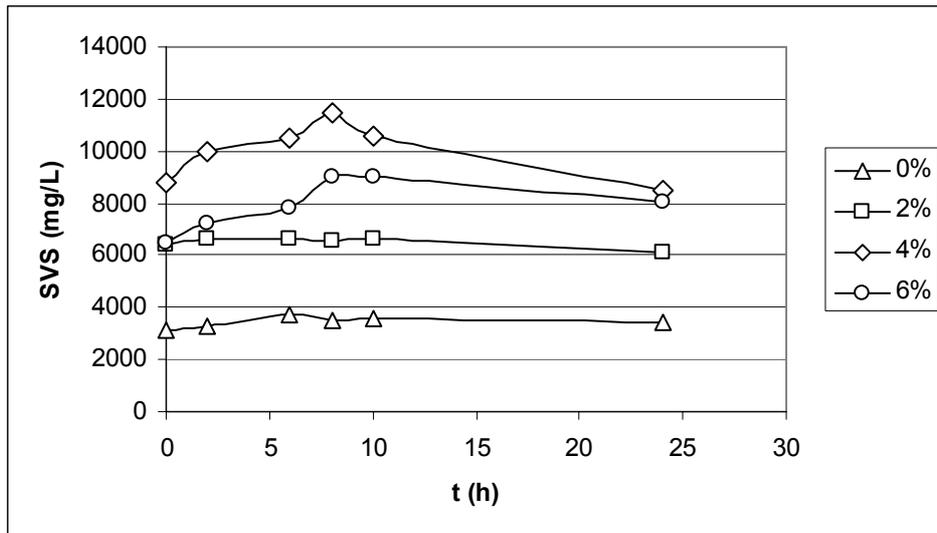


Figura IV.23 - Variação do teor de SVS no RBS no decorrer da etapa de reação – ensaios típicos com diferentes teores de  $MgCl_2$ .

O teor de SVS no RBS não foi um parâmetro controlado. Ele resulta da variação na capacidade de sedimentação e compactação do lodo, visto que na operação do RBS, a drenagem do sobrenadante era feita até o limite da interface com o leito de sólidos sedimentados, cujo volume dependia das condições acima citadas.

De um modo geral, para os sais testados, a etapa de reação foi conduzida com maiores teores de SVS quanto maiores às concentrações salinas.

Depreende-se das Figuras IV.20 a IV.23 que as variações no teor de SVS ao longo do tempo foram pequenas na maioria dos ensaios. Houve tendência de crescimento do teor de SVS nas primeiras 10 h de reação foi observada para alguns dos experimentos ( $KCl$ ,  $CaCl_2$  4 e 6% m/v,  $MgCl_2$  4 e 6% m/v).

#### IV.12- Acompanhamento dos Teores de Polissacarídeos Ligados e do Teor de Proteínas do Lodo ao Longo do Período Operacional

A Figura IV.24 mostra a variação do teor de polissacarídeos ligados (PS), em relação à biomassa, expressa como SVS, quando a concentração salina foi aumentada. Vale ressaltar que tanto PS quanto SVS foram determinados ao final de cada batelada.

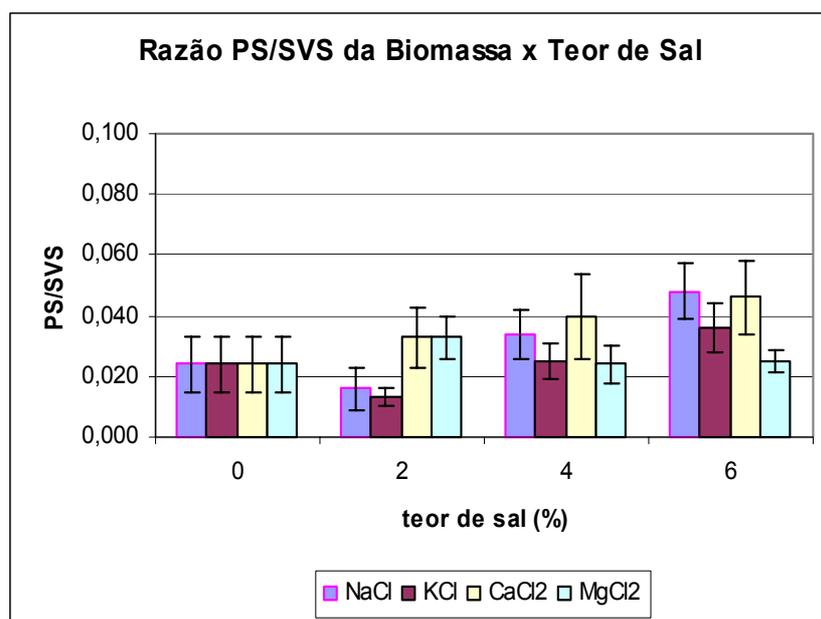


Figura IV.24 – Variação dos valores médios da razão PS/SVS em função do tipo e da concentração de sal investigado.

Os resultados obtidos para os sais de sódio e potássio apresentaram comportamento similar. Ao primeiro choque de salinidade, quando a concentração dos sais dos cátions monovalentes passou de 0% para 2 % m/v, houve redução da quantidade de polissacarídeos ligados relativos à biomassa. Porém, o aumento da salinidade de 2 para 4 e para 6% m/v foi acompanhado pelo aumento da razão PS/SVS.

A adição do MgCl<sub>2</sub> provocou aumento da razão PS/SVS somente no primeiro choque de salinidade. No entanto, essa razão manteve-se constante quando a concentração de sal aumentou de 4 para 6% m/v, alcançando valor próximo a do sistema isento de sal.

Interfere-se que a adição desse sal teve pouca influência sobre o teor de polissacarídeos ligados. Pode-se dizer, que ao contrário dos cátions monovalentes, a adição de cátions divalentes não apresentou similaridade de comportamento, pois o aumento da concentração de  $\text{CaCl}_2$  foi acompanhado do aumento da razão PS/SVS para todos os regimes salinos.

A Figura IV.25 mostra a variação do teor de proteína total (PTN), em relação à biomassa, expressa como SVS, quando a concentração salina foi aumentada.

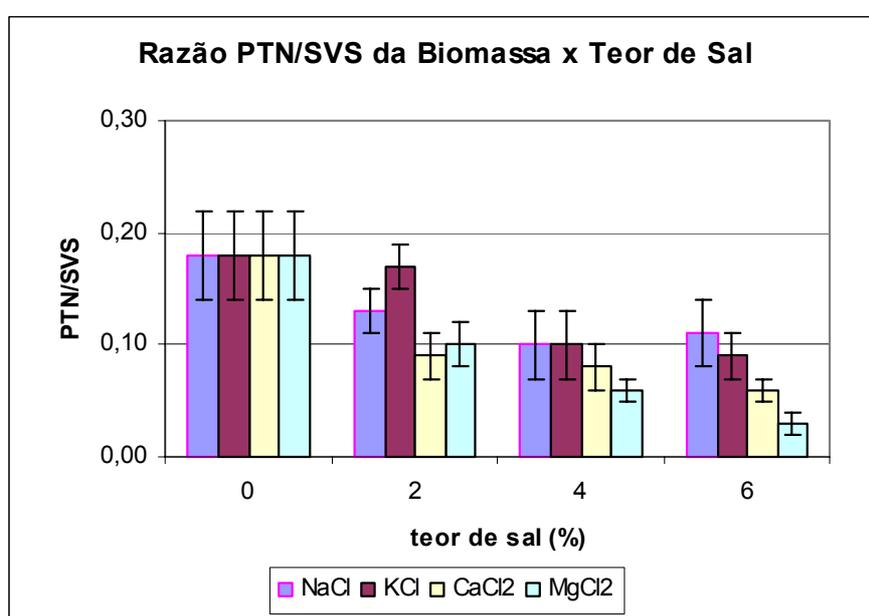


Figura IV.25 – Variação dos valores médios da razão PTN/SVS em função do tipo e da concentração de sal investigado.

Depreende-se da Figura IV.25 que o teor de proteínas da biomassa decresceu com o aumento da salinidade, sendo esse efeito mais pronunciado para o  $\text{MgCl}_2$ .

O estresse causado à comunidade microbiana pela presença de níveis crescentes de sal é, possivelmente, a principal causa da redução do conteúdo de proteínas do lodo e aumento do conteúdo de polissacarídeos ligados aos flocos microbianos. Essa tendência já fora observada em trabalhos anteriores para o cloreto de sódio (FREIRE, 1999).

A Figura IV.26 mostra os valores médios e os desvios padrão da razão PS/PTN para cada regime salino e concentração.

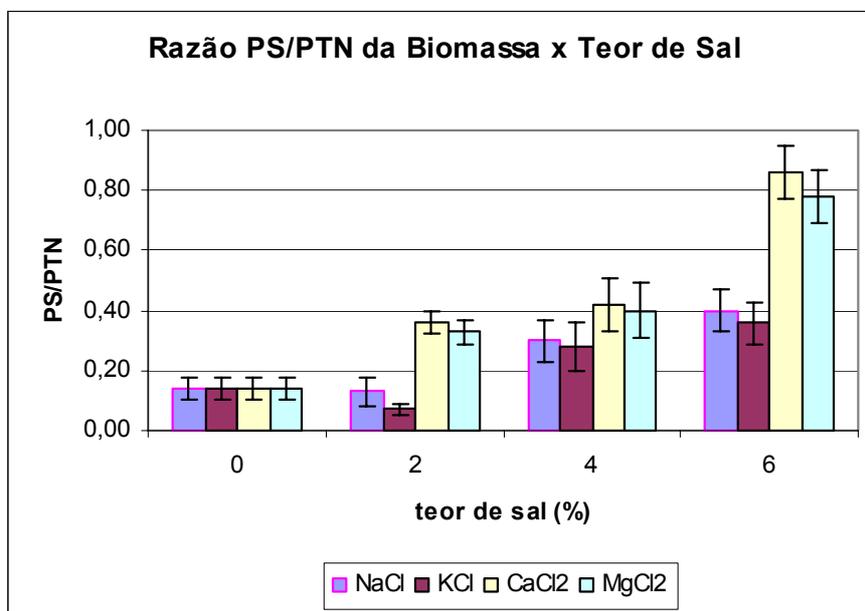


Figura IV.26- Variação dos valores médios da razão PS/PTN em função do tipo e da concentração de sal investigado.

A Figura IV.26 mostra que a razão PS/PTN (polissacarídeos extracelulares/proteína total da biomassa) apresentou tendência crescente com o aumento do teor de sal, enfatizando as observações anteriores de que a salinidade provoca aumento da concentração dos polissacarídeos extracelulares e redução do teor de proteína da biomassa. Esse efeito mostrou-se mais acentuado para os sais divalentes.

#### IV. 12.1 - Acompanhamento das Razões PS/SVS, PTN/SVS e PS/PTN no Decorrer das Bateladas Conduzidas com Diferentes Teores de Sal.

As Figuras IV.27 a IV.34 mostram os perfis as variações das razões de PS/SVS, PTN/SVS e PS/PTN durante a etapa de reação de ciclos típicos.

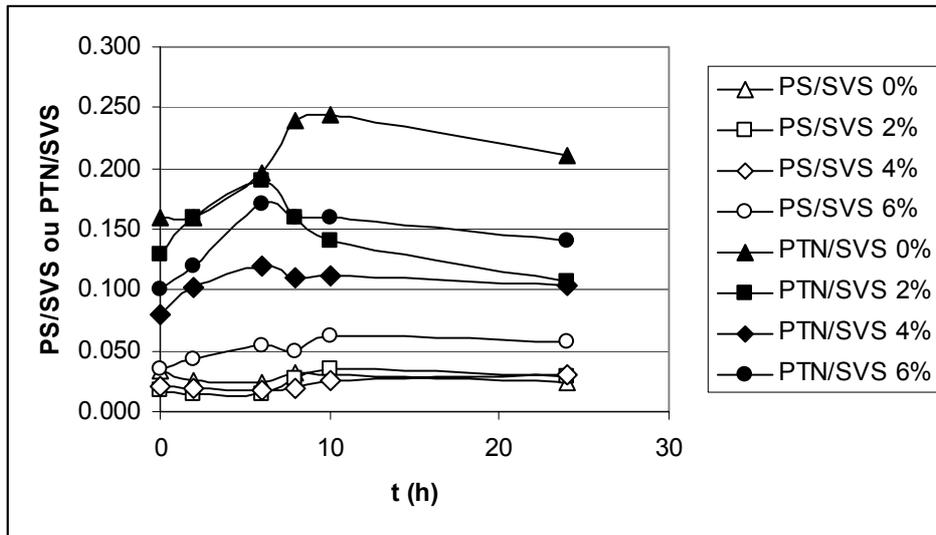


Figura IV.27 - Variação da razão PS/SVS e PTN/SVS ao longo do período de reação no RBS – ensaios típicos conduzidos com diferentes teores de NaCl.

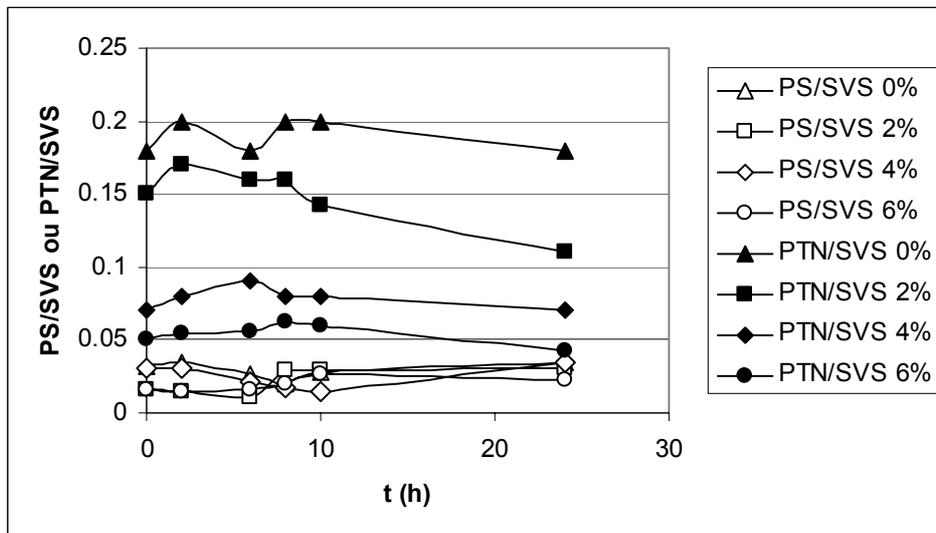


Figura IV.28 - Variação da razão PS/SVS e PTN/SVS ao longo do período de reação no RBS – ensaios típicos conduzidos com diferentes teores de KCl.

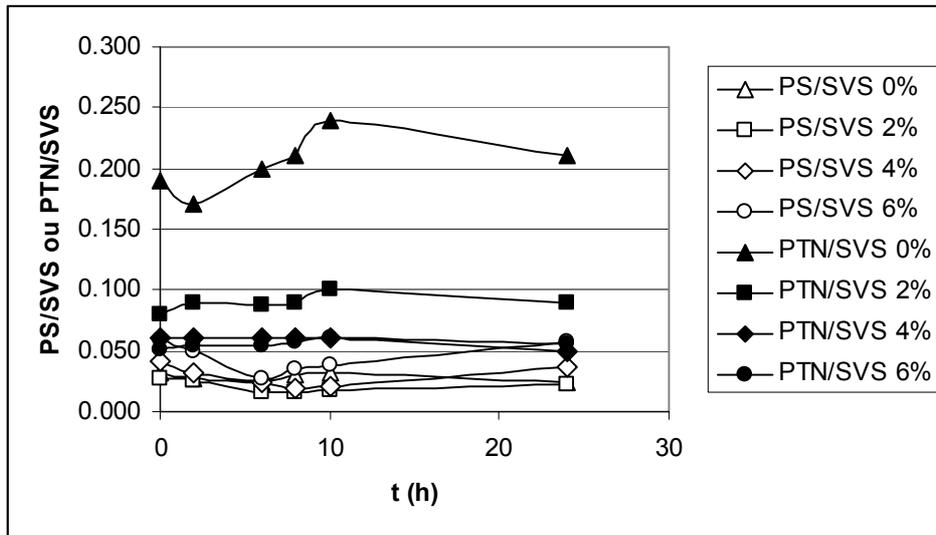


Figura IV.29 - Variação da razão PS/SVS e PTN/SVS ao longo do período de reação no RBS – ensaios típicos conduzidos com diferentes teores de  $\text{CaCl}_2$ .

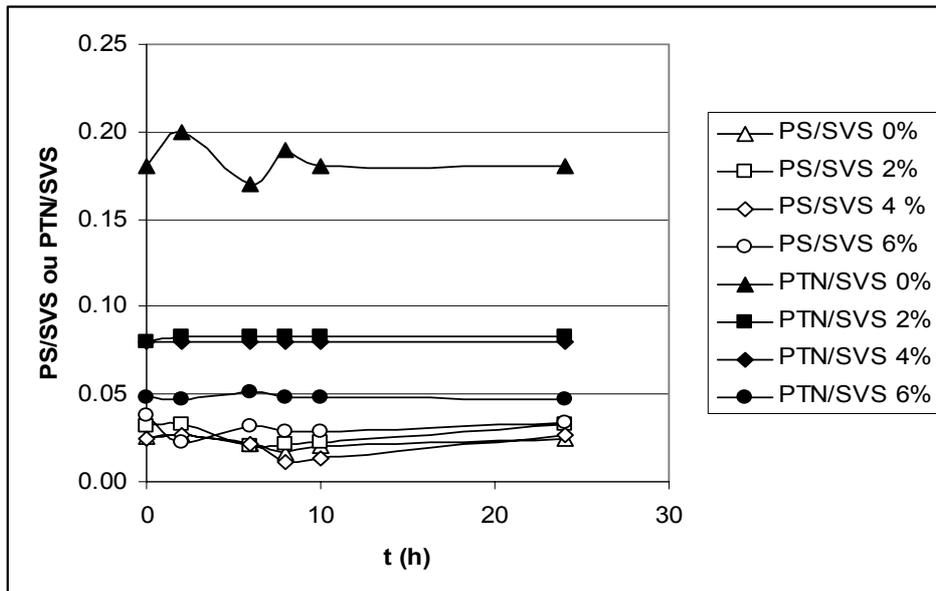


Figura IV.30 - Variação da razão PS/SVS e PTN/SVS ao longo do período de reação no RBS – ensaios típicos conduzidos com diferentes teores de  $\text{MgCl}_2$ .

A Figuras de IV.27 a IV.30 mostram que os perfis de variação da razão PS/SVS mostraram-se similares para todos os sais testados, com valores confinados no intervalo

(0,02 - 0,05), exceto para o ensaio com 6% de NaCl. Observou-se, em geral, uma leve queda da razão nas primeiras 10 h de reação e posterior retomada dos níveis iniciais ao final da etapa de reação.

