



COPPE/UFRJ

REDUÇÃO DA PRODUÇÃO DE LODO BIOLÓGICO
NO PROCESSO DE LODO ATIVADO POR OZONIZAÇÃO

Jackson da Silva Albuquerque

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador (a): Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Rio de Janeiro
Novembro de 2008

REDUÇÃO DA PRODUÇÃO DE LODO BIOLÓGICO
NO PROCESSO DE LODO ATIVADO POR OZONIZAÇÃO

Jackson da Silva Albuquerque

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) 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^a. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

Prof. Tito Lívio Moitinho Alves, D.Sc.

Profa. Lidia Yokoyama, D.Sc.

Prof^a. Daniele Maia Bila, D.Sc.

Prof. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

NOVEMBRO DE 2008

Albuquerque, Jackson da Silva

Redução da produção de lodo biológico no processo de lodo ativado por ozonização / Jackson da Silva Albuquerque. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2008.

XXII, 134 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Márcia Dezotti

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2008.

Referências Bibliográficas: p. 121-129.

1. Ozonização. 2. Excesso de lodo. 3. Lodo Ativado. I. Dezotti, Márcia. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Dedico este trabalho aos meus pais Vicente e Graça, as minhas irmãs Ana Claudia e Adryana, a minha madrinha Socorro e minha avó, mainha Finha, por todo carinho, amor, dedicação e apoio.

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, pela família maravilhosa que tenho, que sempre me apoiou nas minhas escolhas.

À minha orientadora, Prof.^a Márcia Dezotti, pela orientação dada durante a realização do trabalho e incentivo para conclusão de minha tese após a minha ida para Brasília.

Às amigas, Milena Guedes, Simone Vendramel, Daniele Bila e Alessandra Coelho por toda a amizade e ajuda.

Ao amigo Jardel Domingos pela dedicação e apoio dado a este trabalho.

Aos professores Lidia Yokoyama, Tito Lívio Moitinho, Antonio Carlos Silva Costa Teixeira e Daniele Maia Bila por aceitarem o convite para fazer parte da minha banca de tese.

Ao Prof. Geraldo Lippel Sant'Anna Júnior por todo apoio e incentivo dados durante meu doutorado.

Aos meus pais Vicente e Graça, as minhas irmãs Ana Claudia e Adryana, a minha sobrinha Maria Eduarda, a minha madrinha Socorro e minha avó, minha finha por todo incentivo e amor.

Aos meus grandes amigos Pollyana, Cynara, Juliana, Paula Tereza, Eva Carla, Fátima, Cloudinaldo, Walter, Rodrigo, Fabiano, Evaldo, Alexandre Dantas, Carlos Henrique e Luiz Filipe pela verdadeira amizade.

Aos amigos do Laboratório de Controle de Poluição de Águas (PEQ/COPPE/UFRJ): Amanda, Gustavo, Aline, Daniele Santos Antônio, Gelma, Ana Lúcia, pela amizade e incentivo.

Aos amigos do PEQ: Leandro, André, Luzia, Karina, Liliane, Fernanda, Gabriela e Léo.

Ao amigo Edson Figueira pela ajuda na fase da defesa de minha Tese.

A todos os professores, funcionários e técnicos do PEQ/COPPE.

Ao CNPq e a FAPERJ pelo apoio financeiro.

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

REDUÇÃO DA PRODUÇÃO DE LODO BIOLÓGICO NO PROCESSO DE LODO ATIVADO POR OZONIZAÇÃO

Jackson da Silva Albuquerque

Novembro/2008

Orientadora: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Programa: Engenharia Química

A produção de biosólidos no processo de lodo ativado produz um custo adicional nas plantas de tratamento de águas residuárias devido às crescentes exigências para o tratamento e a disposição do lodo. Este trabalho tem como objetivo a aplicação da ozonização para reduzir a produção do excesso de lodo em uma planta de tratamento de efluente industrial. Os resultados mostram que a ozonização foi capaz de promover a ruptura da parede celular, liberando o material intracelular para o meio líquido. Este efeito foi observado pelo aumento nas concentrações de DNA (1,14 para 7,83 mg L⁻¹) e de proteínas (0,5 para 45,6 mg L⁻¹) na fase líquida, quando a ozonização foi aplicada durante 10 min, usando 30 mg L⁻¹ de ozônio. Ensaio com outros processos oxidativos, tais como ozonização em meio alcalino, peroxidação e processo combinado (H₂O₂/O₃) foram investigados. Os resultados indicaram que a ozonização em meio alcalino é promissora e pode conduzir a um menor consumo de ozônio. A redução da produção de lodo foi avaliada pelo cálculo do coeficiente de produção específica de lodo (Y) em experimentos contínuos em escala de laboratório, variando as proporções de lodo ozonizado na vazão de reciclo e as taxas de reciclo. Foi obtida redução da produção de lodo na faixa de 11 a 36%, dependendo das condições experimentais. O melhor resultado em termos da redução da produção de lodo foi conseguido quando 20% do lodo de reciclo foi ozonizado e a taxa de reciclo foi de 0,67.

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

REDUCTION OF THE PRODUCTION OF BIOLOGIC SLUDGE IN
PROCESS OF ACTIVATED SLUDGE BY OZONATION

Jackson da Silva Albuquerque

November/2008

Advisor: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Department: Chemical Engineering

Biosolids production in the activated sludge process generates an additional cost to wastewater treatment plants due to the growing requirements for sludge treatment and disposal. This work focuses on the application of ozonation to reduce sludge production in an industrial wastewater treatment plant. The results showed that ozonation was able to promote cell wall rupture, releasing intracellular matter into the liquid medium. This effect was observed by the increase on concentrations of DNA (1.14 to 7.83mg L⁻¹) and proteins (0.5 to 45.602 mg L⁻¹) in the liquid phase, when ozonation was applied during 10 min, using 30mg L⁻¹ of ozone. Experiments with other oxidative processes, such as ozonation in alkaline condition, peroxidation and H₂O₂/O₃, were investigated. The results indicated that ozonation in alkaline condition is promising and results in a lower consumption of ozone. Reduction of sludge production was assessed by calculating the observed sludge yield coefficient (Y) in bench-scale in continuous experiments conducted with varying proportions of ozonated sludge in the recycle stream and recycle ratios. Reduction of sludge production ranged from 11 to 35%, depending on the experimental conditions. The best result obtained to sludge excess reduction was achieved when 20% of the recycled sludge was ozonated and the recycle ratio was 0.67.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABELAS	xvii
LISTAS DE ABREVIATURAS	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Química do ozônio	4
2.2. Processo de lodo	10
2.2.1. Definição e descrição do processo de lodo ativado	10
2.2.2. Microbiologia do lodo ativado	13
2.3. Métodos para minimização da geração de lodo biológico	17
2.3.1. Métodos Físico-químicos	17
2.3.1.1. Ozonização	18
2.3.1.2. Cloração	24
2.3.1.3. Tratamento térmico e químico-térmico	24
2.3.1.4. Tratamento por ultrassom	25
2.3.1.5. Tratamento por pulso-elétrico	26
2.3.2. Métodos Biológicos	27
2.3.2.1. Tratamento por predação de bactérias	27
2.3.2.2. Tratamento com desacopladores metabólicos	28
2.3.2.3. Tratamento com DOSFOLAT®XS	29
2.4. Processo H ₂ O ₂ /O ₃	32
2.5. Ozonização em meio alcalino	34
2.6. Efeito do ozônio sobre a célula microbiana	35
2.7. A influência do ozônio na produção de lodo biológico	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1. Materiais	41
3.1.1. Soluções e reagentes	41

3.1.2. Métodos Analíticos	42
3.1.2.1. pH	42
3.1.2.2. Amônia	42
3.1.2.3. Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	42
3.1.2.4. Demanda Química de Oxigênio (DQO)	42
3.1.2.5. Sólidos Suspensos Totais (SST) e Voláteis (SSV)	43
3.1.2.6. Taxa Específica de Consumo de Oxigênio (Specific Oxygen Uptake Rate - SOUR)	43
3.1.2.7. Determinação de proteínas	44
3.1.2.8. Determinação de DNA	44
3.1.2.9. Determinação de polissacarídeos	44
3.2. Primeira etapa – Testes de ozonização do lodo biológico em batelada	45
3.2.1. Caracterização do lodo biológico	45
3.2.2. Ozonização do lodo biológico	45
3.2.2.1. Sistema de Ozonização	45
3.2.2.2. Ozonização do Lodo Biológico	46
3.2.2.3. Teste de inviabilidade celular	47
3.2.2.4. Avaliação da ozonização do lodo biológico em pH alcalino	47
3.2.2.5. Avaliação do processo H_2O_2/O_3 no lodo biológico	47
3.2.2.6. Caracterização microscópica do lodo biológico	48
3.2.2.7. Ação do ozônio na parede celular microbiana	48
3.3. Segunda etapa – Processo contínuo	49
3.3.1. Sistema de lodo ativado convencional	49
3.3.1.1. Caracterização do Efluente	51
3.3.1.2. Caracterização do lodo biológico	51
3.3.2. Sistema de lodo ativado com etapa de ozonização parcial do lodo biológico	52
3.3.2.1. Regimes operacionais investigados	53
3.3.2.1.1. Produção de lodo biológico	53

3.3.2.1.2. DQO removida	54
3.3.2.1.3. Coeficiente de produção específica de lodo biológico	55
3.3.2.1.4. Carga orgânica de reciclo x carga orgânica do afluente	56
3.3.2.1.5. Índice de volume de lodo (IVL)	56
3.3.3. Caracterização da unidade experimental	57
3.3.3.1. Parâmetros hidrodinâmicos	57
3.3.3.2. Tempo de resposta	57
3.3.3.3. Coeficiente global de transferência de oxigênio ($K_L a$)	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1. Ozonização do lodo biológico	61
4.1.1. Avaliação da dosagem de ozônio	61
4.1.2. Inviabilidade celular	66
4.1.3. Ozonização do lodo biológico em pH alcalino	67
4.1.4. Processo H_2O_2	70
4.1.5. Processo combinado H_2O_2/O_3	70
4.1.6. Ação do ozônio nas células microbianas do lodo	72
4.1.7. Microscopia do lodo	74
4.2. Testes preliminares do sistema de lodo ativado	76
4.2.1. Tempo de mistura	76
4.2.2. Coeficiente de transferência de oxigênio ($K_L a$)	78
4.3. Sistema de lodo ativado operado continuamente	83
4.3.1. Desempenho do processo de lodo ativado sem a etapa de ozonização	83
4.3.2. Desempenho do processo de lodo ativado com etapa de ozonização	87
4.3.2.1. Regime com 10% do lodo de reciclo ozonizado	87
4.3.2.2. Regime com 20% do lodo de reciclo ozonizado	91
4.3.2.2.1. Vazão de reciclo sendo 1/3 da vazão de alimentação	91
4.3.2.2.2. Vazão de reciclo sendo 2/3 da vazão de alimentação	94
4.4. Comparação dos regimes investigados	97

4.4.1. Redução da produção do lodo biológico	97
4.4.2. Carga orgânica (reciclo x afluente)	101
4.4.3. Eficiência de Remoção de DQO	103
4.4.4. Razão SSV/SST	104
4.4.5. Microscopia	107
4.4.5.1. Microscopia do sistema de lodo ativado convencional	108
4.4.5.2. Microscopia do sistema de lodo ativado com a etapa de ozonização	109
4.4.5.2.1. Regime com 10% do lodo ozonizado e vazão de reciclo 1/3 da vazão de alimentação	109
4.4.5.2.2. Regime com 20% do lodo ozonizado e vazão de reciclo 1/3 da vazão de alimentação	111
4.4.5.2.3. Regime com 20% do lodo ozonizado e vazão de reciclo 2/3 da vazão de alimentação	112
4.4.6. Índice de volume de lodo (IVL)	113
4.4.7. Concentração de Polissacarídeos	115
5. CONCLUSÃO	118
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121
ANEXOS	130

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Mecanismos de reações do O ₃ e dos radicais HO• com compostos (M) em meio aquoso (GOTTSCHALK, 2002).....	9
Figura 2.2. Esquema simplificado do processo de lodo ativado para tratamento de efluentes.....	11
Figura 2.3. Mecanismo de degradação biológica aeróbia (adaptado de RAMALHO, 1983).....	12
Figura 2.4. Esquema da estação piloto de tratamento de efluentes com a unidade de tratamento PEF (adaptado de HEINZ <i>et al.</i> , 2003).....	26
Figura 2.5. Estrutura química do ácido fólico (STRUNKHEIDE, 2004).....	30
Figura 2.6. Formação do ácido 5,6,7,8-tetrahidrofólico (STRUNKHEIDE, 2004).....	31
Figura 2.7. (1) Célula bacteriana (imagem computacional); (2) Molécula de ozônio entrando em contato com a parede celular; (3) Ozônio penetrando e criando uma abertura na parede celular; (4) Efeito do ozônio na parede celular; (5) Célula bacteriana depois do ataque de algumas moléculas de ozônio; (6) Destruição da célula – processo de lise celular (Retirado de: http://www.ozoneapplications.com/info/bacteria_destruction.htm).....	38
Figura 2.8. Esquema do processo de lodo ativado com a etapa de ozonização (adaptado de YASUI & SHIBATA, 1994).....	39
Figura 3.1. Sistema de ozonização do lodo biológico. (1) Gerador de ozônio; (2) Coluna de borbulhamento; (3) rotâmetro; (4) agitador magnético.....	46
Figura 3.2. Sistema experimental usado nos ensaios de operação contínua. (1) reator biológico; (2) decantador secundário; (3a) bomba de lodo de reciclo e (3b) bomba de alimentação; (4) efluente de alimentação; (5) lodo de reciclo; (6) descarte do efluente clarificado; (7) rotâmetro.....	50
Figura 3.3. Esquema do sistema experimental de lodo ativado com a etapa de ozonização.....	52

Figura 4.1. Variação da DQO solúvel (a) e SOUR (b) com o tempo de ozonização com diferentes concentrações de ozônio na corrente gasosa de entrada do reator. O tempo igual a zero refere-se ao lodo sem ozonização.....	63
Figura 4.2. Variação da DQO solúvel (a) e SOUR (b) em função da dosagem de ozônio consumida.....	65
Figura 4.3. Variação da taxa de consumo de oxigênio (SOUR) após o término da ozonização (30 mgO ₃ L ⁻¹) para amostras de lodo ozonizadas em diferentes tempos.....	67
Figura 4.4. Ozonização em pH alcalino: Variação da DQO solúvel (a) e SOUR (b) com diferentes tempos de ozonização com concentração de ozônio na corrente gasosa da entrada do reator de 30 mg L ⁻¹ . O lodo pH 7,3 refere-se ao lodo bruto.....	68
Figura 4.5. Processo H ₂ O ₂ e H ₂ O ₂ /O ₃ . Variação do COD (a) e SOUR (b) com diferentes tempos de ozonização com concentração de ozônio de 30 mg L ⁻¹	72
Figura 4.6. Concentração de DNA e proteínas antes e após a ozonização (30 mg L ⁻¹ em 10 min), no processo H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ /O ₃ e pH alcalino.....	73
Figura 4.7. Microfotografia do lodo bruto antes e após a ozonização. (a) Bactérias filamentosas e protozoários <i>Epistylis</i> , no lodo sem ozonização, aumento 100x. (b) Bactérias filamentosas e rotífero no lodo sem ozonização, aumento de 100x (c) Protozoário não identificado, no lodo ozonizado com 30 mgO ₃ L ⁻¹ por 10min, aumento de 100x. (d) Colônias de <i>Epistylis</i> no lodo ozonizado com 30 mgO ₃ L ⁻¹ por 15 min, aumento 100x. (e) Protozoários <i>Epistylis</i> no lodo ozonizado com 50 mgO ₃ L ⁻¹ por 10 min, aumento de 100x. (f) Rotífero e bactérias filamentosas, no lodo ozonizado com 50 mgO ₃ L ⁻¹ por 15 min, aumento de 100x.....	75
Figura 4.8. Variação da concentração de NaCl com tempo para os testes com U _G de: (a) 0,04 m h ⁻¹ , (b) 1,27 m h ⁻¹ , (c) 2,74 m h ⁻¹ e (d) 4,22 m h ⁻¹	77
Figura 4.9. Tempo de mistura para os diversos valores de U _G	78
Figura 4.10. Curva de reoxigenação do meio líquido para o ensaio realizado com U _G de 5,49 m h ⁻¹	79
Figura 4.11. Variação de K _L a em função de U _G	80

Figura 4.12. Comparação entre os dados experimentais (♦) e os dados obtidos via Equação 4.2 (--) para variação de K_{La} em função de U_G	82
Figura 4.13. Produção diária de lodo biológico no experimento contínuo do sistema de lodo ativado sem a etapa de ozonização.....	84
Figura 4.14. Variação da concentração de amônia no experimento contínuo do sistema de lodo ativado sem a etapa de ozonização.....	85
Figura 4.15. DQO removida no experimento contínuo do sistema de lodo ativado sem a etapa de ozonização.....	86
Figura 4.16. Massas acumuladas de DQO removida e lodo produzido no experimento contínuo do sistema de lodo ativado sem a etapa de ozonização.	87
Figura 4.17. Produção diária de lodo biológico no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 10% do lodo de reciclo ozonizado.....	88
Figura 4.18. Variação da concentração de amônia no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 10% do lodo de reciclo ozonizado.....	89
Figura 4.19. DQO removida no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 10% do lodo de reciclo ozonizado.....	90
Figura 4.20. Massas acumuladas de DQO removida e lodo produzido no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 10% do lodo de reciclo ozonizado e vazão de reciclo 1/3 da vazão de alimentação, referente ao segundo período deste regime.....	91
Figura 4.21. Produção diária de lodo biológico no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 20% do lodo de reciclo ozonizado.....	92
Figura 4.22. DQO removida no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 20% do lodo de reciclo ozonizado.....	93
Figura 4.23. Massas acumuladas de DQO removida e lodo produzido no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 20% do lodo de reciclo ozonizado e vazão de reciclo 1/3 da vazão de alimentação, referente ao segundo período desse regime.....	94
Figura 4.24. Produção diária de lodo biológico no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 20% do lodo de reciclo ozonizado e vazão de reciclo 2/3 da vazão de alimentação.....	95

Figura 4.25. DQO removida no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 20% do lodo de reciclo ozonizado e vazão de reciclo 2/3 da vazão de alimentação.....	96
Figura 4.26. Massas acumuladas de DQO removida e lodo produzido no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 20% do lodo de reciclo ozonizado e vazão de reciclo 2/3 da vazão de alimentação.....	97
Figura 4.27. Razão entre cargas orgânicas: corrente de reciclo (CO _r) e afluente (CO _a).....	102
Figura 4.28. Variação da eficiência de remoção de DQO com as condições de ozonização do lodo.....	103
Figura 4.29. Relação SSV/SST no processo sem etapa de ozonização e com as diversas condições de ozonização do lodo.....	105
Figura 4.30. Concentração de SST no processo sem etapa de ozonização e com as diversas condições de ozonização do lodo.....	106
Figura 4.31. Concentração de SSV no processo sem etapa de ozonização e com as diversas condições de ozonização do lodo.....	107
Figura 4.32. Microfotografia do sistema de lodo ativado convencional (sem a etapa de ozonização do lodo). (a) presença de rotíferos e bactérias filamentosas, aumento 100x. (b) presença de bactérias filamentosas, nematóides, aumento de 100x (c) colônias de <i>Epistylis</i> e presença de bactérias filamentosas, aumento de 100x. (d) presença de rotífero <i>Litonotus</i> , aumento 400x.	109
Figura 4.33. Microfotografia do sistema de lodo ativado com 10% do lodo de reciclo ozonizado. (a) presença de bactérias filamentosas, aumento de 100x (b) Protozoário não identificado, aumento 400x. (c) presença de rotíferos <i>Litonotus</i> e bactérias filamentosas, aumento 100x. (d) presença de bactérias filamentosas e nematóide, aumento de 100x.....	110
Figura 4.34. Microfotografia do sistema de lodo ativado com 20% do lodo de reciclo ozonizado. (a) presença de bactérias filamentosas e rotífero, aumento de 100x (b) presença de protozoário, aumento 100x. (c) presença de <i>Epistylis</i> , aumento de 100x. (d) presença de rotífero <i>Litonotus</i> , aumento 100x.....	111
Figura 4.35. Microfotografia do sistema de lodo ativado com 20% do lodo de reciclo ozonizado e vazão de reciclo 2/3 da vazão de alimentação. (a)	

presença de rotíferos, aumento de 40x (b) Flocos compactos, visualmente com pouca presença de bactérias filamentosas, aumento 100x. (c) presença de <i>Epistylis</i> , aumento de 100x. (d) presença de <i>Vorticella</i> , aumento 100x.....	113
Figura 4.36. Valores médios de IVL com seus respectivos desvios padrão para cada regime investigado.....	114
Figura 4.37. Variação da concentração de polissacarídeos no experimento contínuo do sistema de lodo ativado: (a) com 20% do lodo de reciclo ozonizado; (b) com 20% do lodo de reciclo ozonizado e vazão de reciclo 2/3 da vazão de alimentação.....	117

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Tempo de meia-vida do ozônio em água em função do pH (STUMM, 1958).....	5
Tabela 2.2. Potenciais padrão de redução de vários reagentes (CRC HANDBOOK, 1985). E^0 são medidos em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.....	9
Tabela 2.3. Ordem de prevalência de organismos filamentosos em ETEs com intumescimento do lodo.....	15
Tabela 2.4. Condições de ozonização contínua e intermitente do lodo de reciclo (KAMIYA & HIROTSUJI, 1998).....	19
Tabela 2.5. Períodos de operação do sistema de tratamento biológico por RBS (CAFFAZ <i>et al.</i> , 2005).....	22
Tabela 3.1. Condições experimentais de operação do reator biológico com parte do lodo biológico ozonizado.....	53
Tabela 3.2. Condições empregadas para determinação do tempo de mistura no reator.....	58
Tabela 4.1. Caracterização do efluente industrial.....	60
Tabela 4.2. Caracterização do lodo biológico.....	61
Tabela 4.3. Dosagens de ozônio consumidas na ozonização do lodo biológico, de acordo com a concentração de ozônio e tempo de ozonização.....	62
Tabela 4.4. Resultados da taxa SOUR nas amostras de lodo biológico.....	69
Tabela 4.5. Tempos de mistura obtidos para diferentes valores de U_G	78
Tabela 4.6. Valores experimentais de K_{La}	80
Tabela 4.7. Valores de $K_{La} U_G$ para diferentes reatores biológicos.....	83
Tabela 4.8. Valores médios do coeficiente Y os regimes experimentais investigados.....	98
Tabela 4.9. Referências sobre o uso da ozonização para redução da produção de lodo biológico.....	99

LISTAS DE ABREVIATURAS

Å	Angstrom
a	Área superficial específica
ATP	Adenosina trifosfato
BRM	Bioreator de membranas
COa	Carga orgânica de alimentação
CO _r	Carga orgânica de reciclo
CO ₂	Dióxido de carbono
COD	Carbono orgânico dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DNA	Ácido desoxirribonucléico
DQO	Demanda química de oxigênio
DQO _s	Demanda química de oxigênio solúvel
d	Dias
E ⁰	Potencial padrão de redução
Fe	Ferro
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
HO•	Radical Hidroxila
HO ₂ •	Radical hidroperoxila
IVL	Índice de volume de lodo
k _D	Constante de reação de dissociação
K _L a	Coeficiente global de transferência de oxigênio
M	Compostos
MLSS	Sólidos suspensos na mistura líquida
N	Nitrogênio

NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NH ₄ ⁺	Amônia
O ₂	Oxigênio
O•	Átomos de oxigênio
O ₃	Ozônio
OD	Oxigênio dissolvido
PEF	Campo elétrico pulsado
PL	Produção de lodo
POA	Processos oxidativos avançados
PVC	Policloreto de vinila
Q	Vazão
R	Radical
RBS	Reator em batelada seqüencial
RNA	Ácido ribonucléico
S	Concentração de substrato
SPE	Substâncias poliméricas extracelulares
SOUR	Specific Oxygen Uptake Rate
SS	Sólidos suspensos
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
T	Temperatura
TCP	2,4,5-triclorofenol
TCS	3,5-dicloro-N-(3,4-diclorofenil)-2-hidroxibenzamida
TRS	Tempo de retenção dos sólidos
THF	ácido 5,6,7,8-tetrahidrofólico
THM	Triometano

T_M	Tempo de mistura
U_G	Velocidade ascensional do gás
Y_{Obs}	coeficiente de produção específica de lodo

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os problemas com a geração e a disposição adequada de resíduos industriais (lodo biológico, carvão ativado granulado, resinas, lodo químico, entre outros), oriundos dos mais variados processos de tratamento de despejos (líquidos, sólidos ou gasosos) representam um grande desafio. Um exemplo é caso do lodo biológico gerado em excesso no processo de lodos ativados. Em muitos casos esses resíduos precisam ser pré-tratados antes de serem encaminhados para um destino final adequado. O pré-tratamento gera custos adicionais no processo de tratamento de efluentes. Assim, têm se buscado alternativas de baixo custo para o tratamento e a disposição desses resíduos ou mesmo tecnologias que possam vir a reduzir a sua produção.

O sistema de lodo ativado é um processo biológico aeróbio muito utilizado para o tratamento de efluentes industriais e domésticos, pois oferece uma alta eficiência na remoção de matéria orgânica. Porém, tem a desvantagem de produzir um volume elevado de lodo biológico. Esse lodo gerado em excesso contribui com 30 a 60% do custo operacional global da estação de tratamento (SABY *et al.*, 2003, NEYENS *et al.*, 2004). De acordo com LIU (2003), se for considerado que no processo de lodo ativado há uma eficiência de crescimento de células microbianas de 0,5 mg de peso seco por mg de DBO, então, 1kg de DBO removida irá gerar 0,5kg de lodo seco.

A produção de lodo depende de diversos fatores, dentre eles, pode-se citar a biodegradabilidade dos poluentes orgânicos, a carga orgânica aplicada, a degradação das células microbianas por respiração endógena ou por lise celular e a ingestão de bactérias por protozoários (ROCHER *et al.*, 1999). Muitas pesquisas têm sido realizadas para minimizar a produção de lodo por meio da degradação de parte das células bacterianas (biomassa) aplicando-se o processo de lise celular ou ingestão das bactérias por protozoários. Dentre os métodos aplicados, podem-se citar: a cloração, a ozonização, o tratamento térmico, o químico-térmico, o ultrassom, o uso de desacopladores metabólicos, entre outros processos (YASUI *et al.*, 1994; ROCHER *et*

al., 2001; YOON *et al.*, 2004; SABY *et al.*, 2002; CHEN *et al.*, 2002). A aplicação de tecnologias que minimizem a geração de lodo biológico no processo de lodo ativado pode ser uma excelente alternativa para atender as leis ambientais que têm sido cada vez mais exigentes quanto às restrições para a sua disposição.

A ozonização é um processo considerado simples, compacto e também uma tecnologia limpa por não gerar outros resíduos. O ozônio é um poderoso oxidante capaz de transformar substâncias não-biodegradáveis em biodegradáveis, que podem ser mais facilmente degradadas em um tratamento biológico subsequente. O ozônio tem sido usado para promover a lise celular, ou seja, a ruptura da parede celular e conseqüentemente liberar as substâncias intracelulares, aumentando assim a quantidade de carbono orgânico dissolvido no meio. Essas substâncias podem ser oxidadas pelo ozônio, ocorrendo sua parcial e/ou total oxidação. Diante disso, a ozonização parece ser uma ótima alternativa para auxiliar na redução da produção de lodo biológico.

Recentes trabalhos têm relatado o uso da ozonização para melhorar o processo de digestão anaeróbia de lodo biológico, aumentando a produção de metano (WEEMAES *et al.*, 2000, GOEL *et al.*, 2003). No caso do tratamento aeróbio por lodo ativado, o ozônio é utilizado para oxidar parcialmente uma parte do lodo de reciclo que retorna ao tanque aerado. No reator biológico ocorre a biodegradação do lodo ozonizado e da matéria orgânica presente no efluente. De acordo com YASUI & SHIBATA (1996), o processo de ozonização pode chegar a promover uma redução de 100% da produção do excesso de lodo.

Poucos trabalhos estudaram a redução da produção de excesso de lodo utilizando efluentes industriais (YASUI & SHIBATA, 1996), em sua maioria, utilizaram o lodo produzido de efluente doméstico sintético (YASUI *et al.*, 1994, KAMIYA & HIROSUJI, 1998, DYTCZAK *et al.* 2007) e de efluentes domésticos (EGEMEN *et al.*, 2001, AHN *et al.*, 2002, DELERIS *et al.*, 2002, BOEHLER & SIEGRIST, 2004, CHIAVOLA *et al.*, 2007).

A Petroflex, atualmente pertencente ao grupo Lanxess, é uma indústria de borracha sintética, situada na cidade de Duque de Caxias no estado do Rio de Janeiro, Brasil. A sua estação de tratamento de efluentes tem uma capacidade nominal de tratar $300 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ de efluente com uma produção média de lodo biológico de 5 ton dia^{-1} . Atualmente, o lodo biológico gerado é seco e encaminhado para o co-processamento em indústrias de cimento.

Este trabalho teve como objetivo avaliar o uso da técnica de ozonização para desintegração de parte do lodo de reciclo do processo de lodo ativado para reduzir a produção do excesso de lodo biológico da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de borracha sintética. Para isso, foi avaliado um sistema de lodo ativado variando o percentual de lodo biológico de reciclo a ser ozonizado e a vazão de reciclo. A produção de lodo desses sistemas foi comparada com o processo convencional (sem etapa de ozonização).

Este estudo envolveu diferentes etapas, dentre as quais podem ser destacados os seguintes objetivos específicos:

- Determinar a dosagem adequada de ozônio para promover a desintegração do lodo biológico.
- Avaliar o uso da ozonização do lodo em pH alcalino.
- Avaliar o uso de peróxido de hidrogênio para promover a desintegração do lodo biológico.
- Avaliar o uso do sistema combinado peróxido de hidrogênio/ozônio para promover a desintegração do lodo biológico.
- Avaliar a ação do ozônio na biomassa.
- Avaliar um sistema de lodo ativado em escala de laboratório em regime contínuo com etapa de ozonização de parte do lodo de reciclo, variando-se as condições operacionais em relação à vazão de lodo de reciclo e a proporção de lodo ozonizado.
- Avaliar a redução da produção do excesso de lodo biológico comparando com a produção de lodo de um processo de lodo ativado convencional.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

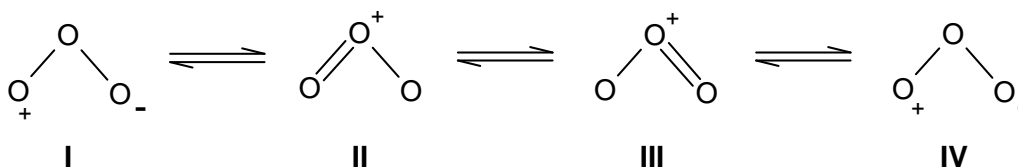
Este capítulo apresenta a revisão bibliográfica sobre a química do ozônio e sua ação nas células microbianas, fundamentos básicos do sistema de lodo ativado, das tecnologias possíveis para redução da produção do excesso de lodo biológico e do processo de ozonização e suas aplicações.

2.1. Química do ozônio

O ozônio foi descoberto em 1840 pelo químico alemão Christian Friedrich Schönbein (1799-1868) durante as experiências da eletrólise da água. A eletrólise da água gerou uma substância de odor característico, a qual foi nomeada pelo cientista de ozônio (do grego *ozein*). Anteriormente a essa data, em 1785, o químico holandês M. Van Marum já tinha observado que o oxigênio submetido a descargas elétricas possuía um odor peculiar irritante. O mesmo foi notado por Cruikshank (1801) durante um experimento de eletrólise. Porém, foi Schönbein o primeiro a reconhecer que este odor se referia ao ozônio (AZEVEDO, 2003).

O ozônio é uma molécula triatômica formada por três átomos de oxigênio (O) de massa molar igual a 48, densidade de 2,144 g L⁻¹ em 0°C, ponto de ebulição de -112°C (azul intenso) e ponto de fusão de -193°C (negro-violáceo). O ozônio é parcialmente solúvel em água, sendo 10 a 20 vezes mais solúvel quando comparado com o oxigênio a 20°C. O ozônio é um gás de cor azul, sendo uma forma alotrópica instável do oxigênio, formada naturalmente quando moléculas de oxigênio são irradiadas por raios ultravioletas, clivando as ligações dessa molécula, formando átomos de oxigênio (O^{*}). Esses átomos reagem com outras moléculas de O₂ formando o ozônio (WATER QUALITY ASSOCIATION, 1999).

Os átomos de oxigênio na molécula do ozônio formam um ângulo de 116°49' ± 30' e possuem uma distância de ligação igual a 1,278 ± 0,003 Å. A estrutura do ozônio apresenta as seguintes formas de ressonância:



As formas I e IV são as principais, sendo caracterizadas por conter um átomo de oxigênio com apenas seis elétrons na última camada. Isto explica o comportamento eletrofílico do O_3 , a qual é observada na maioria das suas reações químicas (AZEVEDO, 2003).

O ozônio é gerado pela exposição do ar (21% de O_2) ou mesmo de oxigênio puro a uma fonte de alta energia, como uma descarga elétrica (efeito corona), pela radiação ultravioleta ou eletrólise do ácido perclórico (ALMEIDA, 2004). O ozônio é uma molécula instável com tempo de meia-vida no ar de 4 a 12 horas dependendo da temperatura e umidade do ar. Na água o seu tempo de meia-vida é de segundos a horas de acordo com a temperatura e o pH da água, como apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Tempo de meia-vida do ozônio em água em função do pH (STUMM, 1958).

pH	Tempo de meia-vida (min)
7,6	41
8,5	11
8,9	7
9,2	4
9,7	2
10,4	0,5

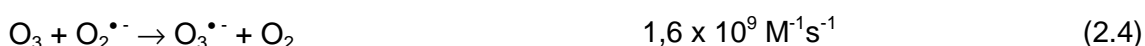
A molécula do ozônio por ser consideravelmente instável, não pode ser armazenada ou transportada como outros gases, uma vez que, quando acondicionado em recipientes, ele decai continuamente até que reste somente o oxigênio. Portanto, ele só pode ser produzido no local e no momento a ser consumido, a partir do oxigênio puro ou de misturas gasosas que contenham oxigênio, como o ar (MILENA, 2008).

WEISS (1935) propôs o primeiro mecanismo de decomposição do ozônio, baseado em observações experimentais. BELTRÁN (2003) relatou em seu livro que o mecanismo mais aceito, atualmente, é uma combinação dos mecanismos propostos por STAEHELIN & HOIGNÉ (1982, 1985), STAEHELIN *et al.* (1984) e BUHLER *et al.* (1984). Segundo esse mesmo autor, algumas variações nesses mecanismos foram propostas por TOMIYASU *et al.* (1985). Esses mecanismos estão apresentados nas reações de 2.1 a 2.11 para decomposição do ozônio em água pura e nas reações de 2.12 a 2.24 para decomposição do ozônio em água pura e condições alcalinas, com suas respectivas constantes de reação (retirado de BÉLTRAN, 2003 e GOTTSCHALK *et al.*, 2002).

Reação de iniciação



Reações de propagação

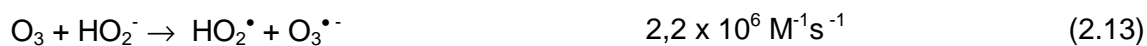




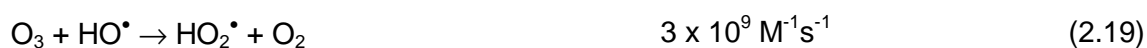
Reações de terminação



Reação de iniciação



Reações de Propagação



Reações de terminação



O ozônio pode oxidar uma molécula orgânica por dois caminhos: reação direta e/ou reação indireta. A Figura 2.1 apresenta os prováveis mecanismos de reações que ocorrem durante a ozonização. Na reação direta, a molécula de ozônio reage diretamente com as ligações duplas dos compostos orgânicos devido a sua estrutura dipolar, levando à ruptura da ligação. Essa reação é seletiva e apresenta constantes de reação baixa ($k_D = 1,0 - 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Segundo AUGUSTINA *et al.* (2005), o ataque direto pela molécula de ozônio ocorre em condições ácidas ou neutras. Na reação indireta, o ozônio, exposto em condições alcalinas, é decomposto em radicais hidroxila (HO^\bullet), os quais reagem com os compostos orgânicos. Neste caso, as reações envolvendo os radicais HO^\bullet são pouco seletivas e são imediatas ($k_D = 10^8 - 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) com os solutos (GOTTSCHALK, 2002).

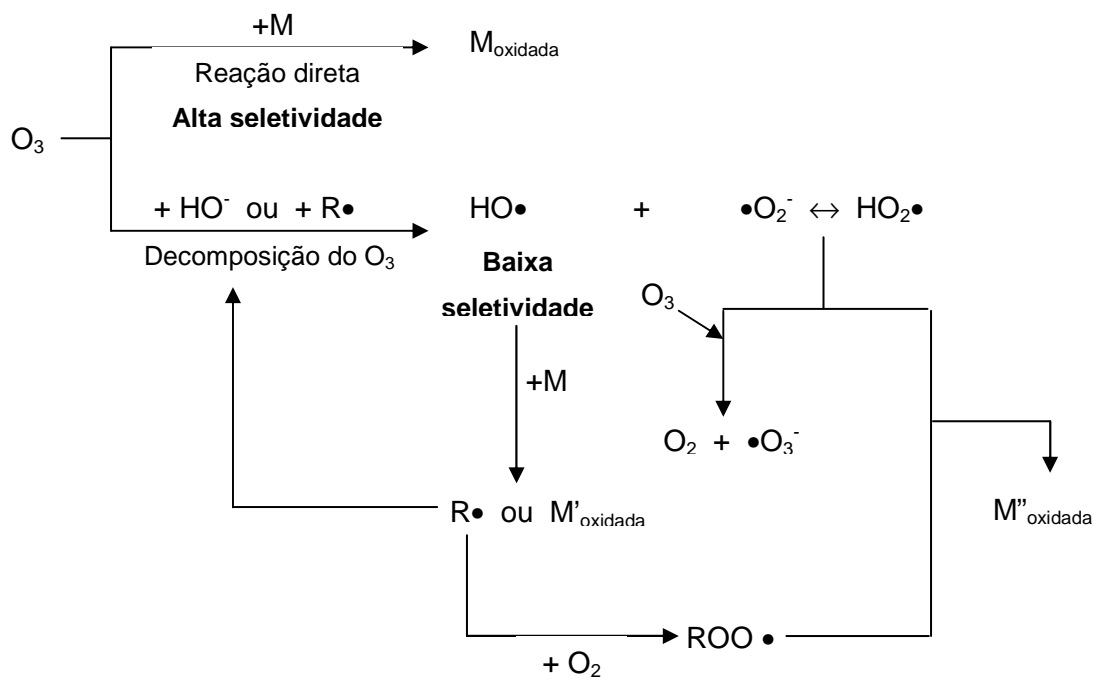


Figura 2.1. Mecanismos de reações do O_3 e dos radicais $HO\bullet$ com compostos (M) em meio aquoso (GOTTSCHALK, 2002).