Observou-se tendência de crescimento da razão PTN/SVS nas primeiras 10 h de reação, com posterior decréscimo, exceto para os ensaios com  $MgCl_2$ , nos quais os níveis desse parâmetro mantiveram-se praticamente constantes para dada concentração do sal.

O aumento do teor de sal contribuiu para diminuir a razão PTN/SVS, o que fica bem evidenciado ao se confrontar os resultados obtidos nos experimentos com os sais nas concentrações de 0 e 6%.

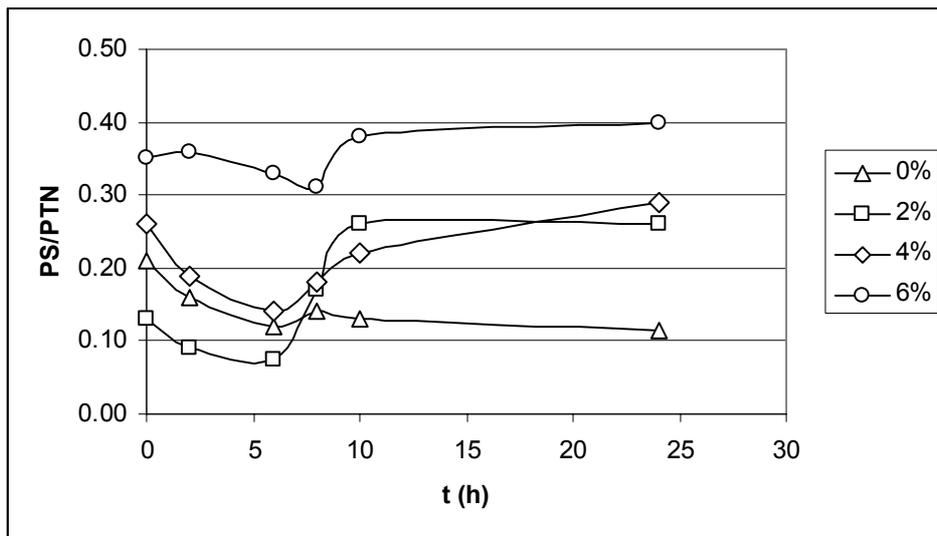


Figura IV.31 - Variação da razão PS/PTN no lodo do RBS no decorrer da etapa de reação - ensaios típicos com diferentes concentrações de NaCl.

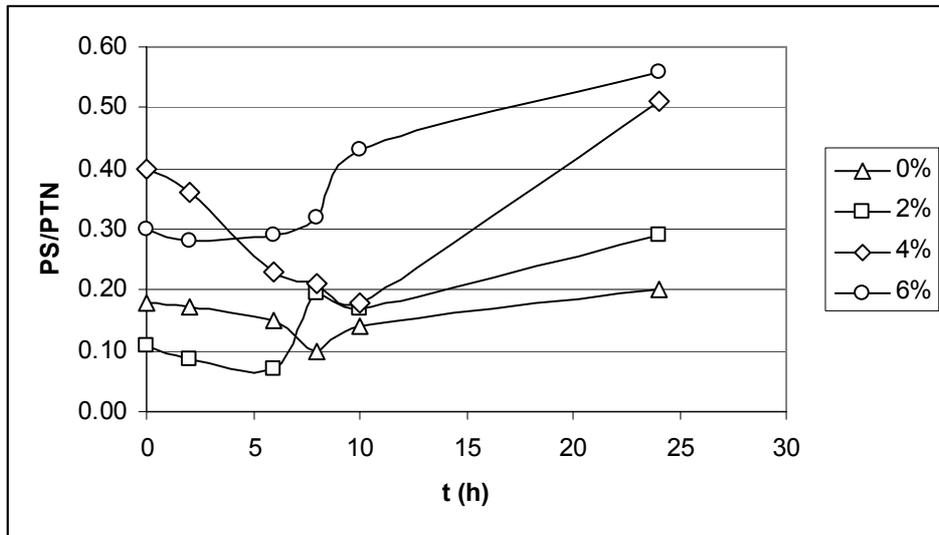


Figura IV.32 - Variação da razão PS/PTN no lodo do RBS no decorrer da etapa de reação - ensaios típicos com diferentes concentrações de KCl.

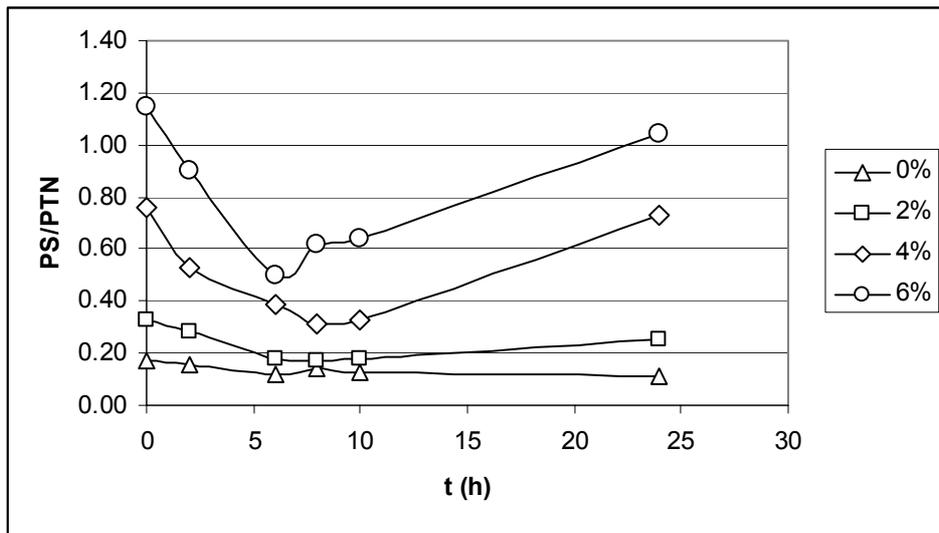


Figura IV.33 - Variação da razão PS/PTN no lodo do RBS no decorrer da etapa de reação - ensaios típicos com diferentes concentrações de CaCl<sub>2</sub>.

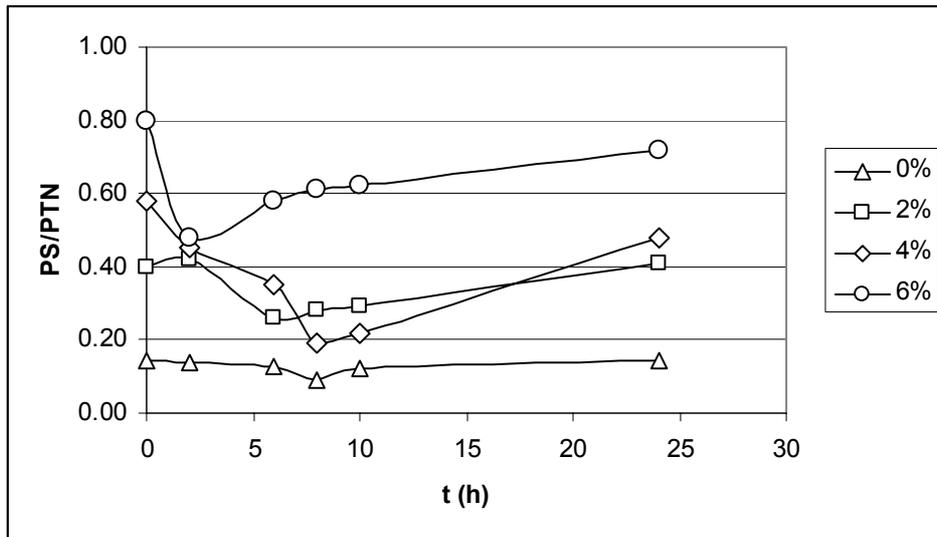


Figura IV.34- Variação da razão PS/PTN no lodo do RBS no decorrer da etapa de reação - ensaios típicos com diferentes concentrações de MgCl<sub>2</sub>.

As Figuras IV.31 a IV.34 mostram que a razão PS/PTN apresentou, em geral, tendência de queda nas primeiras horas de reação com apreciável aumento após as 10 h de operação. Ao final da etapa de reação (23 h) os níveis desse parâmetro tendiam a retomar ou ultrapassar os valores observados no início da reação (t=0). Os valores da razão PS/PTN ao final da reação mostraram-se dependentes do teor de sal e cresceram com o aumento da concentração salina.

#### IV.13 - Acompanhamento da Sedimentabilidade da Biomassa ao Longo do Período Operacional

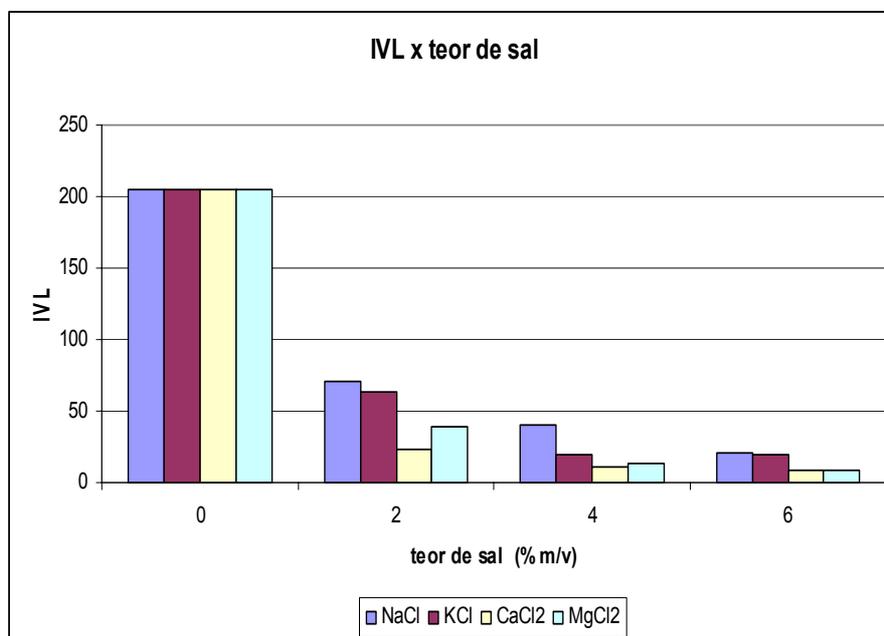


Figura IV.35 - Índice Volumétrico de Lodo em função do tipo e da concentração de sal investigado. versus teor de sal.

A Figura IV.35 mostra um decréscimo muito acentuado do IVL com o aumento do teor de sal. Esse decréscimo foi maior para os sais de cátions divalentes. Essa alta sedimentabilidade foi obtida mesmo com concentrações altas de sólidos voláteis no reator, o que poderia prejudicar a sedimentabilidade, mas não ocorreu experimentalmente. Portanto, conclui-se que no tocante à sedimentabilidade do lodo biológico, o aumento da salinidade não apresentou qualquer efeito prejudicial, ao contrário, houve incremento dessa propriedade. Isso, possivelmente, ocorreu em função da incorporação de sal aos flocos, aumentando a sua densidade. É importante frisar que embora tenha havido incremento da sedimentabilidade, em contrapartida, houve aumento da turbidez do sobrenadante, conforme já comentado.

Os resultados obtidos no presente trabalho, referentes aos ensaios com NaCl, resultaram na melhora da sedimentabilidade, o que está em contradição com o observado

por MURTHY E NOVAK (1998), SOBECK e HIGGINS (2002). Por outro lado, os resultados encontrados para o cálcio, o magnésio e o potássio concordam com os obtidos por esses autores.

#### IV.14 - Acompanhamento do Teor dos Cátions Incorporados ao Lodo.

A Figura IV.36 apresenta os dados referentes à concentração, expressa em miligramas do cátion por quilograma de biomassa seca, de cátions incorporados à biomassa durante os regimes salinos. A Figura IV.36 também apresenta os dados referentes à concentração de cátions incorporados à biomassa, sendo que a unidade utilizada foi mg/L. Trata-se da multiplicação entre a concentração de cátions (mg/kg) e o teor de sólidos totais suspensos (mg/L) no reator.

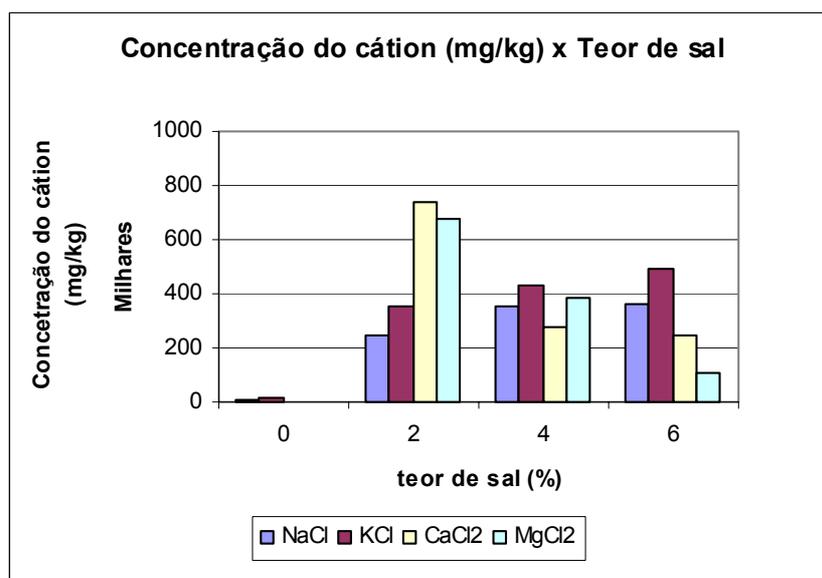


Figura IV.36- Concentração do cátion na biomassa em função do tipo e da concentração de sal investigado.teor de sal.

Depreende-se da Figura IV.36 que ocorreu incorporação dos cátions em todos os regimes salinos; no entanto, de maneira diferente.

Os cátions monovalentes,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , foram incorporados à biomassa à medida que a concentração salina aumentou, isso pode ser evidenciado na Figura IV.36. Dos cátions monovalentes, o potássio foi o cátion que mais foi incorporado à biomassa em todas as concentrações investigadas.

Os cátions divalentes,  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Mg}^{++}$ , foram incorporados à biomassa. Observa-se na Figura IV.36 que o aumento da concentração salina de 0 para 2% m/v foi acompanhado de um abrupto aumento dos cátions divalentes incorporados à biomassa; no entanto, à medida que a concentração passou de 2 para 4 e para 6% m/v, houve decréscimo do teor dos cátions incorporados aos sólidos.

Conforme dito anteriormente, a razão SVS/STS para o sistema com adição  $\text{CaCl}_2$  caiu com o incremento da salinidade e houve formação de precipitado para os sistemas com 4 e 6% m/v. A concentração de cálcio incorporado à biomassa em suspensão seria maior que os valores plotados para os sistemas com 4 e 6% m/v. As análises realizadas na biomassa em suspensão e no precipitado, para o sistema com 6% m/v, revelaram cálcio na sua composição, valores de 274.092 mg/kg e 307.982 mg/kg, respectivamente. A soma desses valores dá valor próximo (582.074 mg/kg) que o do sistema com 2% m/v (736.219 mg/kg). Portanto, parte do cálcio incorporado, ou que poderia ter sido incorporado, à biomassa foi perdido no precipitado.

#### **IV.15 - Valores Médios e Desvios-padrão dos Parâmetros Associados à Biomassa Presente nos Bio-reatores**

Os valores médios e os desvios-padrão das determinações relativas à biomassa são apresentados na Tabela IV.8.

Tabela IV.8 - Resumo das Médias e Desvios-Padrão das determinações relativas à biomassa dos bio-reatores nos diversos regimes salinos

Tipo de sal	Concentração (% m/v)	PS (mg/L)	PTN (mg/L)	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS	IVL (ml/g)	SVS/STS	STS (ml/g)	SVS (ml/g)
	0	64 ± 21	480 ± 84	0,14 ± 0,04	0,024 ± 0,009	0,18 ± 0,04	205 ± 16	0,91 ± 0,03	2948 ± 383	2672 ± 356
NaCl	2	63 ± 31	481 ± 95	0,13 ± 0,04	0,016 ± 0,007	0,13 ± 0,02	71 ± 15	0,70 ± 0,07	5581 ± 1126	3874 ± 513
	4	188 ± 49	525 ± 73	0,30 ± 0,07	0,034 ± 0,008	0,10 ± 0,03	40 ± 6	0,59 ± 0,06	9393 ± 1363	5070 ± 1545
	6	246 ± 39	681 ± 97	0,38 ± 0,06	0,048 ± 0,009	0,12 ± 0,03	21 ± 5	0,52 ± 0,02	10013 ± 1343	5219 ± 592
KCl	2	47 ± 10	586 ± 77	0,07 ± 0,02	0,013 ± 0,003	0,17 ± 0,02	64 ± 8	0,69 ± 0,09	5458 ± 935	3722 ± 435
	4	166 ± 40	574 ± 85	0,27 ± 0,08	0,024 ± 0,006	0,10 ± 0,03	20 ± 2	0,60 ± 0,06	11336 ± 1861	6668 ± 628
	6	276 ± 59	694 ± 84	0,36 ± 0,07	0,036 ± 0,008	0,09 ± 0,02	20 ± 4	0,54 ± 0,02	13893 ± 1414	7440 ± 683
CaCl <sub>2</sub>	2	209 ± 31	575 ± 62	0,36 ± 0,04	0,033 ± 0,010	0,09 ± 0,02	23 ± 6	0,69 ± 0,06	9432 ± 2032	6529 ± 1557
	4	242 ± 43	536 ± 85	0,42 ± 0,09	0,040 ± 0,014	0,08 ± 0,02	11 ± 3	0,53 ± 0,10	12753 ± 1806	6151 ± 2608
	6	296 ± 55	388 ± 51	0,86 ± 0,09	0,046 ± 0,012	0,06 ± 0,01	9 ± 1	0,51 ± 0,06	13129 ± 1865	6709 ± 1713
MgCl <sub>2</sub>	2	206 ± 18	620 ± 57	0,33 ± 0,04	0,033 ± 0,007	0,10 ± 0,02	39 ± 11	0,83 ± 0,06	7476 ± 1040	6193 ± 1063
	4	207 ± 37	519 ± 91	0,40 ± 0,08	0,024 ± 0,006	0,06 ± 0,01	14 ± 3	0,83 ± 0,08	12753 ± 1806	9086 ± 1853
	6	256 ± 26	348 ± 53	0,78 ± 0,08	0,025 ± 0,004	0,03 ± 0,01	9 ± 1	0,85 ± 0,04	13129 ± 1865	10357 ± 1290

Depreende-se da Tabela IV.8 que a concentração de proteínas foi maior do que a de polissacarídeos ligados, mas que a razão PS/PTN cresceu à medida que salinidade aumentou, sobretudo para os sistemas com 6% m/v de  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{MgCl}_2$ . Os trabalhos realizados por SANTOS (1997), FREIRE (1999), CAMPOS (2000) também constataram maior teor de proteínas do que de polissacarídeos ligados.

O trabalho realizado por MURTHY E NOVAK (1998) utilizou concentrações inferiores às utilizadas nesta pesquisa e mostrou que o aumento da concentração de potássio melhorou a sedimentabilidade do lodo, mas piorou a eficiência de remoção de COT (quando a concentração excedia 0,50 meq/L – 2 mg/L). Além disso, o aumento do teor de sódio prejudicou a sedimentabilidade.

Os desvios observados são decorrentes das mudanças que ocorrem nos flocos microbianos, em função da mudança de pH, oxigênio dissolvido no meio reacional e até mesmo nos tipos de microrganismos presentes.

#### **IV.16 - Observações Microscópicas**

As Figuras IV.37 e IV.38 apresentam as observações microscópicas realizadas durante o regime isento de sal. Os flocos microbianos do sistema isento de sal apresentavam-se sem forma definida, desagregados e pouco densos. A Figura IV.47 mostra flocos microbianos não muito agregados e apresentando alguns filamentos. Na Figura IV.48 tem-se a presença isolada de um protozoário agregado ao floco microbiano, Classe Ciliata (ciliado penduculado).

As Figuras IV.39 a IV.51 apresentam as observações microscópicas realizadas durante os regimes salinos com NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> e MgCl<sub>2</sub>. Com aumento da salinidade houve aumento da densidade dos flocos, redução de filamentos e aumento da fragmentação. O desaparecimento de protozoários e metazoários foi verificado a partir da concentração de 2% m/v para os sais de Na, K e Mg. Ao contrário dos demais sais, o aumento do teor de CaCl<sub>2</sub> não causou desaparecimento imediato dos protozoários, pois até a concentração de 4% m/v estes ainda puderam ser observados (Figura IV.45).

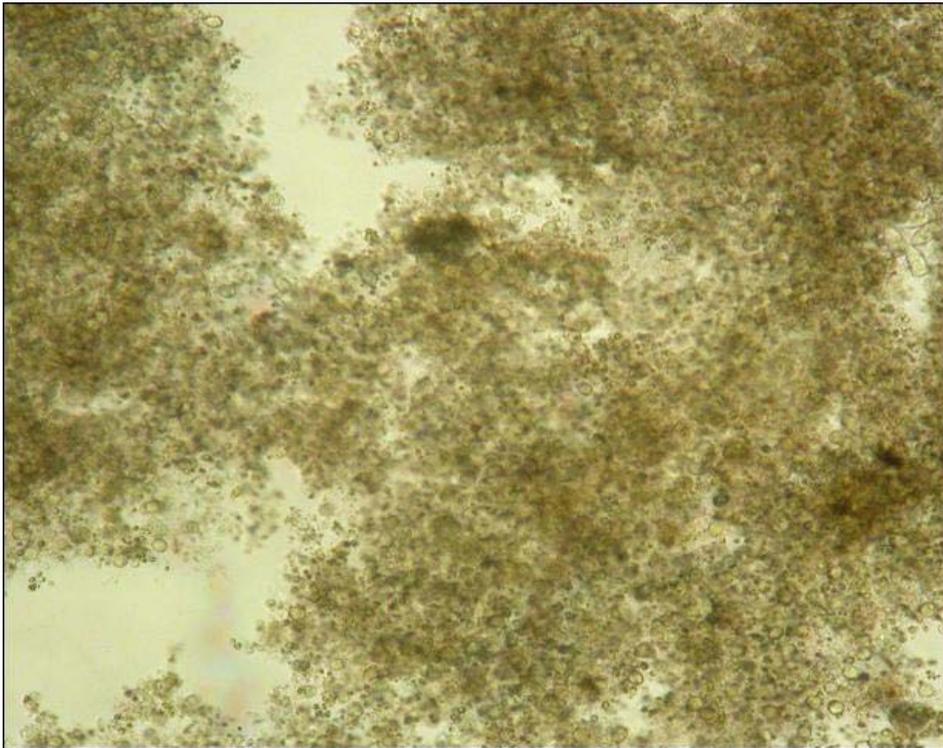


Figura IV.37 – Imagem de um floco microbiano com forma pouco definida – sistema isento de sal – Microscopia ótica – aumento de 40 x

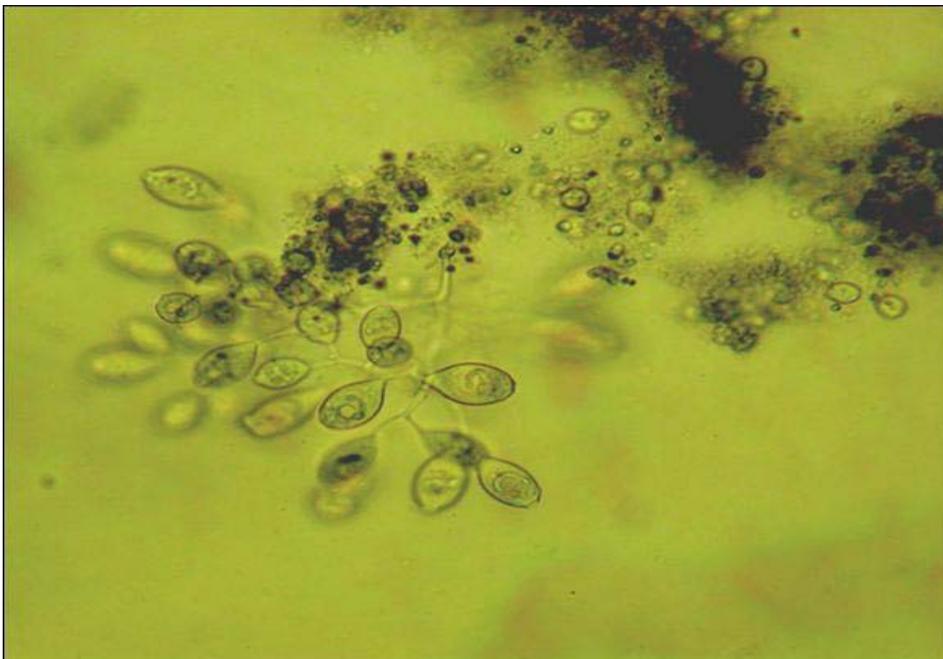


Figura IV.38 – Imagem de protozoários pendunculados ligados à massa microbiana do floco – sistema isento de sal – Microscopia ótica – aumento de 40 x

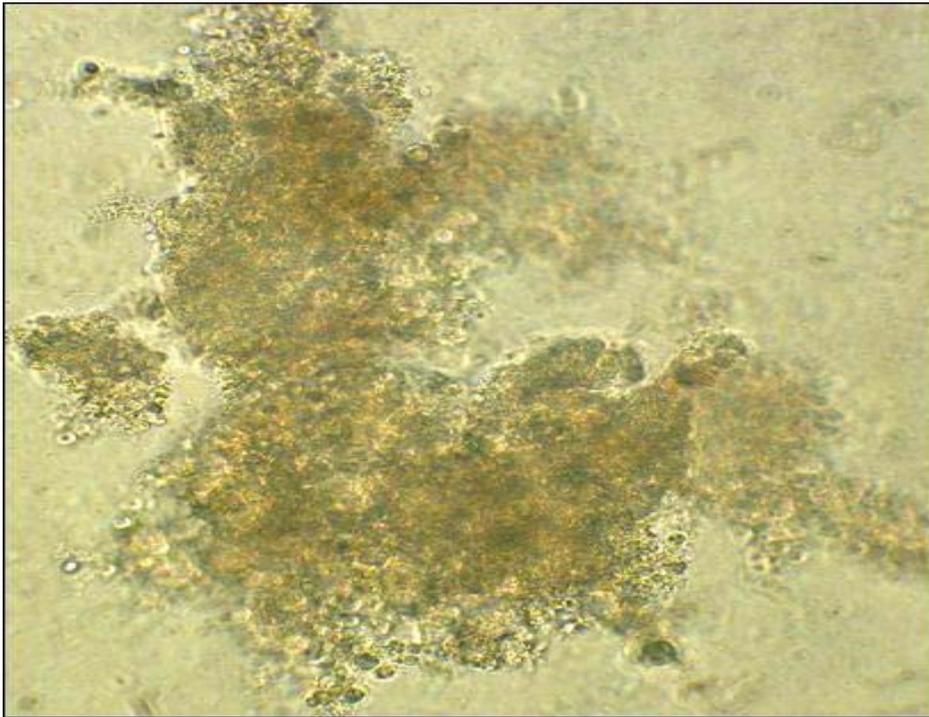


Figura IV.39- Floco microbiano compacto e sem filamentos – sistema com 2% m/v de NaCl – microscopia ótica - aumento de 40x

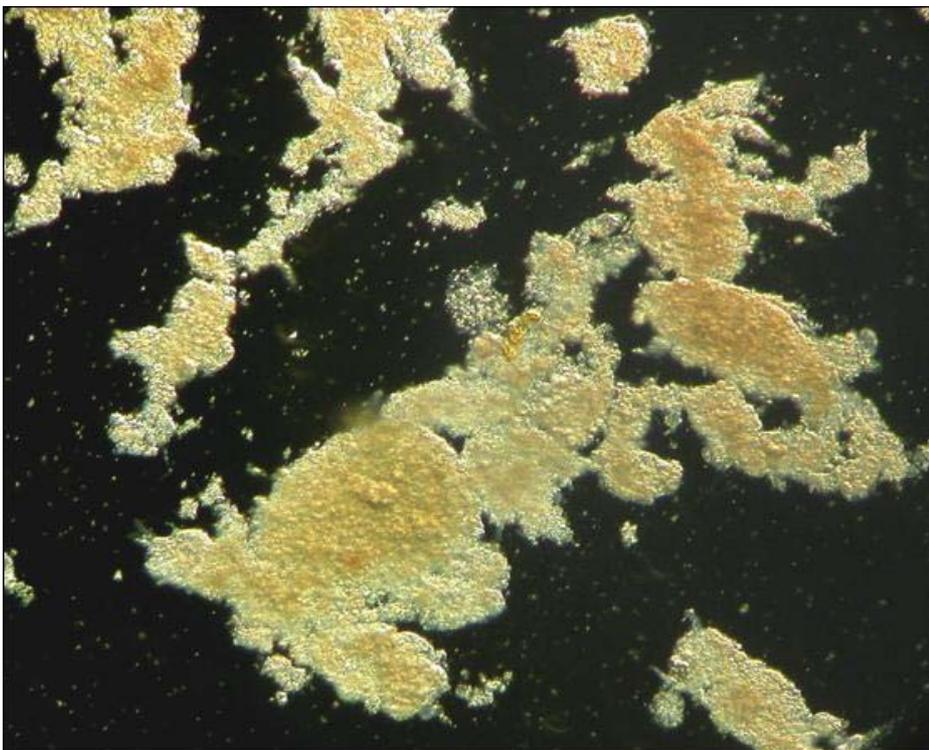


Figura IV.40- Floco microbiano com forma definida – sistema com 4% m/v de NaCl – microscopia ótica - aumento de 40x

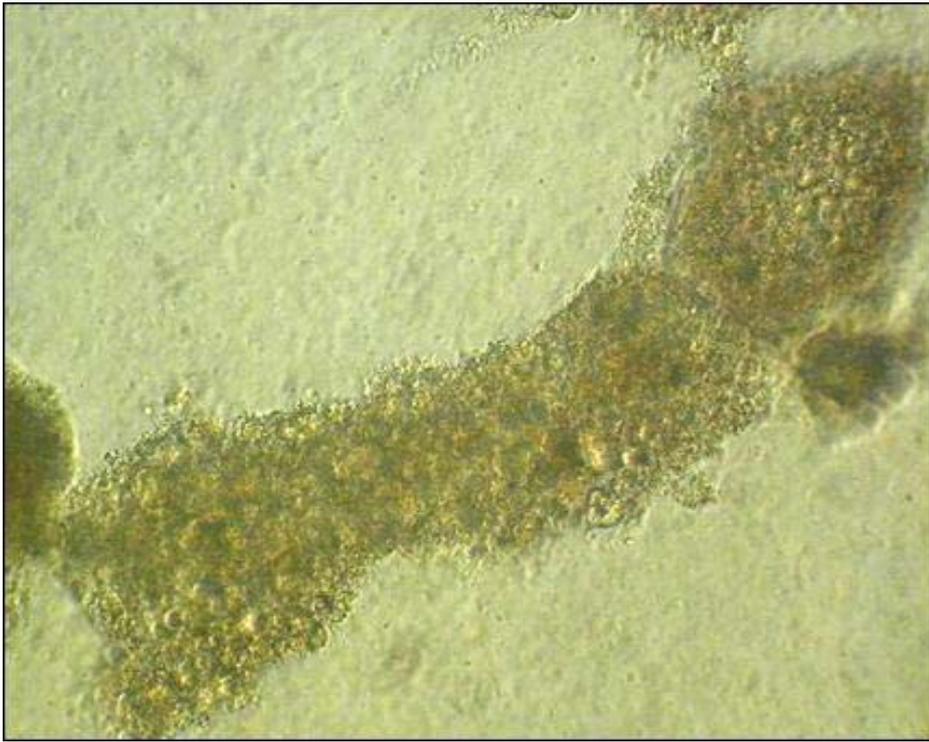


Figura IV.41- Floco microbiano denso e com forma definida e sem filamentos – sistema com 6% m/v de NaCl – microscopia ótica - aumento de 40x

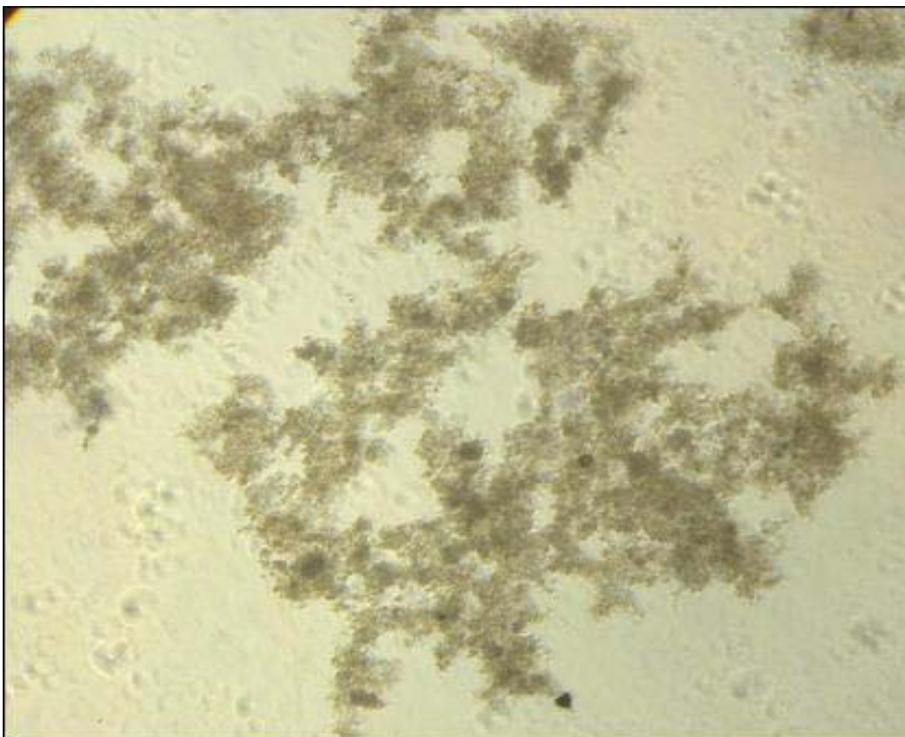


Figura IV.42- Flocos microbianos fragmentados e sem filamentos – sistema com 6% m/v de NaCl – microscopia ótica - aumento de 10x



Figura IV.43- Floco microbiano com forma definida e com poucos filamentos– sistema com 2% m/v de KCl – microscopia ótica - aumento de 40x

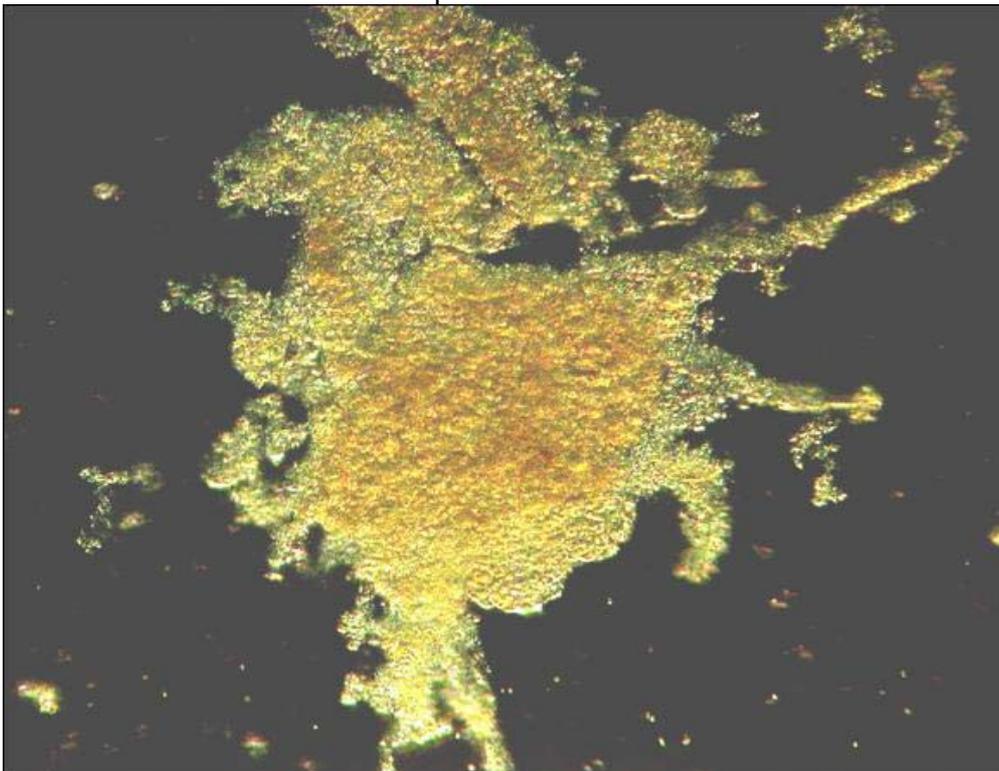


Figura IV.44- Floco microbiano com forma definida e sem filamentos – sistema com 4% m/v de KCl – microscopia ótica - aumento de 40x



Figura IV.45- Flocos fragmentados com presença de protozoários – sistema com 4% m/v  $\text{CaCl}_2$  - aumento de 40x