O ozônio é um poderoso oxidante ($E^0 = 2,076V$), comparado aos oxidantes comumente usados. Porém, os radicais $HO\bullet$ formados pela sua decomposição apresentam potencial padrão de redução maior ($E^0 = 2,80V$). Devido a essa característica, o ozônio vem sendo utilizado em pH básico para degradação oxidativa de muitos compostos orgânicos presentes em efluentes industriais e domésticos. Neste caso, a ozonização é considerada um processo de oxidação avançada (POA). Tabela 2.2 apresenta os potenciais padrão de redução de vários oxidantes.

Tabela 2.2. Potenciais padrão de redução de vários reagentes (CRC HANDBOOK, 1985). E^0 são medidos em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.

Agentes Oxidantes	E^0 (V)
Flúor	3,06
Radicais hidroxilas ($HO\bullet$)	2,80
Oxigênio atômico ($^1O^*$)	2,42

Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,77
Íon Permanganato	1,67
Ácido Hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,50
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Oxigênio	1,23
Bromo	1,09
Hipoclorito	0,94
Iodo	0,54

2.2. Processo de lodo ativado

2.2.1. Definição e descrição do processo de lodo ativado

Segundo o IWEM (1987), o lodo ativado pode ser definido como "uma massa de microorganismos floculantes que é produzida quando o esgoto é continuamente aerado". JORDÃO & PESSOA (2005) definem lodo ativado como sendo o floco produzido num esgoto bruto ou decantado pelo crescimento de bactérias zooglêias ou outros organismos, na presença de oxigênio dissolvido, e acumulado em concentração suficiente graças ao retorno de outros flocos previamente formados.

O processo de lodo ativado foi desenvolvido para operar de modo contínuo com reciclo do lodo biológico. Esse processo é constituído de quatro etapas que estão inter-relacionadas, como mostra a Figura 2.2:

1. **Tanque de aeração:** reator biológico no qual ocorre o processo de degradação biológica aeróbia pelas bactérias heterotróficas. O reator é aerado continuamente através da injeção de oxigênio puro, aeração mecânica ou aeração forçada.

2. **Decantador secundário ou sedimentador:** unidade que recebe o efluente oriundo do reator biológico para separar, por decantação, o efluente clarificado dos sólidos suspensos (lodo ativado). O efluente clarificado sai pela parte do superior do sedimentador e o lodo é enviado para a etapa de reciclo do lodo e/ou etapa de descarte do lodo.
3. **Reciclo do lodo ativado:** unidade na qual é bombeado o lodo ativado, separado no sedimentador, para o tanque de aeração. A quantidade de flocos naturalmente presente nos afluentes é relativamente pequena, sendo necessários um tempo muito longo e um volume de tanque muito grande, para tornar o processo eficiente. Devido a isto é preciso manter nos tanques de aeração uma concentração elevada de flocos, através do retorno contínuo do lodo do sedimentador aos tanques de aeração (JORDÃO & PESSOA, 2005).
4. **Descarte do lodo:** uma parte do lodo gerado (excesso de lodo) deve ser removida do sistema. Esse excesso de lodo é encaminhado para pós-tratamento, geralmente para processo de desidratação, e em seguida dado um destino final adequado.

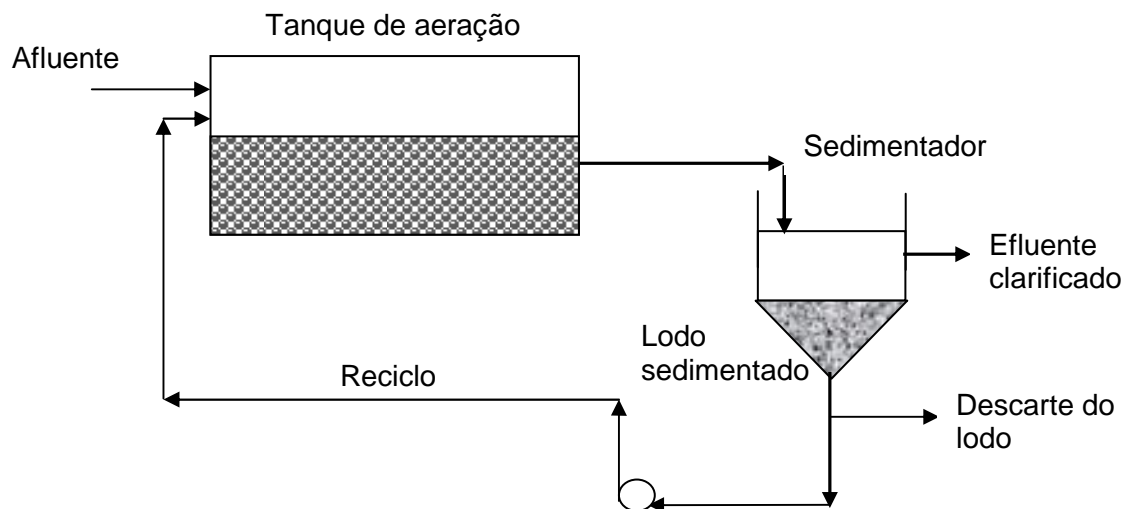


Figura 2.2. Esquema simplificado do processo de lodo ativado para tratamento de efluentes.

O lodo em excesso apresenta instabilidade biológica com alta concentração de matéria orgânica biodegradável, grande variedade de microrganismos, muitas vezes patogênicos e concentração de sólidos suspensos baixa (5 a 50 g L^{-1}) de modo que o volume de lodo em excesso é alto e por isso precisa ser tratado para reduzir o teor de material biodegradável, organismos patogênicos e o excesso de água (SOUSA, 2002).

O processo de lodo ativado é um método de tratamento biológico no qual a matéria orgânica carbonácea do efluente é a fonte de energia para produção de novas células (biomassa) para uma população mista de microrganismos em um ambiente aeróbio. A produção de novas células ocorre em um processo conhecido como síntese. Simultaneamente, a energia é liberada através da conversão dessa matéria orgânica em dióxido de carbono e água, em um processo chamado de respiração. A Figura 2.3 mostra um esquema do mecanismo de degradação biológica aeróbia.

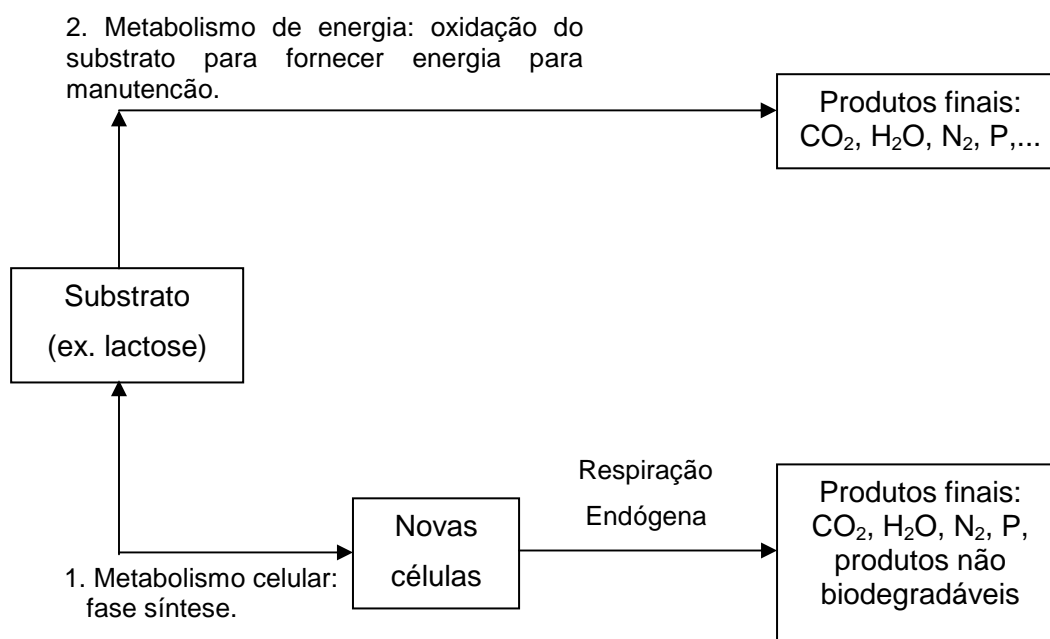


Figura 2.3. Mecanismo de degradação biológica aeróbia (adaptado de RAMALHO, 1983).

O objetivo global do processo de lodo ativado é remover do efluente, substâncias que têm uma demanda por oxigênio. Isso é acompanhado por reações metabólicas (síntese-respiração e nitrificação) dos microrganismos. Por isso, o processo de lodo ativado é largamente utilizado para o tratamento de efluentes

industriais e esgotos domésticos, pois além de ser compacto e operacionalmente robusto, atinge elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica. Porém, uma de suas maiores desvantagens é a produção de elevada quantidade de lodo biológico. O lodo gerado em excesso pode contribuir com cerca de 30 a 60% do custo operacional global da estação de tratamento.

2.2.2. Microbiologia do lodo ativado

O lodo ativado consiste principalmente de microrganismos os quais são capazes de metabolizar e degradar os principais contaminantes das águas residuárias. A microbiota do lodo ativado é formada, principalmente, por bactérias, fungos, protozoários e rotíferos. Em adição, alguns metazoários, tal como os vermes podem estar presentes. Os fungos são indesejáveis ao tratamento, porque dificultam a boa formação dos flocos, tendo, em geral, forma filamentosa. As bactérias são os microrganismos de maior importância no lodo ativado e são responsáveis pela estabilização da matéria orgânica e pela formação dos flocos, através da conversão da matéria biodegradável em novo material celular, gás carbônico, água e outros produtos inertes (JORDÃO & PESSOA, 2005).

O lodo é formado por flocos que são fragmentos orgânicos não digeridos, por uma fração inorgânica (grão de areia), por macromoléculas (SPE), por células mortas e, principalmente, uma grande variedade de bactérias ativas. A estrutura do floco é subdividida em dois níveis: macroestrutura e microestrutura. A primeira é formada por bactérias filamentosas, sendo considerado o esqueleto do floco. Enquanto a microestrutura é a base do floco sendo formada pelos microrganismos formadores de flocos, que possuem a habilidade para formar agregados (SOUZA, 2002).

As células microbianas estão organizadas nos macroflocos que apresentam tamanho na faixa de 100 a 150 μm . Eles são compostos pelos microflocos (10 ou 15 μm), os quais são constituídos, principalmente, de células ativas, organizados em pequenas colônias, entrelaçados por substâncias poliméricas extracelulares (SPE) (DEBELLEFONTAINE *et al.*, 2007). A produção de SPE é uma propriedade geral dos microrganismos nos ambientes naturais e são constituídas por diferentes classes de macromoléculas, tais como os polissacarídeos, proteínas, ácidos nucleicos, lipídios e outros compostos poliméricos que têm sido encontrados no espaço intracelular dos agregados microbianos, especialmente, na superfície da célula ou no próprio meio

líquido (NEYENS *et al.*, 2004). Os SPE são responsáveis pela integridade estrutural e funcional dos agregados (flocos) e são considerados essenciais para as propriedades biológicas e físico-químicas dos processos biológicos na remoção dos poluentes dos efluentes, na biofloculação e na sedimentabilidade.

Segundo VAN HAANDEL & MARAIS (1999) o crescimento de microrganismos com filamentos longos e fortes permite a formação de flocos macroscópicos, que se mantêm intactos, mesmo em ambientes com fortes turbulências. Entretanto, existem situações que causam o crescimento excessivo desses microrganismos filamentosos, ocasionando uma má sedimentabilidade do lodo. Isso ocorre porque o floco torna-se mais denso e sua estrutura fica difusa. Além disso, ocorre uma barreira entre os flocos formados devido aos filamentos existentes entre os flocos, evitando que os mesmos se agreguem. Essa situação é conhecida como intumescimento do lodo (*bulking*).

Segundo a teoria clássica da floculação, os lodos ativados são constituídos, principalmente, por bactérias do gênero *Zooglea ramigera*. O problema de intumescimento do lodo é causado pelo crescimento excessivo dessa bactéria. No entanto, estudos posteriores verificaram que a ausência dessa bactéria no lodo não impede a formação de flocos pelas demais bactérias. Existem, aproximadamente, vinte espécies de maior importância que podem estar associadas com o intumescimento do lodo (SOUSA, 2002). A Tabela 2.3 mostra os microrganismos filamentosos mais freqüentes no processo de lodo ativado, na ordem de prevalência desses organismos nas estações de tratamento nos EUA, Holanda, Alemanha e África do Sul. Também é possível acontecer problemas de má sedimentabilidade do lodo quando ocorre o crescimento insuficiente de microrganismos filamentosos. Neste caso, a quantidade de filamentos formados não apresenta uma estrutura forte, de modo que não se formam agregados. Com a turbulência do tanque de aeração, os flocos se desintegram formando um lodo pulverizado que sedimenta lentamente, produzindo um efluente turvo. Esses flocos formados são denominados flocos cabeça-de-alfinete.

Tabela 2.3. Ordem de prevalência de organismos filamentosos em ETEs com intumescimento do lodo.

Organismo Filamentoso	% de ETEs com prevalência	Prevalência nos EUA	Prevalência na Holanda	Prevalência na Alemanha	Prevalência na África do Sul
<i>Nocardia sp.*</i>	31	1	-	-	-
Tipo 1701	29	2	5	8	-
Tipo 021N	19	3	2	1	10
Tipo 0041	16	4	6	3	2
<i>Thiotrix sp.</i>	12	5	19	-	-
<i>S. natans</i>	12	6	7	4	-
<i>M. parvicella</i>	10	7	1	2	5
Tipo 0092	9	8	4	-	1
<i>H. hydrossis</i>	9	9	3	6	-
Tipo 0675	7	10	-	-	3
Tipo 0803	6	11	9	10	8
<i>N. Limicola</i>	6	12	11	7	9
Tipo 1851	6	13	12	-	6
Tipo 0961	4	14	10	9	11
Tipo 0581	-	15	8	-	-
<i>Beggiatoa sp.</i>	3	16	18	-	-
Fungos	1	17	15	-	-
Tipo 0914	1	18	-	-	7

Fontes: adaptado de RICHARD (1991) e GERARDIL (1990) por JORDÃO & PESSOA (2005).

(*) A ocorrência de *Nocardia* se relaciona ao fenômeno de formação de espumas.

As bactérias presentes no lodo ativado são predominantemente aeróbias com espécies heterotróficas, porém também se encontra em menor proporção as das espécies autotróficas. As bactérias heterotróficas obtêm energia da matéria carbonácea presente no efluente para síntese da biomassa (novas células). Ao mesmo tempo, libera energia via biodegradação da matéria carbonácea na forma de dióxido de carbono e água. As bactérias autotróficas utilizam compostos inorgânicos, como doadores de elétrons (dióxido de carbono) e o dióxido de carbono, como fonte de carbono (SOUZA, 2002). Essas bactérias obtêm energia pela oxidação do nitrogênio amoniacal para nitrato no processo conhecido por nitrificação. Devido ao fato de que pouca energia é proveniente dessas reações de oxidação e de que a energia é requerida para converter dióxido de carbono a carbono celular, as bactérias nitrificantes representam uma pequena percentagem da população microbiana presente no lodo ativado. A taxa de reprodução de bactérias autotróficas nitrificantes é

menor do que as heterotróficas. Essas bactérias são representadas pelas espécies *Nitrobacter* e *Nitrosomonas*.

Os fungos também são constituintes do lodo ativado, porém não muito freqüentes. Esses organismos multicelulares metabolizam os compostos orgânicos e podem, com sucesso, competir com as bactérias sob certas condições ambientais. Seu desenvolvimento pode ser estimulado quando aplicado pH baixo (em torno de 5,0), grande quantidade de carboidratos e deficiência de nutrientes (MELCHIOR *et al.*, 2003). Os fungos mais comuns encontrados no lodo são as espécies *Geotrichium*, *Fusarium*, *Penicillium*, *Clasdosporium*.

Segundo METCALF E EDDY (1991) os protozoários são microrganismos unicelulares eucarióticos que apresentam motilidade, com tamanho variando de 5 a 5.000 μm , embora a maioria das espécies apresente de 30 a 300 μm de comprimento. Alimentam-se de bactérias, outros protozoários e de matéria orgânica dissolvida e particulada. A presença de tipos particulares de protozoários está relacionada à qualidade do efluente e ao desempenho da planta. Os protozoários têm um papel secundário no lodo ativado, porém importante na purificação do efluente aeróbio, pois eles se alimentam de matéria orgânica coloidal e bactérias dispersas, reduzindo a turbidez remanescente, depois da decantação (SOUSA, 2002). Os protozoários no processo de lodo ativado constituem-se de três classes principais: amebas, flagelados e ciliados livres natantes, fixos ou penduculados.

As amebas são os mais primitivos. Geralmente são transparentes e não possuem forma bem definida. Elas se movem com falsos pés, estando freqüentemente presentes no efluente bruto e se alimentam de particulados orgânicos pequenos. As amebas só podem se multiplicar na presença de uma quantidade apreciável de nutrientes.

Os flagelados são protozoários que se movem por meio de flagelos, que são organelas em forma de filamentos alongados, pouco numerosos, que se projetam de pontos específicos da célula (MELCHIOR *et al.*, 2003). Muitos dos flagelados absorvem nutrientes. Se uma grande quantidade de flagelados estiver presente nos estágios finais do processo de lodo ativado indica geralmente que o efluente contém ainda uma quantidade grande de nutrientes orgânicos solúveis.

Os ciliados possuem cílios que são organelas curtas e numerosas em forma de fio, que se projetam da parede da célula (MELCHIOR *et al.*, 2003) e se alimentam de

bactérias. Enquanto que os flagelados e bactérias competem por orgânicos solúveis, os ciliados e os rotíferos competem por bactérias. Os ciliados podem ser agrupados em livre nadantes, predadores de flocos e fixos ou penduculados.

Os rotíferos são, segundo METCALF E EDDY (1991), animais multicelulares, aeróbios e heterotróficos com corpos flexíveis e pestanas próximas às suas bocas, que criam a impressão de rodas em rotação. Os rotíferos alimentam-se de bactérias dispersas, e de pequenas partículas de flocos mal formados (SOUSA, 2002). Da mesma forma que os protozoários, os rotíferos crescem somente onde existe um excesso de oxigênio dissolvido, sendo muito sensível a condições tóxicas. Por esse motivo são indicadores de ausência de toxicidade nos processos de tratamento por lodo ativado.

2.3. Métodos para minimização da geração de lodo biológico

As tecnologias que estão sendo desenvolvidas para redução da produção de lodo biológico podem ser classificadas em duas principais categorias: métodos físico-químicos e biológicos.

2.3.1. Métodos Físico-químicos

Os métodos físico-químicos aplicados para redução da geração de lodo são baseados na lise celular. Em muitos casos a morte de células é originada da lise celular que é um processo no qual ocorre a desintegração da célula e o conteúdo da célula é liberado no meio, fornecendo um substrato que contribui para a concentração da matéria orgânica. Este substrato é consumido no metabolismo microbiano e uma porção do carbono é liberada como produto de respiração, resultando em uma diminuição global da produção de biomassa. O crescimento microbiano a partir dessa biomassa que sofreu lise não pode ser distinguido do crescimento do substrato da matéria orgânica original e dessa forma é denominada de *cryptic growth*.

Segundo YUANSONG *et al.* (2003) existem dois estágios na *lysis-cryptic growth*: lise e biodegradação. A etapa limitante desse processo é a etapa da lise celular, o que significa que um aumento na eficiência da lise pode levar a uma redução global do lodo produzido. Existem várias alternativas para promover essa redução por meio da

lise celular, dentre elas podem ser citados: a ozonização, a cloração, o tratamento térmico e térmico-químico e o aumento da dosagem de oxigênio dissolvido.

2.3.1.1. Ozonização

A ozonização é um processo que vem sendo muito aplicado no tratamento de águas de abastecimento para eliminação de microrganismos patogênicos. O ozônio é um poderoso oxidante capaz de transformar os compostos não-biodegradáveis em compostos biodegradáveis que são mais facilmente decompostos em dióxido de carbono e água no tratamento biológico subsequente. Diante disso, muitas pesquisas (EGEMEN *et al.* 2001; SONG *et al.* 2003; YASUI & SHIBATA 1994; SAKAI *et al.*, 1997; KAMIYA & HIROTSUJI 1998; DÉLERIS *et al.*, 2000; DÉLERIS *et al.*, 2002; BÖHLER & SIERGRIST 2004; AHN *et al.* 2002a,b) vêm sendo realizadas no intuito de utilizar o ozônio como alternativa de minimizar a geração do excesso de lodo dos sistemas de lodo ativado.

YASUI & SHIBATA (1994) desenvolveram um novo processo de lodo ativado para redução da produção do excesso de lodo. O processo consistiu de um estágio de ozonização e um estágio de biodegradação, no qual a fração do lodo reciclado passa através de uma unidade de ozonização e então o lodo ozonizado é decomposto biologicamente no tratamento subsequente. A dose adequada de ozônio foi de 0,03-0,05 $\text{gO}_3 \text{ g}^{-1}\text{SSV}$. O aumento da taxa de recirculação do lodo diminuiu significativamente o coeficiente de rendimento do mesmo Y_{Obs} ($\text{gSSV g}^{-1}\text{DBO}$) chegando a valores muito próximos de zero a uma taxa de recirculação de 0,3 d^{-1} . O custo de operação desse processo foi estimado ser menor que o dos processos convencionais de tratamento de lodo, incluindo as etapas de secagem e disposição final.

YASUI *et al.* (1996) avaliaram a aplicação potencial do lodo da ozonização em diversos tipos de lodos de estações de tratamento de efluentes industriais e domésticos para redução da produção do excesso de lodo biológico. Os experimentos foram feitos em escala de bancada, escala piloto e escala industrial (realizado em uma indústria farmacêutica). A taxa de recirculação aplicada foi 3 vezes maior que a utilizada no sistema de lodo ativado convencional e a dosagem de ozônio foi de 0,05 $\text{gO}_3 \text{ g}^{-1}\text{SSV}$ (YASUI & SHIBATA, 1994). Os resultados em escala de bancada mostraram ser viável a aplicação do processo de ciclo com ozonização para todos

os tipos de efluentes testados, uma vez que houve reduções significativas na eliminação do excesso de lodo (60 a 100%). Nos experimentos em escala piloto e escala industrial foi observado que durante os 10 meses de operação dos testes, houve emissão zero de excesso de lodo biológico.

KAMIYA & HIROTSUJI (1998) propuseram o uso de ozônio em combinação ao tratamento biológico para redução do lodo em excesso e para o controle do intumescimento do lodo. Foram realizados experimentos aplicando o processo contínuo e intermitente, além do processo sem ozonização do lodo. A concentração de COD no efluente foi de 200 mg L⁻¹, tempo de retenção de 12 horas e uma concentração de sólidos suspensos na mistura líquida (MLSS) de 1.500 a 2.500 mg L⁻¹. As condições da ozonização intermitente e contínua estão descritas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Condições de ozonização contínua e intermitente do lodo de reciclo (KAMIYA & HIROTSUJI, 1998).

Ozonização	Intermitente	Contínuo
Volume de lodo ozonizado (L d ⁻¹)	4,0	4,2
Concentração de ozônio (mg L ⁻¹)	32	0,8 - 3,0
ciclos de ozonização (vezes d ⁻¹)	6	-
Dosagem de ozônio (mgO ₃ gMLSS ⁻¹ dia ⁻¹)	8,8 - 21,4	8,4 - 25,1

Segundo os autores, no experimento com a ozonização intermitente fazendo-se a relação entre a quantidade de lodo gerada e a quantidade de COD removida, verificou-se que na etapa com o lodo ozonizado ocorreu uma redução significativa na produção de lodo (40% a 50%) em relação à ozonização contínua. Os experimentos mostraram que o processo de ozonização intermitente é muito mais eficaz na minimização da produção de lodo. A qualidade do lodo não foi influenciada de forma significativa pela aplicação de ozônio, desde que em baixa dosagem. Na observação microscópica foi observada uma redução de bactérias filamentosas, o que indicou uma melhora na qualidade de sedimentação do lodo.

DÉLERIS *et al.* (2000) estudaram o efeito da ozonização para solubilização e mineralização do lodo ativado e o aumento da biodegradabilidade do lodo. Os testes de ozonização duraram em torno de 3 horas para o lodo diluído (SST = 200 mg L⁻¹) e 30 horas para o lodo concentrado (SST = 2.000 mg L⁻¹). A planta de lodo ativado (30L) foi alimentada com uma carga orgânica de 0,2 Kg DQO kg⁻¹SSV d⁻¹ com um tempo de residência de 10 dias e razão SSV/SST de 0,86. Nos experimentos com o lodo diluído (dosagem de 9,0 gO₃ g⁻¹SSV durante 220 minutos) um percentual de 55,4% de solubilização e 35,5% de mineralização foram alcançados. A diminuição da razão de SSV/SST de 0,86 para 0,5 confirmou o efeito do ozônio na mineralização do lodo. Enquanto que, nos experimentos com o lodo bruto (dosagem de 8,0 gO₃ g⁻¹SSV durante 29h) o percentual de solubilização e mineralização foi de 12% e 90%, respectivamente.

AHN *et al.* (2002b) construíram uma planta piloto de tratamento de efluentes constituída de um estágio de lodo ativado em batelada seqüencial, um tratamento do lodo com ozônio e uma etapa de desidratação do lodo. A decomposição do lodo durante a ozonização ocorreu em duas etapas: a solubilização devido à desintegração dos sólidos suspensos e a mineralização devido à oxidação da matéria orgânica solúvel. Foi alcançado um grau de desintegração de 25% para dose de 0,2 gO₃ g⁻¹SSV e de 40% para dose de 0,5 gO₃ g⁻¹SSV. O grau de mineralização aumentou significativamente de 5% para 20% quando a dosagem de ozônio aumentou de 0,2 para 0,5 gO₃ g⁻¹SSV. Com a ozonização, os autores verificaram uma melhora na sedimentabilidade do lodo e da etapa de desidratação. A fonte de carbono originada pela ozonização auxiliou no processo de desnitrificação, mostrando um aumento na eficiência de remoção de nitrogênio de 10% sem influenciar na qualidade do efluente.

DÉLERIS *et al.* (2002) avaliaram o efeito da ozonização no processo de lodo ativado em duas plantas piloto em escala de laboratório operadas em paralelo e continuamente alimentadas com efluente real de esgoto doméstico (SST de 2.000 mg L⁻¹ e TRS de 10 dias). A produção diária de lodo foi calculada levando em consideração o lodo purgado, acúmulo dentro do reator e a perda de lodo com o tratamento de efluente. A produção diária de lodo foi de 4,58 ± 0,01 gSSV d⁻¹, o que correspondeu em Y_{Obs} de 0,34 gSSV g⁻¹DQO. Após a aplicação de ozônio (0,05 gO₃ g⁻¹SSV), a produção diária de lodo foi de 1,5 gSSV d⁻¹, o que representa uma redução de aproximadamente 70% na produção de lodo. Depois de 50 dias de tratamento a taxa SSV/SST para o lodo ozonizado estabilizou em 7% a menos, quando comparado ao lodo bruto e mostrou uma redução de 60% na produção de material mineral

particulado. Diante disso, os autores concluíram que, a ozonização além de reduzir a concentração de material orgânico, reduz também a fração mineral.

SONG *et al.* (2003), propuseram a aplicação do processo de ozonização do lodo em um bioreator de membranas (BRM) para minimização da produção do excesso de lodo. No processo de ozonização a dose de ozônio foi de $0,1 \text{ gO}_3 \text{ g}^{-1}\text{SS}$. Variando a pressão trans-membrana para o caso em que foram aplicados o lodo bruto e o lodo ozonizado, verificaram que o comportamento foi similar para ambos os casos, indicando com isso que o lodo ozonizado tem pouco efeito no *fouling* e que as bolhas de ar deve ser suficientemente efetivas para o controle do *fouling* no sistema BRM com a ozonização do lodo. No teste com o lodo bruto, observou-se um acúmulo de sólidos suspensos (SS) no reator com uma taxa de produção de lodo de $1,04 \text{ g d}^{-1}$ e um rendimento de lodo (Y_{Obs}) de aproximadamente $0,15 \text{ gSSV g}^{-1}\text{DQO}$. Como o tempo de retenção de sólidos (TRS) foi muito longo, o sistema BRM foi relativamente efetivo na redução da produção de lodo. No teste com o lodo ozonizado a taxa de produção de lodo foi praticamente zero e segundo os autores isto ocorreu devido o excesso de lodo ser completamente eliminado pela ozonização e o lodo ozonizado ser facilmente degradado no reator.

BÖHLER & SIERGRIST (2004) avaliaram a ozonização parcial do lodo reciclado para um sistema de lodo ativado de uma estação de tratamento de efluentes domésticos. Os experimentos foram realizados em dois reatores de vidro, aplicando-se uma concentração de ozônio na alimentação de $84 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$. Os autores observaram que ocorreu uma redução na produção do lodo de 35% quando 10% do lodo foi tratado diariamente. Os autores também constataram que a ozonização do lodo levou uma melhora das características da sedimentação devido à formação de flocos menores. Com relação aos custos do tratamento, o investimento do tratamento de ozonização do lodo é compensado pela diminuição nos custos de operação para o tratamento e disposição do lodo. O consumo de energia com o processo com ozônio, para uma redução na produção de lodo de 30%, é de 15% a mais com relação ao consumo de energia elétrica do tratamento convencional. Porém, mesmo com esse aumento no custo de energia, os autores consideraram viável a aplicação de ozônio, já que, quando não se aplica a técnica de minimização da produção de lodo, uma quantidade maior de biomassa é produzida e conseqüentemente, é necessária a ampliação do sistema de tratamento de lodo.

CAFFAZ *et al.* (2005) avaliaram o custo técnico-econômico do uso do processo de ozonização em um digestor biológico do tipo RBS (Reator em Batelada Seqüencial) com capacidade de 400 m³ e sistema de aeração prolongada para minimização da produção do excesso de lodo. Os experimentos foram divididos em quatro períodos e estão descritos na Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Períodos de operação do sistema de tratamento biológico por RBS (CAFFAZ *et al.*, 2005).

Período Experimental	Dosagem de ozônio (g h⁻¹)	Tempo de ozonização (min)	Nº de retiradas de lodo
Nov – dez 2003	0	-	2
Fev – abril 2004	178	20	1
Abril – jul 2004	191	20	0
Jul – out 2004	0	-	0

De acordo com os autores a redução na produção de lodo em 2004 (com o uso de ozônio) foi de 78% comparado a 2003 (sem o uso de ozônio) com a dosagem de 0,0097 gO₃ g⁻¹SST removido. A dosagem de ozônio permitiu uma melhora nas características de sedimentabilidade do lodo e não foi verificado acúmulo de sólidos inorgânicos no tanque de aeração. Os autores verificaram a melhora no processo de desnitrificação, aumentando em 74% a redução de nitrogênio total do efluente. O custo para operação e investimento da ozonização do lodo foi compensado pela remoção dos custos de operação para o pós-tratamento do lodo e seu destino final. Segundo os autores, com a aplicação da etapa de ozonização, o custo da estação de tratamento de esgoto diminuiu de 24.000 para 11.000 Euros.

PAUL *et al.* (2006) compararam a viabilidade técnica e econômica de duas técnicas de oxidação (ozônio e peróxido de hidrogênio) e uma térmica (temperatura de 93°C) para redução da produção de lodo biológico. No uso de ozônio, eles aplicaram a dosagem de 0,021g O₃ g⁻¹ SST e obtiveram a redução de 70% da biomassa. No caso do peróxido de hidrogênio, eles usaram a dosagem de 0,12 gH₂O₂ g⁻¹SST durante 150 minutos a 93°C e pH 8,1 e conseguiram a redução na produção de biomassa de 50%. Por fim, no tratamento térmico, foi aplicada a temperatura de 96°C por 0,6h e os

resultados indicaram a redução de 55% na produção de lodo. Os autores, após a avaliação técnica, concluíram que os tratamentos oxidativos, em especial a ozonização, foram mais eficientes na redução da produção de biomassa. Do ponto de vista econômico, tanto a ozonização quanto o tratamento térmico demonstraram custos próximos aos realizados nos tratamentos convencionais com o pós-tratamento do lodo e de sua disposição final. Enquanto que o custo do tratamento de peroxidação associado ao tratamento térmico ficou elevado quando se comparou o custo com o desempenho demonstrado por esta técnica.

DYTCZAK *et al.* (2007) aplicaram a ozonização em um sistema de reatores em batelada seqüencial, sendo um deles estritamente aeróbio e outro com condição de alternância anóxico/aeróbio. Com a dosagem de $0,05 \text{ gO}_3 \text{ g}^{-1} \text{SSV}$, aplicados em 20% do lodo de reciclo, os autores relatam que conseguiram uma redução na produção de lodo de 6,3% e 14,7%, respectivamente, para o reator aeróbio e o alternado anóxico/aeróbio. Comentaram também, que não houve impacto negativo na qualidade do efluente clarificado e que a taxa de desnitrificação melhorou 60%. Os autores atribuíram essa melhora às substâncias liberadas para o meio devido à lise celular do lodo de reciclo pela ozonização.

CHAVIOLA *et al.* (2007) avaliaram o uso do ozônio em reatores em batelada seqüencial, alimentando-os com efluente doméstico. A ozonização foi aplicada em 1/3 do lodo de reciclo a dosagem de $0,05 \text{ gO}_3 \text{ g}^{-1} \text{SSV}$ por 30 minutos. Os resultados mostraram que não foi possível, nestas condições, haver uma redução significativa da produção de excesso de lodo biológico. Mas, foi relatado que houve uma melhora nas características de sedimentabilidade do lodo (o índice de volume de lodo - IVL diminuiu após uso de ozônio) e que a qualidade do efluente clarificado não foi prejudicada. Em relação à nitrificação, os autores relataram que não houve melhora com o uso da ozonização. Entretanto, na etapa de desnitrificação, foi observado um aumento na sua eficiência devido uma maior disponibilidade de DQO biodegradável (originada pela oxidação parcial do lodo com ozônio). Segundo os autores, as condições de ozonização para promover a redução na produção de lodo dependem das características do efluente e do sistema de tratamento que está sendo aplicado.

DEBELLEFONTAINE *et al.* (2007) avaliaram a redução da produção de lodo biológico em um sistema de lodo ativado alimentando o reator com efluente doméstico e aplicando uma dosagem de ozônio de até $0,08 \text{ gO}_3 \text{ g}^{-1} \text{DQO}_{\text{removida}}$. Eles obtiveram uma redução de 60% na produção de lodo biológico com $0,04 \text{ gO}_3 \text{ g}^{-1} \text{DQO}_{\text{removida}}$ e

comentaram ser possível atingir 100% de redução com uma dosagem de 0,07-0,08 $\text{gO}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DQO}_{\text{removida}}$. Verificaram uma queda na eficiência de remoção de DQO, porém não influenciando na qualidade do efluente final. Com relação às características de sedimentabilidade do lodo, os autores comentaram que houve uma melhora significativa, pois observaram uma redução do IVL de 300 mL g^{-1} para 100 mL g^{-1} e as observações microscópicas mostraram que os flocos tornaram-se mais compactos com o uso de ozônio.

2.3.1.2. Cloração

O cloro é um oxidante químico muito utilizado para desinfecção de águas de abastecimento. O poder de oxidação do cloro ($E_0 = 1,36 \text{ V}$) é inferior ao do ozônio ($E_0 = 2,08 \text{ V}$), porém é suficiente para degradação de muitos compostos orgânicos. O custo do processo de cloração é 10% do custo da ozonização em termos de desinfecção de água. O grande problema do uso de cloro em tratamento de efluentes líquidos é a formação de trihalometanos (THM), porém a quantidade produzida é inferior ao nível aceitável para descarte (SABY *et al.*, 2002). Pesquisas têm sido realizadas aplicando o cloro em substituição ao ozônio em tratamento biológico para reduzir a geração de excesso de lodo.

SABY *et al.* (2002) avaliaram o uso do processo de cloração no sistema de biorreator com membranas operado com alimentação contínua de efluente doméstico sintético. Os estudos revelaram que a dose de $0,066 \text{ gCl}_2 \text{ g}^{-1} \text{ MLSS}$ no tratamento do excesso de lodo resultou em uma redução de 60% da produção de lodo. Os autores verificaram um aumento no IVL (índice de volume de lodo), o que indica a perda das características de sedimentabilidade do lodo, e a formação de THM, porém em concentrações abaixo de $200 \mu\text{g L}^{-1}$.

2.3.1.3. Tratamento térmico e químico-térmico

Técnicas de lise celular baseada no tratamento térmico, químico (ácido ou básico) e a sua combinação para redução da geração de excesso de lodo foram propostas por ROCHER *et al.* (2001). Nos estudos preliminares, os autores observaram que o tratamento térmico-químico foi mais efetivo em comparação com a aplicação do tratamento térmico. Este tratamento foi aplicado em uma estação de

tratamento de efluentes domésticos, baseada em lodo ativado, e aplicando-se uma taxa de reciclo de 4 (a biomassa é exposta 4 vezes ao tratamento térmico-alcálico). Os autores obtiveram a redução de 37% na produção de lodo em excesso. Em termos da biodegradabilidade do lodo, após 48 h de incubação verificou-se uma eficiência de degradação do COD maior que 70 % e em 350 h maior que 85 %. Segundo LIU (2003), a hidrólise do lodo por meio químico produz uma alta taxa DBO/N. Além disso, a aplicação dessas técnicas químicas em escala industrial tem a desvantagem de promover problemas de corrosão nos reatores e a dificuldade de se fazer um bom controle/operação do processo.

2.3.1.4. Tratamento por ultrassom

O uso da técnica de ultrassom para o tratamento do excesso de lodo é uma nova aplicação dessa tecnologia em águas residuárias. A faixa de frequência do ultrassom vai de 20 kHz a 10MHz. Particularmente, em baixas frequências de 20 kHz a 40 kHz ocorre cavitação quando a pressão local na fase aquosa decai abaixo da pressão de evaporação, resultando na explosiva formação de pequenas bolhas. A cavitação é acompanhada por um elevado gradiente de pressão, um extremo aumento da temperatura dentro da bolha e na região ao redor da bolha. Conseqüentemente, a cavitação leva a lise celular. Diversas pesquisas (TIEHM *et al.*, 1997; WÜNSCH *et al.*, 2004; GONZE *et al.*, 2003; YOON *et al.*, 2004) têm sido realizadas aplicando-se como técnica de lise celular este princípio.