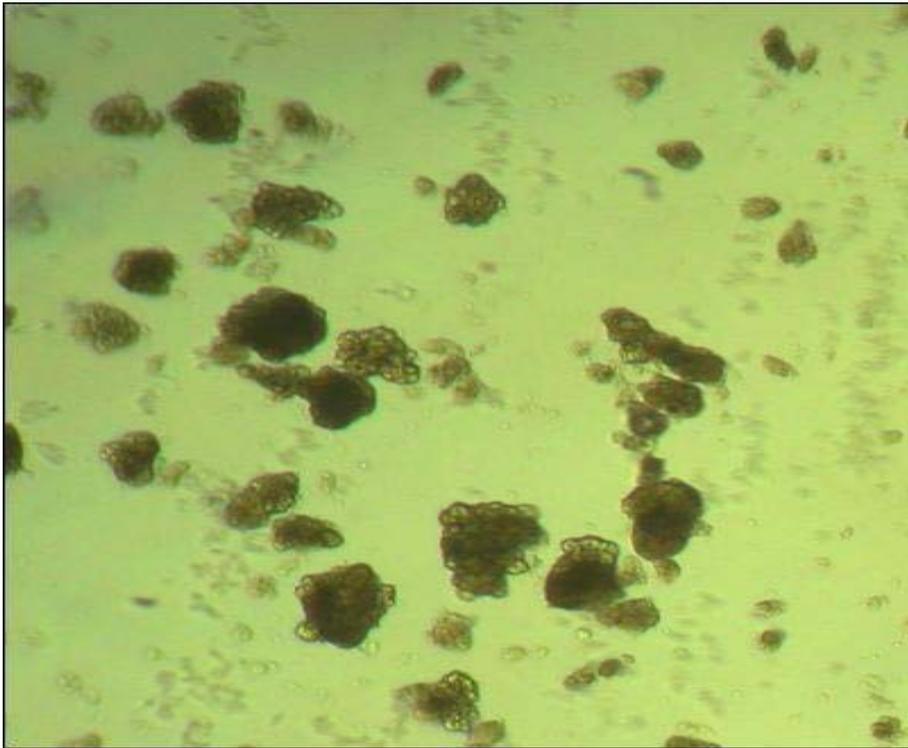


Figura IV.46- Flocos microbianos fragmentados – sistema com 6% m/v  $\text{CaCl}_2$  - aumento de 10x

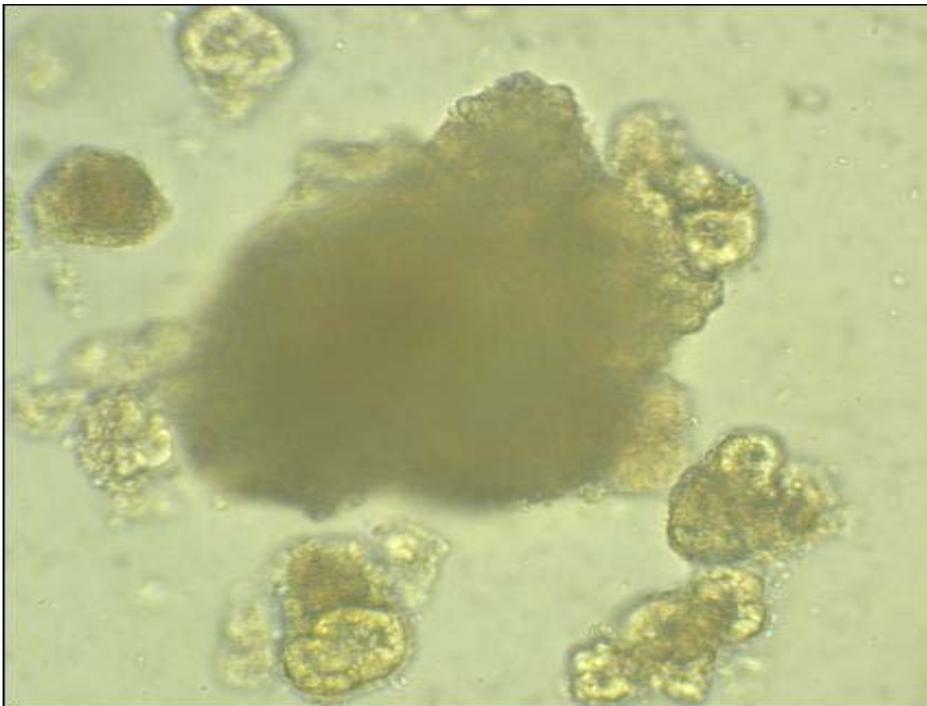


Figura IV.47- Flocos microbianos com forma definida. A região mais escura pode corresponder a depósito de sal - sistema com 6% m/v  $\text{CaCl}_2$  - aumento de 40x.

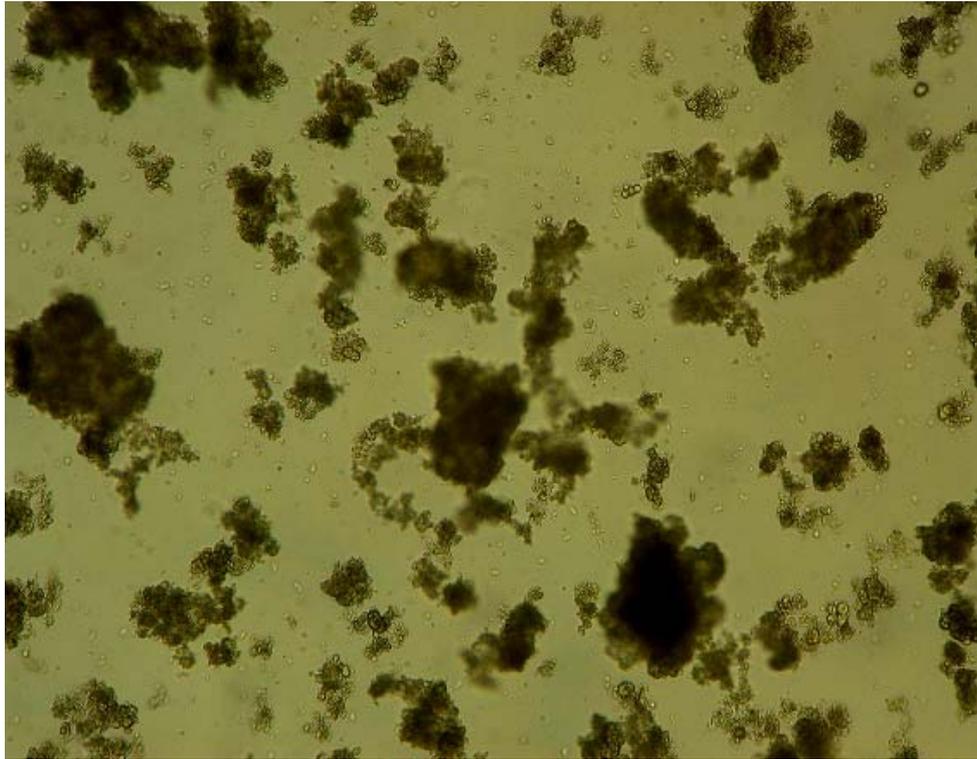


Figura IV.48- Flocos fragmentados – sistema com 4% m/v  $MgCl_2$  aumento de 10x

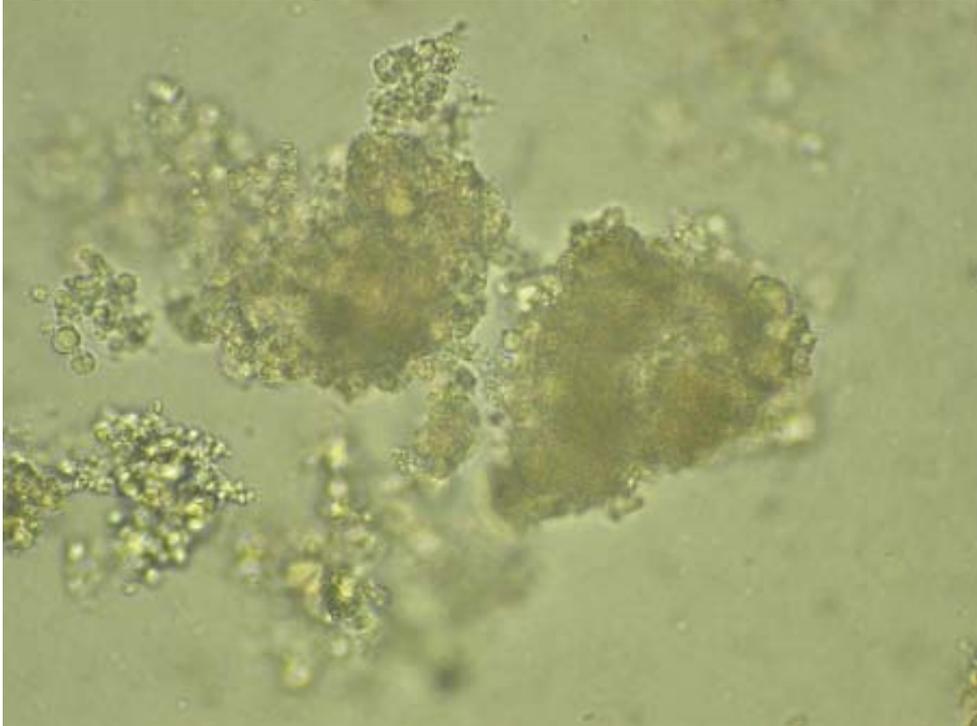


Figura IV.49- Flocos densos com cristais ao seu redor – sistema com 4% m/v  $MgCl_2$  - aumento de 40x

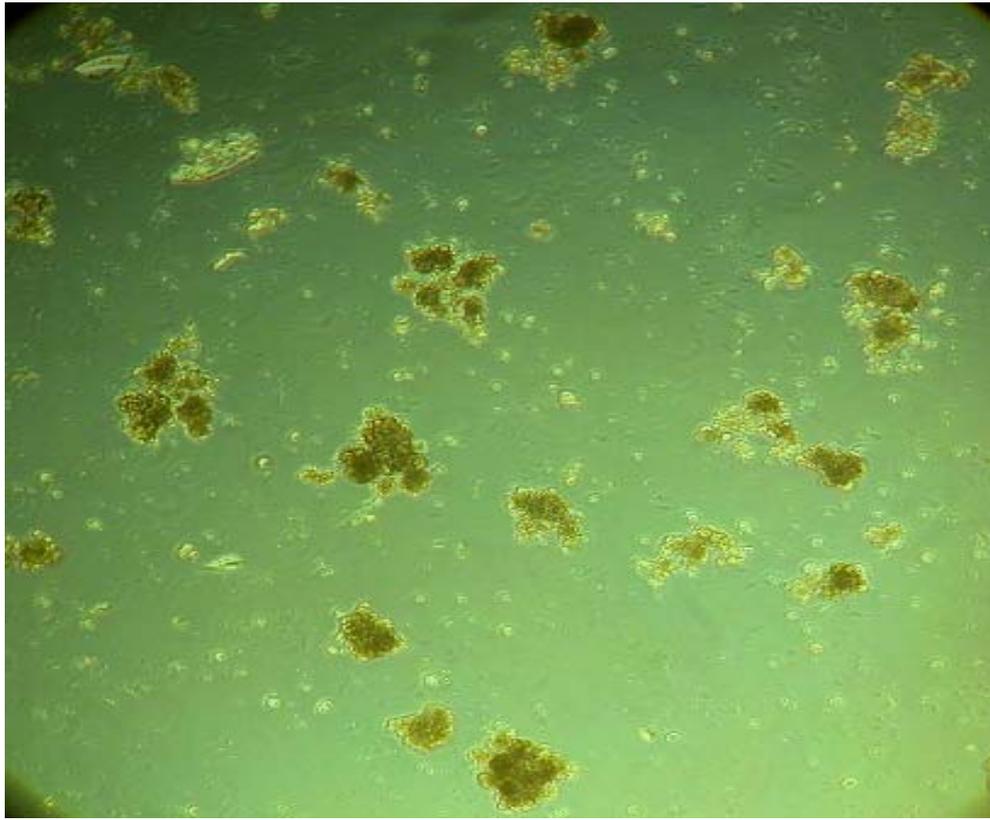


Figura IV. 50 - Flocos microbianos fragmentados – sistema com 6% m/v  $MgCl_2$  - aumento de 10x

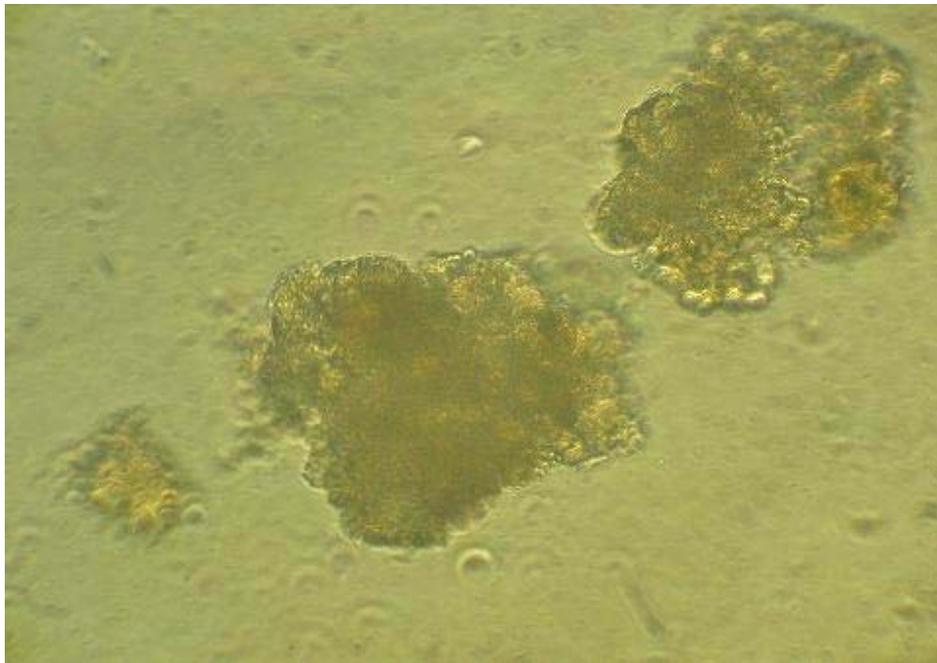


Figura IV.51- Flocos densos apresentado regiões mais escuras – sistema com 6% m/v  $MgCl_2$  - aumento de 40x

#### **IV.17 - Esquema de Flocculação e Incorporação dos Cátions à Biomassa.**

O comportamento do magnésio foi bem diferente dos demais cátions, pois o aumento da salinidade de 2 para 6% m/v foi acompanhado pela queda do teor de magnésio incorporado à biomassa. Esse comportamento não era esperado, uma vez que alguns autores (TEZUKA, 1969; HIGGINS e NOVAK, 1997; SOBECK e HIGGINS, 2002) apontam que o magnésio possui alguma função no processo de flocculação, o de ligação entre EPS. Trabalhos como o de MURTHY, NOVAK e DE HASS (1998) relatam que a adição de magnésio na alimentação aumentou a densidade dos flocos, o que estaria relacionado à boa sedimentabilidade, mas por outro lado aumentou o teor de proteína solúvel e de amônia em solução. Nesta pesquisa não foi avaliado o teor de proteína solúvel, porém foi determinada a concentração de proteína total relativa à biomassa (PTN/SVS) e os dados mostraram que o aumento do teor de magnésio foi acompanhado pela redução desta. Conclui-se que, possivelmente, há um ponto limite de acúmulo de magnésio na biomassa e a partir deste o magnésio passa a não influenciar na formação dos flocos e nem mesmo na sedimentabilidade, pois esta, como já foi visto anteriormente, praticamente não variou da concentração de 4 para 6% m/v, ou seja, não se pode associar o aumento da sedimentabilidade ao aumento de magnésio incorporado à biomassa a partir da concentração de 4% m/v. Outro indício que também leva a esta conclusão é o fato da turbidez não ter apresentado diferença significativa entre as concentrações de 2 e 6% m/v, o que, provavelmente, indica que não houve aumento da fragmentação dos flocos. A fragmentação dos flocos estaria mais associada aos níveis de salinidade terem acarretado mudanças nos flocos, no que se refere à concentração de células, assim como, de seus constituintes (proteínas totais e polissacarídeos ligados).

Os experimentos realizados com o sódio foram surpreendentes principalmente no que se refere à eficiência de remoção da DQO (acima de 80%) e a boa sedimentabilidade dos flocos. Por outro lado houve aumento da turbidez, indicando fragmentação dos flocos microbianos com o aumento da salinidade. O sódio foi incorporado à biomassa à medida que houve aumento da concentração deste na alimentação. O potássio apresentou resultado similar.

A adição de cálcio em concentrações superiores a 4 % m/v acarretou formação de precipitado, provavelmente devido à reação deste com algum produto de metabolismo das células microbianas. Por outro lado a adição de cálcio parece não ter um efeito tão adverso sobre o processo biológico quanto a adição dos demais cátions, pois na concentração de 4% (m/v) ainda foram observados protozoários no meio reacional, o que é um indicativo de alta eficiência do processo biológico.

Porém, os resultados desta pesquisa apontam numa mesma direção no que se refere aos teores de proteína e polissacarídeos relativos à biomassa. As células microbianas respondem às condições adversas impostas pela concentração de sal, por meio do aumento do teor de polissacarídeos ligados. A maior produção de polissacarídeos decorre da exposição a condições estressantes (salinidade), podendo ser um mecanismo de proteção das células com relação ao estresse osmótico. Por outro lado, muitas espécies bacterianas não resistem às condições ambientais e entram em colapso, com conseqüente lise celular e liberação de proteínas para o meio.

Diante dos resultados obtidos, foram elaborados esquemas, Figura IV.52 e 53, a fim de ilustrar os efeitos dos sais sobre as características morfológicas dos flocos e sobre os seus conteúdos de proteínas e polissacarídeos ligados, respectivamente. Como já comentado, o aumento do teor de sal acarreta incorporação dos cátions aos flocos, aumentando a sua densidade e contribuindo para a desfloculação.

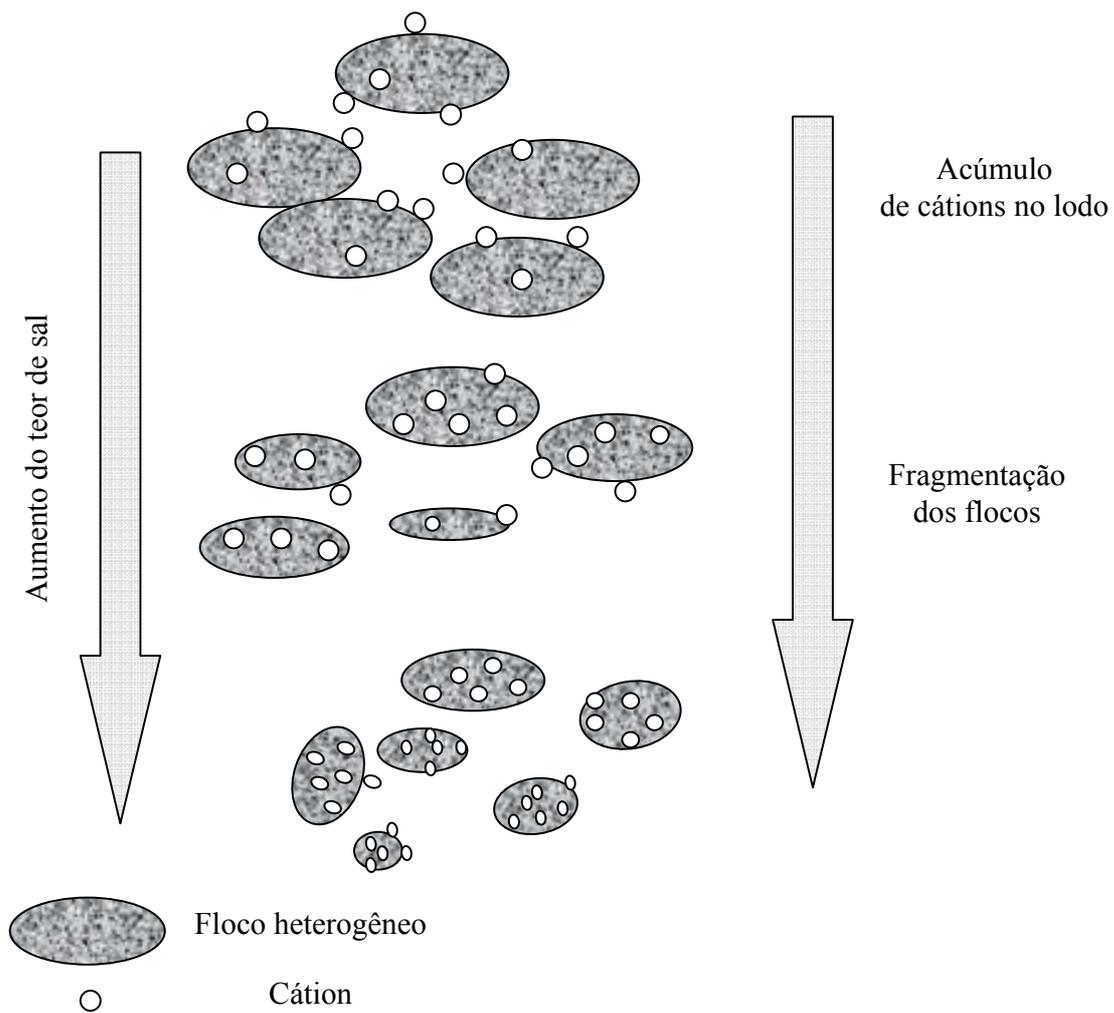


Figura IV.52- Esquema ilustrativo da incorporação dos cátions aos flocos microbianos.

A Figura IV.52 mostra que à medida que os cátions, sobretudo os monovalentes, são incorporados aos flocos ocorre aumento da densidade desses e desfloculação. A fragmentação dos flocos também ocorreu para os sistemas com os cátions  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Mg}^{++}$ ; no entanto, o aumento da salinidade de 2 para 6% m/v foi acompanhado da redução do teor destes cátions na biomassa.

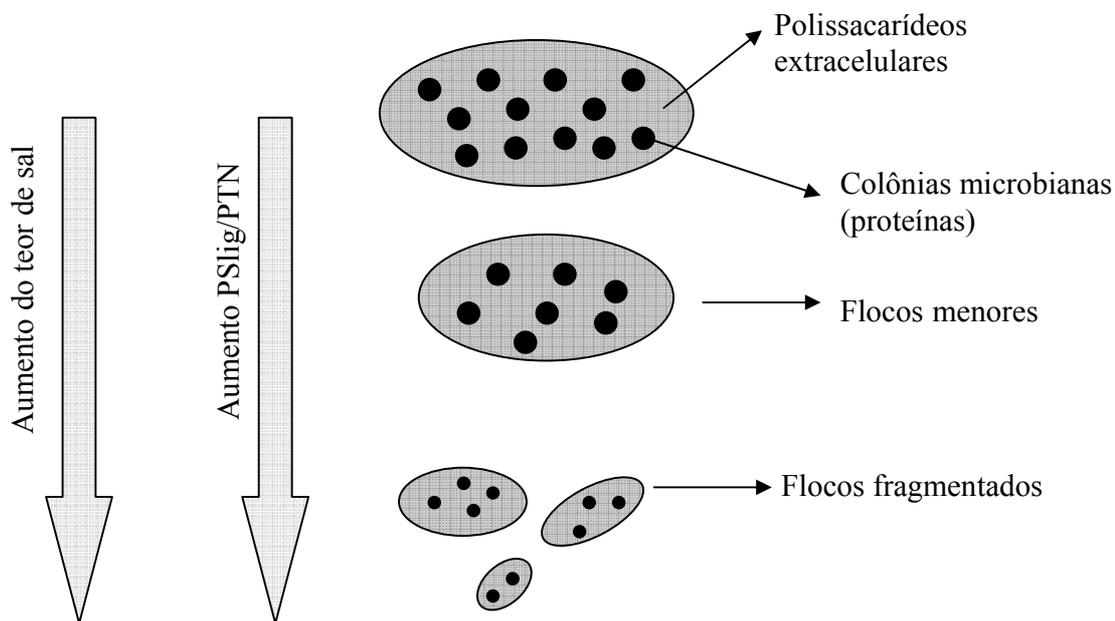


Figura IV.- 53- Esquema ilustrativo das mudanças ocorridas nos flocos microbianos em função do aumento da salinidade.

Como pode ser observado na Figura IV.53, o aumento do teor de sal contribuiu para o aumento do teor de polissacarídeos ligados e para a diminuição do teor de proteína total, evidenciando os efeitos estressantes do ambiente salino para os microrganismos presentes nos reatores.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÃO

O Reator Batelada Seqüencial mostrou-se um sistema de reação adequado para reter microrganismos adaptados a níveis crescentes de salinidade, pois mesmo operando com elevada concentração dos sais testados (6% m/v) houve pequena queda na eficiência de remoção da matéria orgânica para a faixa de concentração salina investigada.

O aumento da concentração dos sais dos cátions testados de 0 para 6% m/v acarretou decréscimo na eficiência de remoção da DQO, que caiu de 95 % (sistema isento de sal) para 81%, 83%, 87% e 92% para os sistemas contendo NaCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> e KCl, respectivamente. Porém, pode-se dizer que a eficiência de remoção da DQO continuou sendo alta, maior do que 80%. Fato confirmado pelos resultados obtidos de eficiência de remoção do COT. Os ensaios realizados ao longo de uma batelada, ciclo de 24 horas, permitiram verificar que o incremento do teor de NaCl causou efeito deletério sobre a taxa específica de consumo de substrato.

Não foi observada remoção de amônia nos experimentos realizados, ao contrário, houve apreciável amonificação, sobretudo nas dez primeiras horas das bateladas. O teor de amônia residual ao final do ciclo aumentou com o teor de sal presente no efluente. O sal que mais acarretou amonificação foi o cloreto de sódio (250 mg/L de amônia residual para a concentração de 6% m/v). Enquanto que o cloreto de magnésio foi o sal que menos causou amonificação (46 mg/L de amônia residual para a concentração de 6% m/v).

O aumento do teor de sal provocou aumento da turbidez do efluente tratado. Esse efeito foi maior para o cloreto de sódio (342 FTU) e menor para o cloreto de cálcio (126 FTU) para a concentração de 6% m/v. O aumento da turbidez está associado à fragmentação dos flocos microbianos, que foi intensificada com o incremento da concentração salina.

O lodo biológico apresentou níveis de mineralização crescentes com o aumento concentração de sal, como evidenciaram os resultados da razão SSV/SST. Para os sais de sódio, potássio e cálcio, essa razão apresentou decréscimo de aproximadamente 0,40 entre os sistemas isento de sal e com 6% m/v. A mineralização foi menos pronunciada nos ensaios com cloreto de magnésio e manteve-se praticamente constante entre as concentrações de 2 e 6% m/v.

O lodo biológico apresentou ótima sedimentabilidade, expressa em termos do IVL, que se situou em níveis baixos e com tendência de queda com o aumento da salinidade. A incorporação de sal à biomassa parece ter contribuído para aumentar a densidade dos flocos, favorecendo a sedimentabilidade.

Observou-se, como tendência geral para todos os cátions testados, que o conteúdo de polissacarídeos ligados à biomassa aumentou com a concentração salina em detrimento do conteúdo de proteínas. As condições estressantes impostas pelas maiores concentrações de sal favoreceram a produção de polissacarídeos ligados.

O aumento da concentração dos sais dos cátions monovalentes (NaCl e KCl) foi acompanhado pela incorporação desses à biomassa. Entretanto, entre as concentrações de 2 e 6% m/v, o incremento dos teores de  $\text{CaCl}_2$  e de  $\text{MgCl}_2$  foi acompanhado pelo decréscimo das concentrações dos cátions cálcio e magnésio na biomassa.

A adição dos sais de sódio, potássio e magnésio, mesmo nas menores concentrações testadas (2% m/v), provocaram desaparecimento completo de protozoários e metazoários. Ao contrário dos demais sais, o aumento do teor de  $\text{CaCl}_2$  não causou desaparecimento

imediatos dos protozoários, pois até a concentração de 4% m/v estes ainda puderam ser observados.

Embora as eficiências de remoção de matéria orgânica tenham sido pouco afetadas pela concentração salina, outros indicadores como a diversidade microbiana, o aumento do conteúdo de polissacarídeos ligados e a fragmentação dos flocos apontam para um gradual comprometimento do desempenho do tratamento biológico.

## CAPÍTULO VI

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA,AWWA, WEF, 1992, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, - 18<sup>th</sup> edition, New York.

ARORA, M. L., BRATH, E. F., UMPHRES, M. B., 1985, “Technology Evaluation of Sequencing Batch Reactors”, *Journal WPCF*, vol 57 n°8.

BELKIN, S., BRENNER, A., ABELIOVICH, A., 1993, “Biological Treatment of High Salinity Chemical Industrial Wastewater”, *Water Science and Technology*, vl 27, n° 7-8, pp105-112.

BIGGS C.A., FORD A.M., LAND P.A., 2001, “Activated Sludge Flocculation: Direct Determination of the Effect of Calcium Ions”, *Water Science and Technology*, vol 43, n° 11, pp 75-80

BRUUS, J. HOYGAARD, PER H. N., KEIDING, K., 1992, “On the Stability of Activated Sludge Flocs with Implications to Dewatering”, *Water Research*, vol 26, n° 12, pp 1597-1604.

CAMMAROTA, M. C., 1998, *Produção de Exopolissacarídeos e Adesão Microbiana*. Tese de D.Sc., IC/CCMN/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CAMPOS, J. R., 1999, *Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo*. ABES , Projeto PROSAB - Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CAMPOS, J. C., 2000, *Processos Combinados Aplicados ao Tratamento de Água de Produção de Petróleo*. Tese de D.Sc, PEQ/COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

COUSIN, C.P., GANCZARCZYK J.J., 1998, “Effects of Salinity on Physical Characteristics of Activated Sludge Flocs”, *J. Water Quality Research*, vol 33, nº4, pp: 565-587, Canadá,

COUSIN, C.P., GANCZARCZYK J.J., 1999, “Effect of Calcium Ion Concentration on the Structure of Activated Sludge Flocs”, *Environmental Technology*, vol 20, pp 1129-1138

DALMACIJA, B.; KARLOVIC, E.; TAMAS, Z., MISKOVIC, D., 1996, “Purification of High-Salinity Wastewater by Activated Sludge Processes”, *Water Research*, Vol 30 nº2 pp 295-298

DAN, N.P.; VISVANATHAN C., BASU, B., 2003, “Comparative of Yeast and Bacterial Treatment of High Salinity Wastewater Based on Biokinetic Coefficients”, *Bioresource Technology*, 87, pg 51-56.

DINCER, AR, KARGIR F., 2001, “Salt Inhibition Kinetics in Nitrification of Synthetic Saline Wastewater”, *Enzyme and Microbial Technology*, 28 (7-8): 661 – 665, may.

DUBOIS, M. et al., 1956, “Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances”, *Analytical Chemistry*, 28, pp 350-355.

FREIRE, D. D. C., 1999, *Tratamento Biológico Aeróbio de Efluentes Salinos – Água de Produção de Petróleo*. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FREIRE, D.D.C., SANT’ANNA JR, G.L., 1998, “A Proposed Method Modification for the Determination of COD in Saline Water”, *Environmental Technology*, v.19, pp1243-1247

HOLLER, S., TRÖSCH W., 2001, "Treatment of Urban Wastewater in a Membrane Bioreactor at High Organic Loading Rates", *Journal of Biotechnology*, 92, pp 95-101

INTRASUNGKHA N, KELLER J, BLACKALL L., 1999, "Biological Nutrient Removal Efficiency in Treatment of Saline Wastewater", *Water Science and Technology*, vl 39, n° 6, pp183-190

HAMMES F., SEKA, A., KNIJF, S., VERSTRAETE W., 2003, "A Novel Approach to Calcium removal From Calcium-Rich Industrial Wastewater", *Water Resarch*, Vol 37 pp 699-704

HAMODA, M.F., AL-ATTAR, I.M.S., 1995, "Effects of High Sodium Chloride Concentration On Activated Sludge Treatment", *Water Science and Technology*, vl 31, n° 9, pp.61-72

HIGGINS, M.J., NOVAK, J.T., 1996, "Settling and Dewatering of Activated Sludge: The Case for Using Analysis", *Water Environment Research*, vol 69,225

HIGGINS, M. J., NOVAK, J. T., 1997, "The Effect of Cations on the Settling and Dewatering of Activated Sludges: Laboratory Results", *Water Environment Research*, vol 69 n°2, March/April

HIGGINS MJ, NOVAK, J. T., 1997, "Characterization of Exocellular Protein and its Role in Bioflocculation", *Journal of Environmental Engennering*, 123: 479-85

JIANG, H., TAY, J., LIU, Y., TAY, S. T., 2003, "Ca<sup>+2</sup> Augmentation for Enhancement of Aerobically Grown Microbial Granules in Sludge Balnket Reactors", *Biochemical Letters*, vol 25, pp 95-99

JORDÃO, E. P., PESSOA, C. A., 1995, *Tratamento de Esgotos Domésticos*. ABES, 3°ed. pp374-375

KARGI, F.; DINCER, A.R., 1996, "Effect of Salt Concentration on Biological Treatment of Saline Wastewater by Fed-Batch Operation", *Enzyme and Microbial Technology* 19:529-537, 1996

KARGI, F., UYGUR, A., 1996, "Biological Treatment of Saline Wastewater in an Aerated Percolator Unit Utilizing Halophilic Bacteria", *Environmental Technology*, vol 17, pp.325-330

KARGI, F., 2002, "Enhanced Biological Treatment of Saline Wastewater by using Halophilic Bacteria", *Biotechnology Letters*, vol 24, pp. 1569-1572

KARGI, F., UYGUR, A., 2005, "Improved Nutrient Removal from Saline Wastewater in an SBR by Halobacter Supplemented Activated Sludge", *Environmental Engineering Science* 22 (2): 170-176

KEIDING, K., NIELSEN, P. H., 1997, "Desorption of Organic Macromolecules from Activated Sludge: Effect of Ionic Composition", *Water Research* Vol 31 n°7 pp 1665-1672,

KETCHUM, JR. L.H., 1997, "Design and Physical Features of Sequencing Batch Reactors", *Water Science Technology*, vol 35 n°1, pp: 11-18

KINCANNON D.F., GAUDY, JR, A.F., 1996, "Some Effects of High Salt Concentration on Activated Sludge", *Journal WPCF* vol 38 n°7, pp: 1148 - 1159

KINCANNON D.F., GAUDY, JR, A.F., GAUDY, E. T., 1996, "Sequential Substrate Removal by Activated Sludge After a Change in Salt Concentration", *Biotechnology and Bioengineering* vol VIII, pp 371-378

KINCANNON D.F., GAUDY, JR, A.F., 1968, "Response of Biological Waste Treatment System to Changes in Salt Concentrations", *Biotechnology and Bioengineering* vol X, pp 483-496

LAWTON, G.W., EGGERT, C.V., 1957, "Effects of Saline High Sodium Chloride Concentrations on Trickling Filter Slimes", *JWPCF*, v.29,n° 11, pp1228-1236

LEFEBVRE O., VASUDEVAN N., TORRIJOS M., THANASEKARAN K.,MOLETTA R., 2005, "Halophilic Biological Treatment of Tannery Soak Liquor In a Sequencing Batch Reactor", *Water Research* 39 (8): 1471-1480

LOWRY, O.H., ROSEBROUGH N.H., FARR A.L., RANDALL R.J., 1951, "Protein Measurement with the Folin Phenol Reagent", *Journal Biological chemical*, 193 , pp 265-275

LUDZACK F.J., NORAN D.K., 1965, "Tolerance of High Salinities by Conventional Wastewater Treatment Process", *Journal WPCF*, vol 37 n°10

MACE, S. , MATA- ALVAREZ, J., 2002, "Utilization of SBR Technology for Wastewater Treatment: An Overview", *Industry Engeneering Chemical Research* – 41, pp 5539 – 5553

MADIGAN, MICHAEL T., MARTINKO JOHN M., PARKER JACK, 2002, "*Brock Biology of Microorganism*", 10<sup>th</sup> ed. Preentice Hall

MATINEZ, F., 2004, "Role of Exopolymeric Protein on the Settability of Nitrifying Sludges", *Bioresource Technology*, 94, pp: 43-48

NGUYEN T.P., HANKINS N.P., HILAL N., 2006, "Effect of Chemical Composition on the Flocculation Dynamics of Lates-based Synthetic Activated Sludge", *Journal of Harzadous Materials*, article in press.