YOON *et al.* (2004) estudou um sistema integrado BRM-ultrassom e o sistema BRM como referência com o objetivo de atingir produção zero de excesso de lodo. A produção zero foi atingida com o sistema BRM-ultrassom sob condição de alta carga orgânica de 0,91 kg DBO₅ m⁻³ d. Segundo os autores, no sistema proposto nenhum acúmulo de inorgânicos foi verificada, porém comentaram que no caso da aplicação em escala industrial é inevitável que ocorra o acúmulo de inorgânicos e por isso se fazem necessários mais estudos. Com a alta carga orgânica aplicada no sistema BRM-ultrassom, a qualidade do efluente foi reduzida em relação ao tratamento convencional, porém, manteve qualidade satisfatória. Em relação às características do lodo do processo integrado, foi verificada a formação de espuma, provavelmente devido ao choque da carga orgânica e a presença dos polímeros protoplasmáticos das células desintegradas.

2.3.1.5. Tratamento por pulso-elétrico

O campo elétrico pulsado (PEF) pode permear a membrana celular reversível ou irreversivelmente de acordo com a carga elétrica aplicada, modificando a sua estrutura. Este tipo de inativação microbiana não térmica por alta intensidade do campo elétrico pode ser aplicado nas indústrias de alimentos para preservação dos mesmos. Porém, ainda pode ser aplicado com o objetivo de minimizar a geração de excesso de lodo. HEINZ *et al.* (2003) estudaram a aplicação de campo elétrico pulsado integrado a uma estação piloto de tratamento de efluentes, como mostrado na Figura 2.4, e avaliaram o seu efeito na redução da produção do excesso de lodo. O tratamento PEF no lodo resultou no aumento da DQO solúvel, confirmando que o campo elétrico aplicado (200 kJ kg^{-1}) permeou a membrana citoplasmática liberando os materiais orgânicos solúveis intracelulares. Os experimentos foram conduzidos durante 60 dias operando de modo contínuo com a aplicação de efluente doméstico. Os resultados mostraram a redução na produção de lodo de 53% com a aplicação do tratamento PEF. Porém, o uso dessa técnica é ainda recente para minimização de lodo e por isso são necessárias mais pesquisas em busca de reduzir o custo energético e estudar outros efluentes.

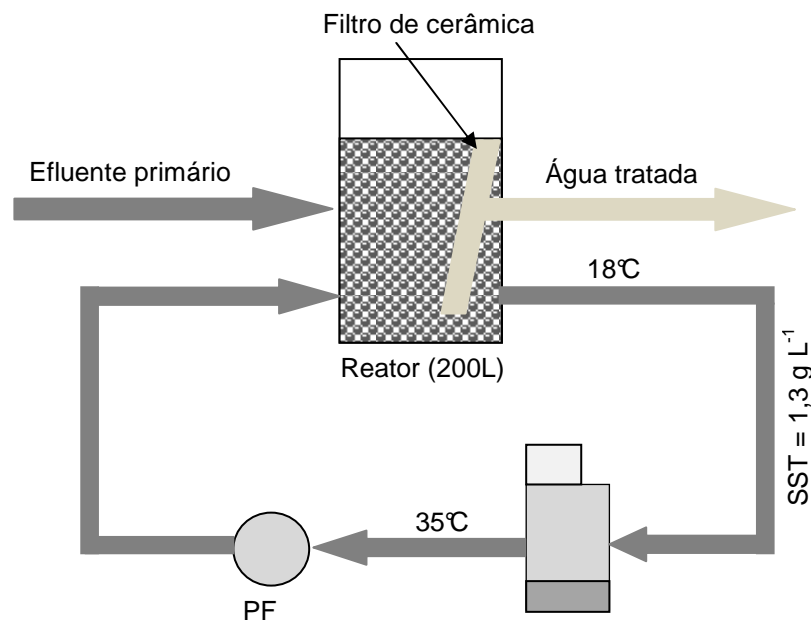


Figura 2.4. Esquema da estação piloto de tratamento de efluentes com a unidade de tratamento PEF (adaptado de HEINZ *et al.*,2003).

2.3.2. Métodos Biológicos

O processo de tratamento de efluentes pode ser considerado como um ecossistema artificial, e que o lodo ativado é um habitat ideal para diversos organismos. Uma forma de reduzir a produção de excesso de lodo é explorar macro organismos, tais como protozoários e metazoários. Esses organismos se alimentam das bactérias, conforme o nível trófico, e por isso são considerados indicadores do bom desempenho dos tratamentos biológicos aeróbicos. Os protozoários apresentam mais de 1% do peso seco da biomassa e 70% deles são ciliados. Os metazoários consistem principalmente de rotíferos e nematóides (WEI *et al.*, 2003).

Outro método também muito aplicado para minimização do lodo é o uso de desacopladores metabólicos. Para muitas bactérias aeróbias, a molécula de ATP é gerada pela fosforilação oxidativa, cujo processo consiste no transporte de elétrons de uma fonte de elevado nível de energia (substrato) para um acceptor final de elétrons (oxigênio). A teoria quimiosmótica mostra que a fosforilação oxidativa é dirigida pelo gradiente de próton construído ao redor da membrana celular. Entretanto, o acoplamento da respiração e fosforilação podem ser desviados por moléculas conhecidas como desacopladores metabólicos, os quais são capazes de diminuir o gradiente de próton ao redor da membrana celular. Como resultado, a energia gerada da oxidação dos substratos orgânicos será perdida como calor em vez de ser utilizado na geração de ATP. Conseqüentemente, a eficiência de crescimento é reduzida nas culturas microbianas contendo esses desacopladores. Geralmente, essas moléculas são formadas por ácidos fracos lipofílicos, como o nitrofenol, clorofenol, 3,5-dicloro-N-(3,4-diclorofenil)-2-hidroxibenzamida (TCS), 2,4,5-triclorofenol (TCP), carbonilcianeto-p-trifluorometoxifenilhidrazona, cresol, aminofenol, entre outros (LIU, 2003).

2.3.2.1. Tratamento por predação de bactérias

RENSINK *et al.* (1997) propuseram a aplicação de metazoários (*Tubificidae*) para redução da produção de lodo em sistema de tratamento biológico com filtro biológico e lodo ativado. O experimento no filtro (*trickling filters*) sem os vermes mostrou que a redução da DQO foi de 20 %. Em adição, ao utilizar o mesmo sistema com os vermes a redução da DQO variou de 18 a 67 %. A redução mínima foi atingida com período de tratamento de 8 dias e a máxima com 24 dias. Nos sistemas de lodo

ativado, os autores verificaram, claramente, que houve a redução da produção de lodo (0,4 para 0,15 gMLSS g⁻¹DQO) no sistema no qual foram aplicados os vermes.

Nos processos convencionais de tratamento aeróbio, a presença de predadores suprime o crescimento de bactérias e favorece o crescimento de bactérias formadoras de flocos ou biofilmes, os quais são mais protegidos contra a predação. Isto significa que boa parte da biomassa bacteriana formada no processo convencional não será consumida pelos predadores. Para superar isto, pesquisadores (RATSAK *et al.*, 1994; LEE & WELANDER, 1996; GHYOOT & VERSTRAETE, 2000) desenvolveram um sistema de dois estágios, com o objetivo de levar, primeiramente, ao crescimento bacteriano seguido do seu consumo pelos predadores. O primeiro estágio é operado com um biorreator tipo quimiostato sem retenção de biomassa e um curto tempo de retenção para induzir o crescimento bacteriano. O segundo estágio é o do predador (processos de lodo ativado ou biorreatores de membrana) com longo tempo de retenção para o crescimento dos protozoários e metazoários. De acordo com WEI *et al.* (2003), apesar dos bons resultados obtidos em termos de redução da produção de lodo biológico nesse sistema, a sua aplicação ainda é inviável devido o elevado custo de operação e construção dos reatores.

2.3.2.2. Tratamento com desacopladores metabólicos

YANG *et al.* (2003) compararam o efeito de quatro desacopladores metabólicos (*p*-clorofenol, *m*-clorofenol, *o*-nitrofenol, *m*-nitrofenol) na redução da produção de lodo em processo de lodo ativado. Em todos os testes foi mantido constante a concentração de biomassa e substrato e as concentrações dos metabólicos variaram entre 0 a 20 mg L⁻¹. Os resultados mostraram que o *m*-clorofenol é mais eficiente na minimização da produção de lodo (85%) quando comparado ao *p*-clorofenol (58%), ambos na concentração de 20 mg L⁻¹. Em termos da DQO foi observada uma queda na remoção de DQO de 13,5% para o *meta* e 8,9% para o *p*-clorofenol. Em relação ao nitrofenol, o *o*-nitrofenol apresentou maior redução (86%) da produção de lodo do que o *m*-nitrofenol, com uma queda na eficiência de remoção de DQO de 13,2% e 26% , respectivamente.

LOW *et al.* (2000) verificaram ao aplicar *p*-nitrofenol durante o tratamento biológico por lodo ativado, que a presença do desacoplador metabólico causou a mudança na população microbiana e a proliferação de bactérias filamentosas. A

redução da biomassa de 49% foi conseguida com uma queda na eficiência de remoção de substrato DQO de 96% (sem o *p*-nitrofenol) para 68,5% (com o *p*-nitrofenol). CHEN *et al.* (2002) conseguiram com testes em bateladas, aplicando TCS no lodo ativado bruto, a redução de 40% no crescimento do lodo com a dosagem de 0,8 mgTCS L⁻¹ e com 30 dias de operação. Com essa concentração a remoção de substrato (DQO) não foi afetada. Tal redução na produção de biomassa é associada ao aumento da atividade microbiana.

Um dos grandes problemas associado ao uso dos desacopladores metabólicos é o consumo elevado de oxigênio em relação ao sistema convencional. De acordo com LIU (2003), alguns pesquisadores observaram o aumento no consumo da taxa específica de oxigênio de 8 gO₂ g⁻¹SSV para 20 gO₂ g⁻¹SSV quando aplicou-se TCS. Outro problema é que certos desacopladores são prejudiciais ao meio ambiente.

2.3.2.3. Tratamento com DOSFOLAT®XS

O Ácido Fólico, uma vitamina do Complexo B, é essencial para o crescimento e metabolismo de todas as células. A adição dessa vitamina ao efluente aumenta a variedade, o número e a atividade dos microorganismos no tratamento de efluente. O ácido fólico natural aparece em sistemas de biocenose somente na forma de traços. Para as bactérias e organismos maiores, entretanto, o ácido fólico é um metabólito essencial, mas somente algumas bactérias são capazes de sintetizá-lo. Para a maioria delas e para todos os organismos maiores, o ácido fólico é uma vitamina indispensável. Portanto, a composição dos sistemas de biocenose, geralmente é orientada pela deficiência natural de ácido fólico. A Figura 2.5 apresenta a estrutura química do ácido fólico.

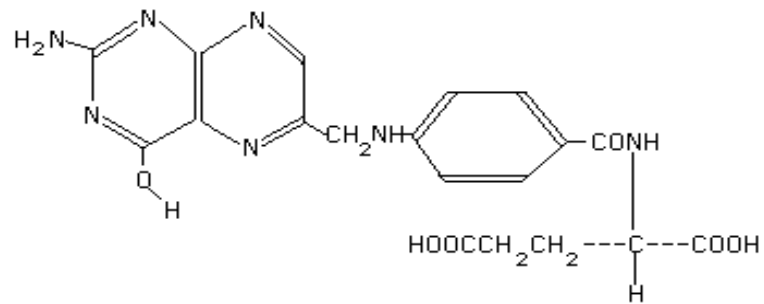


Figura 2.5. Estrutura química do ácido fólico (STRUNKHEIDE, 2004).

A forma biologicamente ativa do ácido fólico é o ácido 5,6,7,8-tetrahidrofólico e seus derivados. A formação do ácido 5,6,7,8-tetrahidrofólico está apresentada na Figura 2.6. Existem quatro diferentes formas de coenzimas encontradas nos seres humanos: 10-formil-tetrahidrofólico; 5,10-metil-tetrahidrofólico; 5,10-metileno-tetrahidrofólico e o 5-metil-tetrahidrofólico. Na forma ativa, o ácido fólico está envolvido nos processos metabólicos que podem ser subdivididos em categorias do metabolismo das proteínas e do ácido nucléico. As coenzimas do ácido fólico participam na degradação e formação de vários aminoácidos. O ácido fólico tem uma importante influência na síntese de DNA e biosíntese de proteína, tal que a sua deficiência causa disfunções específicas (STRUNKHEIDE, 2004).

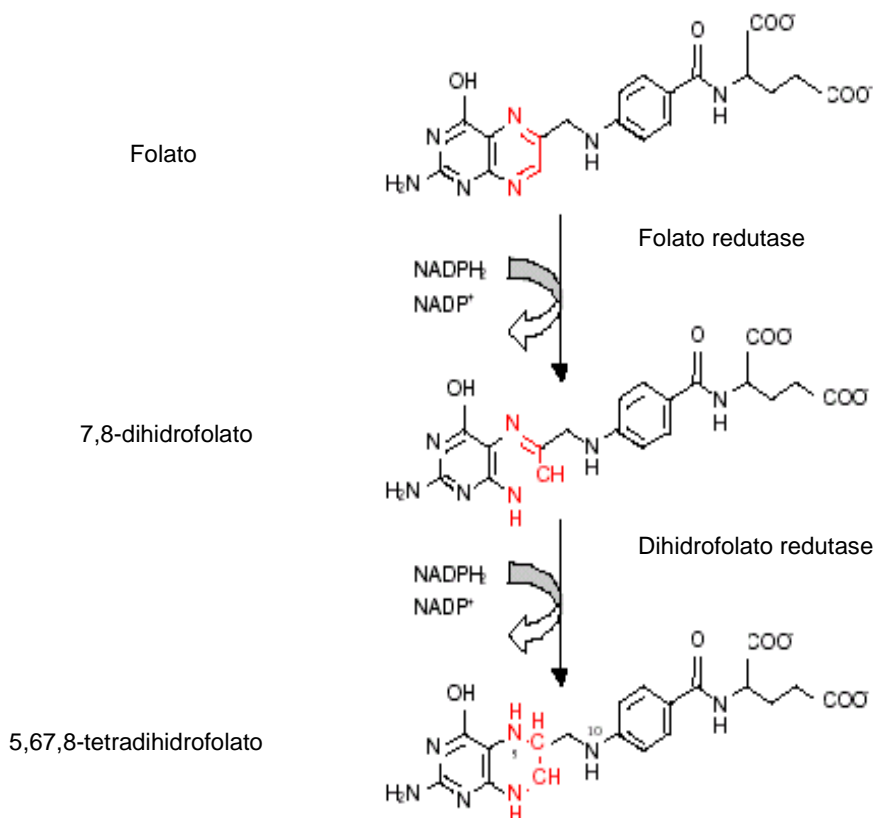


Figura 2.6. Formação do ácido 5,6,7,8-tetrahidrofólico (STRUNKHEIDE, 2004).

Foi desenvolvido um produto a base de derivados quimicamente estáveis do ácido fólico, denominado de DOSFOLAT[®]XS, o qual age como micronutrientes em certas bactérias e estimula o metabolismo dos microrganismos presentes no tanque de lodo ativado. Isto contribui para o desenvolvimento de biomassa saudável, eficiente e o conduz a uma melhoria e aceleração significativa dos processos de lodo ativado (DOSFOTAT, 2004). O ácido fólico presente no DOSFOLAT[®]XS em contato com o lodo das estações de tratamento tem a função de regular o metabolismo (quebra do ácido fórmico com o oxigênio formando dióxido de carbono e água). Além do ácido fólico, esse produto contém outros co-fatores bioquímicos que agem sinergicamente para o efeito da rápida conversão da atividade metabólica no processo de lodo ativado (STRUNKHEIDE, 2004).

A presença de fatores anti-estresse, isto é, ácido fólico e outros componentes biológicos ativos, conduzem as seguintes aplicações do DOSFOLAT[®]XS: controle de *bulking* filamentoso (intumescimento do lodo), *pin floc*, crescimento disperso e

problemas de espuma associados com a separação do lodo ativado; retorno à sedimentação normal com estável e baixo IVL; reduzida produção de lodo através da digestão mais completa e melhora nas características do lodo; e rápido *start up* do reator, assim como melhor estabilidade em resposta a choques tóxicos, de vazão, carga e temperatura. O aumento na eficiência da planta e a estabilidade são alcançados naturalmente pelo efeito estimulante do ácido fólico no crescimento da biomassa e no metabolismo.

O DOSFOLAT[®]XS tem sido aplicado nas estações de tratamento de esgoto doméstico e industrial nos Estados Unidos. A aplicação desse produto em processo de lodo ativado tem reduzido significativamente a produção de excesso de lodo. Na Alemanha tem sido usado com o mesmo objetivo, além também de aumentar a estabilidade do processo. De acordo com STRUNKHEIDE (2004) a aplicação desse produto em estações de tratamento na Alemanha alcançou uma redução de $45 \pm 15\%$ na produção de excesso de lodo.

Algumas indústrias no Brasil já vêm utilizando o DOSFOLAT[®]XS nas estações de tratamento de efluentes. A Santista Têxtil em Americana/SP é um exemplo. Os resultados demonstraram a diminuição dos microrganismos filamentosos, melhora na sedimentabilidade do lodo reduzindo o índice de volume do lodo e a formação de flocos largos e coesos. Foi observada a proliferação de protozoários, indicando estabilidade do sistema. Com relação a redução da produção de excesso de lodo verificou-se nos primeiros 5 dias a redução de 23%, com 30 dias de 38,7% e com 90 dias de 38%.

2.4. Processo H_2O_2/O_3

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em solução pode se decompor em espécies radicalares, ou de acordo com o seu potencial padrão de redução ($E^0 = +1,77$), pode reagir diretamente com as substâncias químicas presentes no efluente, oxidando-as. Para a maior eficiência da aplicação de H_2O_2 utiliza-se sua combinação com outras técnicas oxidativas avançadas, como o ozônio. O peróxido na presença de ozônio reage formando radicais hidroxila ($HO\bullet$) que tem elevado poder de oxidação, o que melhora o desempenho do processo de oxidação.

No processo H_2O_2/O_3 , o peróxido de hidrogênio reage com o ozônio quando presente como ânion, HO_2^- . A taxa de reação do sistema peróxido hidrogênio/ozônio é baseada na concentração inicial de ambos oxidantes (GOTTSCHALK *et al.*, 2002), como apresentado nas Equações de 2.25 a 2.27,



A reação de ozônio com peróxido de hidrogênio não dissociado é desprezível (GOTTSCHALK *et al.*, 2002), como mostrado na Equação 2.28.



A reação continua ao longo de caminhos indiretos e os radicais HO^\bullet são produzidos. A combinação das reações mostradas pelas Equações 2.2 a 2.9 e a Equação 2.28, mostra que duas moléculas de ozônio produzem dois radicais hidroxilas HO^\bullet , como apresentado na Equação 2.29:



Não há registros na literatura de estudos realizados com o objetivo de aplicar o processo H_2O_2/O_3 para minimização da produção de lodo biológico. Alguns trabalhos foram realizados aplicando o processo Foto-Fenton, que utiliza peróxido. TOKUMURA *et al.* (2007) relatou que através de experimentos com um foto-reator em batelada, aplicando-se uma razão $[H_2O_2]/[Fe]$ de 100 ($[H_2O_2]_{inicial}$ de 2 a 4 g L^{-1}), que o sistema

Foto-Fenton parece ser uma técnica viável para desintegração do excesso de lodo ativado. Porém, apresentou uma desvantagem, o íon ferro dissolvido foi adsorvido nas partículas do lodo biológico.

2.5. Ozonização em meio alcalino

A molécula de O₃ quando presente em água altamente pura com pH abaixo de 6,0 é muito estável, porém em pH acima de 7,0 ela se decompõe formando radicais HO•. A taxa de decomposição do ozônio aumenta à medida que o pH aumenta e torna-se instantânea em pH 10,0 (WATER QUALITY ASSOCIATION, 1999).

O ataque dos radicais HO• aos compostos orgânicos pode dar-se por três maneiras: pela adição do radical, abstração de um átomo de hidrogênio ou pela transferência de elétrons (HUANG *et al.*, 1993). Compostos orgânicos contendo sistemas aromáticos ou ligações múltiplas carbono-carbono sofrem reação de adição de hidroxila devido à nuvem de elétrons π dos anéis aromáticos, como apresentado na Equação 2.30.



A reação com compostos orgânicos insaturados são via abstração de hidrogênio e está representada na Equação 2.31.



A transferência de elétrons ocorre em reações do radical HO• com espécies orgânicas, com também com íons inorgânicos, como por exemplo, com o íon ferroso, como apresentado pela Equação 2.32.



A decomposição do ozônio em radicais HO•, é um ponto positivo da ozonização, devido à oxidação de poluentes ocorrer por um oxidante mais reativo. A literatura apresenta muitos trabalhos do uso de ozônio aplicados em efluentes industriais e domésticos com o objetivo de aumentar a biodegradabilidade de compostos de difícil degradação biológica que possam estar presentes em efluentes. Entretanto, em relação a sua aplicação para redução da produção de lodo biológico com o intuito de minimizar o custo com ozônio, não há nenhum relato.

2.6. Efeito do ozônio sobre a célula microbiana

A parede celular é uma estrutura rígida e porosa que envolve externamente a membrana plasmática de quase todas as bactérias conhecidas. A parede celular é constituída por uma rede macromolecular polissacarídica denominada peptidoglicana ou mureína. A principal função da parede celular é prevenir a ruptura das células bacterianas quando a pressão interna é maior que a externa (TORTORA, 2005). As bactérias podem ser divididas em dois subgrupos em função da estrutura da sua parede celular: bactérias Gram-positivas e Gram-negativas.

As bactérias Gram-positivas são constituídas por uma parede celular espessa de 20 a 80 nm de espessura de peptidoglicana. O peptidoglicana é um polímero de cadeia muita longa que forma uma rede de cadeias de polissacarídeos interconectadas por pequenas cadeias peptídicas (SVENSSON, 2005). Além disso, as bactérias Gram-positivas contêm ácidos tecóicos, que são constituídos de um álcool e de fostato. As bactérias Gram-negativas são mais complexas que as Gram-positivas e são formadas por uma fina camada de peptidoglicana (2 a 15 nm). Devido ao fato de apresentarem uma pequena quantidade de peptidoglicana, são mais susceptíveis ao rompimento mecânico. As bactérias Gram-negativas apresentam uma membrana externa que envolve a parede celular (TORTORA, 2005). Essa membrana tem uma estrutura incomum para membranas celulares por apresentar uma camada fosfolipídica – voltada para a parede celular – e uma camada superposta constituída de um lipopolissacarídeo.

O primeiro contato do ozônio com a célula bacteriana é na parede celular. Algumas pesquisas foram realizadas e estudaram o efeito do ozônio sobre as bactérias, como *Escherichia coli* (SCOTT & LESHER, 1963), e também o seu efeito no crescimento celular e mudanças estruturais de bactérias Gram-positivas (*Staphylococcus aureus* e *Bacillus subtilis*) e Gram-negativas (*Escherichia coli*, *Salmonella sp.*) com a finalidade de compreender como o ozônio age inativando os microrganismos (THANOMSUB, 2002).

SCOTT & LESHER (1963) observaram que o ponto de ataque primário do ozônio ocorre na superfície da célula bacteriana, podendo envolver a parede celular ou membrana plasmática, provavelmente por reagir nas duplas ligações de lipídios, e conseqüentemente alterando a permeabilidade da membrana. Havendo uma variação na permeabilidade, a solução menos concentrada penetrará a célula (processo de osmose). Com isso, chegará um ponto em que a célula não mais suporta a entrada dessas substâncias e ocorre o rompimento da parede celular (lise celular). Com a destruição da célula, o material intracelular (DNA, RNA, proteínas, entre outros) é liberado para o meio. Os autores verificaram que o ozônio atacou a estrutura dos ácidos nucleicos, porém isso só ocorreu depois que os ácidos nucleicos foram liberados para o meio por lise celular.

THANOMSUB *et al.* (2002) observaram por meio de microscopia eletrônica que as bactérias, tanto Gram-positivas quanto as Gram-negativas, sofreram mudanças em sua estrutura, como a deformação e outros danos na superfície da célula bacteriana. Isso foi conseguido após exposição das células ao ozônio por mais de 30 min. Quando as células foram expostas por 60 min, elas apresentaram um padrão irregular devido à ocorrência de colapso e deformidade, pois a membrana celular rompeu (processo de lise celular) liberando o material intracelular para o meio, conseqüentemente causando a morte da bactéria.

Com relação à interação do ozônio no lodo biológico, pouco se conhece, pois o lodo biológico é constituído por uma matriz complexa de células e material orgânico e metálico. O ozônio apresenta alta reatividade com substâncias que contêm duplas ligações e compostos de enxofre, sendo assim, acredita-se que na célula, o ozônio atacará os ácidos graxos insaturados, enzimas contendo tiol, proteínas, lipídios e peptídeos (como a glutatona). DZIURLA *et al.* (2005) avaliaram a variação da taxa de respiração celular e da concentração de glutatona no lodo ativado após exposição a doses baixas de ozônio ($10\text{mgO}_3\cdot\text{g}^{-1}\text{COD}$). Os autores concluíram que houve a

diminuição da atividade celular e da concentração de glutathione após a ozonização. Isto significa que a glutathione e os compostos celulares envolvidos no processo de respiração foram oxidados pelo ozônio e que houve uma alteração da permeabilidade da membrana seguida da reação do ozônio com os lipídios da parede celular.

ZHAO *et al.* (2007) estudaram os efeitos da ozonização no lodo biológico, investigando a concentração de proteínas e carboidratos no meio líquido antes e após a aplicação de ozônio na faixa de 0,03 a 0,28 gO₃ g⁻¹ SSV e verificaram o aumento da concentração de ambas substâncias, sendo mais significativa a elevação da concentração de carboidratos. Neste contexto, os resultados indicaram que o aumento de proteínas se deu até a dosagem de 0,14 gO₃ g⁻¹ SSV, depois manteve-se constante. Enquanto que, no caso dos carboidratos, a sua concentração aumentou até a dosagem de 0,20 gO₃ g⁻¹ SSV, decaindo logo depois. Segundo os autores isso ocorreu porque acima dessa dosagem houve a oxidação total de parte dos carboidratos a CO₂.

Esses trabalhos mostram que o ozônio ataca a célula microbiana na superfície da célula, reagindo com os compostos insaturados e/ou compostos de enxofre, danificando a parede celular. Esse mesmo comportamento é esperado na ozonização das células microbianas que constituem o lodo biológico. Porém, a diferença na estrutura da parede celular das bactérias Gram-positivas e Gram-negativas influencia no menor ou maior efeito danoso causado pelo ataque com o ozônio. A Figura 2.7 mostra as etapas do processo de lise celular causada pela ação do ozônio.

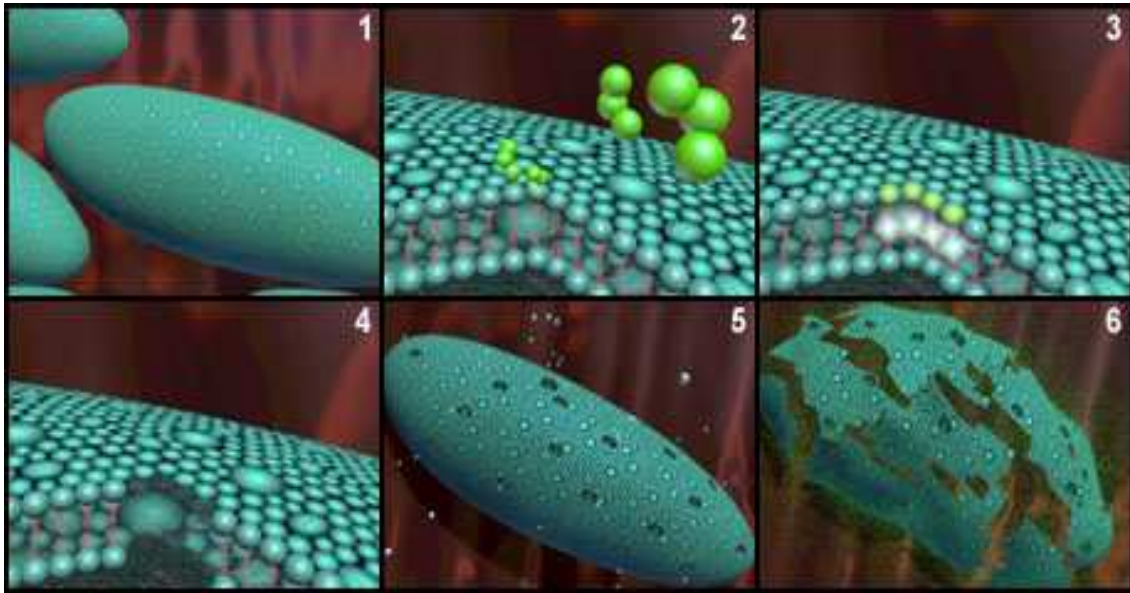


Figura 2.7. (1) Célula bacteriana (imagem computacional); (2) Molécula de ozônio entrando em contato com a parede celular; (3) Ozônio penetrando e criando uma abertura na parede celular; (4) Efeito do ozônio na parede celular; (5) Célula bacteriana depois do ataque de algumas moléculas de ozônio; (6) Destruição da célula – processo de lise celular (Retirado de: http://www.ozoneapplications.com/info/bacteria_destruction.htm).

2.7. A influência do ozônio na produção de lodo biológico

Há poucos relatos na literatura que expliquem como o ozônio contribui na redução da produção de lodo biológico. YASUI & SHIBATA (1994) avaliaram o processo de ozonização como tecnologia alternativa para auxiliar o processo biológico e tentaram explicar como o ozônio age, promovendo a redução da produção de excesso de lodo. A Figura 2.8 mostra o esquema de um sistema de lodo ativado acoplado ao estágio de ozonização proposto por esses autores.

O processo consiste de uma etapa de ozonização do lodo biológico e sua posterior biodegradação no reator aeróbio. Nesse processo, uma parte do lodo de reciclo é ozonizado e retorna para o tanque aeróbio com o restante do lodo de reciclo não ozonizado. Parte da biomassa ozonizada é mineralizada pelo tratamento biológico. À medida que aumenta a recirculação da biomassa a ser tratada (matéria orgânica biodegradável gerada na ozonização de parte do lodo biológico) aumenta também o grau de mineralização dessa biomassa, de modo que chegará um momento

em que a mineralização da biomassa será equivalente à aquela gerada da matéria orgânica contida no afluente. Com isso, ocorrerá uma redução da produção de lodo biológico.

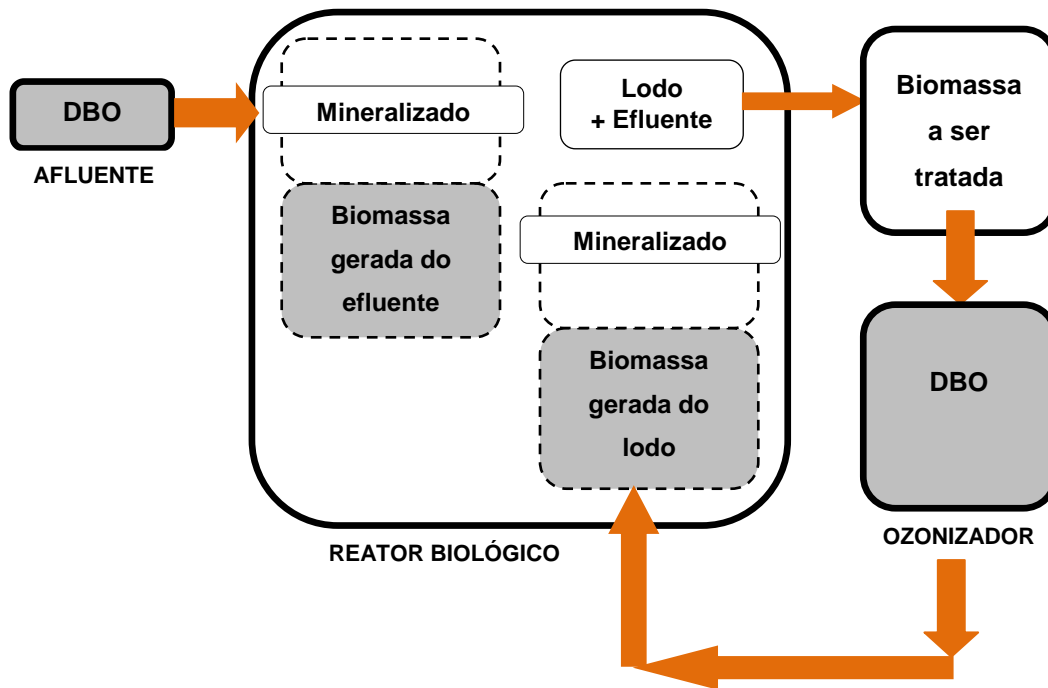


Figura 2.8. Esquema do processo de lodo ativado com a etapa de ozonização (adaptado de YASUI & SHIBATA, 1994).

Os estudos realizados por YASUI & SHIBATA (1994) em um sistema de tratamento combinado lodo ativado/ozonização mostraram que o desempenho do processo de redução da produção de lodo biológico depende da dose de ozônio e da taxa de recirculação entre os estágios de ozonização e tratamento biológico. Eles comentaram que a taxa de recirculação (massa de biomassa a ser tratada) é diretamente proporcional à eficiência de redução de lodo, de acordo com os dados experimentais obtidos. Os resultados dos experimentos indicaram que a eliminação do excesso de lodo foi obtida quando 3 vezes, tanto biomassa quanto aquela gerada da matéria orgânica do efluente foi recirculada. Segundo os autores isto indica que 1/3 da biomassa ozonizada é mineralizada biologicamente e os outros 2/3 são convertidos novamente em lodo ativado. Dessa forma, os autores concluíram que a eficiência de redução da produção de lodo é proporcional à quantidade de biomassa a ser tratada.

Resultados similares foram obtidos por YASUI et al. (1996) em seu segundo trabalho, no qual eles avaliaram a redução da produção de lodo no tratamento de diferentes tipos de efluentes industriais.

Entretanto, é importante ressaltar que a redução da produção de excesso de lodo biológico não é dada pela ozonização, e sim, pela eficiência do processo de lise celular promovida pela ação do ozônio. Como já foi discutido no item 2.3.1 a lise celular é a etapa limitante do processo de redução da produção de lodo.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Esse capítulo descreve a etapa experimental da tese (materiais, métodos analíticos e equipamentos), que foi constituída de duas etapas: ensaios em batelada (etapa de ozonização) e em reator em regime contínuo (sistema de lodo ativado convencional e com etapa de ozonização). Todos os experimentos foram realizados com lodo biológico e efluente industrial fornecido pela indústria de borracha sintética Petroflex.

3.1. Materiais

3.1.1. Soluções e reagentes

Os reagentes que foram utilizados para realizar as análises de DQO, proteínas, amônia, DNA, polissacarídeos, nos testes hidrodinâmicos do reator biológico e no processo de ozonização, processo de peroxidação (H_2O_2) e processo combinado H_2O_2/O_3 são descritos a seguir.

- Ácido sulfúrico - Vetec
- Cloreto de sódio - Vetec
- Cloreto de cobalto - Vetec
- Nitrito de sódio - Vetec
- D(+) glucose anidra - Vetec
- Dicromato de potássio - Vetec
- Sulfato ferroso amoniacal - Vetec
- Hidróxido de sódio - Vetec
- Peróxido de Hidrogênio - Vetec
- Fenol - Vetec
- Albumina - Merck

- Bisbenzidina - Sigma

- Ácido deoxiribonucleico genômico ultra *calif thymus* - Sigma código D4764

3.1.2. Métodos Analíticos

3.1.2.1. pH

As leituras do pH foram realizadas, pelo método potenciômetro, com um medidor de pH da marca QUIMIS modelo Q-400M1.

3.1.2.2. Nitrogênio amoniacal (NH_4^+)

A concentração de nitrogênio amoniacal foi determinada utilizando um eletrodo de íon seletivo, marca ORION, modelo 720A. As amostras foram previamente tamponadas com uma solução básica (ISA – Ionic Strength Adjustor). As amostras contendo lodo biológico foram previamente filtradas em uma membrana de éster de celulose da Millipore, com diâmetro de poro médio de 0,45 μm . As amostras foram diluídas cinco vezes. O nitrogênio amoniacal é expresso em mg L^{-1} .

3.1.2.3. Carbono Orgânico Dissolvido

A concentração de carbono orgânico dissolvido foi determinada utilizando-se um Analisador de Carbono Orgânico Total da marca Shimadzu modelo 5000 A. O método é baseado na combustão catalítica em temperatura elevada (680°C), quantificando-se o CO_2 formado. A detecção é realizada por um detector de infravermelho não dispersivo. Todas as análises foram realizadas em duplicata. As amostras foram previamente filtradas em uma membrana de éster de celulose da Millipore, com diâmetro de poro médio de 0,45 μm . O COD é expresso em mg C L^{-1} .

3.1.2.4. Demanda Química de Oxigênio

A metodologia para determinação da DQO foi conduzida segundo a metodologia da “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 2005), denominado método colorimétrico – método 5220A. Foi utilizado um

Espectrofotômetro HACH modelo DR2000 para a leitura da absorvância. As amostras foram previamente filtradas em uma membrana de éster de celulose da Millipore, com diâmetro de poro médio de 0,45 μm . Todas as análises foram realizadas em triplicata. A DQO é expressa em $\text{mgO}_2 \text{L}^{-1}$.

3.1.2.5. Sólidos Suspensos Totais e Voláteis

A quantidade de sólidos suspensos totais e voláteis foi determinada pelos métodos 2540 D e 2540 E, respectivamente, segundo a metodologia da “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 2005). Inicialmente, secou-se a membrana de filtro tipo Watman, faixa média, em uma mufla (modelo Fornitec) à 550°C por 1 hora. Filtraram-se de 5 a 50 mL da amostra na membrana de filtro, previamente tarado, por meio de uma bomba de vácuo, marca J/B modelo DV-42. Em seguida, colocou-se em uma estufa (Fabber-Primar modelo 219) a 105°C por 12 horas. Após o período de secagem o material foi, então, pesado e submetido à calcinação em uma mufla a 550°C por 1 hora. Todas as análises foram realizadas em duplicata. Os SST e SSV são expressos como mg L^{-1} .

3.1.2.6. Taxa Específica de Consumo de Oxigênio (Specific Oxygen Uptake Rate - SOUR)

A taxa de consumo de oxigênio (Oxygen Uptake Rate - OUR) foi determinada segundo a metodologia APHA (2005). Tomaram-se 100 mL da amostra de lodo biológico e colocaram-se para decantar por 1 hora. Removeu-se o sobrenadante e transferiram-se 45 mL da amostra decantada para um frasco de DBO de 300 mL. Verificou-se a concentração de oxigênio dissolvido (OD) no efluente. Estando abaixo de $6 \text{ mgO}_2 \text{L}^{-1}$, a amostra de efluente foi aerada até a sua saturação. Completou-se o volume do frasco de DBO com o efluente e sob agitação constante, mediu-se a concentração de oxigênio dissolvido em intervalos de 15 segundos. O decaimento da concentração de OD foi acompanhado por um eletrodo de oxigênio dissolvido WTW modelo StirrOX G (oxímetro WTW modelo Oxi 538) até o valor de OD ser menor que $1 \text{ mgO}_2 \text{L}^{-1}$. Construiu-se uma curva concentração de OD versus tempo, cuja inclinação é o OUR, expresso em $\text{mgO}_2 \text{L}^{-1} \text{h}^{-1}$. A taxa específica de consumo de oxigênio (SOUR) é obtida dividindo o valor do OUR pela concentração de sólidos suspensos voláteis contida no frasco de DBO. O SOUR é expresso em $\text{mgO}_2 \text{g}^{-1} \text{SSV L}^{-1} \text{h}^{-1}$.

3.1.2.7. Determinação de proteínas

Para determinação de proteínas foi usado o método de BRADFORD (1976), baseado na reação com Coomassie Brilliant Blue G-250, com leitura da absorbância a 595 nm, em espectrofotômetro HACH, modelo DR2000, utilizando albumina bovina como padrão. Para quantificar a proteína livre na fase aquosa, a amostra foi filtrada através de filtros Millipore com tamanho de poro de 0,22 μm . Após a filtração as amostras foram congeladas até a análise. Uma curva padrão com albumina bovina foi preparada sob as mesmas condições no mesmo dia das análises. A concentração de proteínas é expressa em mg L^{-1} .

3.1.2.8. Determinação de DNA

A dosagem de DNA foi realizada segundo a metodologia de CESARONE *et al.* (1979). A bisbenzidina, comumente conhecida por corante Hoechst 33258 (H 33258), na presença do DNA exibe mudanças nas características de fluorescência, fazendo a detecção por espectrofluorimetria (excitação a 360 nm e emissão a 450 nm). Uma curva analítica usando padrão de DNA ultra *calf thymus* da SIGMA código D4764 foi preparada para quantificar a concentração de DNA presente na amostra. A concentração de DNA é expressa em mg L^{-1} .

3.1.2.9. Determinação de polissacarídeos

Para determinação de polissacarídeos foi usado o método fenol/ácido sulfúrico de DUBOIS (1956), com leitura da absorbância a 490 nm, em espectrofotômetro HACH, modelo DR2000, utilizando glicose como padrão. Para quantificar os polissacarídeos na fase aquosa, a amostra foi filtrada através de filtros Millipore com tamanho de poro de 0,22 μm . Após a filtração as amostras foram congeladas até a análise. Uma curva padrão com glicose foi preparada sob as mesmas condições, no mesmo dia das análises. A concentração de polissacarídeos é expressa em mg L^{-1} .

3.2. Primeira etapa – Testes de ozonização do lodo biológico em batelada

3.2.1. Caracterização do lodo biológico

O lodo biológico foi fornecido pela Petroflex, indústria de borracha sintética, situada na cidade de Duque de Caxias, Rio de Janeiro. O lodo utilizado para ozonização foi o lodo de reciclo, saída do decantador secundário. A caracterização do lodo consistiu da análise dos seguintes parâmetros: Sólidos suspensos totais, Sólidos suspensos voláteis, pH, Nitrogênio amoniacal (NH_4^+), Demanda química de oxigênio, Carbono orgânico dissolvido e Taxa específica de consumo de oxigênio.

3.2.2. Ozonização do lodo biológico

3.2.2.1. Sistema de Ozonização

Um sistema de ozonização foi montado no Laboratório de Controle de Poluição das Águas (LABPOL/PEQ) do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ. O referido sistema consistiu de um reator de vidro de 7,5 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento e um gerador de ozônio (Multivácuo modelo MV06) com fluxo de oxigênio puro de 1L min^{-1} . A ozonização foi realizada de forma intermitente, segundo sugerido na literatura por KAMIYA & HIROSUJI, 1998. A Figura 3.1 mostra o sistema de ozonização.



Figura 3.1. Sistema de ozonização do lodo biológico. (1) Gerador de ozônio; (2) Coluna de borbulhamento; (3) rotâmetro; (4) agitador magnético.

3.2.2.2. Ozonização do Lodo Biológico

A ozonização do lodo biológico teve a finalidade de oxidar parcialmente os componentes biológicos presentes, tornando-os biodegradáveis para posterior degradação biológica no tanque de aeração. Primeiramente, o ozônio reage com a parede celular dos microrganismos (majoritariamente bactérias) rompendo-a e assim liberando os componentes intracelulares para o meio líquido.

Para avaliar as melhores condições de ozonização, em termos de dosagem, diferentes concentrações de ozônio (12, 30 e 50 $\text{mgO}_3 \text{ L}^{-1}$) foram investigadas variando o tempo de ozonização (5, 10 e 15 min). Para cada concentração de ozônio foram aplicados os três tempos de reação. Um volume de 500 mL do lodo biológico de reciclo foi utilizado em cada experimento de ozonização. Um analisador de ozônio marca IN USA modelo H1 foi utilizado para medir a quantidade de ozônio na corrente gasosa da entrada e da saída do reator de ozonização de modo a obter a quantidade

em massa de ozônio consumida em cada condição de ozonização. Os experimentos de ozonização do lodo biológico foram realizados de modo intermitente, intercalando de 2,5 em 2,5 min para o tempo de 5 min e intercalando de 5 em 5 min para os tempos de 10 e 15 min. As determinações foram feitas em triplicata.

3.2.2.3. Teste de inviabilidade celular

Após a célula sofrer uma ação de um agente externo, a célula vem a morrer algum tempo depois. Esse teste teve como finalidade verificar se ocorre diminuição da atividade celular após (horas) a aplicação do processo de desintegração celular, que neste caso foi a ozonização. O teste consistiu em medir a taxa específica de consumo de oxigênio (SOUR) em 2, 3, 4, 5 e 6 horas após a ozonização do lodo biológico.

3.2.2.4. Avaliação da ozonização do lodo biológico em pH alcalino

Amostras de 500 mL de lodo biológico foram ozonizadas em pH 7,3 e pH 10. A correção de pH foi realizada usando uma solução de NaOH 5 mol L⁻¹. A ozonização foi realizada com uma concentração de ozônio de 30 mg L⁻¹ com tempos de reação de 5, 10 e 15 min. Foram realizadas as seguintes análises: DQO, SOUR, sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis e nitrogênio amoniacal.

3.2.2.5. Avaliação do processo H₂O₂/O₃ no lodo biológico

Como já foi discutido, o peróxido de hidrogênio se decompõe em solução podendo oxidar diretamente substâncias presentes nos efluentes. Porém, devido o seu poder de oxidação relativamente baixo, pode-se acentuar seu potencial de oxidação via acoplamento com outras técnicas oxidativas. O uso de H₂O₂ com ozônio é uma alternativa que pode contribuir para minimizar o custo com ozônio. Diante disso, experimentos com o processo H₂O₂/O₃ foram conduzidos com a finalidade de avaliar a viabilidade de aplicar esse processo combinado em vez do processo único de ozonização. Além disso, foi aplicado apenas o peróxido de hidrogênio (peroxidação) para verificar a possível oxidação e danos na parede celular.

Os experimentos foram realizados com um volume de lodo biológico de 500 mL. A concentração de peróxido de hidrogênio aplicada foi de 300 mg L⁻¹ e a concentração de ozônio de 30 mg L⁻¹. A ozonização foi realizada com tempos de reação de 5, 10 e 15 min. O processo de ozonização foi realizado de modo intermitente. O peróxido de hidrogênio foi adicionado diretamente no reator e imediatamente após foi dado início à ozonização.

Com o objetivo de verificar a ação apenas do H₂O₂ na concentração aplicada, uma quantidade de H₂O₂ foi adicionada a uma amostra de lodo biológico de modo que sua concentração fosse de 300 mg L⁻¹. Homogeneizou-se com um bastão magnético durante o mesmo período de tempo em que foi realizado o experimento aplicando H₂O₂/O₃. Foram realizadas as seguintes análises: SOUR, COD, SST, SSV e amônia. Nos experimentos feitos com H₂O₂, a análise de DQO foi substituída pela de COD, pois o peróxido de hidrogênio é interferente nesta análise.

3.2.2.6. Caracterização microscópica do lodo biológico

Observações do lodo biológico (biomassa) em suspensão foram realizadas utilizando um microscópio óptico modelo H500 HUND, acoplado a uma câmara Nikon Coolpix 3500 .

Uma alíquota da biomassa em suspensão foi transferida para uma lâmina de vidro e em seguida a amostra foi coberta por uma lamínula. As observações microscópicas foram feitas com as lentes de 10 e 40, correspondendo, respectivamente, aos aumentos de 100x e 400x.

3.2.2.7. Ação do ozônio na parede celular microbiana

Segundo WANG *et al.* (2006), o lodo biológico contém substâncias poliméricas extracelulares (SPE), bactérias e uma grande quantidade de água. As SPE aumentam a estabilidade do lodo biológico que contém em seu interior proteínas, polissacarídeos, lipídios, uma pequena quantidade de DNA e sais orgânicos. Colocando o lodo biológico em uma situação de estresse (com substâncias oxidantes), as substâncias do interior das células e as SPE serão liberadas para o meio líquido.

Com o objetivo de verificar se o ozônio promoveu a ruptura da parede celular microbiana e desintegração das SPE, determinações de DNA e de proteínas foram realizadas na fase líquida antes e após a ozonização em dois valores de pH (7,3 e 10,0) e para as amostras após aplicação dos processos H_2O_2 e H_2O_2/O_3 .

3.3. Segunda etapa – Processo contínuo

Nessa segunda etapa, foi construído um sistema de lodo ativado em escala de laboratório. Em uma primeira fase, foi monitorado um processo de lodo ativado convencional para determinar a quantidade de lodo produzida e a eficiência de remoção da matéria orgânica. Em uma segunda fase, nesse mesmo sistema foi introduzida a etapa de ozonização de parte do lodo. Foi variado o percentual do lodo de reciclo ozonizado e a vazão de reciclo. Para cada modificação realizada foi determinada a produção diária de lodo biológico e a eficiência de remoção de matéria orgânica do sistema e comparada com o processo convencional.

3.3.1. Sistema de lodo ativado convencional

Um sistema de lodo ativado foi montado no Laboratório de Controle de Poluição das Águas (LABPOL/PEQ) do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ. A unidade experimental, conforme mostrada na Figura 3.2, foi constituída de um reator biológico de acrílico, nas dimensões de 23,7 m x 12,0 m x 24,5 m (espessura, largura e altura), resultando em um volume útil de 5,0 L. Na saída do reator foi conectado um tubo plástico para fazer ligação com um decantador retangular, cujas dimensões foram de 0,05 m x 0,15 m x 0,14 m. O decantador tem um volume útil de 1,0 L. Na parte inferior do decantador a biomassa decantada foi removida por meio de um dreno. Enquanto que na parte superior o efluente clarificado foi descartado.



Figura 3.2. Sistema experimental usado nos ensaios de operação contínua. (1) reator biológico; (2) decantador secundário; (3a) bomba de lodo de reciclo e (3b) bomba de alimentação; (4) efluente de alimentação; (5) lodo de reciclo; (6) descarte do efluente clarificado; (7) rotâmetro.

O sistema de aeração do reator biológico foi proveniente de uma linha de ar comprimido, sendo a vazão de ar controlada por meio de um rotâmetro. A difusão de ar no reator biológico foi realizada por meio de difusores porosos instalados na sua base, sendo garantida uma boa distribuição das bolhas. O difusor de ar tinha um formato cilíndrico com 15 cm de diâmetro e 3 cm de comprimento.

O efluente a ser tratado foi mantido sob refrigeração média de 4°C e alimentou o reator biológico através de uma bomba peristáltica modelo GILSON Miniplus 3. A entrada do efluente no reator foi feita por meio de um tubo de PVC conectado na parte superior do mesmo. A vazão de entrada do efluente foi de 6,04 L d⁻¹. O lodo biológico de reciclo, mantido sob refrigeração média de 4°C, foi bombeado para o reator através de uma bomba peristáltica, modelo BUCHLER. A vazão do lodo de reciclo foi o equivalente a 1/3 da vazão de alimentação.

O processo convencional de lodo ativado (mesmas condições aplicadas na unidade industrial da Petroflex) foi monitorado durante 30 dias, onde foi avaliado o desempenho do sistema biológico em termos de eficiência de redução de DQO e produção de lodo. Observações microscópicas foram feitas para verificar a presença de bactérias filamentosas, protozoários e rotíferos. Periodicamente, foram coletadas amostras de efluente da entrada do reator biológico, da saída do decantador secundário, do lodo do decantador secundário e do lodo de reciclo. Nessas amostras foram analisadas a concentração de sólidos suspensos totais, sólidos suspensos voláteis e DQO. Além disso, diariamente era verificada a vazão de alimentação e vazão do lodo de reciclo de modo a manter o sistema operando em condições uniformes.

3.3.1.1. Caracterização do Efluente

O efluente utilizado para realização dos estudos na unidade experimental foi fornecido por uma indústria de borracha sintética (Petroflex). A cada recebimento de efluente da referida indústria era realizado as seguintes análises: pH, SST, SSV, DQO_s e nitrogênio amoniacal.

3.3.1.2. Caracterização do lodo biológico

O lodo biológico utilizado durante o *start up* do sistema de lodo ativado (para o reator biológico e como lodo de reciclo) foi fornecido pela indústria de borracha sintética do efluente aplicado na unidade experimental. Foram analisados os seguintes parâmetros na amostra de lodo biológico: pH, SST, SSV, DQO_s e nitrogênio amoniacal.

3.3.2. Sistema de lodo ativado com etapa de ozonização parcial do lodo biológico

No mesmo sistema de lodo ativado convencional foi introduzida ao processo a etapa de ozonização do lodo, conforme ilustrado na Figura 3.3. O efluente industrial alimentava diretamente o tanque de aeração e uma corrente de lodo também era bombeada diretamente de uma câmara fria (temperatura de 4°C) para o tanque de aeração. Essa corrente constava de uma mistura do lodo proveniente do decantador secundário e do mesmo lodo previamente ozonizado, cuja proporção na mistura foi de 10 e 20%. A vazão de alimentação da mistura variou-se em um terço da vazão de afluente. Um outro experimento foi efetuado empregando-se 20% de lodo ozonizado na mistura e vazão igual a dois terços da vazão de afluente. Nos ensaios de operação contínua a ozonização do lodo foi feita empregando-se $30 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ por um período de 15 min no pH do meio, de modo intermitente. A unidade de lodo ativado foi operada nas condições da planta industrial, com tempo de retenção hidráulico de 20 h e DQO na alimentação predominantemente na faixa de $700 \text{ a } 1200 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$.

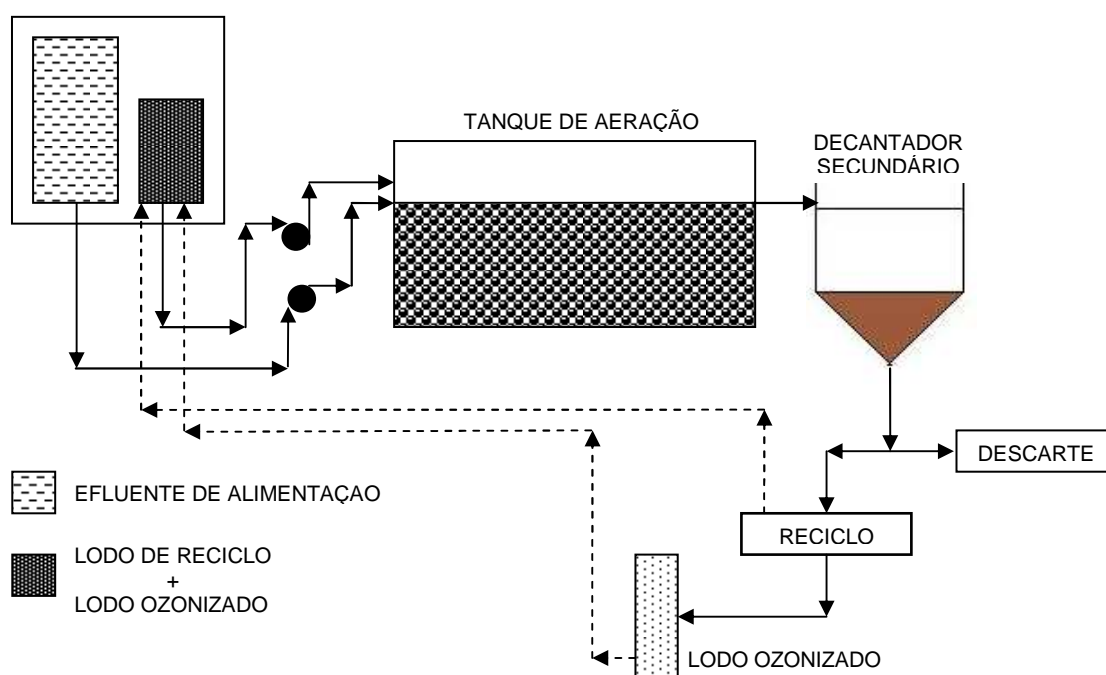


Figura 3.3. Esquema do sistema experimental de lodo ativado com a etapa de ozonização.

3.3.2.1. Regimes operacionais investigados

Alguns regimes operacionais foram investigados com o intuito de avaliar a redução da produção do excesso de lodo biológico. A Tabela 3.1 mostra os diferentes regimes estudados variando-se a proporção de lodo de reciclo ozonizado e a vazão de alimentação do lodo biológico. Foi mantido constante, em cada um deles, o teor de matéria orgânica na alimentação (DQO), a vazão de alimentação do efluente no reator e o tempo de residência hidráulico.

Tabela 3.1. Condições experimentais de operação do reator biológico com parte do lodo biológico ozonizado.

% Lodo ozonizado no lodo de reciclo	Vazão de reciclo de lodo/vazão afluente
10	1/3
20	1/3
20	2/3

Para cada regime investigado, o sistema de lodo ativado foi monitorado durante 90 dias e entre os regimes foram necessários períodos de readaptação do reator biológico, além de problemas operacionais ocorridos. Os resultados obtidos para produção de lodo biológico foram comparados entre si e com o processo de lodo ativado convencional (sem ozonização do lodo).

3.3.2.1.1. Produção de lodo biológico

O cálculo da produção diária de lodo biológico foi obtido por meio de um balanço material do sistema de lodo ativado, como mostra a Figura 3.3. O reator biológico foi considerado como sendo o sistema controle, com acúmulo igual a zero e estado estacionário. A entrada do sistema é a alimentação do efluente e do lodo de reciclo, seja ele sem ozonização ou com a mistura de lodo não ozonizado e ozonizado. A produção de lodo biológico foi calculada em termos de SSV e considerando-se as respectivas vazões, de acordo com a Equação 3.1.

$$PL = [(SSV_e * Q_e + SSV_{lodo} * Q_{lodo}) - (SSV_s * Q_s)] \quad (3.1)$$

Em que:

SSV_e = sólidos suspensos voláteis do efluente de alimentação (gSSV L⁻¹)

SSV_{lodo} = sólidos suspensos voláteis do lodo de reciclo (gSSV L⁻¹)

SSV_s = sólidos suspensos voláteis do efluente de saída do reator biológico (gSSV L⁻¹)

Q_e = vazão do efluente de alimentação (L h⁻¹)

Q_{lodo} = vazão do lodo de reciclo (L h⁻¹)

Q_s = vazão do efluente de saída do reator biológico (L h⁻¹)

3.3.2.1.2. DQO removida

A quantidade de matéria orgânica removida, expressa como $DQO_{removida}$ foi obtida pelo balanço de massa similar ao que foi calculado para obter a produção de lodo biológico. A quantidade de DQO removida foi calculada de acordo com a Equação 3.2:

$$DQO_{REMOVIDA} = [(DQO_e * Q_e + DQO_r * Q_r) - (DQO_s * Q_s)] \quad (3.2)$$

Em que:

DQO_e = demanda química de oxigênio solúvel do efluente de alimentação (gDQO L⁻¹)

DQO_r = demanda química de oxigênio solúvel do lodo de reciclo (gDQO L⁻¹)

DQO_s = demanda química de oxigênio solúvel do efluente de saída do reator biológico (gDQO L⁻¹)

Q_e = vazão do efluente de alimentação (L h⁻¹)

Q_r = vazão do lodo de reciclo (L h⁻¹)

Q_s = vazão do efluente de saída do reator biológico (L h⁻¹)

3.3.2.1.3. Coeficiente de produção específica de lodo biológico

O coeficiente de produção específica de lodo, Y , é definido como sendo a razão entre a quantidade de biomassa produzida, expressa como sólidos voláteis em suspensão ($SSV_{produzida}$), e a quantidade de matéria orgânica removida, expressa como $DQO_{removida}$. A Equação 3.3 mostra o cálculo de Y .

$$Y = \frac{Q * X_s}{Q * (S_s - S_e)} = \frac{X_s}{(S_s - S_e)} \quad (3.3)$$

Em que:

X_s = concentração de biomassa na corrente de saída do reator (g SSV L⁻¹)

S_e = concentração inicial de substrato (g DQO L⁻¹)

S_s = concentração final de substrato (g DQO L⁻¹)

Outra forma de obter os valores de Y é através da razão entre o coeficiente angular das curvas de massa acumulada de sólidos suspensos voláteis (biomassa produzida) e da massa acumulada de matéria orgânica (DQO). O cálculo das massas acumuladas é feita de acordo com a Equação 3.4.

$$Massa_{acumulada}(i) = \frac{(M_{t-1} + M_t)}{2} * (d_t - d_{t-1}) + Mac_{t-1} \quad (3.4)$$

Em que:

M = massa diária de SSV ou DQO (g d⁻¹)

Mac_{t-1} = massa acumulada de SSV ou DQO do dia anterior (g)

d = dia

i = número de dias

t = tempo referente ao dia i

t-1 = tempo referente ao dia i menos o dia anterior

3.3.2.1.4. Carga orgânica de reciclo x carga orgânica do afluente

Um aspecto importante a ser considerado é o aumento de carga orgânica aplicada ao processo resultante das substâncias intracelulares liberadas, que constitui demanda química adicional de oxigênio. Para avaliar esse aumento foram calculadas as razões entre as cargas orgânicas associadas à corrente de reciclo e ao efluente a ser tratado (afluente do processo), chamando assim de carga orgânica volumétrica. A Equação 3.5 mostra o cálculo da razão das cargas orgânicas.

$$\frac{CO_r}{CO_e} = \frac{Q_r * DQO_r}{Q_e * DQO_e} \quad (3.5)$$

Em que:

CO_e = carga orgânica associada ao efluente de alimentação

CO_r = carga orgânica associada à corrente de reciclo

DQO_e = demanda química de oxigênio solúvel do efluente de alimentação ($gDQO L^{-1}$)

DQO_r = demanda química de oxigênio solúvel do lodo de reciclo ($gDQO L^{-1}$)

DQO_s = sólidos suspensos voláteis do efluente de saída do reator biológico ($gDQO L^{-1}$)

3.3.2.1.5. Índice de volume de lodo (IVL)

Para um funcionamento adequado do processo de lodo ativado, os sólidos suspensos totais no efluente do reator deverão ser rapidamente separados no sedimentador. As características de sedimentabilidade do lodo são avaliadas por testes de sedimentação realizados em laboratório. Dentre esses testes pode-se destacar o índice de volume de lodo (IVL). O IVL é definido como o volume em milímetros ocupado por 1 grama de sólidos suspensos totais, peso seco, depois da

sedimentação após 30 min em um cilindro graduado de 1000 mL. A Equação 3.6 mostra o cálculo do IVL.

$$IVL = \frac{V_{30}}{m_{SST}} \quad (3.6)$$

Em que:

V_{30} = volume de sólidos decantado após 30 min (L)

m_{SST} = massa de SST na amostra (g)

3.3.3. Caracterização da unidade experimental

3.3.3.1. Parâmetros hidrodinâmicos

A determinação de alguns parâmetros de hidrodinâmica é importante para melhor caracterizar o comportamento do reator biológico. A previsão de existência ou não de zonas de estagnação permite maior segurança na operação do reator, garantindo assim condições mais propícias para avaliar outras variáveis referentes ao processo a ser estudado. Estes parâmetros adquirem maior relevância quando se deseja realizar o aumento de escala (“scale up”) de um sistema.

3.3.3.2. Tempo de resposta

O tempo de mistura tem como objetivo verificar o tempo necessário para que ocorra a homogeneização do fluido contido no interior do reator. A determinação do tempo de mistura foi baseada na técnica de estímulo resposta, empregando-se o NaCl como traçador. Os ensaios no reator foram operados de modo contínuo, sendo esvaziado e lavado após cada ensaio. O reator foi operado sob aeração e isento de biomassa. O tempo de mistura foi determinado adicionando uma quantidade de cloreto de sódio, previamente dissolvido em água, suficiente para atingir uma concentração final no reator de 20 mg L⁻¹. Com um condutivímetro localizado na saída do reator,

mediram-se os valores de condutividade com o tempo até atingir valores constantes. Em seguida, foi construída uma curva de calibração da concentração de NaCl versus condutividade. A partir dessa curva, os valores de condutividade foram convertidos para concentração. Os experimentos foram realizados em triplicata para as vazões de ar indicadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Condições empregadas para determinação do tempo de mistura no reator.

Ensaio	T (°C)	Q _G (m ³ h ⁻¹)	U _G (m h ⁻¹)
1	24,5	0,002	0,04
2	25,1	0,036	1,27
3	24,6	0,078	2,74
4	24,0	0,120	4,22

3.3.3.3. Coeficiente global de transferência de oxigênio (K_La)

A determinação do K_La foi realizada no reator (tanque de aeração), da Figura 3.3, em regime transiente, com água da rede de abastecimento. Foi adicionada uma quantidade de cloreto de cobalto (catalisador), previamente dissolvido em água, suficiente para atingir uma concentração final no reator de 2 mg L⁻¹. Em seguida, adicionou-se 0,8g sulfito de sódio, sem prévia dissolução em água, na entrada do reator (5L). Um eletrodo de oxigênio dissolvido marca WTW, foi colocado na saída do reator. Depois que o valor de OD atingiu o valor zero, abriu-se o sistema de aeração e esperou-se atingir o valor de 0,1 mgO₂ L⁻¹. A partir daí, começaram-se a medir os valores de OD em função do tempo até alcançar valores de OD constante.

A Equação 3.7 rege a transferência de oxigênio nas condições do ensaio.

$$\frac{dC}{dt} = K_L a (C^* - C) \quad (3.7)$$

Em que,

C* = concentração de saturação de O₂ no líquido, ML⁻³

C = concentração de O_2 dissolvido no seio do líquido do reator, ML^{-3}

$K_L a$ = coeficiente global de transferência de O_2 , T^{-1}

K_L = coeficiente de transferência de O_2 associado à interface, LT^{-1}

a = área interfacial específica, ou razão da área de troca pelo volume da fase líquida, L^{-1}

Resolvendo-se a Equação 3.6, obtém-se a Equação 3.8,

$$\text{Ln} \left[\frac{C^* - C}{C^*} \right] = -K_L a \cdot t \quad (3.8)$$

O valor de $K_L a$ é o coeficiente angular da reta obtido pela curva $\text{Ln}[(C^*-C)/C^*]$ em função do tempo (t).

A fim de comparar com resultados da literatura, fez-se a correção dos valores de $K_L a$ para temperatura de 20°C de acordo com Equação 3.9, apresentada por BEWTRA (1970):

$$K_L a(T, ^\circ\text{C}) = K_L a(20^\circ\text{C}) \cdot 1,024^{(T-20)} \quad (3.9)$$

Sendo T a temperatura da água no ensaio ($^\circ\text{C}$).

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esse capítulo descreve os resultados das duas etapas experimentais: estudo em batelada (avaliação da ozonização, H_2O_2/O_3 e ozonização em pH básico do lodo biológico) e estudo em reator em regime contínuo (sistema de lodo ativado convencional e com etapa de ozonização de parte do lodo de reciclo). Os resultados da etapa em batelada incluem a ozonização do lodo em pH 7,0, a ozonização do lodo em pH alcalino, o processo H_2O_2 e o processo combinado H_2O_2/O_3 . Além dos estudos para avaliação da viabilidade celular e da ação do ozônio sobre a célula microbiana. No caso do processo em reator contínuo com o sistema de lodo ativado foram investigados os regimes com a vazão de lodo de reciclo em um terço da vazão de alimentação de efluente aplicando-se as proporções de lodo ozonizado de 10 e 20%. Por último, aumentou-se a vazão de lodo de reciclo para dois terços com uma proporção de 20% de lodo ozonizado. Os resultados de produção de lodo, DQO e outros parâmetros desses regimes foram comparados com os obtidos no sistema de lodo ativado sem a etapa de ozonização.

As características do efluente industrial e do lodo bruto obtidas ao longo dos estudos estão mostradas nas Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente, e representam a média dos valores observados.

Tabela 4.1. Caracterização do efluente industrial.

PARÂMETROS	VALORES MÉDIOS
pH	7,5
SST ($mg L^{-1}$)	70 - 250
SSV ($mg L^{-1}$)	50 - 200
DQO _s ($mgO_2 L^{-1}$)	200 - 1200
Nitrogênio amoniacal ($mg L^{-1}$)	2,0 – 30,0

Tabela 4.2. Caracterização do lodo biológico.

PARÂMETROS	UNIDADE	VALORES MÉDIOS
pH	-	7,5
SST	mg L ⁻¹	6500 - 10000
SSV	mg L ⁻¹	5400 - 8000
DQO _s	mgO ₂ L ⁻¹	200 -1000
COD	mgC L ⁻¹	100
SOUR	mgO ₂ gSSV ⁻¹ L ⁻¹ h ⁻¹	17

4.1. Ozonização do lodo biológico

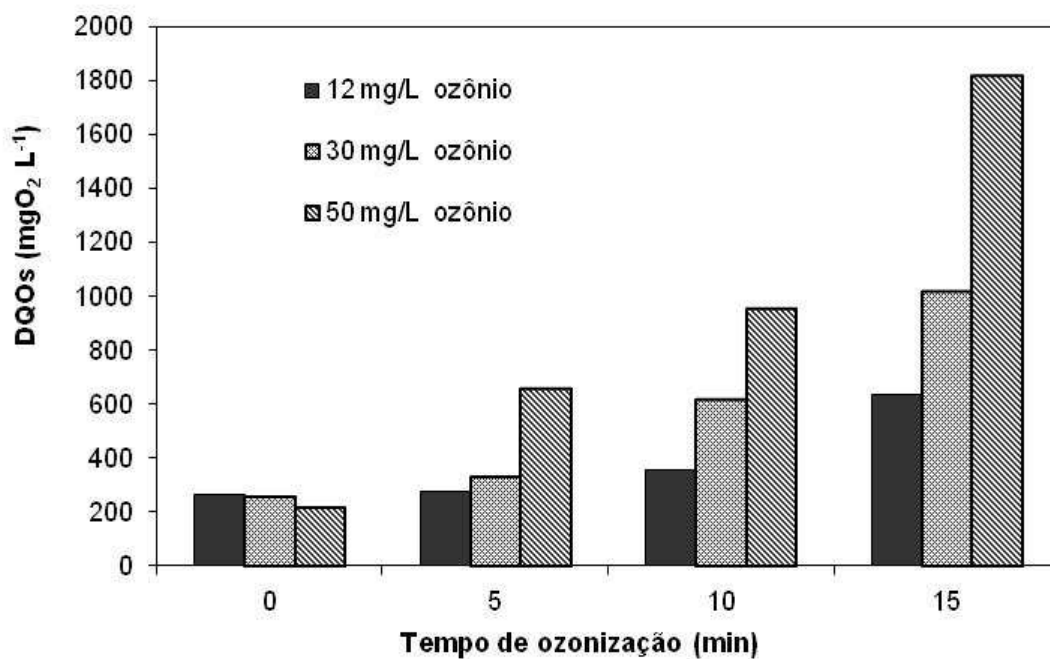
4.1.1. Avaliação da dosagem de ozônio

A dosagem de ozônio, que é definida como sendo a quantidade em massa de ozônio consumida por massa de sólidos suspensos voláteis, foi realizada variando a concentração de ozônio na corrente gasosa na entrada do reator com o tempo e determinando a concentração de SSV no lodo biológico bruto. A concentração de ozônio na fase gasosa foi medida na entrada e na saída do reator, a diferença forneceu a quantidade de ozônio que foi consumida pelo meio (lodo). As dosagens do ozônio foram baseadas nas concentrações iniciais de ozônio e nos tempos de ozonização. As dosagens de ozônio investigadas estão mostradas na Tabela 4.3.

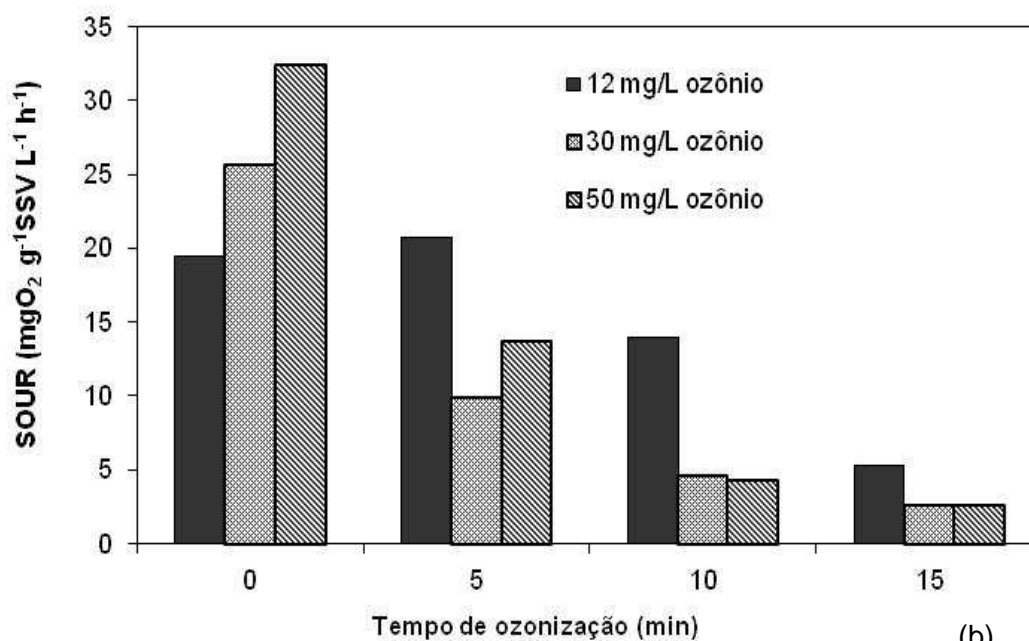
Tabela 4.3. Dosagens de ozônio consumidas na ozonização do lodo biológico, de acordo com a concentração de ozônio e tempo de ozonização.

Concentração inicial de ozônio (mg L ⁻¹)	Tempo de ozonização (min)	Dosagem de ozônio consumida (gO ₃ g ⁻¹ SSV)
12	05	0,006
12	10	0,012
12	15	0,017
30	05	0,014
30	10	0,029
30	15	0,043
50	05	0,024
50	10	0,048
50	15	0,072

Os resultados obtidos indicaram que a ozonização promoveu a liberação dos componentes intracelulares para o meio líquido nas concentrações de ozônio testadas, sendo esse efeito mais pronunciado para as concentrações de 30 e 50mg L⁻¹. Isso ficou evidenciado pelo aumento substancial da DQO solúvel após aplicação do ozônio e pela redução da taxa de respiração celular (SOUR) dos microrganismos presentes no lodo biológico, conforme apresentado na Figura 4.1. Na menor concentração de ozônio testada (12 mg L⁻¹) e no menor tempo de ozonização (5 min), que equivale a uma dose de ozônio de 0,006 gO₃ g⁻¹SSV, não foi observada variação significativa no valor da DQO e da SOUR, em relação aos resultados desses parâmetros no lodo bruto, indicando que nestas condições o ozônio não promoveu a ruptura celular (neste tipo de lodo industrial). A lise celular foi observada para as dosagens acima de 0,012 gO₃ g⁻¹SSV (concentração de 12 mg L⁻¹ e tempo de ozonização de 10 min), no qual se observou um aumento da DQOs e uma redução da taxa de respiração celular (SOUR) à medida que foi elevando a dosagem de ozônio, conforme apresentado na Figura 4.2.



(a)

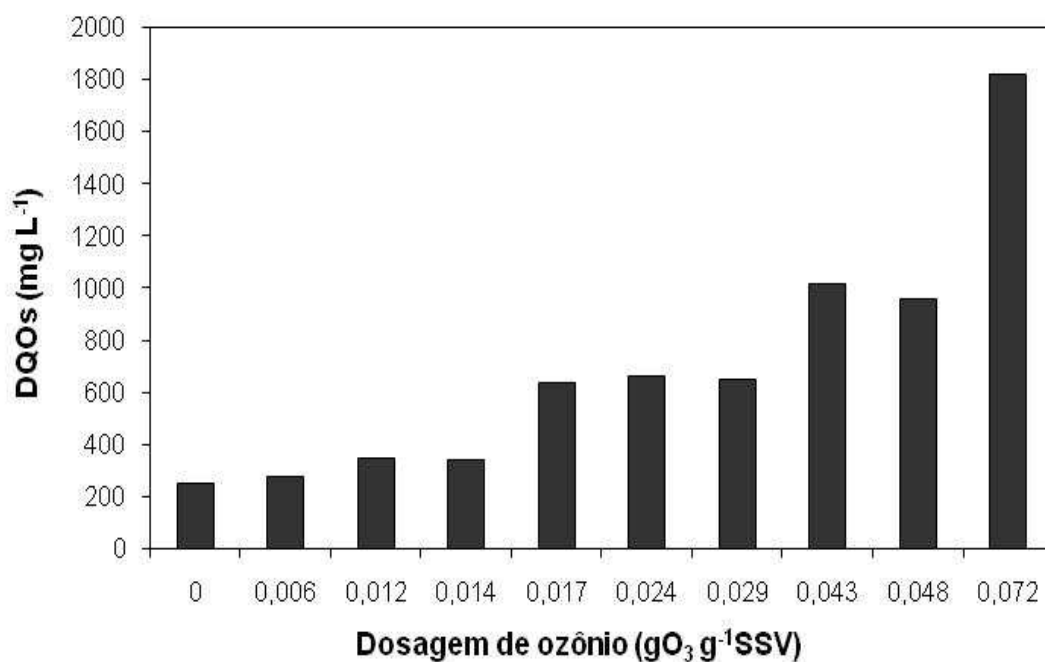


(b)

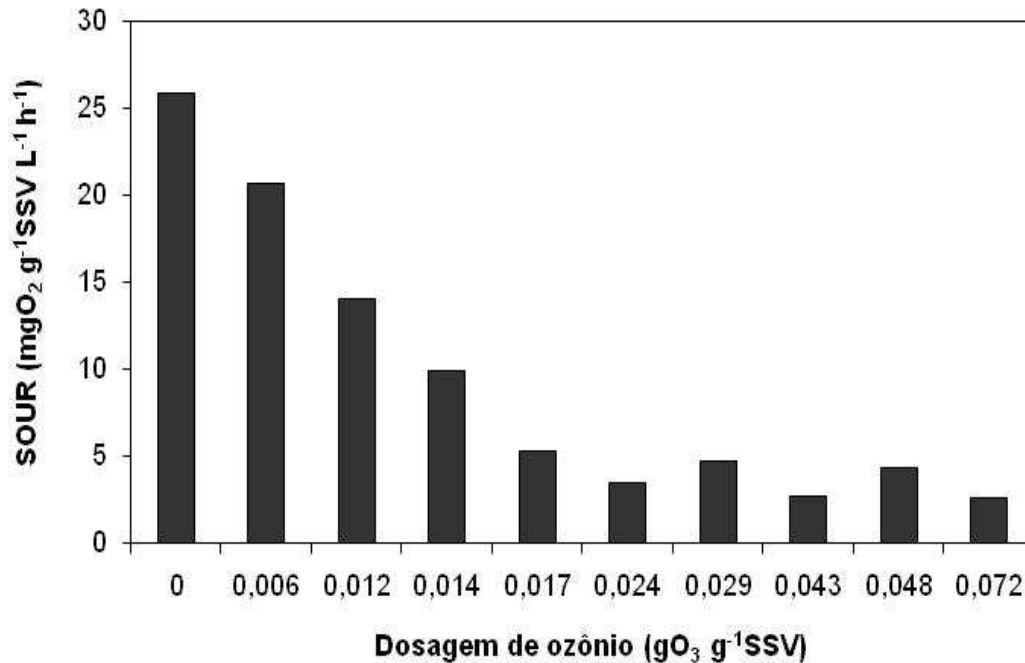
Figura 4.1. Variação da DQO solúvel (a) e SOUR (b) com o tempo de ozonização com diferentes concentrações de ozônio na corrente gasosa de entrada do reator. O tempo igual a zero refere-se ao lodo sem ozonização.