MOON BH, SEO GT, LEE TS, KIM SS, YOON CH, 2003, "Effects of Salt Concentration on Floc Characteristics and Pollutants Removal Efficiencies in Treatment of Seafood Wastewater by SBR", *Water Science and Technology*, vl 47, n° 1, pp65-70

MURTHY, S. N., NOVAK, J. T., 1998, "Effects of Potassium Ion on Sludge Settling, Dewatering and Effluent Properties", *Water Science and Technology*, vl 37, n° 4-5, pp317-324

MURTHY, S. N., NOVAK, J. T., 1999, "Factors Affecting Floc Properties During Aerobic Digestion: Implications For Dewatering", *Water Environment Research*, vol 71 n°2, March/April

MURTHY, S. N., NOVAK, J. T., DE HASS, R. D., 1998, "Monitoring Cations To Predict and Improve Activated Sludge Settling and Dewatering Properties of Industrial Wastewaters", *Water Science and Technology*, vl 38, n° 3, pp119-126

NOVAK, J. T., LOVE, N. G., SMITH, M. L., WHEELER, E. R., 1998, "The Effect of Cationic Salt Addition on the Settling and Dewatering Properties of an Industrial Activated Sludge", *Water Environment Research*, vol 70 n°5, July/August

NOVAK, J. T., SADLER, M. E., MURTHY, S. N., 2003, "Mechanism of Floc Destruction During Anaerobic and Aerobic Digestion and the Effect on Conditioning and Dewatering of Biosolids", *Water Research* vol 37, pp 3136-3144

PELCZAR, M., REID, R., CHAN, E.C.S., 1980, *Microbiologia*. Mc Graw-Hill- vol 1, 1980

SANIN D., VESILIND P.A., 2000, "Bioflocculation of Activated Sludge: The Role of Calcium Ions and Extracellular Polymers", *Environmental Technology*, vol 21,pp 1405-1412

SANT'ANNA, G.L., 1976, *Estudo Cinético do Processo de Lodo Ativado*. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SANTOS, F.S., 1997, *Tratamento Biológico de Efluentes Salinos em Reator de Leito Fluidizado Trifásico Utilizando Suporte Polimérico*. Tese\* de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

STEWART, M. J., LUDWIG, H. F., KEARNS, W. H., 1962, “Effects of Varying Salinity on the Extend Aeration Process”, *Journal WPCF*, vol 34 n°11

SOBECK, D. C., HIGGINS, M. J., 2002, “Examination of Three Theories for Mechanisms of Cation-Induced Bioflocculation”, *Water Research*, Vol 36, pp 527-538

SPONZA, D.T., 2003, “Investigation of Extracellular Polymer Substances (EPS) and Physicochemical Properties of Different Activated Sludge Flocs Under Steady-State Conditions”, *Enzyme and Microbial Technology*, 32, pp: 375-385

TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON, F., 1991, *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. Metcalf e Eddy, McGraw-Hill

TOKUZ, R., YUCEL, ECKENFELDER, JR. W. WESLEY, 1978, “The Effect of Inorganic Salts on the Activated Sludge Process Performance”, *Water Research* Vol 13, pp:99-104

TOKUZ, R., YUCEL, E., 1986, “The Effect of High Salinity on Activated Sludge Effluent Quality”, *Current practices in Enviromenmtal science e Engennering* –2

TUIN B.J.W., GEERTS R., WESTERINK J.B., VAN GINKEL C.G., 2006, “Pretreatment and Biotreatment of Saline Industrial Wastewater”, *Water Science and Technology*, 53 (3):17-25

URBAIN V., BLOCK J.C., MANEM J, 1993, “Bioflocculation in Activated Sludge na Analytic Approach”, *Water Research*, vol 27, n°5, pp. 829-838

UYGUR, A., KARGI, F., 2004, "Salt Inhibition on Biological Nutrient Removal from Saline Wastewater in a Sequencing Batch Reactor", *Enzyme and Microbial Technology*, 34, pp: 313-318

UYGUR A., 2006, "Specific Nutrient Removal Rates in Saline Wastewater Treatment Using Sequential Batch Reactor", *Process Biochemistry*, 41 (1):61-66

VAN HAANDEL, A., MARAIS, G., 1999, "*O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado: Teorias e Aplicações para Projetos e Operação*", Campina Grande

WILÉN BRITT-MARIE, JIN BO, LANT PAUL, 2003, "The Influence of Key Chemical Constituents in Activated Sludge on Surface and Flocculating Properties", *Water Research*, 37 2127-2139

WOOLARD, C.R., IRVINE R.L., 1994, "Biological Treatment of Hipersaline Wastewater by a Biofilm of Halophilic Bacteria", *Water Environment Research*, vol 66, pp.203-235

WOOLARD, C.R., IRVINE R.L., 1995a, "Response of a Periodically Operated Halophilic Biofilm Reactor to Changes in Salt Concentration", *Water Science and Technology*, vl 31, nº 1, pp41-50

WOOLARD, C.R., IRVINE R.L., 1995b, "Treatment of Hypersaline Wastewater in the Sequencing Batch Reactor", *Water Research*, vol 29 , nº4 pp 1159-1168

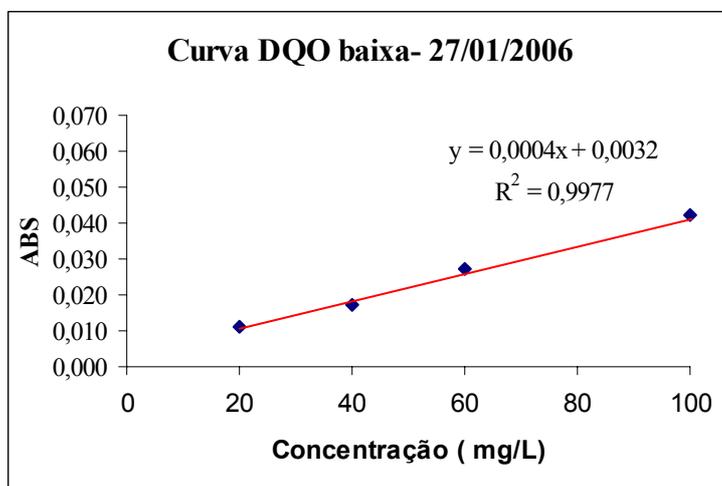
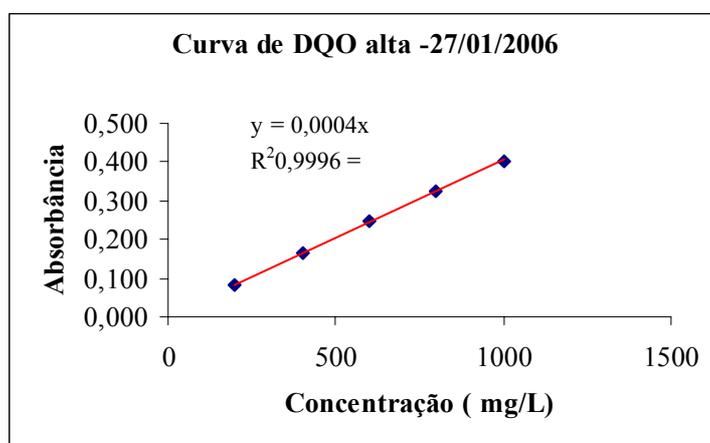
## Anexo A.1- Curva de Calibração para Demanda Química de Oxigênio

### Curva de Calibração para DQO alta

Concentração (mg/L)	abs1	abs2	média
200	0,083	0,083	0,083
400	0,164	0,166	0,165
600	0,243	0,248	0,246
800	0,325	0,329	0,327
1000	0,404	0,403	0,404

### Curva de calibração para DQO baixa

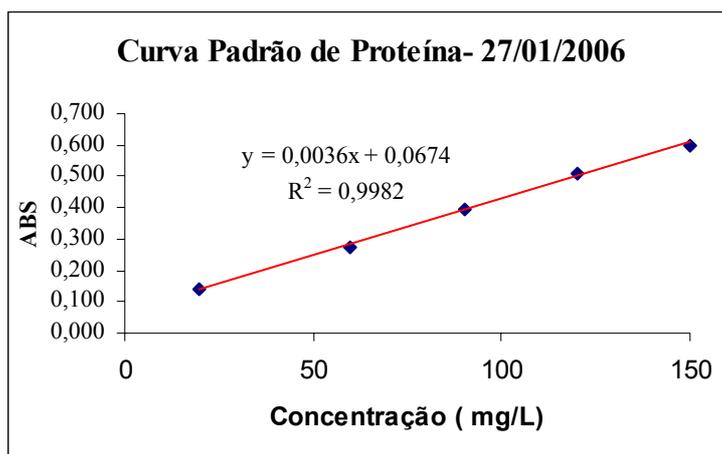
Concentração (mg/L)	abs1	abs2	média
20	0,013	0,009	0,011
40	0,016	0,018	0,017
60	0,030	0,024	0,027
100	0,043	0,041	0,042
120	0,049	0,049	0,049
150	0,06	0,059	0,060



## Anexo A.2- Curva de Calibração de Proteínas

Padrão utilizado: Albumina de Soro Bovino (BSA)

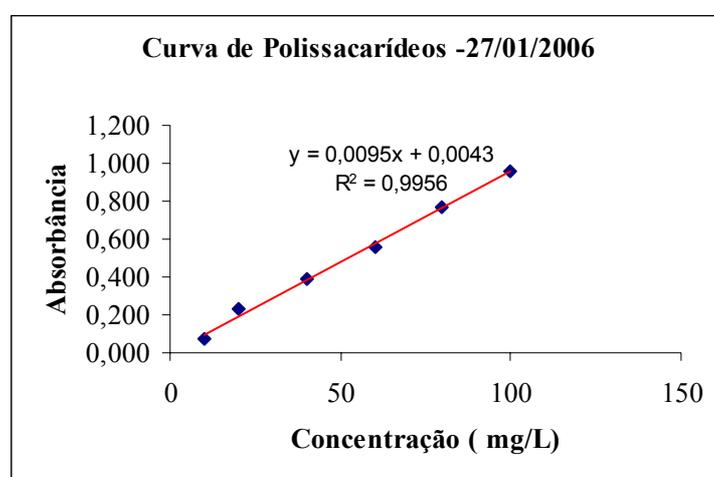
Concentração (mg/L)	abs1	abs2	média
20	0,141	0,142	0,142
60	0,276	0,276	0,276
90	0,393	0,394	0,394
120	0,51	0,512	0,511
150	0,613	0,589	0,601



### Anexo A.3- Curva de Calibração de Polissacarídeos

Padrão utilizado: Glicose

Concentração (mg/L)	abs1	abs2	abs3	média
10	0,070	0,070	0,072	0,071
20	0,225	0,235	0,234	0,231
40	0,401	0,392	0,382	0,392
60	0,582		0,541	0,562
80	0,798	0,745	0,754	0,766
100		0,925	0,999	0,962



Anexo B.1 -Dados experimentais do efluente para o sistema isento de sal

Conc.	DQO residual	% efic. de rem. da DQO	% efic. de rem. da COT	pH	turbidez	Amônia	STS	SVS	SSV/SST	PS	PTN	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS	IVL
0%	-	97	-	-	24	-	3432	3020	0,88	52	-	-	0,017	-	193
0%	130	94	-	-	-	109	2588	2372	0,92	73	513	0,14	0,031	0,22	216
0%	179	92	-	-	19	-	3304	3132	0,95	57	418	0,14	0,016	0,12	219
0%	179	92	95	-	27	94	3248	2924	0,90	83	411	0,20	0,026	0,13	213
0%	137	94	97	-	21	88	2964	2536	0,86	71	622	0,11	0,024	0,21	-
0%	60	97	95	6,12	19	99	3056	2756	0,90	50	374	0,13	0,020	0,15	182
0%	76	96	96	-	25	92	2908	2728	0,94	43	506	0,08	0,016	0,19	-
0%	91	96	96	6,10	-	84	2836	2616	0,92	27	514	-	0,010	0,19	-
0%	-	89	-	6,09	-	-	2196	1968	0,90	80	-	0,12	0,029	0,25	-
0%	146	94	-	6,20	-	-	-	-	-	102	-	-	0,039	0,13	-
0%	97	95	-	6,21	25	-	-	-	-	64	-	0,18	0,032	0,18	-
0%	112	95	-	6,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0%	91	96	-	6,26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0%	108	95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0%	142	94	-	6,32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0%	68	97	-	6,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0%	81	96	-	6,21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0%	-	97	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Anexo B.2 -Dados experimentais do efluente para o sistema suplementado com NaCl

Conc.	DQO residual	% efic. de rem. da DQO	% efic. de rem. da COT	pH	turbidez	Amônia	STS	SVS	SSV/SST	PS	PTN	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS	IVL
2% m/v	266	86	80	7,00	175	62	5636	3844	0,68		593			0,15	72
2% m/v	275	86	85	7,88	150	118	6240	4204	0,67	130	607	0,22	0,031	0,14	92
2% m/v	256	87	84	7,80	181	129	5544	3964	0,72	63	448	0,14	0,016	0,11	58
2% m/v	275	85	83	7,82	-	103	3920	3376	0,86	41	490	0,08	0,012	0,15	61
2% m/v	250	87	-	7,82	115	112	7640	4860	0,64	62	533	0,12	0,011	0,17	-
2% m/v	-	81	-	7,67	140	94	4964	3572	0,72	45	371	0,12	0,013	0,10	-
2% m/v	-	-	-	7,00	-	102	6040	3708	0,61	47	463	0,10	0,013	0,12	-
2% m/v	281	87	-	7,45	-	-	4664	3248	0,70	55	345	0,16	0,017	0,11	-
2% m/v	-	-	-	7,48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2% m/v	-	87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4% m/v	250	86	93	6,65	98	109	9756	5764	0,59	125	588	0,21	0,022	0,10	39
4% m/v	225	88	95	6,71	114	109	10052	5548	0,55	159	650	0,25	0,029	0,12	43
4% m/v	-	83	94	6,89	99	111	11508	6168	0,54	277	480	-	0,045	0,08	44
4% m/v	-	-	93	6,61	100	103	10780	5996	0,56	143	447	0,32	0,024	0,07	32
4% m/v	-	-	-	7,31	119	102	10128	6320	0,62	276	513	-	0,044	0,08	-
4% m/v	213	89	95	6,77	114	113	10704	5692	0,53	176	424	0,42	0,031	0,07	-
4% m/v	267	87	-	7,56	120	142	9348	5384	0,58	198	560	0,35	0,037	0,10	-
4% m/v	260	87	-	7,1	123	133	7284	4856	0,67	177	487	0,36	0,036	0,10	-
4% m/v	213	89	-	7,03	-	135	7768	4852	0,62	187	-	0,25	0,039	0,16	-
4% m/v	310	86	-	7,43	101	142	7544	4636	0,61	193	-	0,28	0,042	0,15	-
4% m/v	270	87	-	7,45	103	148	7880	5532	0,70	154	573	0,27	0,028	0,10	-
4% m/v	-	-	-	7,62	-	-	9904	5068	0,51	-	-	-	-	-	-

Anexo B.2 - Continuação

4% m/v	-	-	-	-	-	-	9456	5164	0,55	-	-	-	-	-	-
6% m/v	360	82	73	8,02	-	274	12308	6272	0,51	252	717	0,35	0,040	0,114	28
6% m/v	394	79	68	8,02	-	241	11204	5624	0,50	286	-	-	0,051	0,075	21
6% m/v	438	81	66	8,06	338	202	8980	5000	0,56	184	-	0,38	0,037	0,096	19
6% m/v	363	82	69	7,92	328	297	10240	5184	0,51	241	517	0,47	0,046	0,100	16
6% m/v	-	87	-	7,91	-	237	8796	4768	0,54	203	650	0,31	0,043	0,136	-
6% m/v	-	75	-	7,90	375	245	11148	5808	0,52	309	753	0,41	0,059	0,145	-
6% m/v	313	84	-	7,98	320	-	9460	5076	0,54	230	-	-	0,040	0,065	-
6% m/v	-	84	-	7,99	315	-	8136	4312	0,53	243	784	0,31	0,048	0,155	-
6% m/v	450	77	-	-	376	-	9848	4924	0,50	265	595	0,45	0,061	0,138	-
6% m/v	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	747	0,38	0,057	0,152	-

Legenda:

PS (mg/L)- Polissacarídeos ligados

PTN (mg/L)- Proteína

DQO (mg/L)- Demanda Química de Oxigênio

% efic. de rem. da DQO - eficiência de remoção da DQO

% efic. de rem. Do COT - eficiência de remoção do COT

Turbidez (FTU)

SVS (mg/L)- Sólidos Suspensos Totais

STS (mg/L)- Sólidos Totais Suspensos

IVL (g/ml)- Índice Volumétrico de Lodo

Amônia (mg/L)

Conc. - Concentração

Anexo B.3- Dados experimentais do efluente para o sistema suplementado com KCl

Conc.	DQO residual	% efic. de rem. da DQO	% efic. de rem. da COT	pH	turbidez	Amônia	STS	SVS	SSV/SST	PS	PTN	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS	IVL
2% m/v	261	86	98	7,42	182	52	6232	3744	0,60077	-	633	-	-	0,17	53
2% m/v	297	85	96	7,56	210	75	6268	3964	0,632419	45	645	-	-	0,16	70
2% m/v	290	86	92	7,34	-	125	5328	3896	0,731231	31	554	0,06	0,008	0,14	64
2% m/v	300	84	95	7,62	190	89	4076	3600	0,88	47	670	0,07	0,013	0,19	69
2% m/v	383	79	-	7,25	154	91	6212	4376	0,70	64	-	0,08	0,015	0,18	-
2% m/v		79	-	6,41	142	85	4304	3060	0,71	46	551	0,08	0,015	0,18	-
2% m/v	367	82	-	6,30	-	94	6320	3956	0,63	48	-	0,06	0,012	0,21	-
2% m/v	363	82	-	6,48	-	-	4920	3176	0,65	45	465	0,10	0,014	0,15	-
2% m/v		78	-	6,13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2% m/v	288	87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4% m/v	274	86	95	6,40	116	127	11100	6264	0,56	127	-	0,16	0,020	0,13	21
4% m/v	267	86	96	6,42	130	100	8652	5780	0,67	180	666	0,27	0,031	0,12	19
4% m/v	258	87	94	6,51	127	99	13300	6976	0,52	160	514	0,31	0,023	0,07	18
4% m/v	267	88	95	-	121	105	12836	7052	0,55	150	519	0,29	0,021	0,07	23
4% m/v	-	-	96	6,41	94	102	11876	7056	0,59	253	654	0,39	0,036	0,09	-
4% m/v	-	-	96	6,50	100	80	13628	7112	0,52	185	450	0,41	0,026	0,06	-
4% m/v	213	90	95	-	126	130	12236	6840	0,56	197	678	0,29	0,029	0,10	-
4% m/v	293	86	-	6,70	98	132	9092	6136	0,67	105	593	0,18	0,010	0,06	-
4% m/v	-	-	-	6,72	-	118	8092	5820	0,72	172	-	0,24	0,030	0,12	-
4% m/v	320	85	-	6,63	-	100	10788	6400	0,59	171	-	0,18	0,027	0,15	-
4% m/v	180	91	-	6,74	-	140	13736	8064	0,59	129	518	0,25	0,016	0,06	-

Anexo B.3- Continuação

4% m/v	-	-	-	6,24	-	143	11032	6840	0,62	-	-	-	-	-	-
4% m/v	-	-	-	-	-	-	11000	6348	0,58	-	-	-	-	-	-
6% m/v	-	86	91	-	-	173	16140	8636	0,54	249	604	0,41	0,029	0,07	25
6% m/v	-	-	91	7,98	-	137	15216	7916	0,52	217	620	0,35	0,027	0,08	18
6% m/v	-	-	89	-	235	-	13540	7644	0,56	203	-	0,23	0,027	0,11	18
6% m/v	175	91	-	8,00	211	140	13260	7024	0,53	216	641	0,34	0,031	0,09	18
6% m/v	138	93	-	8,16	214	149	12016	6792	0,57	332	-	-	0,049	0,07	-
6% m/v	113	94	-	8,12	175	160	13924	7676	0,55	396	-	-	-	0,05	-
6% m/v	88	96	-	8,17	215	191	14228	7436	0,52	281	720	0,39	0,037	0,09	-
6% m/v	125	92	-	8,21	252	-	11864	6268	0,53	280	777	0,36	0,038	0,10	-
6% m/v	175	91	-	-	219	-	14852	7568	0,51	306	672	0,46	0,049	0,11	-
6% m/v	-	-	-	-	-	-	-	-	-	279	828	0,34	0,037	0,11	-