A Figura 4.2 representa a variação de DQO solúvel e SOUR com a dose de ozônio consumida. Como pode ser observado, no caso da Figura 4.2(a), não houve

diferença significativa no aumento de DQO solúvel com as doses de ozônio consumidas nas faixas de 0,006 a 0,014 $\text{gO}_3 \text{g}^{-1}\text{SSV}$; 0,017 a 0,029 $\text{gO}_3 \text{g}^{-1}\text{SSV}$ e 0,043 a 0,048 $\text{gO}_3 \text{g}^{-1}\text{SSV}$. Entretanto, para a taxa SOUR foi verificado uma redução significativa até a dosagem de 0,024 $\text{gO}_3 \text{g}^{-1}\text{SSV}$, como pode ser visto na Figura 4.2 (b). Esses resultados indicam que para dosagens acima de 0,024 $\text{gO}_3 \text{g}^{-1}\text{SSV}$, não há um incremento substancial na redução da atividade celular, apenas ocorre uma maior desintegração das células microbianas, em termos de DQO solúvel. Isso ocorre, porque muitas células microbianas devem ser inativadas pela ação do ozônio, porém não houve lise celular. À medida que se aumenta a dosagem de ozônio, as células que não foram rompidas passam a sofrer o processo de ruptura da parede celular, elevando o valor da DQO_s .



(a)



(b)

Figura 4.2. Variação da DQO solúvel (a) e SOUR (b) em função da dosagem de ozônio consumida.

O ozônio é uma molécula instável, a qual é facilmente decomposta. Assim, uma concentração apreciável de ozônio é necessária para atacar os componentes da parede celular e inibir o metabolismo microbiano. Baixas concentrações de ozônio não devem afetar o metabolismo celular, como foi reportado por ZHAO *et al.* (2007), que observaram que doses de ozônio abaixo de $0,04\text{gO}_3 \text{ g}^{-1}\text{VSS}$ não promoveram nenhuma mudança na atividade celular. Porém, no presente trabalho, mesmo na concentração de $0,006 \text{gO}_3 \text{ g}^{-1} \text{VSS}$ (concentração de ozônio de 12mg L^{-1} e 5 min) se observou mudança na atividade microbiana. Ambos os resultados mostram que as características do lodo biológico influenciam fortemente nas dosagens de ozônio a serem aplicadas. Por outro lado, deve existir uma concentração limite de ozônio, que acima dela, não deve fornecer uma variação significativa na SOUR, como está ilustrado pelos resultados mostrado na Figura 4.2 (b) para dosagem de ozônio acima de $0,024\text{gO}_3 \text{ g}^{-1}\text{VSS}$ (concentração 30mg L^{-1} e tempo de reação de 10 min).

4.1.2. Inviabilidade celular

A perda de viabilidade celular pode ocorrer por ação de um agente externo. No caso dos estudos realizados nesta tese, existem duas possibilidades que podem ou não conduzir a inviabilidade celular. Com o término da reação de ozonização, as células microbianas podem sofrer ainda morte celular, devido à ação do ozônio residual ou devido às alterações na célula microbiana que podem levar à sua inativação depois de algum tempo. A segunda possibilidade é de ocorrer à recuperação da atividade das células microbianas, voltando a consumir oxigênio.

Na Figura 4.3 pode-se observar que nos tempos de 10 e 15 min de ozonização, a atividade celular, expressa pela SOUR, manteve-se constante, indicando que não houve inviabilidade celular depois de concluída a ozonização. Para o tempo de 5 min de ozonização, entretanto, parece ter ocorrido inclusive uma leve recuperação da atividade microbiana. Porém, mais experimentos seriam necessários para confirmar se houve realmente uma recuperação da atividade ou se está associada ao erro experimental.

ZHAO *et al.* (2007) verificaram que ao aplicar uma dosagem menor que $0,04 \text{ gO}_3 \text{ g}^{-1}\text{SSV}$, ocorreu uma leve recuperação da atividade microbiana. Esses autores atribuíram esse comportamento a instabilidade do ozônio, pois os microrganismos que se encontram no interior dos flocos do lodo devem receber mais oxigênio com a dosagem baixa de ozônio (pela decomposição do ozônio em oxigênio e pelo maior aporte de oxigênio no meio, uma vez que o ozônio é produzido a partir de oxigênio puro), levando a um pequeno aumento da atividade celular do lodo. De outro lado, para dosagens maiores de ozônio, a sua forte ação oxidativa inibiu o metabolismo microbiano.

Portanto, pode-se concluir que a ação do ozônio sobre as células microbianas leva a sua completa inativação (morte celular), conseqüentemente, essas células não vão se reproduzir no tanque de aeração. Esse material foi transformado em DQO que deverá ser consumida no tanque de aeração, diante disso haverá um aumento da carga orgânica que entra no reator biológico.

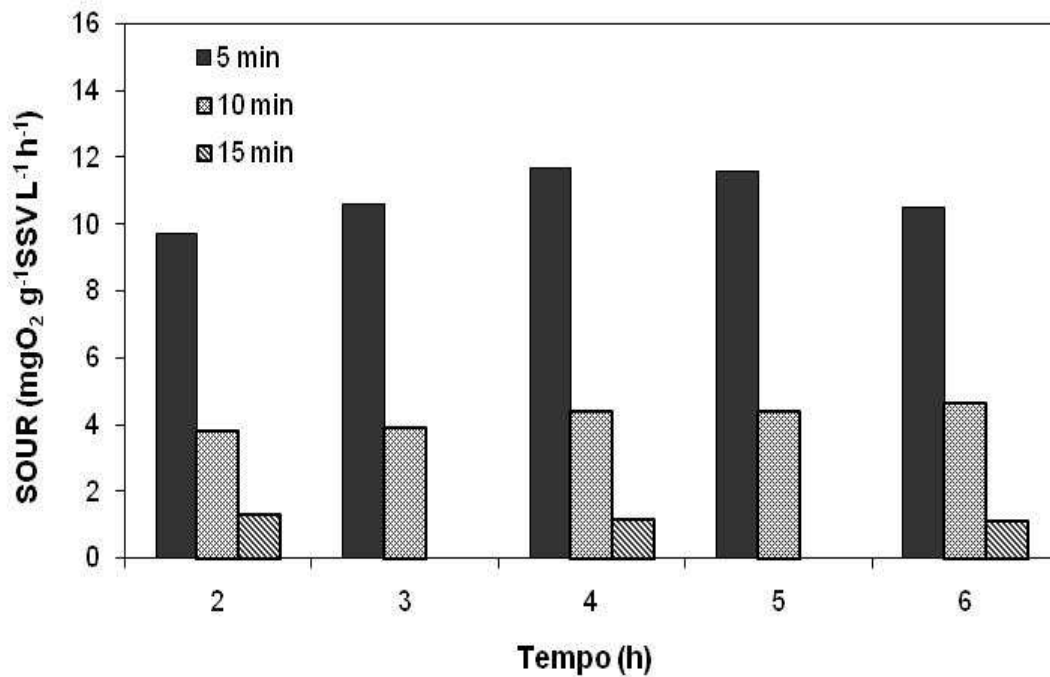
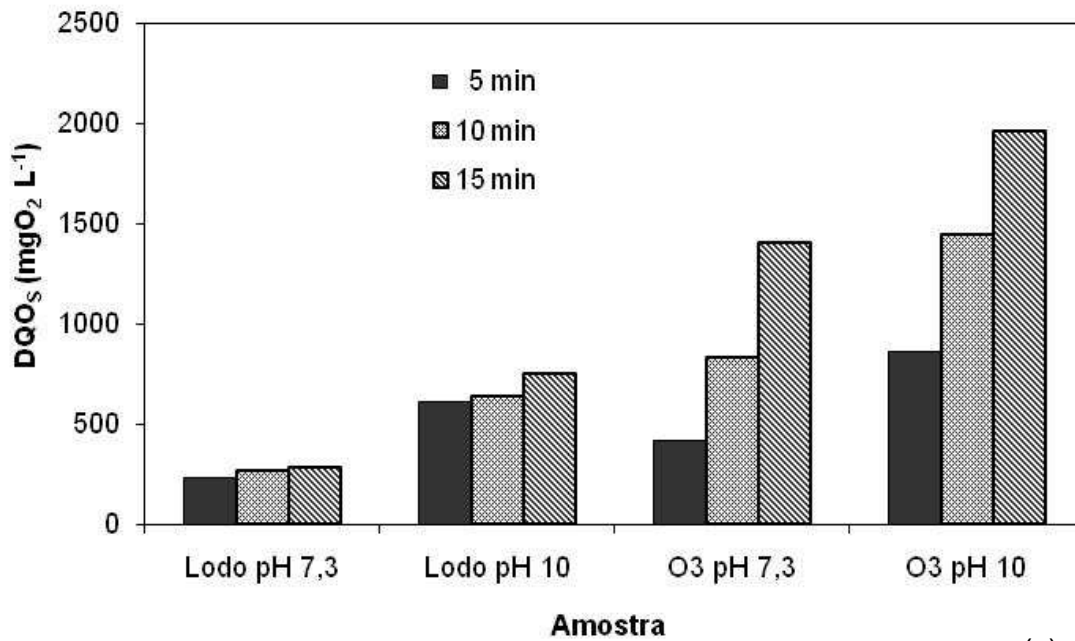


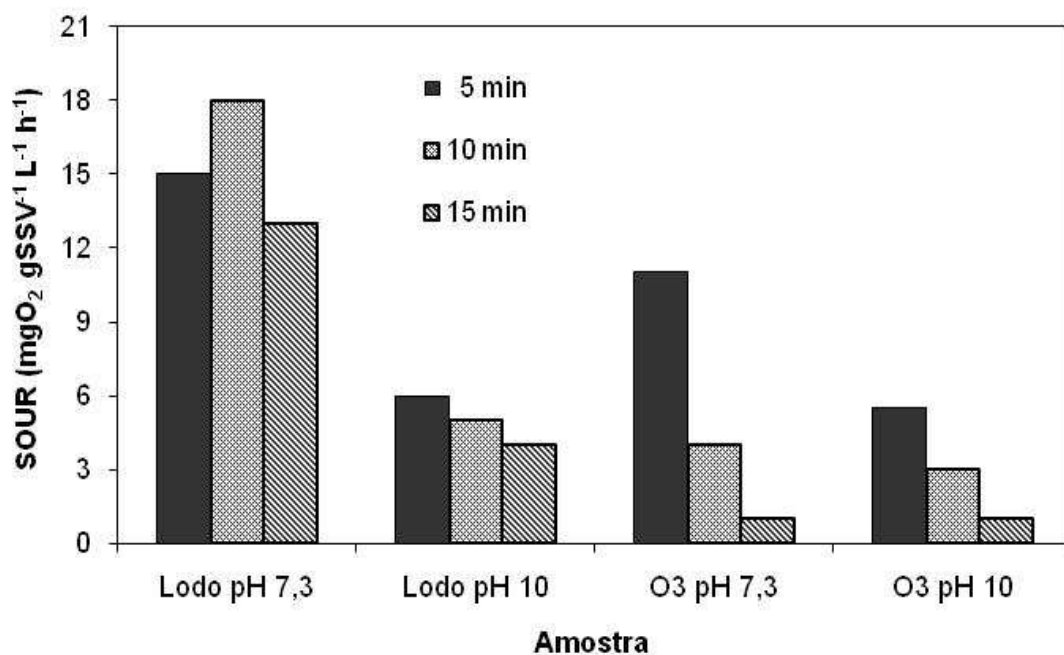
Figura 4.3. Variação da taxa de consumo de oxigênio (SOUR) após o término da ozonização ($30 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$) para amostras de lodo ozonizadas em diferentes tempos.

4.1.3. Ozonização do lodo biológico em pH alcalino

A ozonização em pH básico, em torno de 10-11, gera uma grande quantidade de radicais hidroxilas pela decomposição da molécula de ozônio (AGUSTINA *et al*, 2005). A Figura 4.4(a) mostra a variação de DQO solúvel aplicando-se a concentração de ozônio de 30 mg L^{-1} por 5, 10 e 15 min. Ao corrigir o pH do lodo para 10, os resultados mostraram que ocorreu o processo de desintegração de uma parte do lodo biológico. Isso foi comprovado pelo aumento da DQO solúvel e pela redução da SOUR. Comparando-se as amostras de lodo ozonizado em pH 7,3 (pH do lodo) com o lodo ozonizado em pH 10, observou-se um aumento maior da DQO solúvel com a ozonização em pH 10, em todas as dosagens de ozônio aplicadas. Isto ocorreu, provavelmente, pela ação dos radicais hidroxilas nas paredes das células microbianas. Assim, a ozonização em pH alcalino pode alcançar resultados similares à ozonização em pH 7,3 aplicando-se uma menor dosagem de ozônio.



(a)



(b)

Figura 4.4. Ozonização em pH alcalino: Variação da DQO solúvel (a) e SOUR (b) com diferentes tempos de ozonização com concentração de ozônio na corrente gasosa da entrada do reator de 30 mg L⁻¹. O lodo pH 7,3 refere-se ao lodo bruto.

Os resultados da SOUR mostraram um aumento na redução da atividade biológica do lodo em pH 10 em comparação com as amostras de lodo ozonizadas em

pH 7,3, como mostra a Figura 4.4.(b). Entretanto, essas amostras (pH 10) apresentaram valores de DQO solúvel menores do que as amostras de lodo ozonizado em pH 7,3. Ao alterar o pH do lodo, uma parte das células sofreu ruptura e uma outra parte foi apenas inativada, pois o ambiente alcalino não é favorável para as atividades metabólicas. Em situações extremas de pH, condição ácida ou alcalina, as células podem sofrer reações com essas substâncias por vários caminhos, incluindo a saponificação dos lipídios, os quais levam a solubilização da membrana celular, ocasionando o processo de lise (NEYENS *et al.*, 2004).

Para melhor compreensão desse fato, tomou-se uma amostra de lodo bruto, alterou-se o valor de seu pH para 10 e retirou-se um volume de 150 mL para determinação da SOUR. Com o restante da amostra, corrigiu-se o pH novamente para o valor original (pH 7,3). Nesta nova condição determinou-se a SOUR. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.4. Os resultados mostraram que ao alterar o pH de 10 para pH 7,3, o valor da SOUR aumentou de 4,8 (pH 10) para 13,2 (pH 7,3), ou seja, as células microbianas recuperaram parcialmente a sua atividade. Portanto, a modificação do pH de 7 para pH 10 desintegra e inativa definitivamente uma parte das células microbianas.

Tabela 4.4. Resultados da taxa SOUR nas amostras de lodo biológico.

	Amostra pH 7,3	Amostra pH 10,0	Amostra pH 7,3 após correção de pH
SOUR	18,0	4,8	13,2

Como pode ser visto na Figura 4.4(b), o lodo em pH 10, apresentou uma taxa de atividade celular menor do que o lodo ozonizado em pH 7,3 com tempo de reação de 5 min. Provavelmente, isso ocorreu porque a ação alcalina no lodo foi maior do que a ação do ozônio aplicada por 5 minutos em pH 7,3. No entanto, ao alterar o pH do meio para alcalino e aplicando-se a ozonização por 5 min, as taxas SOUR foram similares. Neste caso, isto indica que parte das células microbianas foram inativadas ou mesmo desintegradas apenas pela mudança do pH, não havendo ação significativa do ozônio. Alguns trabalhos na literatura (ROCHER *et al.*, 1999, ROCHER *et al.*, 2001)

mostram que o uso de substâncias alcalinas ou ácidas pode ser promissor, como alternativa para promover a lise celular. Com relação ao tempo de ozonização de 10 min, notou-se que a SOUR com 10 min de ozonização em pH 10 foi levemente menor do que a SOUR em pH 7,3, no entanto, essa diferença foi muito pequena. Não se observou alteração da SOUR com 15 min de ozonização para os pH de 7,3 e 10. Esses resultados sugerem que menores dosagens de ozônio poderiam ser usadas quando o pH do lodo for alcalino. Porém, estudos mais detalhados precisam ser realizados para avaliar a viabilidade de aplicar essa condição em comparação a ozonização convencional (no pH original da amostra).

4.1.4. Processo H_2O_2

Na Figura 4.5(a) os resultados do processo H_2O_2 indicaram que não houve variação significativa na concentração de COD quando comparado ao valor de COD do lodo biológico bruto. Esse resultado mostrou que a concentração aplicada de peróxido é insuficiente para promover a desintegração da parede celular.

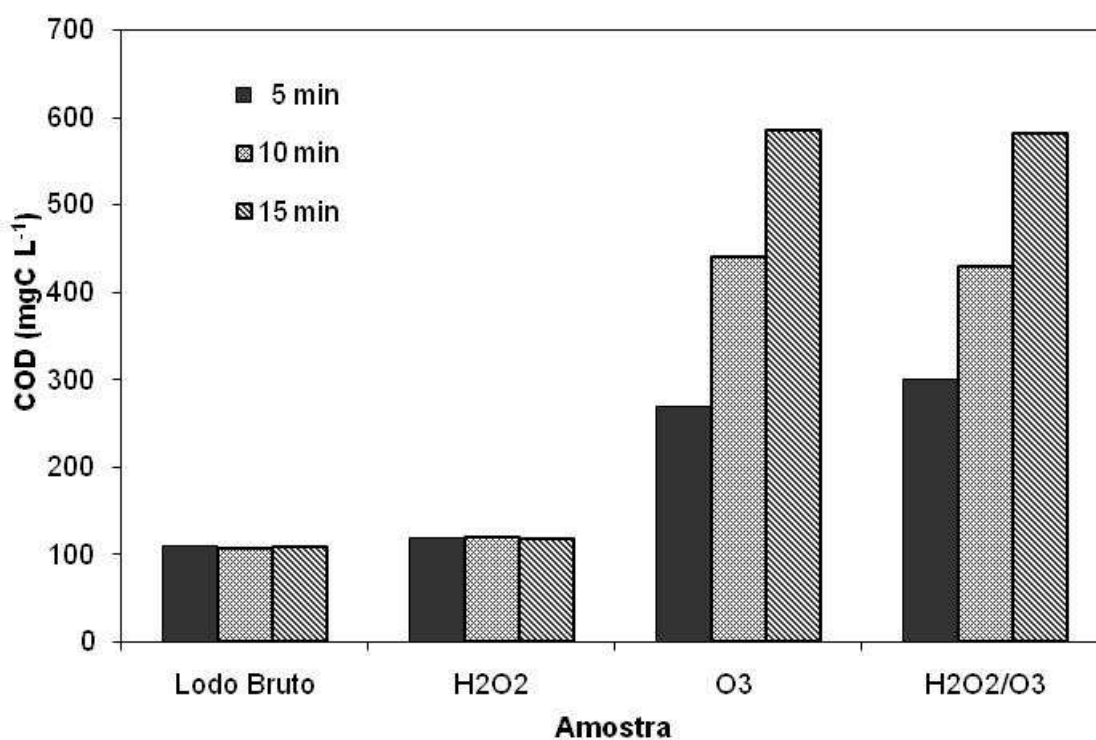
Foi observada uma pequena variação na SOUR quando se comparou a atividade microbiana do lodo biológico bruto e do lodo tratado com H_2O_2 , como pode ser visto na Figura 4.5(b). Essa variação deve ter ocorrido pela inativação das células devido à ação do peróxido de hidrogênio. Porém, não foi suficiente para danificar a parede celular, como mostrou os resultados da variação de COD com a dosagem de ozônio aplicada.

4.1.5. Processo combinado H_2O_2/O_3

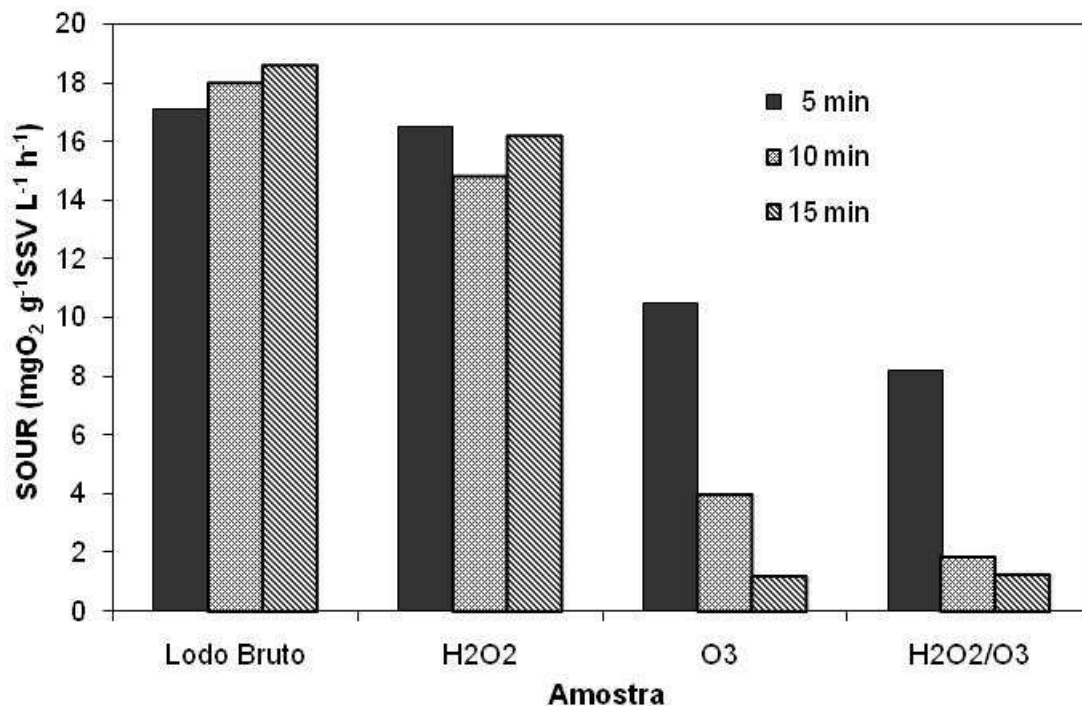
No processo combinado H_2O_2/O_3 foi testado apenas a concentração de peróxido de hidrogênio de 300 mg L^{-1} . Na Figura 4.5(a) os resultados mostraram que, comparando a ozonização do lodo com a aplicação do processo combinado H_2O_2/O_3 , não houve diferença entre os valores de COD, indicando que nessas condições o H_2O_2 não contribuiu para a melhoria do processo de ruptura da parede celular microbiana. Entretanto, foi observada uma pequena variação na SOUR quando se compararam os processos ozônio e H_2O_2/O_3 nos tempos de 5 e 10 min, como está apresentado na Figura 4.5(b). Para o tempo de 15 min não houve diferença substancial entre os valores de SOUR. Como só foi testada uma única concentração

de H_2O_2 , não é possível concluir que o processo combinado H_2O_2/O_3 não seja uma alternativa para auxiliar na redução da produção do excesso de lodo biológico. Maiores concentrações de H_2O_2 podem ser estudadas visando uma redução no tempo de ozonização.

PAUL *et al.* (2006) avaliaram várias técnicas para redução da produção de lodo biológico e entre essas técnicas aplicaram a peroxidação. Porém, utilizaram o processo de peróxido de hidrogênio associado com a temperatura de $93^\circ C$. Segundo os autores foi conseguido redução de 50% da produção de lodo. Entretanto, quando aplicaram apenas o tratamento térmico (temperatura de $96^\circ C$), a redução de biomassa foi de 55% no sistema de lodo ativado. Os resultados reportados por esses autores não garantem que o processo de peroxidação, realmente, foi efetivo para auxiliar na redução da produção de biomassa.



(a)



(b)

Figura 4.5. Processo H_2O_2 e H_2O_2/O_3 : Variação do COD (a) e SOUR (b) com diferentes tempos de ozonização com concentração de ozônio de 30 mg L^{-1} .

4.1.6. Ação do ozônio nas células microbianas do lodo

As curvas analíticas para determinação de proteínas e DNA encontram-se no Anexo I. A concentração de DNA e proteínas na fase líquida aumentou significativamente em ambas as concentrações no meio líquido após a ozonização do lodo em pH 7,3, conforme apresentado na Figura 4.6. Isto mostra que o processo de lise celular ocorreu pela ação do ozônio. Esse aumento na concentração de proteínas e DNA foi verificado também por WANG *et al.* (2006) e ZHANG *et al.* (2007) ao submeterem o lodo biológico industrial ao tratamento por ultrassom. Os resultados de ambos os grupos de trabalho mostraram que a concentração de proteínas, polissacarídeos e DNA aumentaram após o uso do ultrassom, quando aplicado $0,528 \text{ W mL}^{-1}$ por 20 min (WANG *et al.*, 2006) e $0,500 \text{ W mL}^{-1}$ (ZHANG *et al.*, 2007). Foram observadas, pelos autores, que a variação da concentração de proteínas foi bem mais significativa em comparação as demais substâncias.

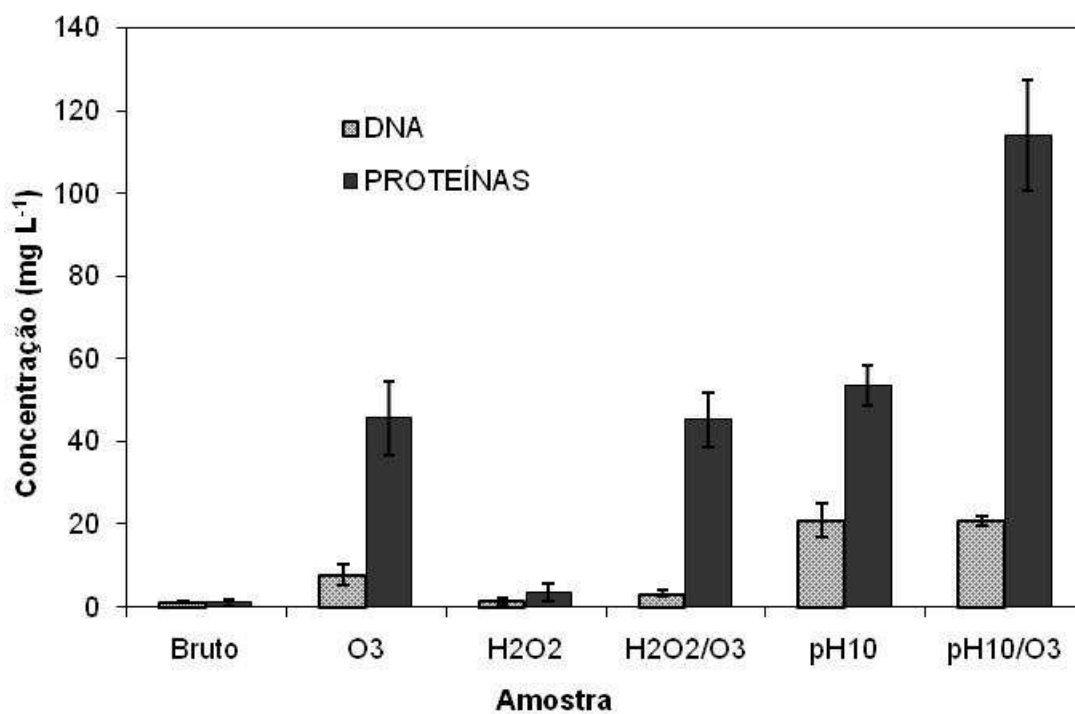


Figura 4.6. Concentração de DNA e proteínas antes e após a ozonização (30 mg L⁻¹ em 10 min), no processo H₂O₂, H₂O₂/O₃ e pH alcalino.

Ao alterar o pH do meio para uma condição alcalina, foi observado um aumento na concentração de DNA e proteínas, o que significa, provavelmente, que em condição fortemente alcalina ocorreu rompimento da parede celular. Comparando-se a condição de ozonização em pH 7,3 com a condição em pH 10, observou-se que houve um maior aumento na concentração de proteínas neste último pH. Este aumento na concentração de proteínas foi devido à ação dos radicais hidroxilas (HO•) produzidos no meio pela decomposição da molécula de ozônio, em condições alcalinas, como descrito por BELTRAN (2004). Porém, a concentração de DNA atingida ficou aquém da esperada na ozonização em pH 10, possivelmente isso ocorreu em decorrência do ataque dos radicais HO• às duplas ligações do DNA, já que é conhecido que o ozônio reage rapidamente com substâncias que contem duplas ou triplas ligações (SCOTT & LESHER, 1963; KOMANAPALLI *et al.*, 1997). É importante comentar que o DNA atacado pelo ozônio, provavelmente, foi aquele liberado no meio líquido com a alteração do pH do lodo para pH 10.

No processo H₂O₂, os resultados mostrados na Figura 4.6 indicaram que não houve variação significativa da concentração de DNA e proteínas em relação ao lodo biológico sem nenhum tratamento. O processo H₂O₂/O₃, por sua vez, apresentou

resultados semelhantes ao de ozonização indicando com isso, que não houve contribuição do peróxido de hidrogênio no processo de oxidação do lodo biológico, na concentração aplicada. Esses resultados complementam o estudo anterior, mostrando que as condições aplicadas para a peroxidação e o processo H_2O_2/O_3 não foi promissor.

YASUI & SHIBATA (1994) não chegaram a avaliar como o ozônio reagia com a parede celular, porém, comentaram que alguns pesquisadores tinham relatado que a ozonização nas células bacterianas ocorre da superfície da bactéria para dentro dela através da destruição da parede celular. De outro lado, os compostos como proteínas, DNA, RNA que se encontram dentro da célula eram facilmente degradadas pelas enzimas presentes no meio. Diante disso, os autores concluíram que, provavelmente, a etapa limitante na decomposição biológica está na degradação da parede celular e que a ozonização melhora a degradabilidade do lodo pela destruição dos polissacarídeos e outros compostos.

4.1.7. Microscopia do lodo

A Figura 4.7 mostra a microscopia do lodo bruto antes e após a ozonização. No lodo bruto, oriundo do sistema biológico da indústria de borracha sintética, foi observada a presença de bactérias filamentosas, algumas espécies de protozoários e rotíferos. Em todas as concentrações de ozônio e tempos de reação aplicados, as observações microscópicas feitas no lodo ozonizado mostraram a presença de protozoários e rotíferos. Isto mostrou que na faixa de dosagem aplicada, o ozônio não conferiu toxicidade ao meio, uma vez que é sabido que esses organismos são sensíveis à toxicidade do efluente.

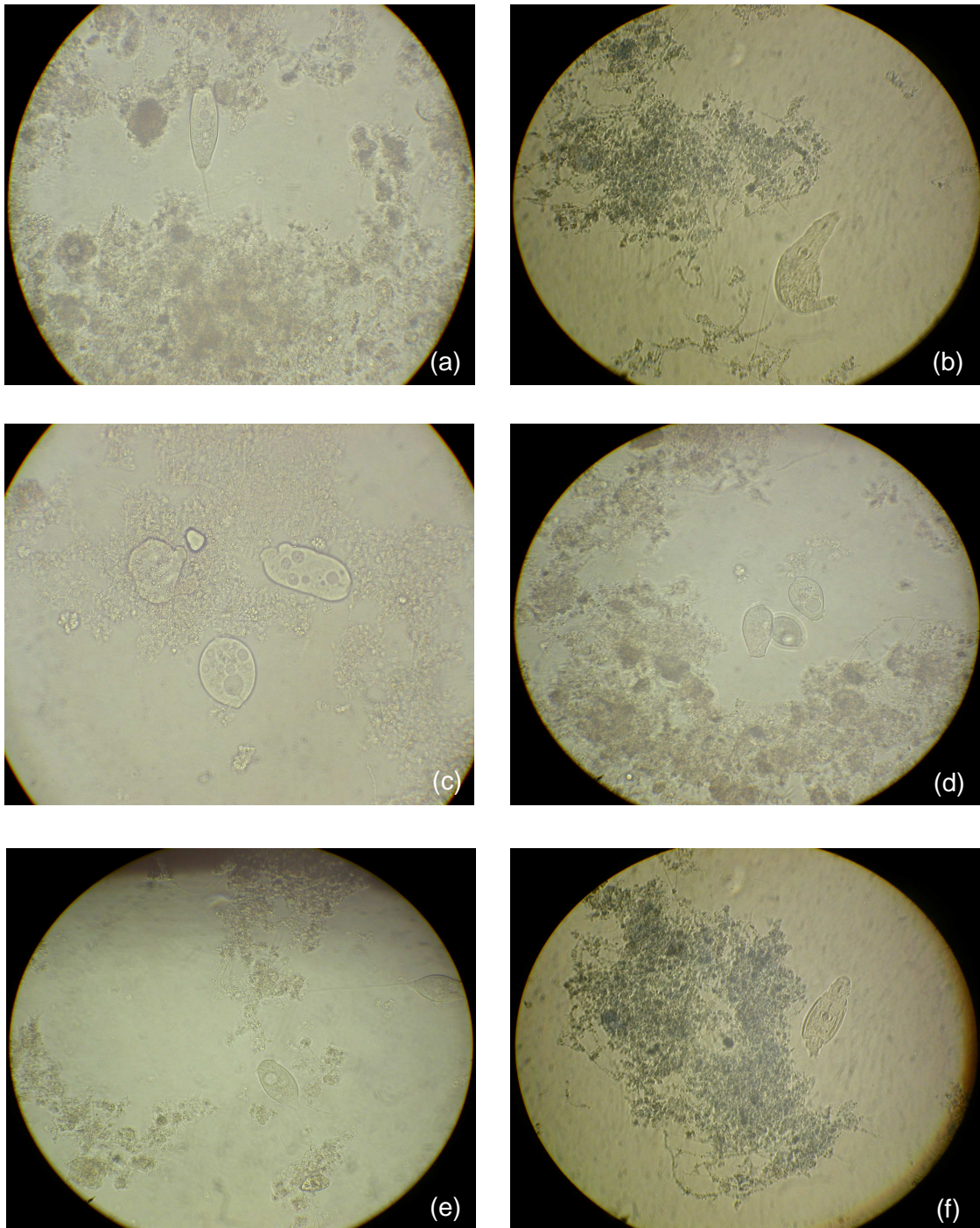


Figura 4.7. Microfotografia do lodo bruto antes e após a ozonização. (a) Bactérias filamentosas e protozoários *Epistylis*, no lodo sem ozonização, aumento 100x. (b) Bactérias filamentosas e rotífero no lodo sem ozonização, aumento de 100x (c) Protozoário não identificado, no lodo ozonizado com $30 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ por 10min, aumento de 100x. (d) Colônias de *Epistylis* no lodo ozonizado com $30 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ por 15 min, aumento 100x. (e) Protozoários *Epistylis* no lodo ozonizado com $50 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ por 10 min, aumento de 100x. (f) Rotífero e bactérias filamentosas, no lodo ozonizado com $50 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ por 15 min, aumento de 100x.

As concentrações de ozônio aplicadas não foram suficientes para causar a morte dos protozoários e rotíferos, provavelmente, por que as membranas plasmáticas desses microrganismos apresentam estruturas físicas resistentes. Em sua forma mais simples, a membrana celular ou plasmalema é a película. A película dos ciliados é espessa e, freqüentemente, enrijecida e estruturada de modos diversos. Pode haver até mesmo a presença de fileiras de plaquetas elevadas e de espessamentos modulares. Existem outros tipos de membranas protetoras, produzidas pelos protozoários, que são coberturas externas à película. São elas carapaças, testas, lóricas e cistos. Tais envelopes consistem de materiais diferentes e, em geral, possuem uma matriz orgânica, reforçada pela incrustação de substâncias, tais como carbonato de cálcio ou sílica (ARAÚJO, 2008). Outros protozoários possuem uma camada externa às suas membranas celulares, denominada “cutícula”, que é suficientemente rígida para garantir a forma e a integridade da célula, como acontece com os membros da ordem *Kinetoplastida* (gêneros *Trypanosoma* e *Leishmania*) e em *Giardia lamblia* (MORETTI, 2008). Assim, é de se esperar que os protozoários e rotíferos sejam mais resistentes à oxidação por ozônio, muito provavelmente, somente em concentrações mais altas de ozônio seriam observados efeitos adversos a esses microrganismos.

4.2. Testes preliminares do sistema de lodo ativado

Antes de dar início ao sistema contínuo de lodo ativado, foi realizada uma avaliação hidrodinâmica do reator biológico, no qual foram realizados os estudos de produção de lodo biológico tanto no processo convencional quanto no processo com etapa de ozonização. Esta avaliação teve como objetivo verificar qualquer problema de natureza operacional que pudesse vir a ocorrer após o início do funcionamento do sistema, como também caracterizar o reator, em termos do tipo de modelo de mistura, tempo de mistura e o coeficiente global de transferência de oxigênio.

4.2.1. Tempo de mistura

Os dados típicos obtidos para os testes com traçador salino para a determinação do tempo de mistura completa do líquido a partir da injeção instantânea de um pulso de solução salina no interior do reator são mostrados na Figura 4.8.

Como pode ser observado, a saturação do NaCl ocorreu de forma bastante rápida, garantindo a condição de mistura completa.

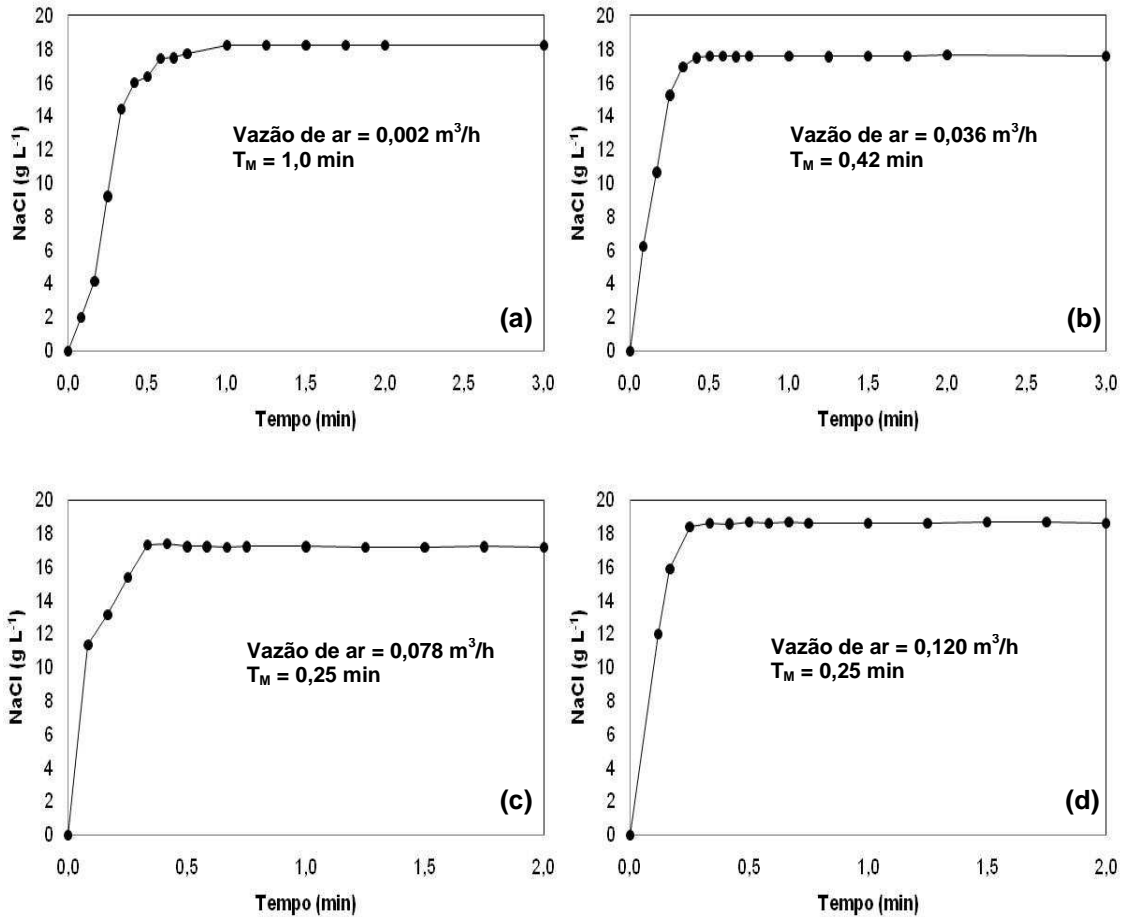


Figura 4.8. Variação da concentração de NaCl com tempo para os testes com U_G de: (a) $0,04 \text{ m h}^{-1}$, (b) $1,27 \text{ m h}^{-1}$, (c) $2,74 \text{ m h}^{-1}$ e (d) $4,22 \text{ m h}^{-1}$.

A Tabela 4.5 mostra o tempo de mistura correspondente a 95% da concentração máxima da solução salina registrada nas curvas da Figura 4.8, para cada vazão de ar aplicada. Verificou-se que o tempo de mistura variou com a velocidade U_G , como mostra a Figura 4.9, de forma a apresentar um forte decaimento, o que é característico de cada sistema. Observou-se que o tempo de mistura é muito pequeno, pois o tempo de retenção hidráulica do efluente no reator é de 20 horas.

Tabela 4.5. Tempos de mistura obtidos para diferentes valores de U_G .

Tempo de mistura (min)	U_G (m h ⁻¹)
1,0	0,04
0,43	1,27
0,33	2,74
0,25	4,22

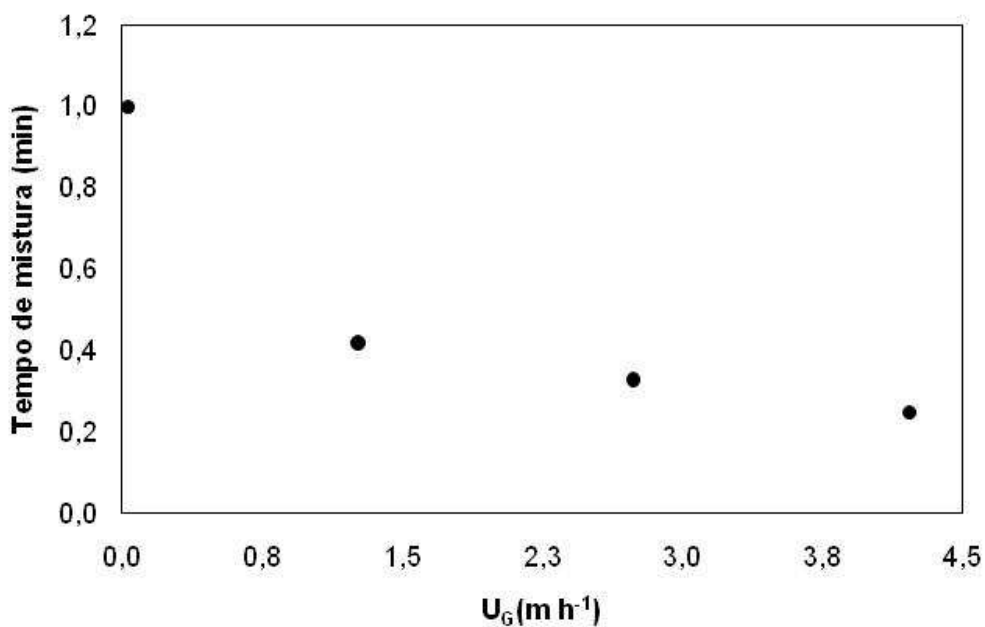


Figura 4.9. Tempo de mistura para os diversos valores de U_G .

4.2.2. Coeficiente de transferência de oxigênio ($K_L a$)

Como já é conhecido, todo processo biológico aeróbio necessita de oxigênio para que a degradação biológica possa ocorrer via bactérias aeróbias. Sendo assim, o oxigênio é de suma importância, como um dos fatores limitantes desse processo. Diante disso, é necessário antes de dar início a um sistema biológico, que seja avaliado a capacidade de oxigenação do sistema. Essa avaliação é feita através do

coeficiente de transferência de oxigênio, $K_L a$. O $K_L a$ foi determinado aplicando-se uma faixa de vazão de ar ao sistema de 0,08 a 0,19 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$.

Foram construídas curvas de OD versus tempo para cada vazão de ar analisada, como apresentada na Figura 4.10. Essas curvas mostram o acompanhamento da reoxigenação do meio líquido e através desses dados de reoxigenação, aplicados na Equação 3.6, foi calculado o valor típico de $K_L a$ para esse sistema nas condições aplicadas. Na Tabela 4.6 são mostrados os valores do coeficiente de transferência de oxigênio para cada velocidade U_G , com as respectivas correções do $K_L a$ à temperatura de 20°C. Essa correção de temperatura foi feita utilizando-se a Equação 3.7.

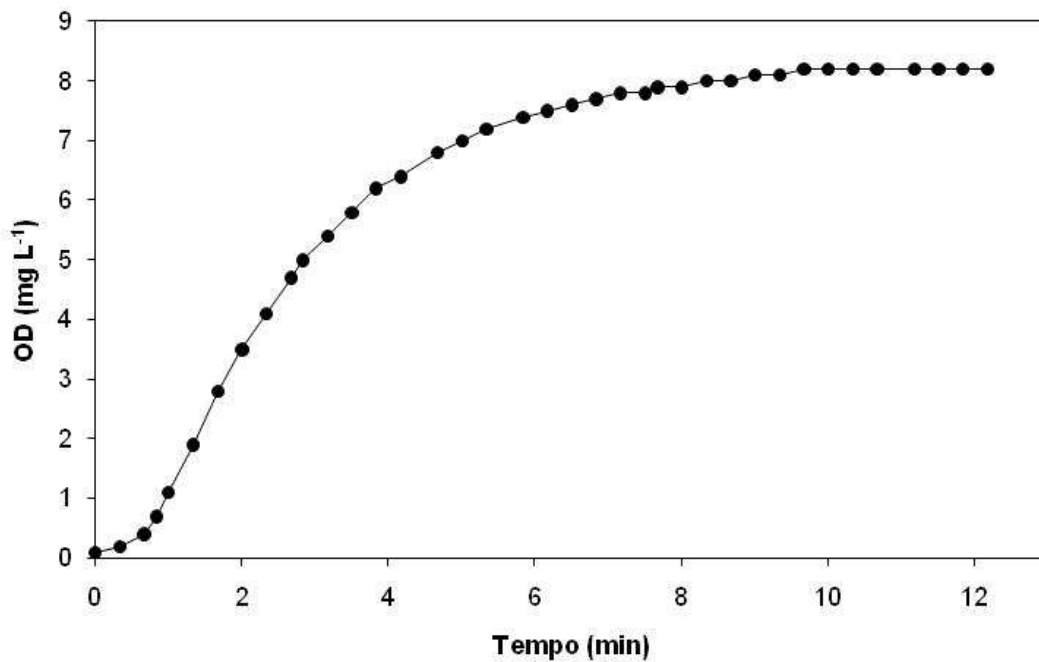


Figura 4.10. Curva de reoxigenação do meio líquido para o ensaio realizado com U_G de 5,49 m h^{-1} .

Tabela 4.6. Valores experimentais de K_{La} .

Ensaio	T (°C)	U_G (m h ⁻¹)	K_{La} (min ⁻¹)	K_{La} (min ⁻¹) (20°C)
1	25,2 ± 0,3	2,74	0,34 ± 0,02	0,29 ± 0,02
2	25,8 ± 0,4	4,22	0,41 ± 0,02	0,35 ± 0,02
3	25,1 ± 0,3	5,49	0,45 ± 0,03	0,40 ± 0,03
4	24,5 ± 0,4	6,75	0,52 ± 0,02	0,47 ± 0,02

Plotando-se K_{La} em função da velocidade U_G , como pode ser visto na Figura 4.11 observou-se um comportamento linear, o que indica uma forte dependência entre esses dois parâmetros. Essa dependência foi verificada em vários trabalhos (REIS, 2007; TAVARES & SANT'ANNA, 1993).

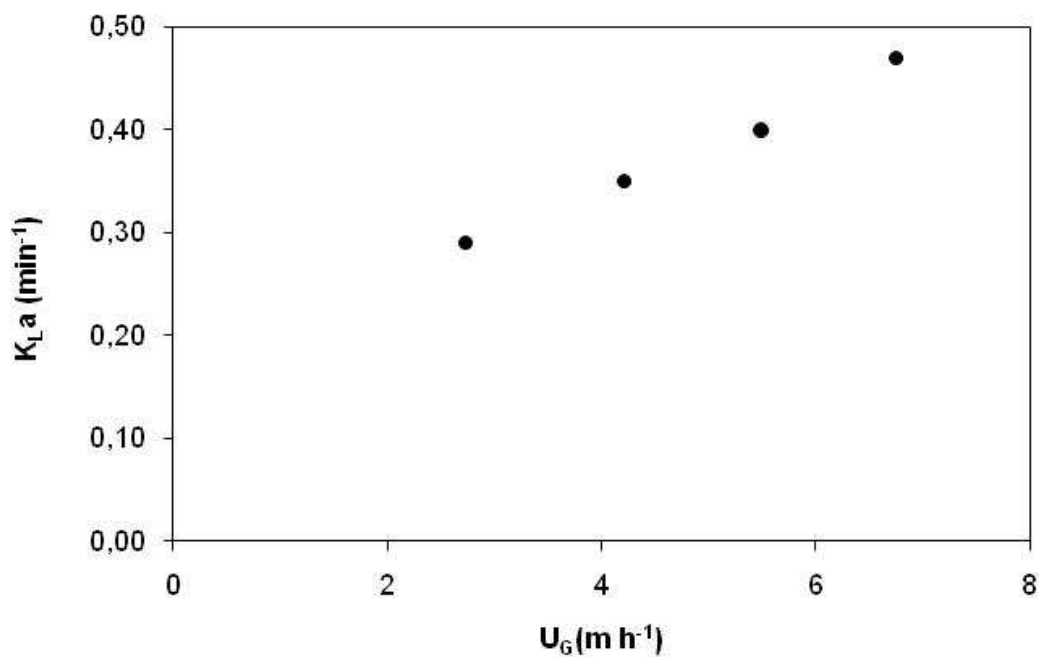


Figura 4.11. Variação de K_{La} em função de U_G .

Um modelo empírico foi proposto por REIS & SANT'ANNA JR. (1983) para descrever como o coeficiente de transferência de oxigênio varia em função de U_G . Esse modelo é apresentado pela Equação 4.1:

$$K_L a = \alpha(U_G)^\beta \quad (4.1)$$

Em que:

α corresponde às características do sistema difusor (processo);

β corresponde às características do sistema (material suporte, hidrodinâmica, difusor);

Aplicando-se os dados da Tabela 4.6 na Equação 4.1, estimaram-se os parâmetros α e β . Uma vez determinados os valores de α e β , a Equação 4.1 passa a ser representada pela Equação 4.2:

$$K_L a = 0,169(U_G)^{0,5218} \quad (4.2)$$

A Figura 4.12 representa a variação de $K_L a$ em função de U_G obtidos pelos dados experimentais e pelos os dados oriundos da Equação 4.2. Como pode ser observada, a Equação 4.2 empírica, proposta por REIS & SANT'ANNA JR. (1983) descreve bem o comportamento entre esses dois parâmetros.

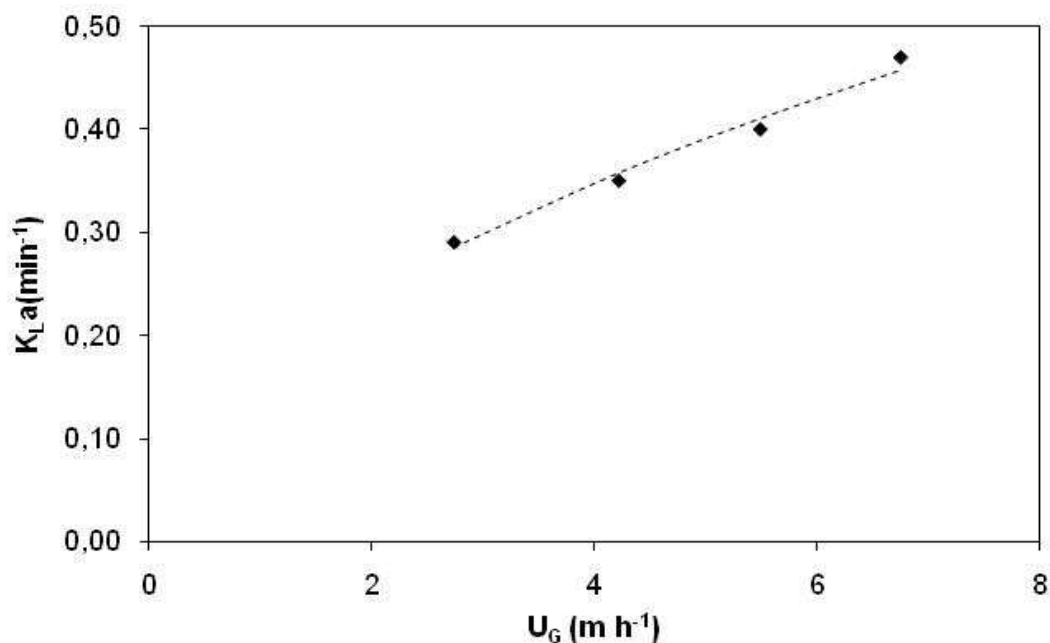


Figura 4.12. Comparação entre os dados experimentais (♦) e os dados obtidos via Equação 4.2 (--) para variação de $K_{L,a}$ em função de U_G .

A Tabela 4.7 apresenta os valores obtidos para o $K_{L,a}$ e U_G para os diferentes reatores biológicos em comparação ao obtido com o reator empregado nesta tese. Observou-se, no caso do reator biológico aplicado nesta tese, uma maior sensibilidade do coeficiente de transferência de oxigênio com a vazão de ar, uma vez que foram verificadas faixas semelhantes de $K_{L,a}$ em relação aos demais reatores, empregando valores de U_G mais baixos. Isto é explicado pelo fato de se tratar de um reator biológico sem leite, o que facilita uma maior transferência de oxigênio. No caso dos reatores de leito fixo e móvel, uma sensibilidade menor foi alcançada, justificado pelo reator usar material suporte para formação de biofilmes. Neste caso, os resultados obtidos indicaram a necessidade de uma maior velocidade ascensional do gás para obter um significativo aumento do $K_{L,a}$. Enquanto que para o biorreator com membrana, ao empregar uma faixa maior de U_G , foi possível obter um aumento significativo do $K_{L,a}$.

Tabela 4.7. Valores de $K_L a$ U_G para diferentes reatores biológicos.

Reator	Autores (ano)	U_G (m h ⁻¹)	$K_L a$ (min ⁻¹)
Reator sem leito*	-	2,74 – 6,75	0,29 – 0,47
Reator de leito fixo submerso	VENDRAMEL (2004)	5,10 – 13,10	0,22 – 0,57
Reator de leito móvel	REIS (2007)	13,5 – 45,0	0,32 – 0,52
BRM submersas	VIERO <i>et al.</i> (2003)	15,0 – 50,0	0,50 – 2,50

(*) Reator empregado nesta tese.

Estes resultados mostram como o tipo de reator biológico empregado influencia na obtenção de um maior ou menor coeficiente de transferência de oxigênio. Além disso, é válido salientar que o tipo de difusor de ar empregado é importante, também, para obter um valor de $K_L a$ adequado.

4.3. Sistema de lodo ativado operado continuamente

4.3.1. Desempenho do processo de lodo ativado sem a etapa de ozonização

O sistema de lodo ativado sem a etapa de ozonização foi operado por 30 dias, sem considerar o tempo de adaptação do sistema. O fluxo de oxigênio e a temperatura foram mantidos constantes (1,0 L min⁻¹ e 25°C), sendo monitorados diariamente.

A produção de lodo biológico foi calculada de acordo com a Equação 3.1, aplicando-se os dados diários de massa de sólidos suspensos voláteis de entrada e saída do reator biológico e do lodo de reciclo, com suas respectivas vazões em L d⁻¹. A Figura 4.13 mostra a variabilidade da produção diária de lodo no sistema de lodo ativado convencional. Pode ser verificado que a produção de lodo biológico apresentou picos de baixa e alta produção, com valor médio de $3,5 \pm 1,5$ g d⁻¹.

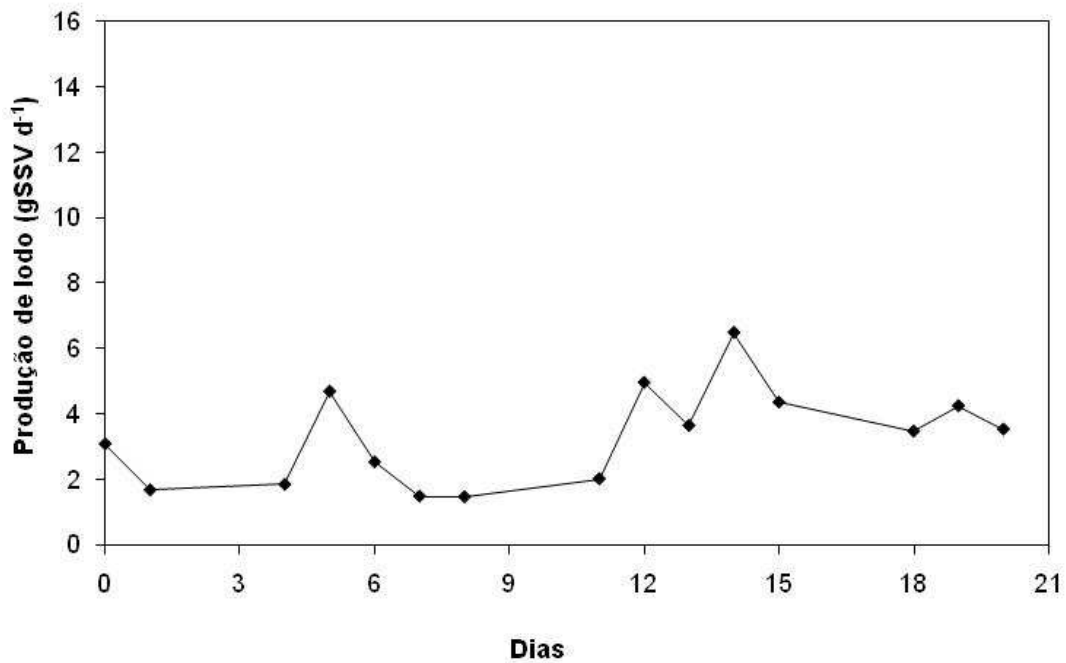


Figura 4.13. Produção diária de lodo biológico no experimento contínuo do sistema de lodo ativado sem a etapa de ozonização.

Em termos de variação da concentração de nitrogênio amoniacal no efluente, observou-se um aumento na concentração de nitrogênio amoniacal na saída do reator biológico, como pode ser visto na Figura 4.14. Esse aumento é previsto, uma vez que essa empresa trata também um efluente oriundo de outra empresa produtora de polímeros e que contém muitos compostos nitrogenados. As substâncias orgânicas nitrogenadas contidas no efluente são degradadas biologicamente e transformadas em nitrogênio amoniacal.

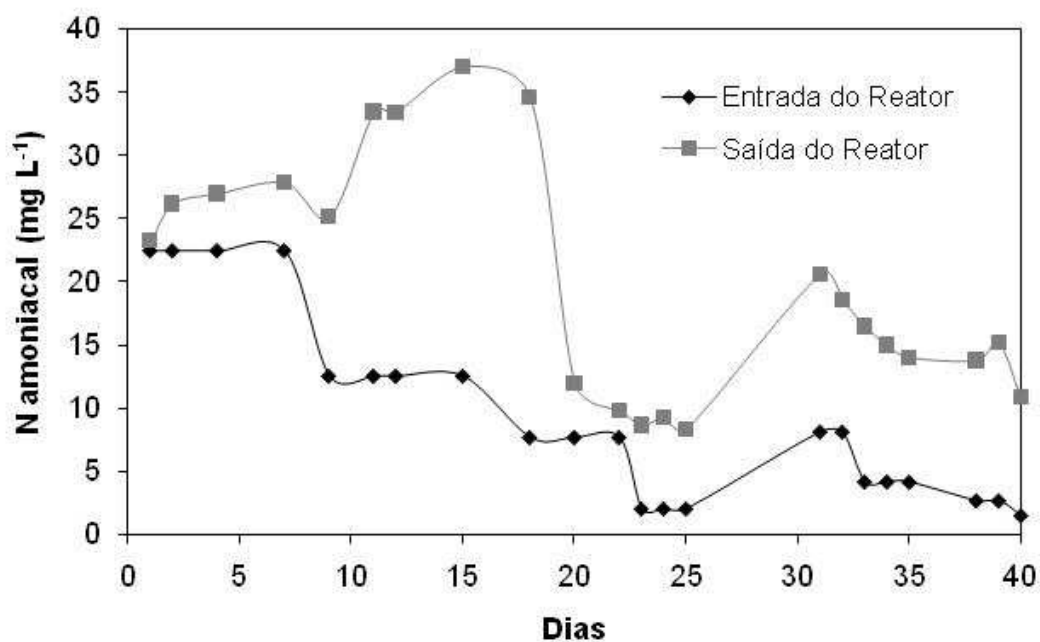


Figura 4.14. Variação da concentração de nitrogênio amoniacal no experimento contínuo do sistema de lodo ativado sem a etapa de ozonização.

A DQO removida no processo biológico sem a etapa de ozonização foi calculada, de acordo com a Equação 3.2, aplicando-se os dados de DQO de entrada e de saída do reator biológico e do lodo de reciclo, com suas respectivas vazões em $L d^{-1}$. A Figura 4.15 mostra a DQO removida no sistema de lodo ativado sem a etapa de ozonização. Como pode ser observado, a DQO removida variou entre 3,5 a 5,0 $gDQO d^{-1}$. A variação de DQO é freqüentemente observada nos processos biológicos de tratamento de efluentes, pois não se têm um controle do processo a nível microbiológico, além do fato de que há muitas variações na composição do efluente industrial.

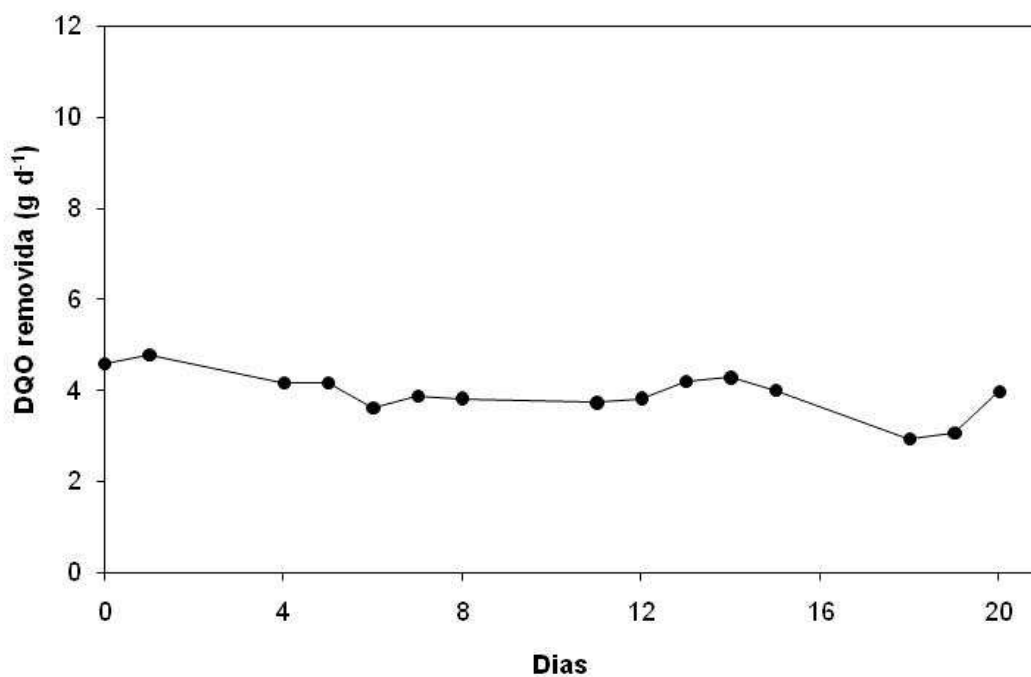


Figura 4.15. DQO removida no experimento contínuo do sistema de lodo ativado sem a etapa de ozonização.

Para avaliar a redução da produção de lodo biológico, os resultados dos experimentos contínuos foram plotados e expressos por meio do parâmetro Y , coeficiente de produção específica de lodo, o qual corresponde à razão entre a quantidade de biomassa produzida, expressa como sólidos suspensos voláteis em suspensão, e a quantidade de matéria orgânica removida, expressa como DQO. Para obter a quantidade em massa de DQO removida (acumulada) e a massa de lodo produzida (acumulada) durante o período operacional, foram construídas curvas de massa acumulada com o tempo, como pode ser observado na Figura 4.16. A razão entre os coeficientes angulares das retas correspondentes fornece o valor do coeficiente Y . Fazendo a razão entre esses coeficientes, obteve-se um valor de 0,77 para Y .

YASUI & SHIBATA (1994) utilizaram um efluente sintético e obtiveram um valor do coeficiente, Y , para o processo de lodo ativado sem etapa de ozonização de 0,40. Enquanto que, no trabalho realizado por Deleris *et al.* (2002) eles usaram efluente doméstico e encontraram um valor de Y de 0,28. Como pode ser observado, para os diversos estudos realizados incluindo os aplicados nesta tese, o valor de Y depende

das características do processo, influenciado pela taxa de produção de lodo e pela eficiência de remoção de matéria orgânica.

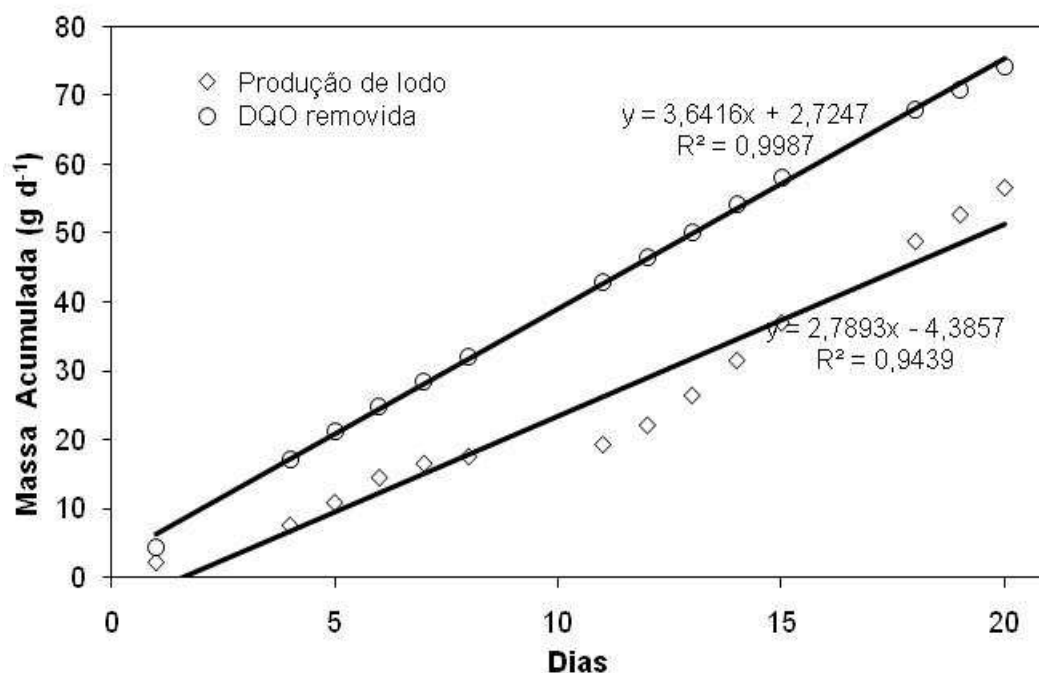


Figura 4.16. Massas acumuladas de DQO removida e lodo produzido no experimento contínuo do sistema de lodo ativado sem a etapa de ozonização.

4.3.2. Desempenho do processo de lodo ativado com etapa de ozonização

4.3.2.1. Regime com 10% do lodo de reciclo ozonizado

No mesmo sistema em que foi operado o processo de lodo ativado sem a etapa de ozonização, foi adaptado a ozonização. O lodo de reciclo passou a operar com 90% de lodo de reciclo ativo e 10% de lodo de reciclo inativo, ou seja, ozonizado (concentração de ozônio de 30 mg L^{-1} por 15 min). A vazão do lodo de reciclo e as demais condições operacionais foram mantidas as mesmas aplicadas no processo sem a etapa de ozonização.

Foi necessário um longo período de adaptação do processo, por aproximadamente 30 dias, pois com a introdução do lodo ozonizado houve um aumento do aporte de matéria orgânica (transformado em DQO a ser assimilada pelo processo biológico) no reator com uma conseqüente redução da quantidade de lodo biológico ativo. Como os experimentos contínuos foram realizados em escala de

laboratório, ocorreram algumas dificuldades em manter o processo biológico estável pelo período pretendido de monitoramento. Devido a isso, foi necessário nos regimes investigados subdividir dentro do mesmo regime, dois a quatro períodos e a partir daí, calcular o parâmetro Y de cada período. O Y final de cada regime foi considerado como a média ponderada dos Y individuais de cada período, de acordo com a Equação 4.3.

$$Y = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (dias * Y_i)}{\sum_{i=1}^{i=n} dias} \quad (4.3)$$

A Figura 4.17 mostra a variabilidade da produção diária de lodo no sistema de lodo ativado com aplicação de 10% de lodo de reciclo ozonizado. O regime foi dividido em quatro períodos para melhor avaliar a redução tanto do lodo biológico produzido como da DQO do sistema. Como pode ser observado, a produção de lodo biológico apresentou picos de produção altas em alguns dias, com valores em torno de 8,0 gSSV d⁻¹ de produção de lodo, mas em média, excluindo essas flutuações, a produção diária de lodo ficou em média 2,4 ± 1,5 gSSV d⁻¹.

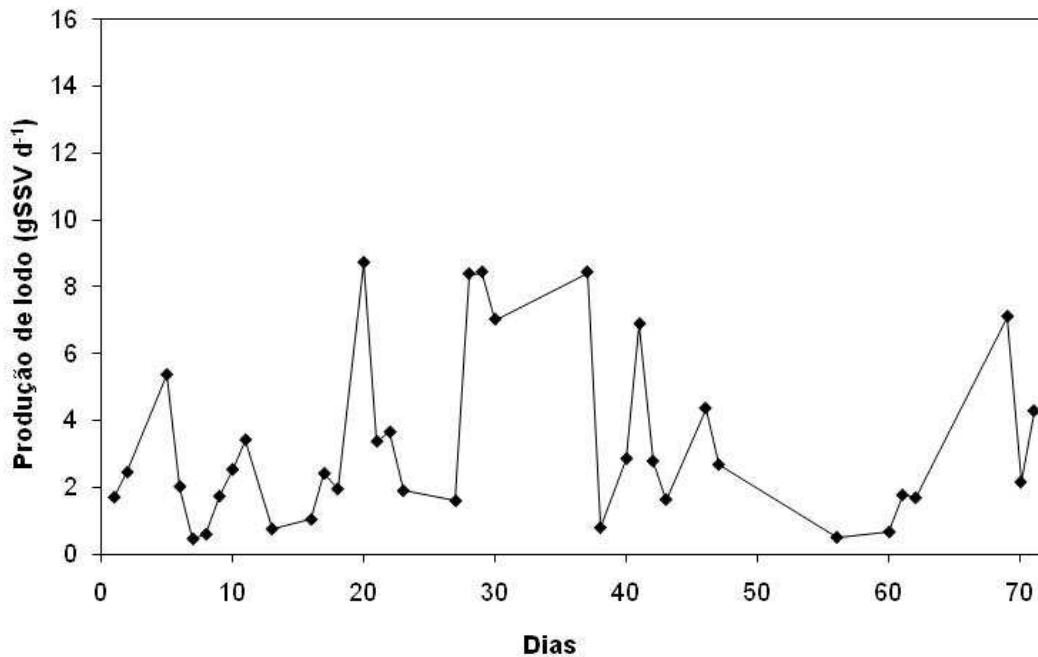


Figura 4.17. Produção diária de lodo biológico no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 10% do lodo de reciclo ozonizado.

Em relação à variação da concentração de nitrogênio amoniacal, como pode ser visto na Figura 4.18, observou-se que no sistema com 10% de lodo ozonizado houve um aumento na concentração de nitrogênio amoniacal na saída do reator biológico, devido, provavelmente à natureza do efluente. Deve-se ressaltar que esses valores são comumente encontrados na unidade industrial e sempre estão associados ao maior descarte de efluentes pela outra empresa, por exemplo, quando são descartadas perdas da produção.

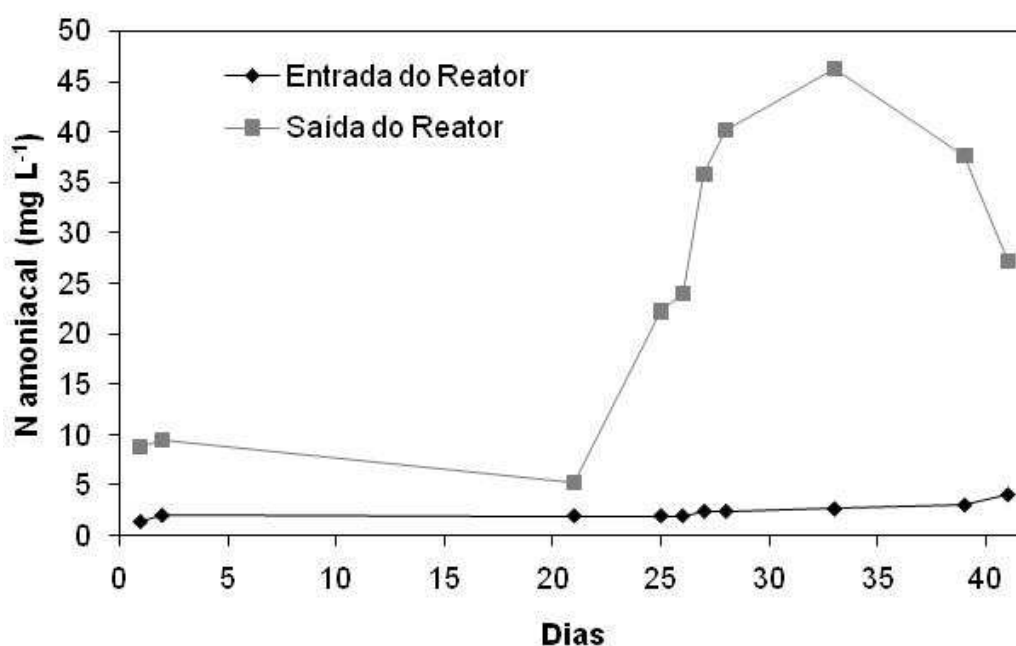


Figura 4.18. Variação da concentração de amônia no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 10% do lodo de reciclo ozonizado.

A Figura 4.19 mostra a quantidade de DQO removida pelo sistema de lodo ativado com 10% do lodo de reciclo ozonizado. Para esse regime estudado, a taxa de remoção de DQO apresentou uma média de $5,1 \pm 1,5$ gDQO d⁻¹, enquanto que no sistema sem a etapa de ozonização foi um pouco menor, em torno de $3,9 \pm 0,5$ gDQO d⁻¹.