Legenda:

PS (mg/L)- Polissacarídeos ligados

PTN (mg/L)- Proteína

DQO (mg/L)- Demanda Química de Oxigênio

% efic. de rem. da DQO - eficiência de remoção da DQO

% efic. de rem. Do COT - eficiência de remoção do COT

Turbidez (FTU)

SVS (mg/L)- Sólidos Suspensos Totais

STS (mg/L)- Sólidos Totais Suspensos

IVL (g/ml)- Índice Volumétrico de Lodo

Amônia (mg/L)

Conc. - Concentração

Anexo B.4- Dados experimentais do efluente para o sistema suplementado com CaCl<sub>2</sub>

Conc.	DQO residual	% efic. de rem. da DQO	% efic. de rem. da COT	pH	turbidez	Amônia	STS	SVS	SSV/SST	PS	PTN	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS	IVL
2% m/v	147	93	92	7,74	38	40	6124	4652	0,76	214	650	0,33	0,040	0,12	33
2% m/v	180	90	94	7,79	37	41	8036	5700	0,71	225	536	0,42	0,042	0,10	19
2% m/v	162	92	91	7,73	44	38	7612	5324	0,70	262	631	0,42	0,044	0,11	20
2% m/v	152	92	92	7,71	49	40	7868	5344	0,68	225	622	0,36	0,038	0,10	22
2% m/v	122	94	93	7,45	49	38	9908	5944	0,60	223	590	0,38	0,037	0,10	-
2% m/v	107	95	-	7,72	44	41	10372	6088	0,59	194	507	0,38	0,021	0,06	-
2% m/v	147	93	-	7,60	48	-	12572	9108	0,72	167	602	0,28	0,019	0,07	-
2% m/v	232	89	-	7,65	-	-	11854	8967	0,76	211	574	0,37	0,027	0,07	-
2% m/v	152	93	-	7,69	-	-	10716	7788	0,73	160	462	0,35	0,025	0,07	-
2% m/v	-	-	-	7,68	-	-	9256	6376	0,69	-	-	-	-	-	-
4% m/v	247	89	90	7,55	65	89	11468	5772	0,50	170	553	0,31	0,029	0,10	9
4% m/v	247	88	91	7,65	65	94	12292	5728	0,47	227	556	0,41	0,040	0,10	11
4% m/v	302	85	95	7,67	66	100	11972	6128	0,51	205	543	0,38	0,034	0,09	15
4% m/v	192	91	91	7,63	45	91	10236	4636	0,45	279	343	-	0,060	0,07	10
4% m/v	142	93	95	7,62	56	-	11272	5388	0,48	318	532	0,56	0,059	0,10	-
4% m/v	312	85	94	7,51	56	-	14156	7884	0,56	269	525	0,51	0,052	0,10	-
4% m/v	392	83	94	7,61	59	-	13144	10396	0,79	242	508	0,48	0,031	0,06	-
4% m/v	232	89	94	7,62	-	-	16740	8064	0,48	221	649	0,34	0,021	0,06	-
4% m/v	202	90	-	-	-	-	12956	6000	0,46	244	618	0,40	0,030	0,08	-
4% m/v	252	88	-	-	-	-	13296	7660	0,58	-	-	-	-	-	-
6% m/v	247	88	92	7,48	139	134	13416	7780	0,58	358	397	0,90	0,046	0,05	9

Anexo B.4 - Continuação

6% m/v	267	87	91	7,39	121	135	13108	7652	0,58	320	347	0,92	0,042	0,05	8
6% m/v	330	84	92	7,28	124	123	12712	7068	0,56	331	468	0,71	0,047	0,07	9
6% m/v	192	91	92	7,50	121	133	11992	7416	0,62	320	405	0,79	0,043	0,05	9
6% m/v	217	90	92	7,40	137	125	14872	6476	0,44	251	363	-	0,039	0,06	11
6% m/v	255	88	92	7,4	129	122	15632	7304	0,47	232	409	-	0,032	0,06	-
6% m/v	-	-	92	7,57	126	114	15980	7296	0,46	289	422	-	0,040	0,06	-
6% m/v	217	90	-	7,41	120	123	11344	5308	0,47	250	280	0,90	0,047	0,05	-
6% m/v	405	80	-	7,4	115	-	13908	6556	0,47	228	377	-	0,045	0,07	-
6% m/v	267	87	-	7,51	-	-	11216	5028	0,45	384	411	0,94	0,076	0,08	-
6% m/v	-	-	-	-	-	-	10240	5060	0,49	-	-	-	-	-	-

Legenda:

PS (mg/L)- Polissacarídeos ligados

PTN (mg/L)- Proteína

DQO (mg/L)- Demanda Química de Oxigênio

% efic. de rem. da DQO - eficiência de remoção da DQO

% efic. de rem. Do COT - eficiência de remoção do COT

Turbidez (FTU)

SVS (mg/L)- Sólidos Suspensos Totais

STS (mg/L)- Sólidos Totais Suspensos

IVL (g/ml)- Índice Volumétrico de Lodo

Amônia (mg/L)

Conc. - Concentração

Anexo B.5- Dados experimentais do efluente para o sistema suplementado com MgCl<sub>2</sub>

Conc.	DQO residual	% efic. de rem. da DQO	% efic. de rem. da COT	pH	turbidez	Amônia	STS	SVS	SSV/SST	PS	PTN	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS	IVL
2% m/v	192	91	89	6,45	130	28	5760	5036	0,87	216	682	0,32	0,045	0,14	54
2% m/v	217	88	89	6,28	128	27	6720	5904	0,88	201	577	0,35	0,044	0,13	38
2% m/v	152	92	89		137	30	6476	4824	0,74	226	584	0,39	0,032	0,08	30
2% m/v	242	88	91	6,37	135	27	6636	4576	0,69	196	689	0,28	0,028	0,10	35
2% m/v	242	88	90	7,99	132	26	8412	7096	0,84	231	596	0,39	0,032	0,08	-
2% m/v	202	90	-	7,98	140	25	8512	7248	0,85	183	677	0,27	0,027	0,10	-
2% m/v	242	88	-	8,00	140	-	7940	6716	0,85	179	585	0,31	0,025	0,08	-
2% m/v	222	89	-	7,99	-	-	8540	7259	0,85	215	661	0,33	0,030	0,09	-
2% m/v	257	88	-	8,05	-	-	8548	7148	0,84	203	534	0,38	0,033	0,09	-
2% m/v	-	-	-	8,06	-	-	7220	6124	0,85	-	-	-	-	-	-
4% m/v	307	85	80	7,82	108	20	9048	7584	0,84	181	690	0,26	0,024	0,09	12
4% m/v	337	84	85	7,71	105	22	10080	8636	0,86	233	528	0,44	0,027	0,06	15
4% m/v	332	83	87	7,73	94	18	9240	7912	0,86	215	507	0,42	0,027	0,06	17
4% m/v	397	82	84	7,84	93	18	9960	8400	0,84	150	406	0,37	0,018	0,05	9
4% m/v	292	86	88	7,89	89	-	9392	7472	0,80	261	527	0,49	0,035	0,07	-
4% m/v	402	81	86	7,95	81	-	12604	11172	0,89	186	440	0,42	0,025	0,06	-
4% m/v	377	83	85	7,89	95	-	14492	9124	0,63	169	461	0,37	0,015	0,04	-
4% m/v	292	86	83	7,91	-	-	14996	13420	0,89	246	482	0,51	0,027	0,05	-
4% m/v	272	86	-	-	-	-	9848	8160	0,83	218	630	0,35	0,016	0,05	-
4% m/v	312	84	-	-	-	-	10540	8984	0,85	-	-	-	-	-	-
6% m/v	360	83	83	7,90	152	40	10572	9016	0,85	275	373	0,74	0,030	0,04	10

Anexo B.5- Continuação

6% m/v	317	85	82	7,88	134	46	10952	9120	0,83	260	364	0,71	0,029	0,04	8
6% m/v	330	84	83	7,75	133	38	10772	9000	0,84	265	432		0,029	0,05	10
6% m/v	442	80	85	7,99	143	45	14764	12244	0,83	255	315	0,81	0,021	0,03	10
6% m/v	355	83	84	7,84	157	52	12850	10623	0,83	276	325	0,85	0,026	0,03	8
6% m/v	330	84	84	7,81	154	49	13636	12972	0,95	284	321	0,89	0,022	0,02	-
6% m/v	465	78	84	7,89	136	49	11668	10076	0,86	262	328	0,80	0,026	0,03	-
6% m/v	305	86	-	7,85	159	49	12420	9932	0,80	200	244	0,82	0,020	0,02	-
6% m/v	405	82	-	7,79	158	-	12584	10788	0,86	231	371		0,022	0,04	-
6% m/v	367	84	-	7,94	-	-	12784	10520	0,82	256	405	0,63	0,027	0,04	-
6% m/v	-	-	-	-	-	-	11444	9632	0,84	-	-	-	-	-	-

Legenda:

PS (mg/L)- Polissacarídeos ligados

PTN (mg/L)- Proteína

DQO (mg/L)- Demanda Química de Oxigênio

% efic. de rem. da DQO - eficiência de remoção da DQO

% efic. de rem. Do COT - eficiência de remoção do COT

Turbidez (FTU)

SVS (mg/L)- Sólidos Suspensos Totais

STS (mg/L)- Sólidos Totais Suspensos

IVL (g/ml)- Índice Volumétrico de Lodo

Amônia (mg/L)

Conc. - Concentração

Anexo B.6- Dados experimentais do afluente para o sistema isento de sal

Sistema Isento de Sal

DQO (mg/L)	COT (mg/L)	pH	Turbidez (FTU)	Amônia (mg/L)
2033	573	7,02	3	55
2197	526	7,18	9	37
2190	-	7,14	9	44
2205	531	7,10	6	50
2148	-	7,20	6	46
2221	-	7,13	6	42
2046	564	7,12	6	45
2269	568	7,20	6	43
2292	-	7,10	4	45
2325	-	7,04	5	44
2092	-	7,09	-	45
2190	-	7,10	-	-
2095	-	7,02	-	-
2060	-	7,13	-	-
2240	-	7,10	-	-
2106	-	7,34	-	-
2013	-	7,27	-	-
2138	-	-	-	-

Anexo B.7 - Dados experimentais do afluente para o sistema com NaCl e KCl

**NaCl**

	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	pH	Turbidez (FTU)	Amônia (mg/L)
2% m/v	1864	677	6,49	18	24
2% m/v	1998	637	6,37	18	23
2% m/v	1999	605	6,35	19	34
2% m/v	1844	609	-	19	58
2% m/v	1852	-	6,21	19	55
2% m/v	1949	-	6,44	16	43
2% m/v	1945	-	6,4	-	43
2% m/v	2094	-	6,55	-	-
2% m/v	2086	-	6,49	-	-
4% m/v	1850	626	6,50	7	65
4% m/v	1863	653	6,80	7	64
4% m/v	2000	650	6,93	-	48
4% m/v	2050	525	6,72	-	49
4% m/v	2025	-	6,80	7	54
4% m/v	2113	598	6,85	8	-
4% m/v	1975	543	6,64	6	-
4% m/v	1950	-	6,80	7	-
4% m/v	2167	-	6,45	-	-
4% m/v	2100	-	6,60	-	-
4% m/v	-	-	6,65	-	-
6% m/v	2000	749	6,64	11	56
6% m/v	1913	732	6,54	15	58
6% m/v	2275	725	6,75	12	59

**KCl**

	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	pH	Turbidez (FTU)	Amônia (mg/L)
1889	-	-	6,49	18	24
1989	706	-	6,52	17	24
2010	678	-	6,69	18	32
1889	681	-	-	19	52
1812	-	-	6,29	19	59
2042	-	-	6,63	17	43
2058	-	-	6,5	-	42
2058	-	-	6,5	-	-
2107	-	-	6,6	-	-
1963	585	-	6,57	8	60
1963	685	-	6,70	7	58
2067	673	-	6,86	9	43
2263	530	-	6,74	-	46
2050	-	-	6,79	5	51
2100	612	-	6,92	9	-
2058	539	-	6,68	5	-
2025	-	-	6,81	6	-
2240	-	-	6,58	-	-
2020	-	-	6,70	-	-
-	-	-	6,79	-	-
2000	750	-	6,82	11	54
1959	732	-	6,56	16	57
2288	729	-	6,95	13	55

B.7- continuação

6% m/v	2063	-	6,45	10	55
6% m/v	2025	-	6,93	15	52
6% m/v	2025	-	-	15	59
6% m/v	2000	-	6,17	10	-
6% m/v	-	-	6,09	10	-
6% m/v	2000	-	-	11	-

1913	-	6,56	10	-
1931	-	6,94	13	51
2006	-	-	15	59
2001	-	6,92	11	-
-	-	-	10	-
2000	-	-	11	-

Anexo B.8 - Dados experimentais do afluente para o sistema com CaCl<sub>2</sub> e MgCl<sub>2</sub>

**CaCl<sub>2</sub>**

	DQO (mg/L)	COT (mg/L)	pH	Turbidez (FTU)	Amônia (mg/L)
2% m/v	2190	500	6,41	11	14,8
2% m/v	1840	476	6,38	10	15,1
2% m/v	2000	542	6,46	10	14,9
2% m/v	2000	542	6,4	10	13,9
2% m/v	2010	542	6,42	-	14,4
2% m/v	2170	-	6,41	-	-
2% m/v	2085	-	-	-	-
2% m/v	2090	-	-	-	-
2% m/v	2090	-	-	-	-
4% m/v	2000	726	6,2	9	23
4% m/v	2100	668	6,25	10	20
4% m/v	2065	668	6,29	7	16
4% m/v	2150	668	6,21	9	-
4% m/v	2100	710	-	10	-
4% m/v	2100	733	-	-	-
4% m/v	2300	736	-	-	-
4% m/v	2080	736	-	-	-
4% m/v	2080	-	-	-	-
4% m/v	2000	-	-	-	-
6% m/v	2087,5	670	6,61	20	17,43
6% m/v	2087,5	670	6,59	19	14,69

**MgCl<sub>2</sub>**

DQO (mg/L)	COT (mg/L)	pH	Turbidez (FTU)	Amônia (mg/L)
2180	540	6,43	10	14,7
1800	498	6,36	9	15,6
1945	575	6,5	8	14,3
1945	575	6,33	9	14,1
2010	575	6,39	-	11,4
2075	-	6,4	-	-
2075	-	-	-	-
2080	-	-	-	-
2080	-	-	-	-
2000	709	6,28	8	16
2150	677	6,29	10	23
2000	677	6,34	7	23
2150	677	6,35	9	-
2140	678	-	11	-
2140	714	-	-	-
2260	694	-	-	-
2060	694	-	-	-
1960	-	-	-	-
2000	-	-	-	-
2088	651	7,29	8	18,14
2100	651	7,24	9	17,03

Anexo B.8 - Continuação

6% m/v	2100	696	6,59	21	15,95
6% m/v	2079,5	644	6,68	17	16,52
6% m/v	2080	707	6,60	16	-
6% m/v	2100	637	-	-	-
6% m/v	2100	675	-	-	-
6% m/v	2038	-	-	-	-

2250	649	7,30	10	16,10
2092	681	7,35	9	18,50
2100	636	7,30	11	-
2100	638	-	-	-
2100	658	-	-	-
2238	-	-	-	-

Anexo B.9 - Dados experimentais do efluente para o sistema isento de sal– amostras coletadas no início do tempo de reação

<b>Conc.</b>	DQO residual	% efic. de rem. da DQO	% efic. de rem. da COT	pH	Amônia	STS	SVS	SSV/SST	PS	PTN	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS
0%	1425	32	331	7,38	-	-	-	0,87	40	-	-	-	-
0%	1450	31	347	-	77	2208	2060	0,93	52	-	0,10	0,013	0,26
0%	1497	29	385	-	77	2908	2720	0,94	45	393	0,11	0,011	-
0%	1190	43	312	7,42	76	2804	2672	0,95	-	-	0,14		0,23
0%	946	55	372	6,95	72	2776	2496	0,90	36	485	0,07	0,013	0,18
0%	988	53	321	7,31	63	2972	2684	0,90	63	474	0,13		0,19
0%	925	56	360	7,01	76	2224	2108	0,95	38	495	0,08	0,015	0,19
0%	1313	38	-	7,1	74	1980	1896	0,96	30	489	0,06	0,011	0,18
0%	1154	45	-	-	57	-	-	0,92	40		0,13	0,019	0,14
0%	992	53	-	7,22	55	-	-	-	-	426			0,22
0%	1333	37	-	7,01	49	-	-	-	-	361	0,07	0,019	0,28
0%	1040	50	-	7,13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0%	903	57	-	7,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0%	1143	46	-	7,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0%	1221	42	-	6,96	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0%	1250	40	-	7,21	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0%	1313	38	-	6,90	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Anexo B.10 - Dados experimentais do efluente para suplementado com NaCl- amostras coletadas no início do tempo de reação

Conc.	DQO residual	% efic. de rem. da DQO	% efic. de rem. da COT	pH	Amônia	STS	SVS	SSV/SST	PS	PTN	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS
2% m/v	1150	45	516	7,33	52	5696	3724	0,65	-	481	-	-	-
2% m/v	1549	26	506	7,45	70	5084	3384	0,67	-	562	-	-	0,17
2% m/v	1368	35	527	-	44	-	-	-	38	565	0,07	0,012	0,18
2% m/v	1360	35	531	7,50	87	5024	3480	0,69	51	-	0,06	0,015	-
2% m/v	1416	33	-	-	75	4876	3404	0,70	49	534	0,09	0,014	0,16
2% m/v	1489	29	-	7,50	70	6036	3396	0,56	55	662	0,08	0,016	0,19
2% m/v	1701	19	-	7,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4% m/v	1158	45	342	7,17	47	9892	5368	0,63	170	609	0,28	0,027	0,10
4% m/v	1200	43	316	6,95	46	8952	5440	0,60	238	509	0,18	0,018	0,09
4% m/v	800	62	350	7,12	48	10100	4524	0,54	229	380	0,19	0,032	0,07
4% m/v	1200	43	334	7,15	55	8108	4616	0,64	79	444	0,27	0,027	0,10
4% m/v	1142	46	-	7,03	69	9508	5520	0,57	147	774	-	-	0,17
4% m/v	1160	45	-	7,00	-	9488	5408	0,58	151	551	-	-	0,10
4% m/v	1307	38	-	7,01	-	-	-	0,57	-	-	-	-	-
4% m/v	-	-	-	7,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6% m/v	1075	49	735,8	7,38	106	14792	8528	0,58	275	520	0,53	0,044	0,08
6% m/v	1188	43	596,95	7,47	125	15500	8140	0,53	304	466	0,65	0,053	0,08
6% m/v	1613	23	-	7,34	134	13692	7004	0,51	186	566	0,33	0,039	0,12
6% m/v	1388	34	-	7,70	100	12620	6880	0,55	362	731	0,50	0,070	0,14
6% m/v	-	-	-	7,75	-	-	-	-	167	739	0,23	0,036	0,16
6% m/v	-	-	-	7,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Anexo B.11 - Dados experimentais do efluente para suplementado com KCl- amostras coletadas no início do tempo de reação