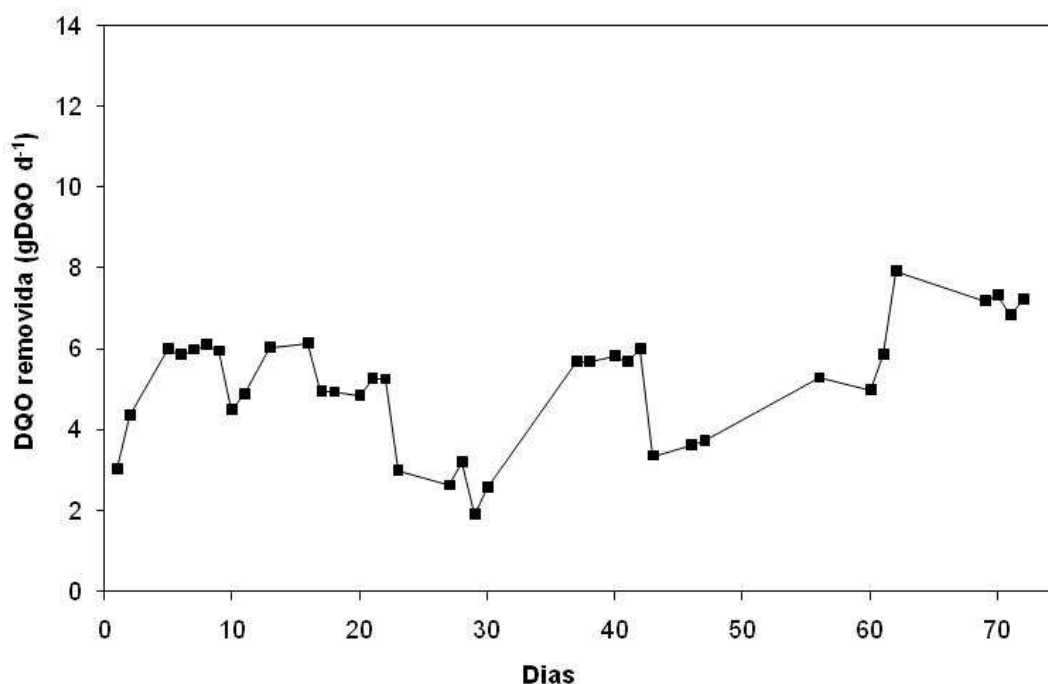


Figura 4.19. DQO removida no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 10% do lodo de reciclo ozonizado.

Para avaliação da redução da produção do lodo biológico, calculou-se o coeficiente de produção específica de lodo, Y , usando o mesmo procedimento descrito no item 4.2.1. A curva quantidade em massa de DQO removida (acumulada) e a massa de lodo produzida (acumulada) durante o período operacional, para o caso do segundo período do regime, estão representadas na Figura 4.20. As curvas dos demais períodos encontram-se no Anexo II. O valor de Y foi calculado em cada período e a média ponderada dos valores encontrados para este regime foi de 0,69, o que significa uma redução média de 11% na produção do excesso de lodo biológico.

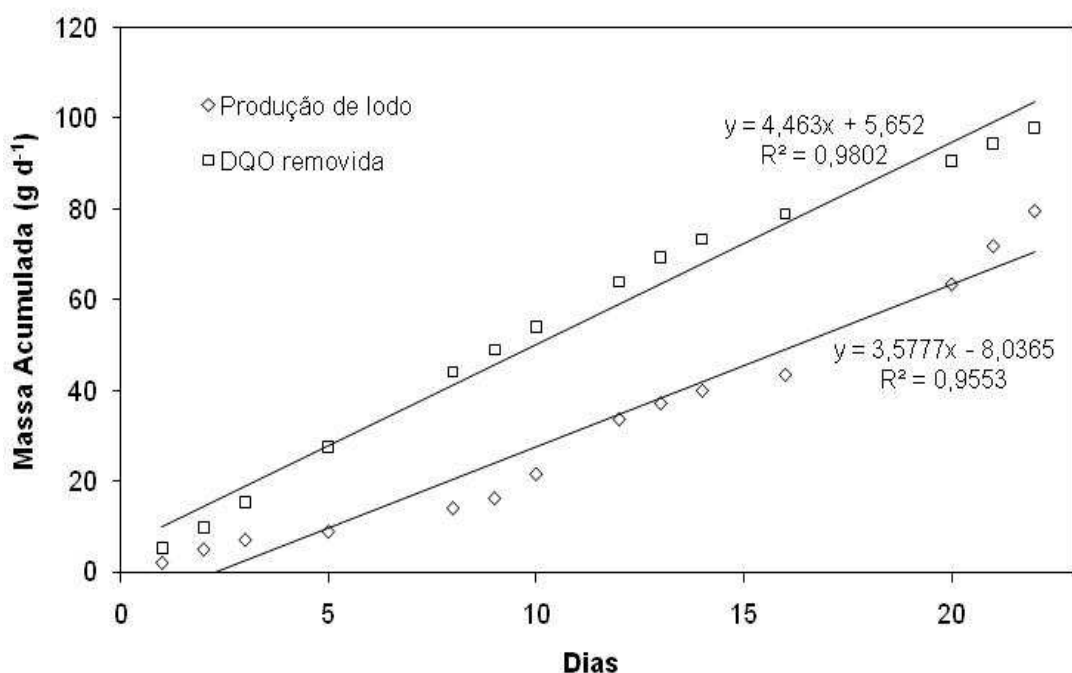


Figura 4.20. Massas acumuladas de DQO removida e lodo produzido no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 10% do lodo de reciclo ozonizado e vazão de reciclo de 1/3 da vazão de alimentação, referente ao segundo período deste regime.

4.3.2.2. Regime com 20% do lodo de reciclo ozonizado

4.3.2.2.1. Vazão de reciclo sendo 1/3 da vazão de alimentação

Com o objetivo de obter uma maior redução da produção do lodo biológico, foi avaliado o sistema de lodo ativado com 20% do lodo de reciclo ozonizado. A Figura 4.21 mostra a variabilidade da produção diária de lodo nesse regime de operação. O regime foi dividido em dois períodos. Como pode ser observado, a produção de lodo biológico apresentou fases muito estáveis, com valores em média de $3,3 \pm 1,2$ gSSV d^{-1} de produção de lodo. Um comentário importante a ser feito é que novamente o período necessário para adaptação do sistema foi longo, aproximadamente 30 dias, pois mais uma vez diminuiu-se a quantidade de lodo biológico ativo no processo e aumentou-se o aporte de matéria orgânica a ser biodegradada.

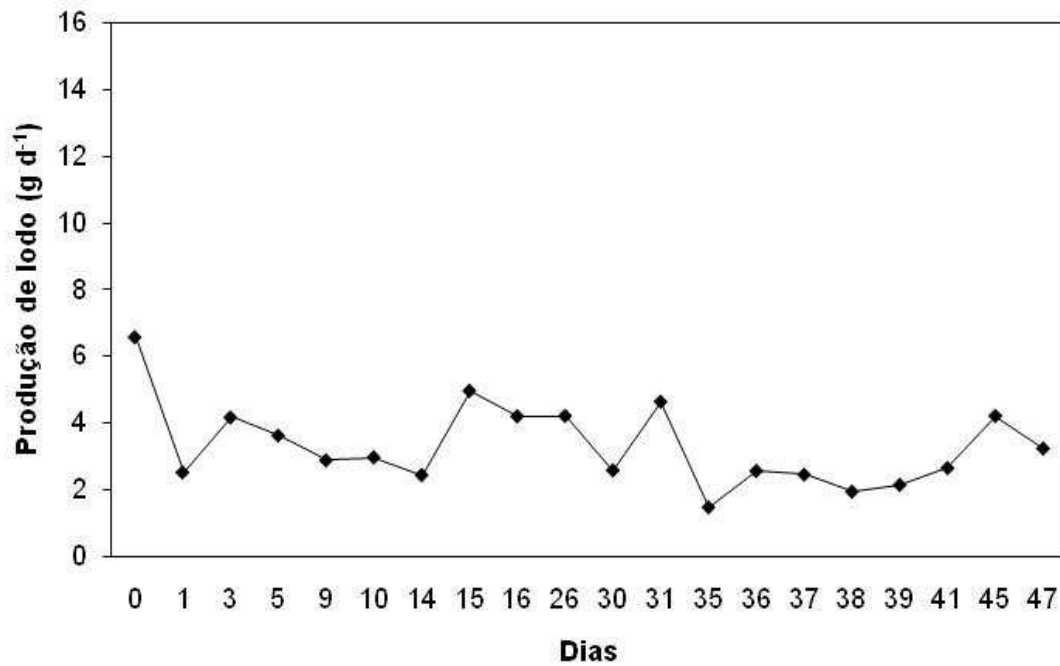


Figura 4.21. Produção diária de lodo biológico no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 20% do lodo de reciclo ozonizado e com vazão de 1/3 da vazão de alimentação.

A Figura 4.22 mostra a DQO removida no sistema de lodo ativado com 20% do lodo de reciclo ozonizado com vazão de reciclo de 1/3 da vazão de alimentação. Para esse regime, a taxa de remoção de DQO apresentou-se em média de $4,8 \pm 1,6$ gDQO d⁻¹, enquanto que no sistema sem a etapa de ozonização foi um pouco menor, em torno de $3,9 \pm 0,5$ gDQO d⁻¹. Como pode ser visto pela Figura 4.22, uma maior taxa de remoção de DQO foi observada no início e no final do regime. Ao longo do regime, houve duas fases, uma com uma taxa em média de $4,5$ gDQO d⁻¹ e uma outra com valor médio de $2,9$ gDQO d⁻¹.

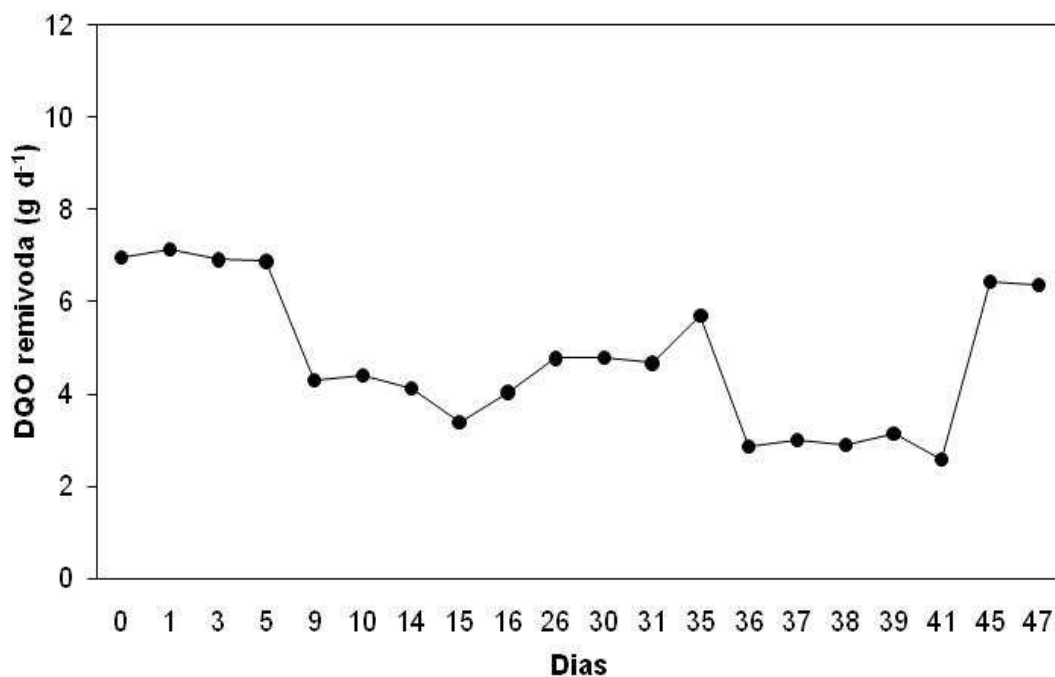


Figura 4.22. DQO removida no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 20% do lodo de reciclo ozonizado.

Para avaliação da redução da produção do lodo biológico, calculou-se o coeficiente de produção específica de lodo, Y , usando o mesmo procedimento descrito no item 4.2.1. A quantidade em massa de DQO removida (acumulada) e a massa de lodo produzida (acumulada) durante o período operacional, para o segundo período do regime, está representada na Figura 4.23. As demais curvas dos demais períodos encontram-se nos Anexo III. O valor de Y foi calculado em cada período e a média ponderada dos valores encontrados para este regime foi de 0,64, o que significa uma redução média de 17% na produção do excesso de lodo biológico.

Com relação à concentração de amônia, foi observado um comportamento semelhante aos obtidos nos processos de lodo ativado sem etapa de ozonização e com aplicação de 10% de lodo ozonizado.

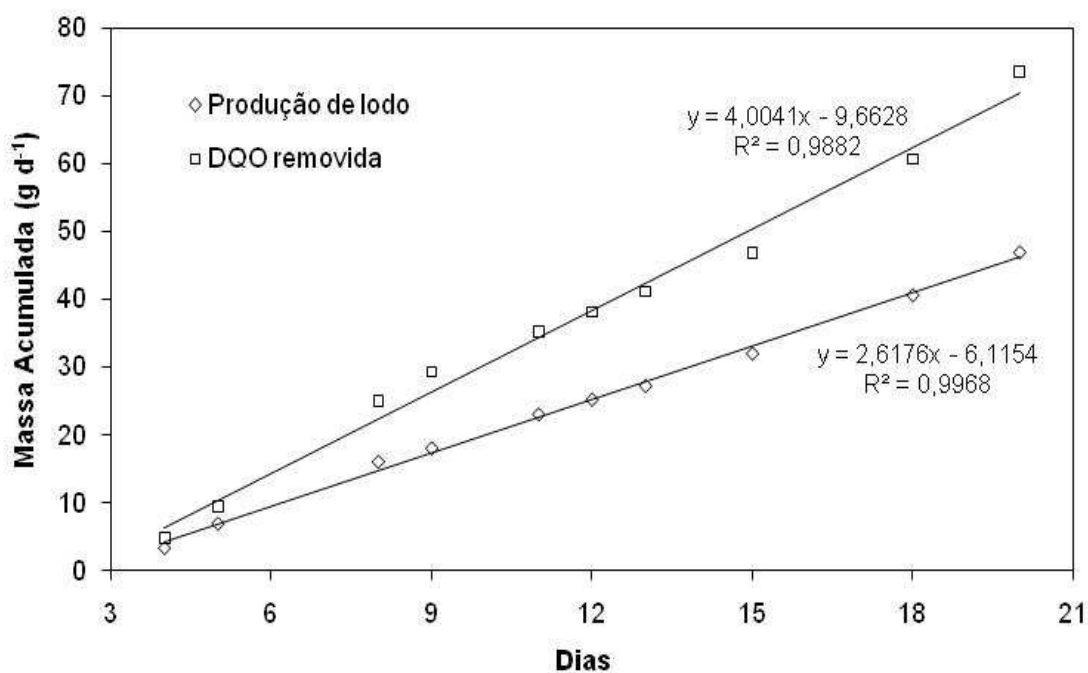


Figura 4.23. Massas acumuladas de DQO removida e lodo produzido no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 20% do lodo de reciclo ozonizado e vazão de reciclo 1/3 da vazão de alimentação, referente ao segundo período desse regime.

4.3.2.2.2. Vazão de reciclo sendo 2/3 da vazão de alimentação

Neste regime, mantiveram-se constantes os 20% do lodo de reciclo ozonizado e aumentou-se a vazão de reciclo, ou seja, se elevou a contribuição da carga orgânica em relação à carga do efluente, com o objetivo de verificar se ocorreria uma maior redução da produção do lodo biológico, comparado aos demais regimes, nos quais a vazão de reciclo não foi alterada. Mais uma vez o período de adaptação do sistema foi longo, em torno de 30 dias.

A Figura 4.24 mostra a variabilidade da produção diária de lodo desse regime. Neste regime não foi necessário dividi-lo em períodos. Como pode ser observada, a produção de lodo biológico apresentou pequena variabilidade com apenas uma alta na produção de lodo no final do regime. O valor em médio de produção foi de $2,2 \pm 1,2$ gSSV d⁻¹ de produção de lodo.

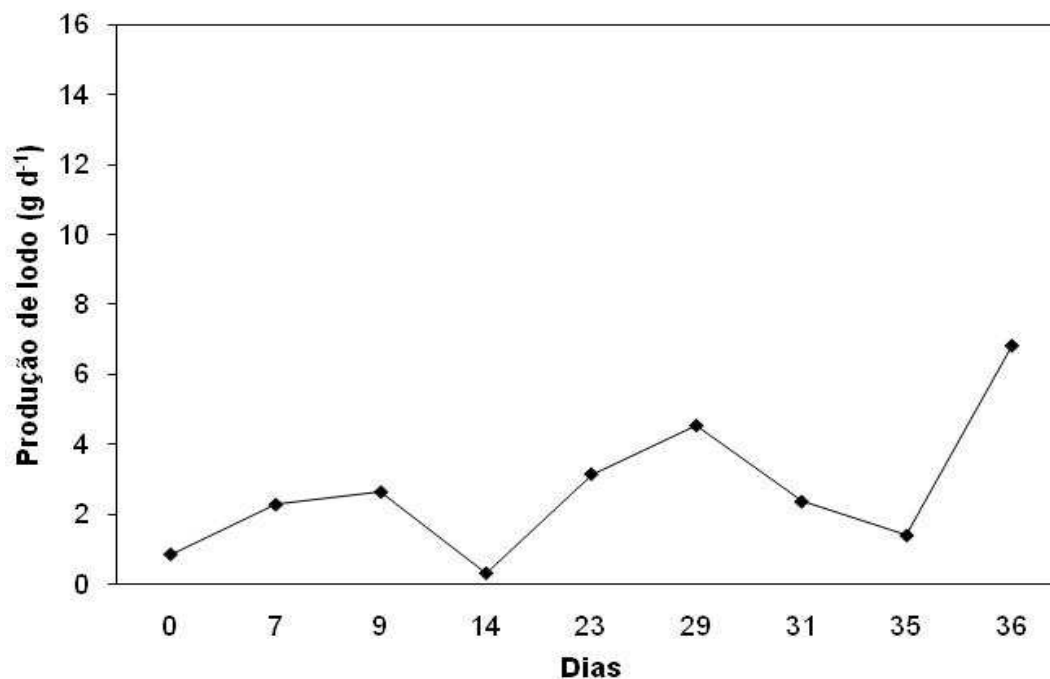


Figura 4.24. Produção diária de lodo biológico no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 20% do lodo de reciclo ozonizado e vazão de reciclo de 2/3 da vazão de alimentação.

A Figura 4.25 mostra a quantidade de DQO removida no sistema de lodo ativado com 20% do lodo de reciclo ozonizado e com vazão de reciclo de 2/3 da vazão de alimentação. Para esse regime, a taxa de remoção de DQO apresentou-se em média de $5,2 \pm 1,4$ gDQO d⁻¹, enquanto que no sistema sem a etapa de ozonização foi um pouco menor, em torno de $3,9 \pm 0,5$ gDQO d⁻¹. Como pode ser visto pela Figura 4.25, a taxa de remoção de DQO manteve-se constante até meados do regime e no final verificou-se um aumento da ordem de $2,0$ gDQO d⁻¹. Em comparação com o regime anterior (20% ozonizado e vazão de 1/3) as taxas de remoção de DQO foram praticamente às mesmas, mostrando que o aumento da vazão de reciclo não prejudicou a eficiência do sistema.

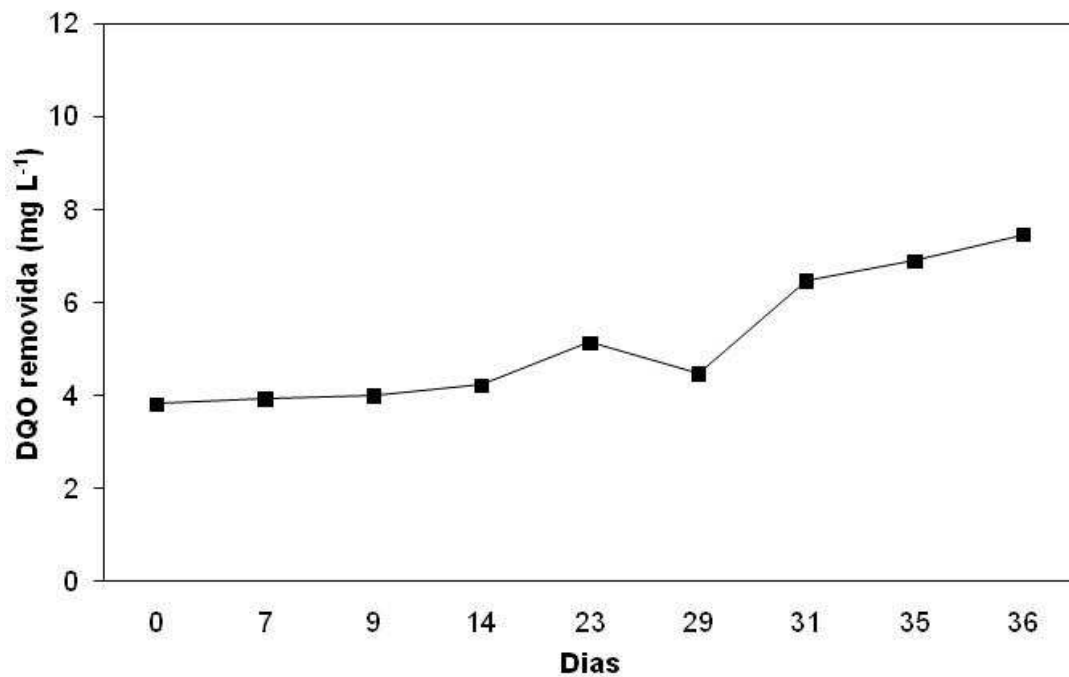


Figura 4.25. DQO removida no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 20% do lodo de reciclo ozonizado e vazão de reciclo 2/3 da vazão de alimentação.

Para avaliação da redução da produção do lodo biológico, calculou-se o coeficiente de produção específica de lodo, Y , usando o mesmo procedimento descrito no item 4.2.1. As curvas quantidade em massa de DQO removida (acumulada) e a massa de lodo produzida (acumulada) durante o período operacional estão representadas na Figura 4.26. Neste caso, como não houve divisão de períodos no regime, não foi necessário calcular o Y ponderado e assim o valor de Y para este regime foi de 0,49, o que significa uma redução média de 36% na produção do excesso de lodo biológico.

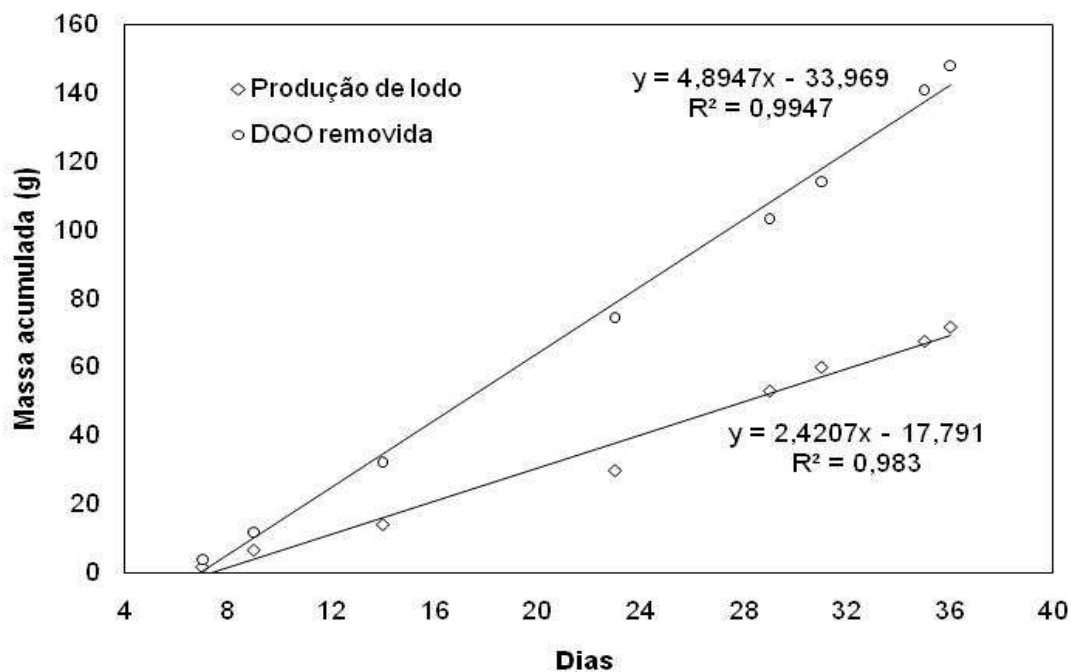


Figura 4.26. Massas acumuladas de DQO removida e lodo produzido no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 20% do lodo de reciclo ozonizado e vazão de reciclo de 2/3 da vazão de alimentação.

4.4. Comparação dos regimes investigados

4.4.1. Redução da produção do lodo biológico

Como foi descrito anteriormente, a redução da produção do lodo biológico foi avaliada segundo o parâmetro Y . Esse parâmetro Y foi calculado para todos os regimes operacionais investigados e os resultados obtidos encontram-se resumidos na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Valores médios do coeficiente Y os regimes experimentais investigados.

% lodo ozonizado na mistura	Vazão mistura/vazão afluente	Y
0	1/3	0,77
10	1/3	0,69
20	1/3	0,64
20	2/3	0,49

Como pode ser visto pela Tabela 4.6, houve uma redução de 11% e 17% na produção de biomassa quando 10% e 20% do lodo da corrente de reciclo foram submetidos à ozonização, respectivamente. Esses resultados foram obtidos mantendo-se a razão de reciclo de 1/3. Quando esta foi aumentada para 2/3 e 20% do lodo foi ozonizado, a redução na produção de biomassa foi mais expressiva, alcançando 36%.

Devido à grande variabilidade dos tipos de efluentes industriais e domésticos, as características dos lodos biológicos gerados nas estações de tratamento são bem distintas. Diante disso, podem existir processos em que o uso da ozonização promova reduções na produção do excesso de lodo biológico muito variável, o que é dependente da sinergia existente entre o ozônio e a capacidade de degradação biológica. A Tabela 4.9 mostra os artigos publicados que fazem referência às reduções da produção de excesso de lodo via ozonização.

YASUI & SHIBATA (1994) utilizaram um efluente sintético (composto de peptona e extrato de carne) e obtiveram uma redução de praticamente 100% da geração de lodo biológico. Em outro trabalho, YASUI *et al.* (1996) relataram, aplicando a ozonização em diversos tipos de efluentes industriais, reduções na produção de lodo que variaram de 60% a 100%. Em ambos os trabalhos, foram aplicadas uma dosagem de $0,05 \text{ gO}_3 \text{ g}^{-1} \text{ SSV}$, próxima a aplicada nesta Tese. Alguns outros autores, como EGEMEN *et al.* (2001), aplicaram a etapa de ozonização em um tratamento biológico com efluente doméstico, e obtiveram uma eficiência na faixa de 40% a 60% na redução de produção de excesso de lodo, com dosagem de $0,2 \text{ gO}_3 \text{ g}^{-1} \text{ SSV}$, ou seja, redução menor da produção de excesso de lodo com uma dosagem maior de ozônio em comparação as relatadas nos trabalhos de YASUI & SHIBATA (1994) e YASUI *et al.* (1996). Porém, resultados similares aos de EGEMEN *et al.* (2001), foram obtidos

por AHN *et al.* (2002b), com a mesma dosagem de ozônio e uma redução de 54% na produção de excesso de lodo.

Tabela 4.9. Referências sobre o uso da ozonização para redução da produção de lodo biológico.

Referência	Redução da produção de lodo (%)	Tipo de reator	Dosagem (gO ₃ g ⁻¹ SSV)	Tipo de efluente
YASUI & SHIBATA (1994)	100	Aeróbio (lodo ativado)	0,05	Sintético
YASUI <i>et al.</i> (1996)	60 a 100	Aeróbio (lodo ativado)	0,05	Industrial
SAKAI <i>et al.</i> (1997)	66	Aeróbio (lodo ativado)	0,034	Industrial
KAMIYA & HIROTSUJI (1998)	50	Aeróbio (lodo ativado)	0,011*	Sintético
EGEMEN <i>et al.</i> (2001)	40 a 60	Aeróbio (Lodo Ativado)	0,2	Doméstico
AHN <i>et al.</i> (2002b)	54	Aeróbio (Lodo Ativado)	0,2	Doméstico
DELERIS <i>et al.</i> (2002)	70	Aeróbio (lodo ativado)	0,05	Doméstico
BOEHLER & SIEGRIST (2004)	25-30	Aeróbio e anóxico/aeróbio	0,05	Doméstico
DYTCZAK <i>et al.</i> (2005)	6,3 e 14,7	Aeróbio e anóxico/aeróbio	0,05	Doméstico

SVENSSON (2005)	0	RBS	0,015	Doméstico e industrial
PAUL <i>et al.</i> (2007)	70	Aeróbio (lodo ativado)	0,021*	-
CHIAVOLA <i>et al.</i> (2007)	0	RBS	0,05	Doméstico
ALBUQUERQUE (2008)**	11 a 36	Aeróbio (lodo ativado)	0,029	Industrial

(*) A dosagem de ozônio foi medida em termos de sólidos suspensos totais e não voláteis como nos demais estudos apresentados na referida tabela.

(**) Refere-se aos resultados obtidos nesta Tese.

Desde 1994 vem se estudando o uso da ozonização como alternativa para auxiliar a redução de lodo biológico promovida pelo processo de lise celular. Como já discutido no item 2.7, os autores YASUI & SHIBATA (1994) tentaram explicar como a inativação de parte do lodo biológico pode reduzir a produção de biomassa. Segundo esses autores a redução da biomassa no sistema ocorrerá no momento em que a taxa de mineralização (oxidação) da matéria orgânica proveniente do lodo ozonizado for equivalente a taxa de produção de biomassa produzida da matéria orgânica contida no efluente de alimentação. Além disso, esta redução depende da dose de ozônio e da taxa de recirculação entre os estágios de ozonização e tratamento biológico e da carga de DBO referente ao lodo ($\text{kg DBO kg}^{-1} \text{ SST d}^{-1}$) aplicada.

Neste trabalho, entende-se, que a redução de biomassa se apresenta da seguinte forma: primeiramente, levando em consideração a aplicação da mesma vazão de reciclo do sistema contínuo sem ozonização, ao ozonizar parte do lodo de reciclo, o tanque de aeração passa a receber menos lodo ativo e mais carga orgânica no sistema. Neste momento, o sistema biológico terá menos microrganismos para oxidar uma quantidade maior de matéria orgânica (oriunda do efluente e das células inativadas do lodo ozonizado). Sendo que parte desse material orgânico é facilmente oxidado (DQO originada da lise celular). Como se tem menos biomassa ativa e um material mais biodegradável, conseqüentemente, espera-se que será gerado menos

lodo biológico. Então, entende-se que ao aumentar a quantidade de biomassa inativa (mais lodo ozonizado) para o sistema, menos lodo biológico será produzido. Entretanto, a redução da produção de lodo ocorrerá até certo ponto, pois neste caso está aumentando apenas a carga orgânica do sistema, e diminuindo a massa microbiana ativa (10% e 20% de lodo ozonizado com vazão de 1/3 da vazão de alimentação). Como alternativa, aumentou-se a vazão de reciclo e manteve-se a mesma proporção de lodo ozonizado (20%). Ao aumentar a vazão de reciclo, o sistema biológico está recebendo mais carga orgânica, porém também mais biomassa ativa. Neste caso, observou-se a redução maior de lodo biológico, possivelmente, por existir um efeito sinérgico entre a matéria orgânica oriunda da lise celular causada pelo ozônio e a capacidade de degradação biológica. Este comportamento mostra que a eficiência do processo de redução de biomassa depende da taxa de recirculação, como comentado por YASUI & SHIBATA (1994).

É importante comentar que a oxidação parcial do lodo biológico pelo ozônio não é responsável por explicar como ocorre a redução da produção de lodo, apenas pode ser considerada como etapa limitante, pois a eficiência de redução da produção de lodo depende da desintegração de parte das células ativas pelo processo de lise celular, que neste caso se dá pela ozonização.

Os resultados obtidos neste trabalho atestam a eficácia da ozonização para reduzir a produção de lodo biológico, entretanto, experimentos adicionais, em escala piloto, seriam necessários para avaliar o processo do ponto de vista econômico. Além de investigar outras condições com o intuito de obter uma maior redução na produção da biomassa desse tipo de efluente.

4.4.2. Carga orgânica (reciclo x afluente)

No sistema proposto, processo de lodo ativado com etapa de ozonização, foi verificado um aumento no aporte da carga orgânica no reator, em todos os regimes investigados. Isto foi resultado das substâncias intracelulares liberadas pelo rompimento da parede celular por à ação do ozônio, constituindo adicional de demanda química de oxigênio. Devido a isto, foi avaliada a contribuição da carga orgânica referente à corrente de reciclo (lodo ativado mais lodo ozonizado nas diferentes proporções).

Na Figura 4.27 estão representadas as diferentes razões entre as cargas orgânicas associadas à corrente de reciclo e ao efluente a ser tratado. Observou-se que essa razão no regime com 10% de lodo ozonizado dobrou em relação à razão sem a etapa de ozonização que é introduzida no reator. Porém, observou-se um significativo acréscimo dessa razão quando se avaliou o regime com 20% de lodo ozonizado. No caso extremo, quando foi avaliado o regime com 20% do lodo recirculado ozonizado e com vazão de reciclo de $2/3$ da vazão de efluente, as cargas orgânicas associadas a essas duas correntes se equivaleram, posto que a razão (CO_r/CO_a) atingiu valor próximo de 1,0. Este resultado mostrou que o aporte de matéria orgânica no reator dobrou devido à condição aplicada. Este parâmetro é importante de ser analisado, pois os sistemas biológicos são projetados para suportar um máximo de carga orgânica de modo que não afete a eficiência de remoção de DQO. Na literatura, nos sistemas estudados com aplicação de ozônio, não foi relatado estudo da contribuição orgânica associadas à corrente de reciclo.

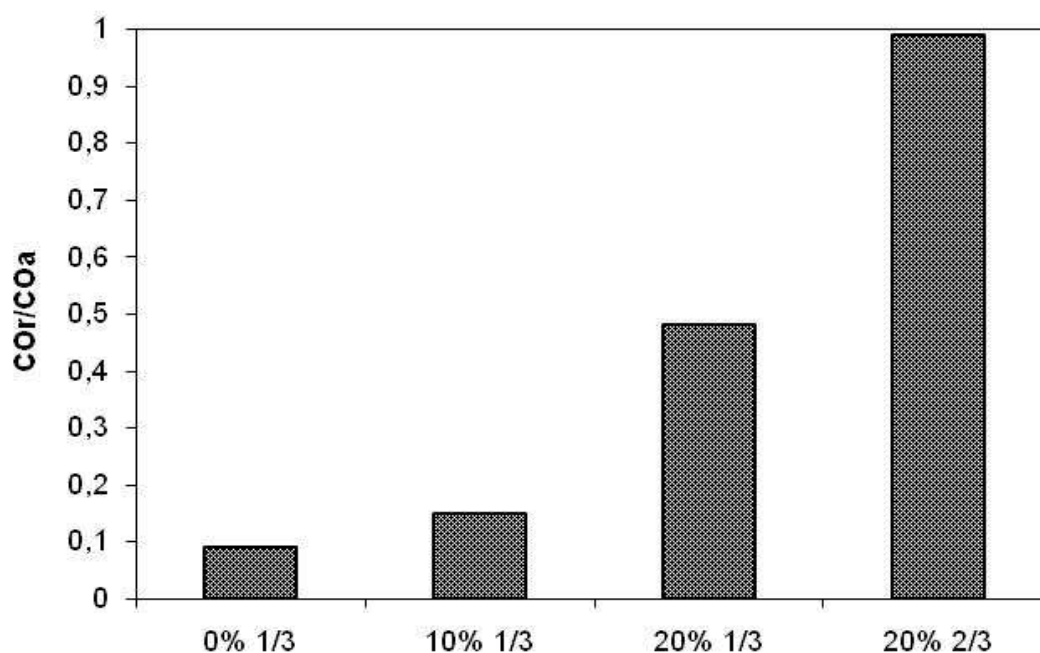


Figura 4.27. Razão entre cargas orgânicas: corrente de reciclo (CO_r) e afluente (CO_a).

4.4.3. Eficiência de Remoção de DQO

Como foi discutida no item anterior, a contribuição quantitativa de matéria orgânica proveniente da introdução de parte de lodo ozonizado no reator pode afetar ou não a eficiência de remoção de DQO do efluente pelo processo de lodo ativado. No caso em estudo, os resultados mostraram que houve leve queda da eficiência de remoção de DQO à medida que a maior fração do lodo foi ozonizada e foi introduzido no reator, como ilustrado na Figura 4.28. Porém, não se observou, com essa redução, prejuízo na qualidade do efluente tratado.

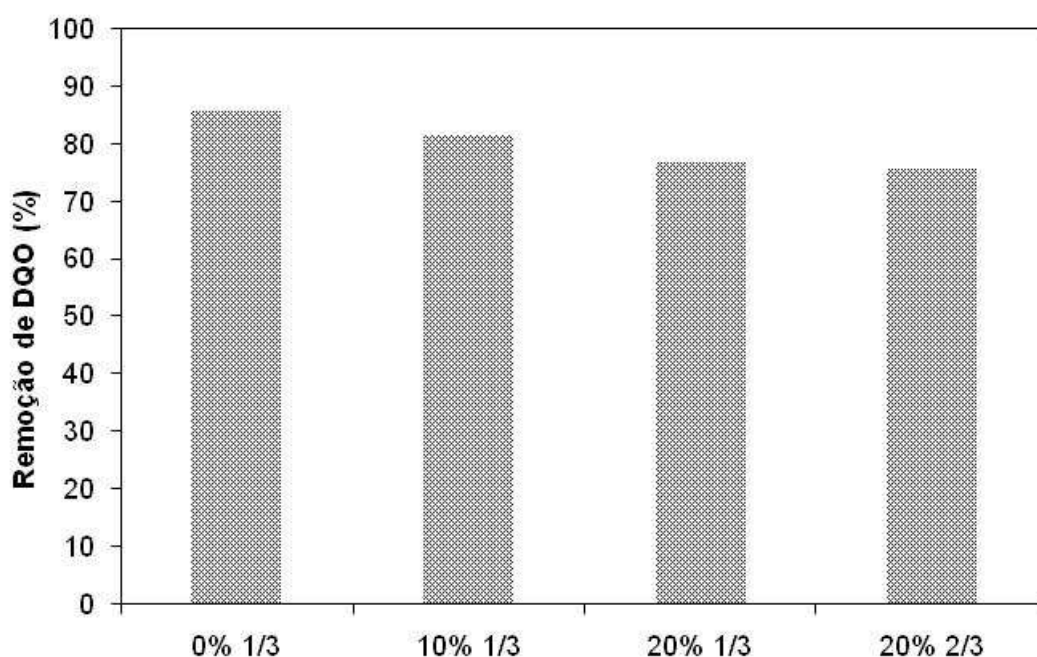


Figura 4.28. Variação da eficiência de remoção de DQO com as condições de ozonização do lodo.