Conc.	DQO residual	% efic. de rem. da DQO	% efic. de rem. da COT	pH	Amônia	STS	SVS	SSV/SST	PS	PTN	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS
2% m/v	1077	-	451,5	7,46	43	5488	3568	0,65	42	577	0,09	0,011	0,16
2% m/v	1621	-	437	7,61	24	5880	3932	0,67	56	630	0,08	0,016	0,16
2% m/v	1356	-	401	7,58	26	5180	3768	0,68	42	486	0,07	0,012	0,13
2% m/v	1199	-	412	7,60	48	5164	3508	0,71	46	743	0,06	0,012	0,21
2% m/v	1364	-	-	7,42	-	5008	3536	0,71	-	608	-	-	0,17
2% m/v	1465	-	-	-	-	-	3700	-	-	762	-	-	0,21
2% m/v	1711	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4% m/v	1183	44	410,2	6,95	50	11960	7280	0,61	166	635	0,26	0,023	0,09
4% m/v	1325	37	436,8	6,75	49	11988	6796	0,57	104	754	0,30	0,016	0,11
4% m/v	813	61	441,2	6,77	51	12668	6340	0,50	96	475	0,35	0,016	0,07
4% m/v	1325	37	308,2	6,87	57	10696	6184	0,58	91	387	0,25	0,015	0,06
4% m/v	1075	49	-	6,65	53	10588	6104	0,58	162	681	0,30	0,022	0,11
4% m/v	1307	38	-	6,69	74	12092	7332	0,61	-	361	-	-	0,05
4% m/v	-	-	-	6,82	62	12268	7356	0,60	-	-	-	-	-
4% m/v	-	-	-	7,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4% m/v	-	-	-	7,21	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6% m/v	1150	45	688	7,18	115	14792	8528	0,58	317	582	0,54	0,037	0,07
6% m/v	1450	31	542	7,33	100	15500	8140	0,53	291	591	0,49	0,036	0,07
6% m/v	1400	33	-	7,00	106	13692	7004	0,51	257	555	0,46	0,038	0,08
6% m/v	-	-	-	7,92	119	12620	6880	0,55	284	704	0,40	0,038	0,09
6% m/v	-	-	-	7,80	-	-	-	-	-	650	-	-	0,09
6% m/v	-	-	-	7,95	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Anexo B.12 - Dados experimentais do efluente para suplementado com CaCl<sub>2</sub>– amostras coletadas no início do tempo de reação

Conc.	DQO residual	% efic. de rem. da DQO	% efic. de rem. da COT	pH	Amônia	STS	SVS	SSV/SST	PS	PTN	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS
2% m/v	1420	32	315	7,05	26	7456	5092	0,68	188	475	0,40	0,033	0,083
2% m/v	1510	28	306	7,01	24	9108	5716	0,63	219	503	0,44	0,031	0,071
2% m/v	1510	28	357	7,17	26	10920	7052	0,65	190	497	0,38	0,031	0,080
2% m/v	1360	35	349	7,04	28	10392	6220	0,60	197	587	0,34	0,032	0,094
2% m/v	-	-	-	7,08	27	10996	6844	0,62	199	487	0,41	0,029	0,071
4% m/v	1500	29	559	6,94	38	12940	6116	0,47	155	483	0,32	0,025	0,079
4% m/v	1483	29	633	6,99	46	11024	5188	0,47	261	540	0,48	0,050	0,104
4% m/v	1227	42	550	7,07	48	13859	7516	0,54	228	516	0,44	0,033	0,074
4% m/v	1380	34	496	7,01	-	12820	6976	0,54	285	639	0,45	0,028	0,062
4% m/v	-	-	490	6,94	-	16696	10284	0,62	-	-	-	-	-
6% m/v	1900	10	689	6,66	33	13556	7616	0,56	309	438	0,71	0,041	0,058
6% m/v	1713	18	570	7,01	35	15456	8008	0,52	219	386	0,57	0,027	0,048
6% m/v	1775	15	498,7	6,57	40	16596	8268	0,50	128	398	0,32	0,015	0,048
6% m/v	1990	5	523,5	6,87	56	16052	7102	0,44	262	244	0,72	0,044	0,034
6% m/v	1830	13	484,1	7,00	-	12600	5452	0,43	229	264	0,58	0,032	0,048
6% m/v	1675	20	742,7	6,80	-	11844	5944	0,50	77	362	0,18	0,013	0,061

Anexo B.13 - Dados experimentais do efluente para suplementado com MgCl<sub>2</sub>– amostras coletadas no início do tempo de reação

Conc.	DQO residual	% efic. de rem. da DQO	% efic. de rem. da COT	pH	Amônia	STS	SVS	SSV/SST	PS	PTN	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS
2% m/v	1440	31	327	6,31	17	5040	4404	0,87	194	627	0,31	0,027	0,09
2% m/v	1405	33	313	6,55	20	6632	5864	0,88	225	538	0,42	0,031	0,07
2% m/v	1510	28	363	7,31	18	10232	7068	0,69	195	541	0,36	0,029	0,08
2% m/v	1540	27	421	7,26	19	8336	7140	0,86	200	563	0,36	0,028	0,08
2% m/v	-	-	-	7,58	18	8336	6412	0,77	204	473	0,43	0,029	0,07
4% m/v	1301	38	582	7,22	15	6492	5684	0,88	160	566	0,28	0,028	0,10
4% m/v	1290	39	576	7,13	16	9696	8056	0,83	235	511	0,46	0,029	0,06
4% m/v	1387	34	548	7,06	15	13368	11536	0,86	158	416	0,38	0,012	0,03
4% m/v	1560	26	477	7,08	-	14648	13112	0,90	209	553	0,38	0,021	0,05
4% m/v	-	-	507,2	7,23	-	11460	10076	0,88	-	-	-	-	-
4% m/v	-	-	520	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6% m/v	1675	20	655	6,98	15	10036	8464	0,84	248	345	0,72	0,029	0,04
6% m/v	1963	13	580	7,44	14	12700	10456	0,82	235	274	0,86	0,022	0,03
6% m/v	1675	20	562	7,21	14	11804	10084	0,85	261	280	0,93	0,026	0,03
6% m/v	1860	11	531,7	7,15	16	11536	9760	0,85	231	305	0,78	0,026	0,03
6% m/v	1720	18	513	7,38	-	10384	8728	0,84	-	197	-	-	0,02
6% m/v	1688	25	708,9	7,08	-	10536	8724	0,83	-	295	-	-	0,03

Legenda:

PS (mg/L)- Polissacarídeos ligados

PTN (mg/L)- Proteína

DQO (mg/L)- Demanda Química de Oxigênio

% efic. de rem. da DQO - eficiência de remoção da DQO

% efic. de rem. Do COT - eficiência de remoção do COT

Turbidez (FTU)

SVS (mg/L)- Sólidos Suspensos Totais

STS (mg/L)- Sólidos Totais Suspensos

IVL (g/ml)- Índice Volumétrico de Lodo

Amônia (mg/L)

Conc. - Concentração

B.14- Dados do acompanhamento operacional ao longo de uma batelada

**Sistema isento de sal**

Tempo (h)	DQO	% efic. rem. DQO	PS	PTN	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS	pH	NH3	OD	STS	SVS	SVS/STS
0	988	52	90	420	0,21	0,033	0,16	7,30	110	0,3	2900	2700	0,93
2	371	82	80	507	0,16	0,026	0,16	7,80	110	0,4	3200	3100	0,97
6	275	87	70	599	0,12	0,023	0,20	7,80	140	0,2	3200	3000	0,94
8	181	91	90	660	0,14	0,032	0,24	7,70	140	0,6	2900	2800	0,97
10	100	95	90	709	0,13	0,031	0,24	7,70	150	0,5	3000	2900	0,97
23	91	96	70	622	0,11	0,024	0,21	7,80	110	5,9	3000	2900	0,97

**Resumo do monitoramento - NaCl**

2% m/v

Tempo (h)	DQO	% efic. rem. DQO	PS	PTN	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS	pH	NH3	OD	STS	SVS	SVS/STS
0	1489	29	60	450	0,13	0,018	0,13	7,10	70	0,3	6000	3400	0,57
2	847	59	50	549	0,09	0,015	0,16	7,60	100	0,6	5900	3420	0,58
6	649	69	50	619	0,08	0,015	0,19	7,80	130	0,7	5800	3300	0,57
8	588	72	100	591	0,17	0,027	0,16	8,00	130	0,4	6200	3700	0,60
10	466	78	130	499	0,26	0,035	0,13	7,90	150	0,8	6200	3700	0,60
23	238	89	90	345	0,26	0,028	0,11	7,20	100	7,2	4700	3200	0,68

4% m/v

Tempo (h)	DQO	% efic. rem. DQO	PS	PTN	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS	pH	NH3	OD	STS	SVS	SVS/STS
0	800	57	110	420	0,26	0,020	0,08	7,10	50,0	0,2	10100	5400	0,53
2	513	72	100	535	0,19	0,019	0,10	7,80	140,0	0,4	8300	5200	0,63
6	456	76	90	640	0,14	0,017	0,12	7,60	180,0	1,4	8400	5300	0,63
8	390	78	110	620	0,18	0,019	0,11	7,70	180,0	3,4	9000	5700	0,63
10	320	81	130	594	0,22	0,025	0,11	7,70	150,0	3,5	9600	5300	0,55
23	213	89	160	550	0,29	0,030	0,10	6,80	90,0	6,9	9300	5400	0,58

6% m/v

Tempo (h)	DQO	% efic. rem. DQO	PS	PTN	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS	pH	NH3	OD	STS	SVS	SVS/STS
0	1388	15	170	480	0,35	0,036	0,100	7,50	100	0,2	8600	4700	0,55
2	1233	24	200	566	0,35	0,043	0,120	7,60	150	0,6	8400	4700	0,56
6	913	44	230	696	0,33	0,054	0,170	7,60	190	0,7	7800	4200	0,54
8	675	46	230	744	0,31	0,050	0,160	7,70	180	0,7	8300	4600	0,55
10	450	72	280	740	0,38	0,062	0,160	7,80	180	3,4	8000	4500	0,56
23	350	79	280	700	0,40	0,057	0,140	7,70	170	7,0	9800	4900	0,50

### Resumo monitoramento - KCl

2% m/v

Tempo (h)	DQO	% efic. rem. DQO	PS	PTN	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS	pH	NH3	OD	STS	SVS	SVS/STS
0	1470	30	50	450	0,11	0,016	0,15	7,10	70	0,2	5200	3100	0,60
2	900	57	50	570	0,09	0,015	0,17	7,70	130	0,7	5600	3400	0,61
6	400	81	40	600	0,07	0,011	0,16	7,90	140	0,7	6200	3700	0,60
8	240	88	110	590	0,19	0,029	0,16	8,10	140	0,5	6600	3750	0,57
10	210	90	110	530	0,17	0,029	0,14	7,70	120	0,7	6650	3850	0,58
23	210	90	100	350	0,29	0,031	0,11	6,50	90	6,6	4900	3200	0,65

4% m/v

Tempo (h)	DQO	% efic. rem. DQO	PS	PTN	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS	pH	NH3	OD	STS	SVS	SVS/STS
0	810	59	190	470	0,40	0,030	0,07	6,80	50	0,5	11100	6300	0,57
2	360	87	200	550	0,36	0,030	0,08	7,70	170	0,7	12000	6600	0,55
6	230	88	140	620	0,23	0,021	0,09	7,70	190	0,8	11700	6700	0,57
8	220	90	130	630	0,21	0,017	0,08	7,70	160	0,8	12900	7800	0,60
10	200	90	110	590	0,18	0,015	0,08	7,50	140	2,6	12100	7200	0,60
23	120	94	230	450	0,51	0,034	0,07	6,50	100	6,6	12200	6850	0,56

6% m/v

Tempo (h)	DQO	% efic. rem. DQO	PS	PTN	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS	pH	NH3	OD	STS	SVS	SVS/STS
0	1400	15	90	300	0,30	0,016	0,050	8,00	50	0,5	10600	5800	0,55
2	880	47	100	360	0,28	0,015	0,060	7,90	170	0,5	11000	6500	0,59
6	350	79	110	380	0,29	0,016	0,060	7,90	200	0,8	12200	6800	0,56
8	260	84	130	410	0,32	0,020	0,060	7,90	200	2,9	11800	6500	0,55
10	230	86	180	420	0,20	0,040	0,060	7,60	190	4,2	12300	7050	0,57
23	170	89	140	250	0,56	0,028	0,030	7,20	190	6,9	14900	7600	0,51

### Resumo do monitoramento- MgCl<sub>2</sub>

2% m/v

Tempo (h)	DQO	% efic. rem. DQO	PS	PTN	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS	pH	NH3	OD	STS	SVS	SVS/STS
0	1552	26	204	946	0,22	0,03187	0,15	7,58	14	0,9	8336	6412	0,77
2	827	61	221	914	0,24	0,03373	0,14	7,68	21	3,8	7936	6560	0,83
6	357	83	137	469	0,29	0,02107	0,07	7,90	24	5,1	7906	6489	0,82
8	462	78	147	391	0,37	0,02228	0,06	8,02	26	6,3	7208	6580	0,91
10	332	84	152	567	0,27	0,0229	0,09	8,04	25	6,1	7772	6628	0,85
24	257	88	203	534	0,38	0,03318	0,09	8,06	25	6,1	7220	6124	0,85

4% m/v

Tempo (h)	DQO	% efic. rem. DQO	PS	PTN	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS	pH	NH3	OD	STS	SVS	SVS/STS
0	1560	20	224	501	0,45	0,035	0,08	7,23	-	0,9	11460	6412	0,56
2	1072	45	267	490	0,55	0,027	0,05	7,35	-	3,8	11644	9988	0,86
6	412	79	232	425	0,55	0,036	0,07	7,36	-	5,1	14796	6489	0,44
8	252	87	138	487	0,28	0,012	0,04	7,40	-	6,3	13244	11832	0,89
10	182	91	140	475	0,30	0,013	0,05	7,56	-	6,1	12984	10517	0,81
24	122	94	233	564	0,41	0,029	0,07	7,89	-	6,1	9848	8160	0,83

6% m/v

Tempo (h)	DQO	% efic. rem. DQO	PS	PTN	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS	pH	NH3	OD	STS	SVS	SVS/STS
0	1688	25	247	461	0,54	0,028	0,053	7,08	19	0,9	10536	8724	0,83
2	917	59	164	445	0,37	0,025	0,068	7,25	19	0,0	7436	6516	0,88
6	542	76	232	298	0,78	0,032	0,041	7,29	23	0,0	8568	7336	0,86
8	442	80	262	407	0,64	0,028	0,043	7,36	40	0,0	11276	9508	0,84
10	392	82	265	362	0,73	0,029	0,039	7,40	38	0,0	11118	9228	0,83
24	367	84	274	380	0,72	0,028	0,039	7,94	37	0,0	11444	9632	0,84

### Resumo do monitoramento- CaCl<sub>2</sub>

2% m/v

Tempo (h)	DQO	% efic. rem. DQO	PS	PTN	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS	pH	NH3	OD	STS	SVS	SVS/STS
0	1352	35	199	974	0,20	0,028	0,14	7,38	27	0,6	10996	7147	0,65
2	792	62	182	895	0,20	0,025	0,12	7,51	31	0,6	10588	7215	0,68
6	297	86	117	644	0,18	0,016	0,09	7,58	37	0,3	10780	7392	0,69
8	297	86	114	579	0,20	0,015	0,08	7,54	44	4,1	11320	7520	0,66
10	267	87	125	587	0,21	0,019	0,09	7,64	37	4,8	9304	6436	0,69
24	152	93	140	552	0,25	0,022	0,09	7,53	41	6,1	9256	6376	0,69

4% m/v

Tempo (h)	DQO	% efic. rem. DQO	PS	PTN	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS	pH	NH3	OD	STS	SVS	SVS/STS
0	1400	33	304	572	0,53	0,043	0,08	6,94	-	0,6	16696	7147	0,43
2	992	52	233	527	0,44	0,032	0,07	7,18	-	0,6	16280	7215	0,44
6	662	68	212	535	0,40	0,024	0,06	7,20	-	0,3	16584	8808	0,53
8	152	93	165	532	0,31	0,019	0,06	7,23	-	4,1	16936	8844	0,52
10	222	89	166	497	0,33	0,020	0,06	7,16	-	4,8	16528	8264	0,50
24	112	95	261	555	0,47	0,044	0,09	7,61	-	6,1	12956	6000	0,46

6% m/v

Tempo (h)	DQO	% efic. rem. DQO	PS	PTN	PS/PTN	PS/SVS	PTN/SVS	pH	NH3	OD	STS	SVS	SVS/STS
0	1675	18	345	379	0,91	0,058	0,064	6,80	49	0,0	11844	5944	0,50
2	1330	35	289	310	0,93	0,053	0,057	7,07	63	0,0	11148	5480	0,49
6	680	67	194	239	0,81	0,027	0,034	7,28	81	0,0	14100	7080	0,50
8	555	73	266	308	0,86	0,034	0,040	7,30	71	0,0	13116	7784	0,59
10	417	80	269	314	0,86	0,042	0,048	7,45	75	0,0	12954	6477	0,50
24	267	87	384	411	0,94	0,058	0,062	7,51	97	0,0	11840	6660	0,56

Legenda:

PS (mg/L)- Polissacarídeos ligados

PTN (mg/L)- Proteína

DQO (mg/L)- Demanda Química de Oxigênio

% efic. de rem. da DQO - eficiência de remoção da DQO

% efic. de rem. Do COT - eficiência de remoção do COT

Turbidez (FTU)

SVS (mg/L)- Sólidos Suspensos Totais

STS (mg/L)- Sólidos Totais Suspensos

IVL (g/ml)- Índice Volumétrico de Lodo

Anexo B.15 – Concentração dos cátions na biomassa

	Cálcio	Magnésio	Sódio	Potássio
Concentração (%m/v)	Biomassa mg/Kg	Biomassa mg/Kg	Biomassa mg/Kg	Biomassa mg/Kg
0	2.862,13	2.288	6198	15463,7
2	736.219	675.701	246250	353100
4	273.134	387.355	353164	427065
6	247.092	108.608	358938	495580
6*	307.982	-	-	-

\* precipitado de cálcio

## Anexo B 16- Tempo de mistura

Tempo de mistura

vazão de ar: 5 cc/min

Tempo (min)	Condutância (mS)
0,00	0,0754
0,16	2,75
0,24	2,71
0,29	2,70
0,35	2,70
0,39	2,71
0,43	2,72
0,49	2,72
0,56	2,72
1,18	2,72