Resultados prévios apresentados por YASUI & SHIBATA (1994), mostraram que não houve variação significativa da concentração de COT do efluente tratado quando compararam o sistema de lodo ativado sem e com ozonização (dosagem de $0,05 \text{ gO}_3 \text{ g}^{-1} \text{ SSV}$), apesar do leve aumento da concentração do COT observado no efluente final. Segundo os autores, esse leve aumento pode ter sido devido à fração orgânica refratária derivada da degradação do lodo ativado durante a ozonização. DYTCHAK *et al.* (2007) relataram que ao ozonizar o lodo biológico com uma dose de $0,05 \text{ gO}_3 \text{ g}^{-1} \text{ SSV}$ e com uma introdução de 20% do lodo ozonizado no reciclo de lodo

em um reator aeróbio e em um outro reator anóxico/aeróbio, a remoção da DQO do efluente não foi afetada. As eficiências de remoção da DQO nos dois reatores foram semelhantes e também em comparação com a eficiência obtida pelo processo convencional (sem a etapa de ozonização do lodo). Em um sistema semelhante ao utilizado por DYTCHAK *et al.* (2007), KAMIYA & HIROTSUJI (1998) não observaram uma perda na qualidade do efluente tratado quando foi aplicada uma dosagem de ozônio menor que $0,021 \text{ gO}_3 \text{ g}^{-1}\text{SSV}$, porém, segundo os autores, uma leve perda, mas não substancial, foi verificada ao utilizar uma dosagem maior de ozônio.

Os resultados reportados neste trabalho e relatados na literatura mostram que é fundamental a avaliação da qualidade final do efluente ao aplicar essas tecnologias que são para auxiliar o processo biológico global (quando se considera conjuntamente a disposição do lodo produzido em excesso), e que a ozonização tem se mostrado bastante promissora não afetando substancialmente (eficiência de remoção de DQO) o efluente final.

4.4.4. Razão SSV/SST

A razão de sólidos suspensos voláteis em relação aos sólidos suspensos totais foi avaliada no sistema de lodo ativado sem etapa de ozonização e com a etapa de ozonização (todos os regimes investigados), como mostra a Figura 4.29. Como pode ser observado à medida que foi aumentando a fração de lodo de reciclo ozonizado e posteriormente elevando-se a vazão de reciclo, a razão SSV/SST reduziu aproximadamente, 9%, 13% e 17%, respectivamente, em comparação ao sistema convencional. Essa redução indica que houve acúmulo de material inerte (inorgânico) no reator e aumento do grau de mineralização do lodo no reator biológico.

Segundo DELERIS *et al.* (2002) esse material inerte presente no reator com etapa de ozonização, provavelmente, corresponde ao material ligado a matéria orgânica (lodo biológico) a qual foi solubilizada na oxidação pelo ozônio. Os autores obtiveram uma redução de 7% na razão SSV/SST (0,85 para 0,79). DEBELLEFONTAINE *et al.* (2007) também observaram redução na razão de SSV/SST de 0,85 para 0,70 no sistema estudado por eles.

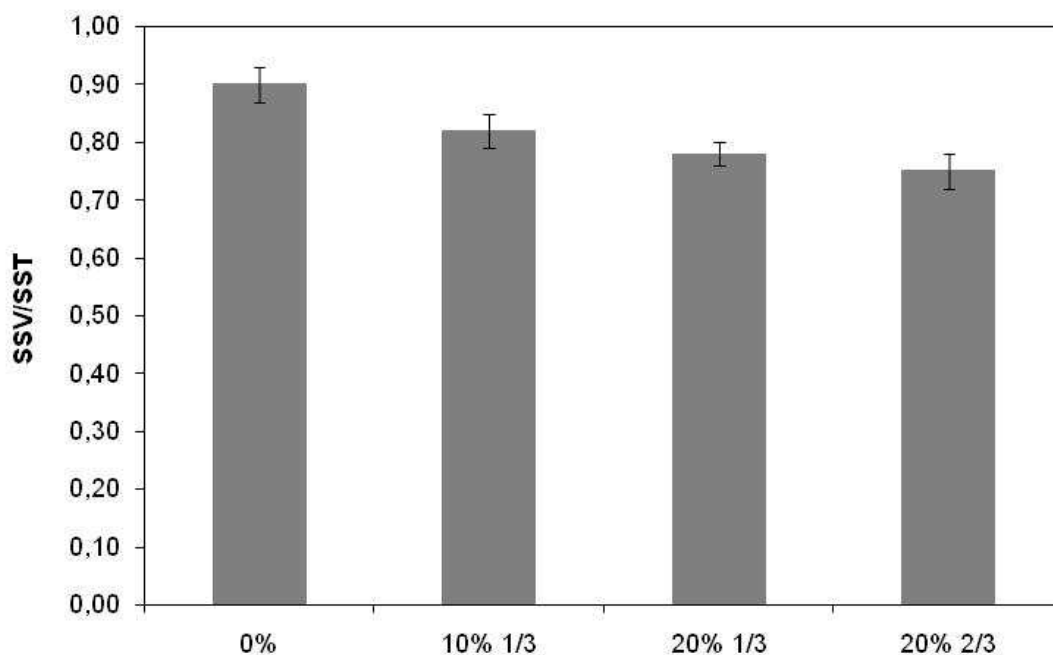


Figura 4.29. Relação SSV/SST no processo sem etapa de ozonização e com as diversas condições de ozonização do lodo.

DYTCZAK *et al.* (2007) avaliaram a redução da produção de lodo biológico em um sistema de reatores em batelada seqüencial com efluente sintético (extrato de carne mais peptona) aplicando-se uma dosagem de $0,05\text{gO}_3 \text{ g}^{-1} \text{ SSV}$. Os autores verificaram também uma redução na razão de SSV/SST de $0,85 \pm 0,05$ para $0,83 \pm 0,06$ (2,4%) e de $0,79 \pm 0,06$ para $0,77 \pm 0,05$ (2,5%), respectivamente, para os reatores aeróbios e os reatores anóxico/aeróbio. Os resultados encontrados nesta tese e os reportados na literatura mostram que um maior ou menor acúmulo de material particulado está relacionado com as características do sistema biológico e do tipo de efluente que está sendo aplicado.

A Figura 4.30 mostra a variabilidade da concentração dos sólidos suspensos totais no sistema de lodo ativado sem etapa de ozonização e com a etapa de ozonização (todos os regimes investigados). Observou-se um aumento gradual da quantidade de SST no reator, porém foi mais significativo para a condição de 20% de lodo ozonizado e vazão de reciclo de 2/3 da vazão de alimentação. Isto provavelmente pode ter ocorrido devido nesta condição termos uma maior quantidade de lodo ozonizado tanto em termo percentual como de vazão no sistema.

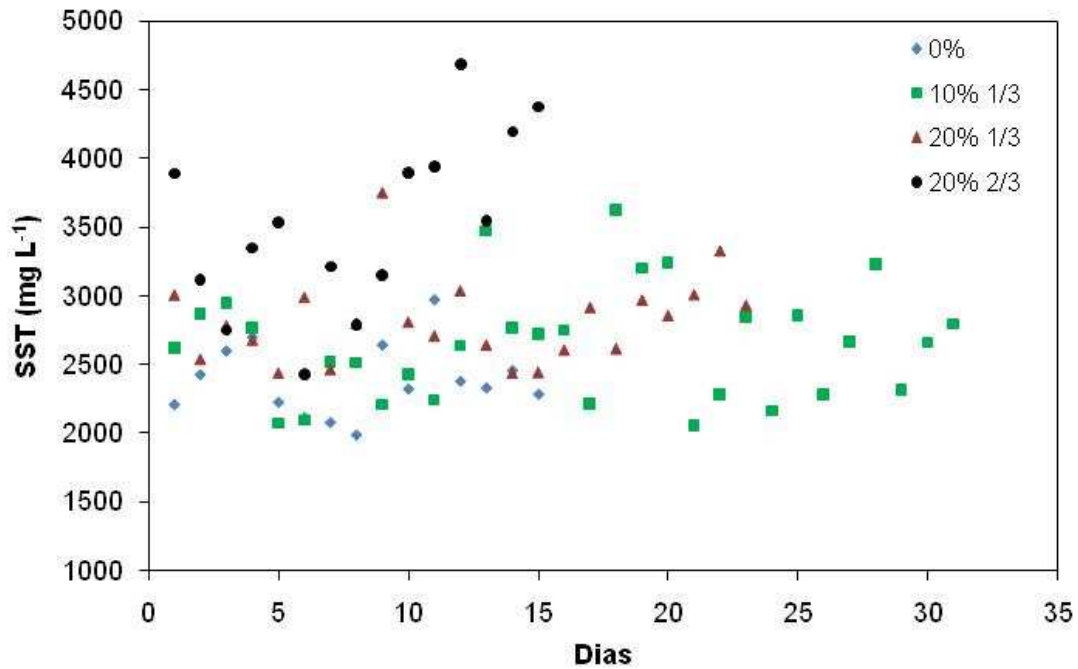


Figura 4.30. Concentração de SST no processo sem etapa de ozonização e com as diversas condições de ozonização do lodo.

A Figura 4.31 mostra a variabilidade da concentração dos sólidos suspensos voláteis no sistema de lodo ativado sem etapa de ozonização e com a etapa de ozonização (todos os regimes investigados). Foi observado um comportamento similar aos dos SST para os sólidos voláteis. Entretanto, mesmo ocorrendo um aumento gradual na concentração de SSV, o percentual de SSV em relação à SST foi reduzido. Isto ocorreu porque, provavelmente, está havendo um acúmulo de material inerte (inorgânico) no reator biológico.

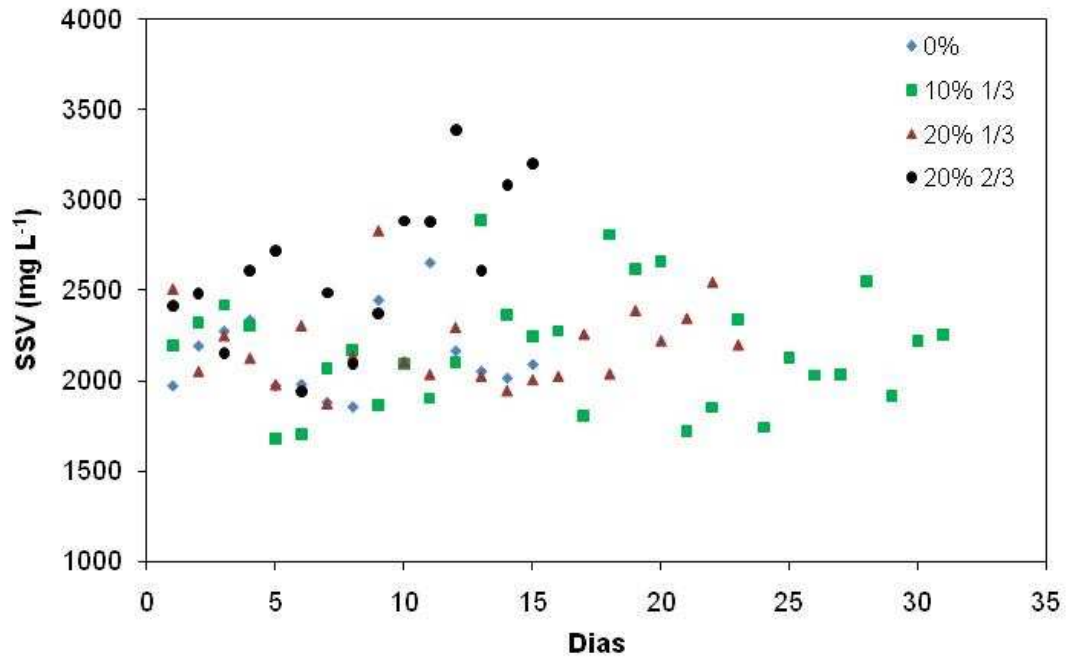


Figura 4.31. Concentração de SSV no processo sem etapa de ozonização e com as diversas condições de ozonização do lodo.

4.4.5. Microscopia

Observações microscópicas foram realizadas na biomassa para verificar quais os tipos de espécies microbianas estavam presentes no sistema e se a introdução do lodo ozonizado no reator poderia afetar a microbiota presente. Como já é de conhecimento, a presença de uma variedade de microrganismos, como protozoários e rotíferos, é um indicativo de um processo biológico operando com eficiência e ausência de toxicidade. Além desses tipos de microrganismos, foi observado também se havia ou não a presença de bactérias filamentosas, que são responsáveis por uma boa sedimentabilidade e formação dos flocos microbianos se presentes em uma quantidade adequada.

As Figuras 4.32 a 4.35 apresentam as microfotografias do lodo biológico em todos os regimes investigados, sendo possível verificar uma diversidade de microrganismos (protozoários, metazoários e rotíferos). Isto evidencia uma das principais características dos sistemas biológicos aeróbios que são seus processos eficientes, com uma diversidade microbiana.

4.4.5.1. Microscopia do sistema de lodo ativado convencional

Durante o monitoramento do sistema de lodo ativado convencional (sem a etapa de ozonização do lodo), foi observada na microscopia do lodo biológico a presença de bactérias filamentosas, protozoários e rotíferos, como pode ser visto na Figura 4.32. Desde o início de operação do sistema, foi verificada a presença de colônias de *Epistylis* aderidas aos flocos em suspensão. Também foi observada a presença de protozoários livres natantes (microfotografias não mostradas). O aparecimento de rotíferos e nematóides ocorreu alguns dias após a estabilidade do processo biológico e foi observada a sua presença ao longo de todo monitoramento desse regime.

As bactérias filamentosas foram encontradas em praticamente todos os regimes e são importantes para formação da macroestrutura dos flocos do lodo, ou seja, contribui garantindo uma boa sedimentabilidade na etapa final do processo, a decantação, obtendo um efluente clarificado isento de sólidos suspensos. Além disso, possuem uma alta capacidade de consumir matéria orgânica, favorecendo uma boa eficiência do processo (REIS, 2007). No entanto, se as bactérias filamentosas estiverem presentes em excesso há muitos problemas com a sedimentação do lodo, ocorrendo o que se chama do *bulking*. Nesse caso pode haver flotação do lodo biológico.

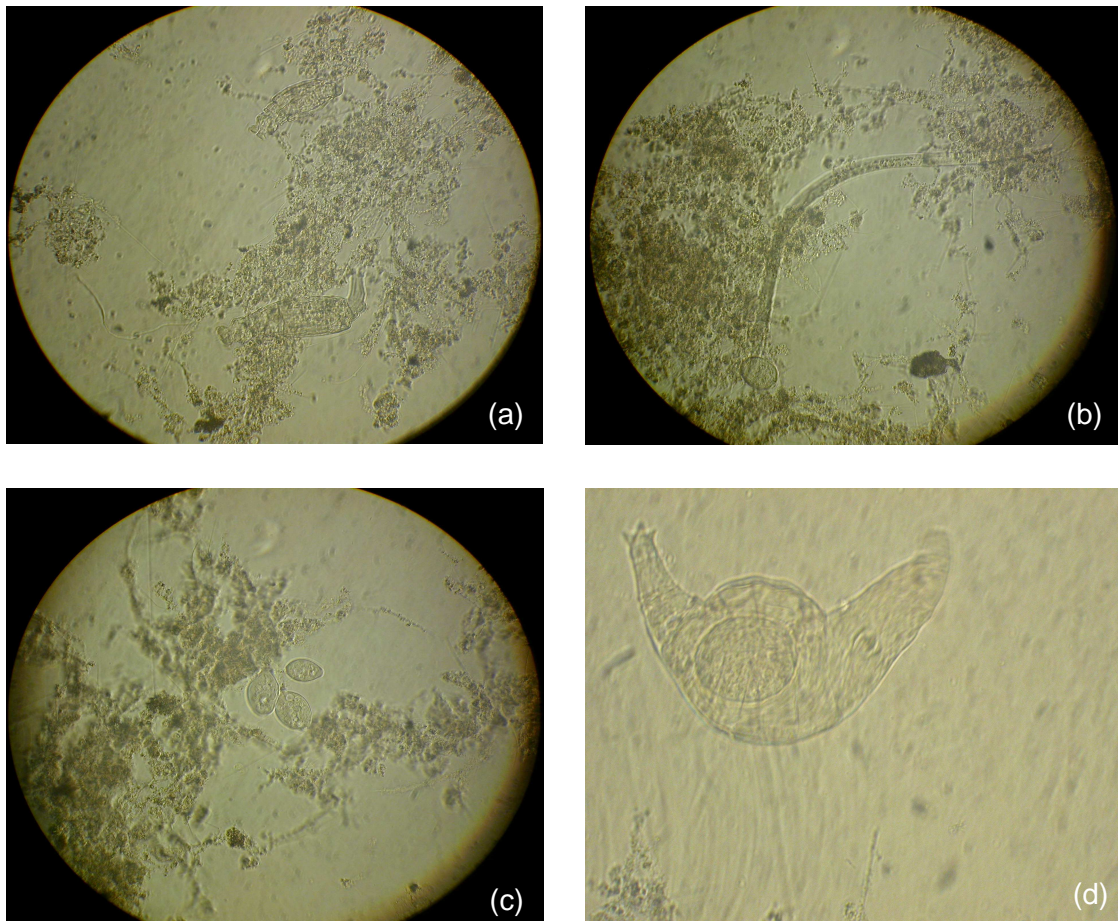


Figura 4.32. Microfotografia do sistema de lodo ativado convencional (sem a etapa de ozonização do lodo). (a) presença de rotíferos e bactérias filamentosas, aumento 100x. (b) presença de bactérias filamentosas, nematóides, aumento de 100x (c) colônias de *Epistylis* e presença de bactérias filamentosas, aumento de 100x. (d) presença de rotífero *Litonotus*, aumento 400x.

4.4.5.2. Microscopia do sistema de lodo ativado com a etapa de ozonização

4.4.5.2.1. Regime com 10% do lodo ozonizado e vazão de reciclo 1/3 da vazão de alimentação

Durante todo processo de tratamento desse regime, foi observado a presença de bactérias filamentosas, de protozoários penduculados, ciliados e de livre natantes, rotíferos e nematóides, como pode ser visto na Figura 4.33. A Figura 4.33(b) mostra uma espécie diferente de protozoário (não identificado) que foi observada neste regime. A quantidade de bactérias filamentosas apresentadas neste regime foi considerada normal, não apresentando problemas de intumescimento filamentoso do

lodo. Porém, no início do seu monitoramento foi observado problemas de má sedimentabilidade do lodo. Este problema só foi verificado na fase de adaptação e foi devido provavelmente ao aumento da carga orgânica proveniente do lodo ozonizado, pois, como comentado anteriormente, o período de adaptação dos regimes com lodo ozonizado foram bastante longos.

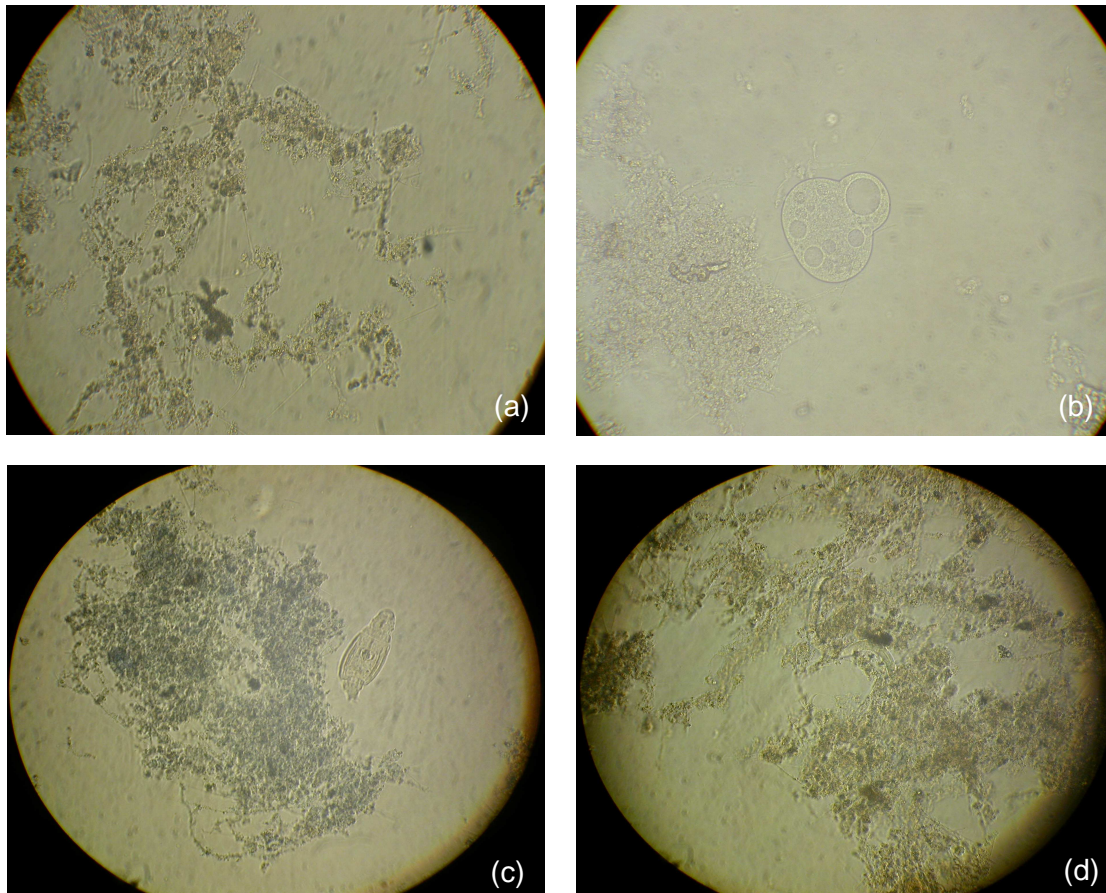


Figura 4.33. Microfotografia do sistema de lodo ativado com 10% do lodo de reciclo ozonizado. (a) presença de bactérias filamentosas, aumento de 100x (b) Protozoário não identificado, aumento 400x. (c) presença de rotíferos *Litonotus* e bactérias filamentosas, aumento 100x. (d) presença de bactérias filamentosas e nematóide, aumento de 100x.

4.4.5.2.2. Regime com 20% do lodo ozonizado e vazão de reciclo 1/3 da vazão de alimentação

Como apresentado na Figura 4.34, as observações microscópicas realizadas neste regime foram semelhantes às observadas nos regimes anteriores. Sempre verificando a presença de protozoários de diversas espécies e de rotíferos. Neste regime, não foi observada a presença de nematóides. Uma quantidade maior de rotíferos foi verificada nos regimes com etapa de ozonização, talvez devido um maior aporte de matéria orgânica particulada e de nutrientes.

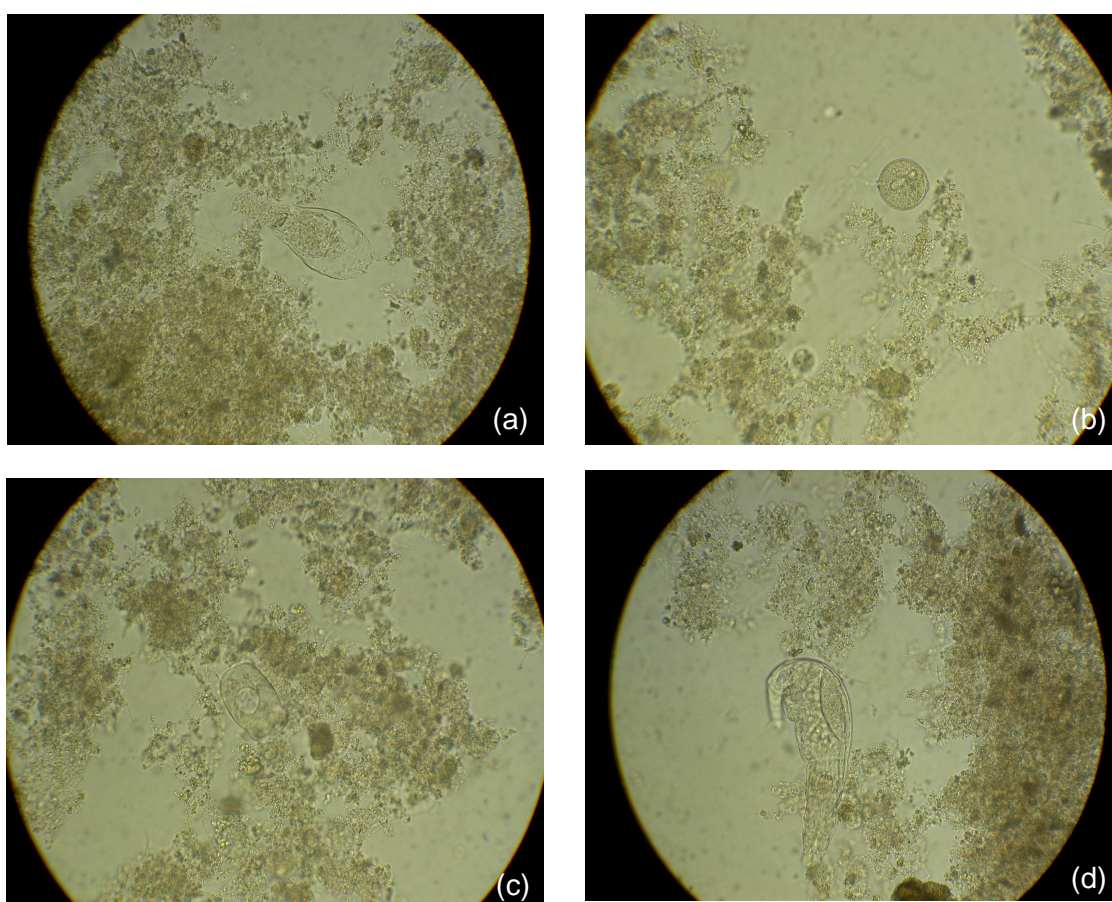


Figura 4.34. Microfotografia do sistema de lodo ativado com 20% do lodo de reciclo ozonizado. (a) presença de bactérias filamentosas e rotífero, aumento de 100x (b) presença de protozoário, aumento 100x. (c) presença de *Epistylis*, aumento de 100x. (d) presença de rotífero *Litonotus*, aumento 100x.

Da mesma forma que foi comentada para o regime com 10% do lodo ozonizado, neste regime foram observados problemas de má sedimentabilidade do lodo no início do seu monitoramento, com surgimento de grande quantidade de espuma. Com relação à quantidade de bactérias filamentosas, foi verificada qualitativamente, a diminuição dessas bactérias em comparação as observadas no lodo do processo convencional.

4.4.5.2.3. Regime com 20% do lodo ozonizado e vazão de reciclo 2/3 da vazão de alimentação

Neste último regime, foi observada uma maior presença de protozoários e rotíferos. A quantidade aparente de bactérias filamentosas foi menor em comparação aos outros regimes e isto foi comprovado com a análise do índice de volume de lodo, que será discutido posteriormente. Não foi observada a presença de nematóides, porém isto não significa sua total ausência, pois as amostras retiradas dos reatores para as análises de microscopia são muito pequenas. A Figura 4.35 mostra a microfotografia do lodo biológico durante o processo de lodo ativado com 20% do lodo de reciclo ozonizado e vazão de reciclo de 2/3 da vazão de alimentação.

As observações microscópicas realizadas nos sistemas de lodo ativado, sem e com etapa de ozonização, mostraram que a aplicação de ozônio no lodo biológico na faixa de dosagem estudada não afetou os protozoários e metazoários (rotíferos). Era esperado este fato, uma vez que, os resultados prévios da etapa de batelada demonstraram esta característica (sobrevivência dos microrganismos). Além disso, foi observado que à medida que se aumentou a quantidade de lodo ozonizado no reator biológico, o mesmo apresentou-se mais compacto ocasionando a sua melhor sedimentabilidade.

Os sistemas biológicos são ambientes complexos, que apresentam diferentes condições de macro e micro ambiente que inclui a própria característica complexa do efluente, a presença de heterogeneidade dos flocos e as mais variadas espécies de microrganismos, ficando com isso, difícil estabelecer as relações de diversidade, abundância e qualidade do processo biológico (REIS, 2007).

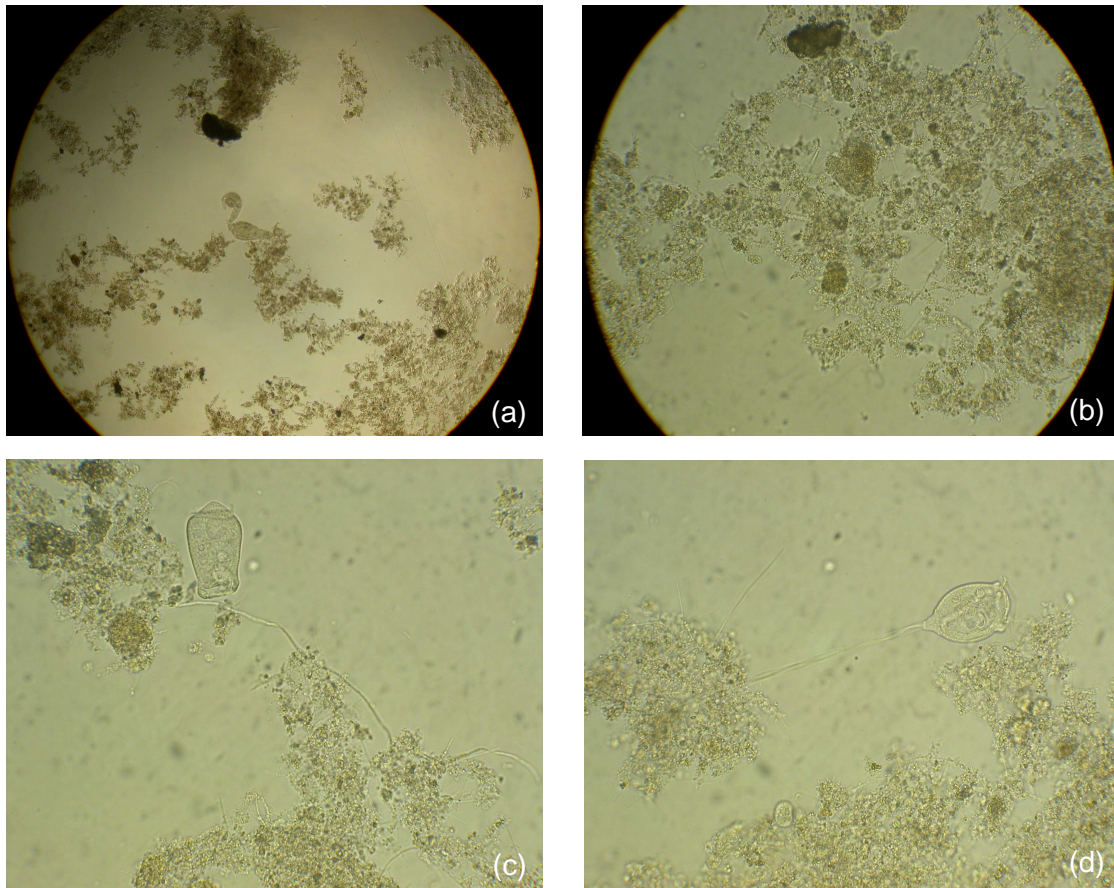


Figura 4.35. Microfotografia do sistema de lodo ativado com 20% do lodo de reciclo ozonizado e vazão de reciclo 2/3 da vazão de alimentação. (a) presença de rotíferos, aumento de 40x (b) Flocos compactos, visualmente com pouca presença de bactérias filamentosas aumento 100x. (c) presença de *Epistylis*, aumento de 100x. (d) presença de *Vorticella*, aumento 100x.

4.4.6. Índice de volume de lodo (IVL)

Índice de volume de lodo é aplicado como indicador das características de sedimentabilidade do lodo. Problemas de decantação ocorrem quando os flocos do lodo apresentam uma quantidade excessiva de bactérias filamentosas. Essas bactérias em excesso formam uma espécie de rede entre si com os flocos, aumentando a área superficial e, ocasionando assim, uma má decantação.

A Figura 4.36 mostra os valores médios de IVL para todos os regimes estudados. Verificou-se que o processo convencional (sem a etapa de ozonização do lodo e com 1/3 de reciclo de lodo) apresentou um valor elevado de IVL. Porém, ao aplicar a etapa de ozonização, foi possível obter uma diminuição gradual do IVL à

medida que foi aumentando a dosagem de ozônio. Esses resultados mostraram que, possivelmente, o ozônio melhora as características de sedimentabilidade do lodo biológico devido à presença de DBO e micronutrientes advindos do lodo morto. Entretanto, comparando os resultados de IVL dos dois últimos regimes, observou-se que, praticamente, foram similares (ver o desvio padrão dos resultados) mesmo variando a vazão de reciclo. Isto mostra que a melhora alcançada das características de decantação do lodo pode estar relacionada com o percentual de lodo ozonizado aplicado. De acordo com PAUL *et al.* (2002) a melhora observada nas características de sedimentabilidade do lodo biológico nos processos biológicos combinado com a etapa de ozonização é ocasionada, provavelmente, pela estabilização das cargas da superfície dos flocos do lodo e pelo aumento da interação hidrofóbica.

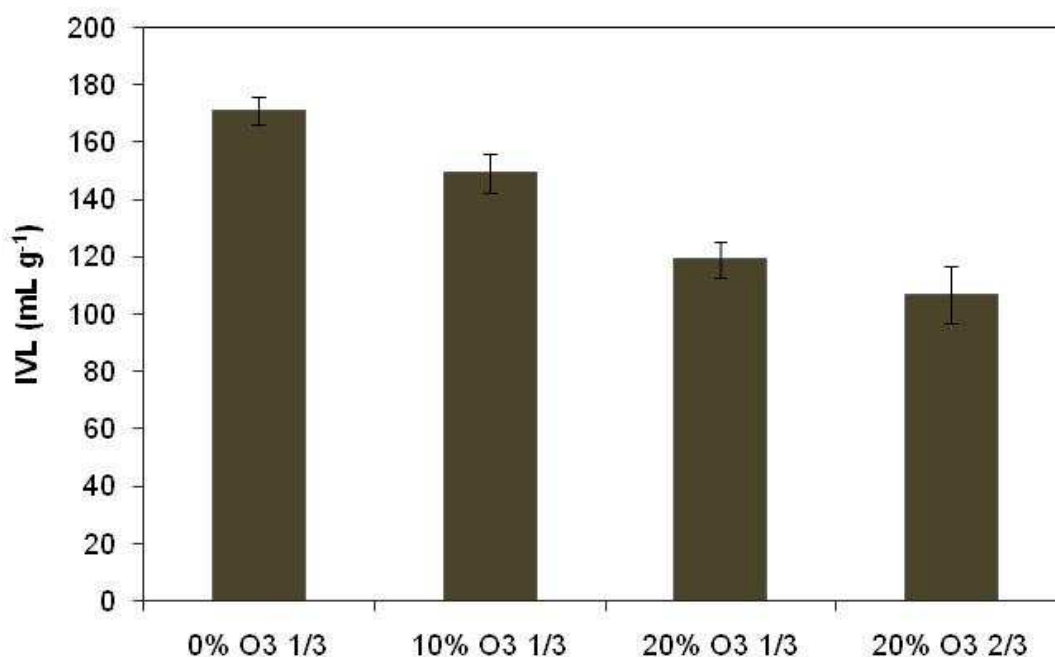


Figura 4.36. Valores médios de IVL com seus respectivos desvios padrão para cada regime investigado.

YASUI *et al.* (1997) compararam os resultados do IVL obtidos para um processo convencional de lodo ativado e do sistema com etapa de ozonização do lodo (0,05 gO₃ g⁻¹SSV) e relataram que o IVL no processo com uso de ozônio apresentou uma diminuição da ordem de 50 mL g⁻¹.

KAMIYA & HIROTSUJI (1998) avaliaram o parâmetro IVL em um processo de lodo ativado aplicando-se uma dosagem de ozônio no lodo de $0,021 \text{ gO}_3 \text{ g}^{-1}\text{SSV}$ e verificaram que o IVL no processo com ozônio mantinha-se praticamente constante durante todo o funcionamento do reator, enquanto que no processo convencional (sem a etapa de ozonização) o IVL aumentou significativamente.

DELERIS *et al.* (2002) relataram que a aplicação da etapa de ozonização no processo biológico aeróbio melhora as características de sedimentabilidade do lodo. Os resultados mostraram uma queda no valor do IVL de 300 mL g^{-1} (sem etapa de ozonização) para 100 mL g^{-1} (dose de ozônio de $0,05 \text{ gO}_3 \text{ gSSV}^{-1}$). Os autores aplicaram condições de choque de carga orgânica e verificaram que no processo com etapa de ozonização o valor do IVL não mudou, enquanto que para o sistema sem a etapa de ozonização um aumento entre $100\text{-}150 \text{ mL g}^{-1}$ foi observado. Este tipo de comportamento não foi avaliado nesta tese.

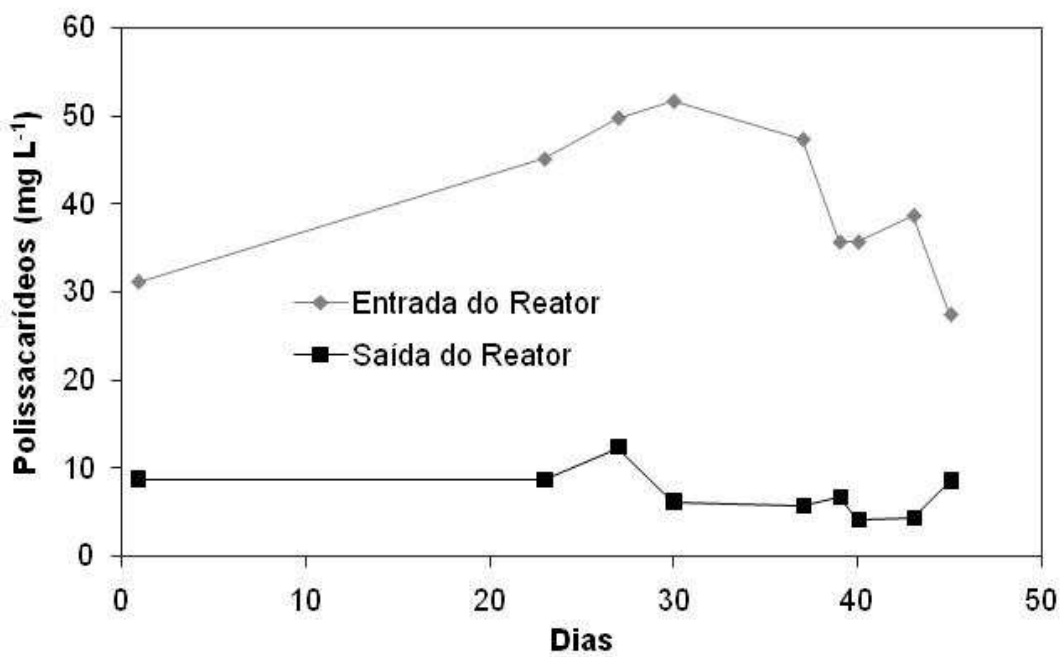
4.4.7. Concentração de Polissacarídeos

Como já relatado anteriormente, a ação do ozônio nos flocos microbianos causa a ruptura da parede celular com a liberação das substâncias intracelulares (proteínas, DNA, RNA, polissacarídeos). Os polissacarídeos são macromoléculas que, no caso das células microbianas, são representados por dissacarídeos repetitivos unidos por polipeptídeos (os peptidoglicanos) para formar uma rede que circunda e protege toda a célula (TORTORA, 2005).

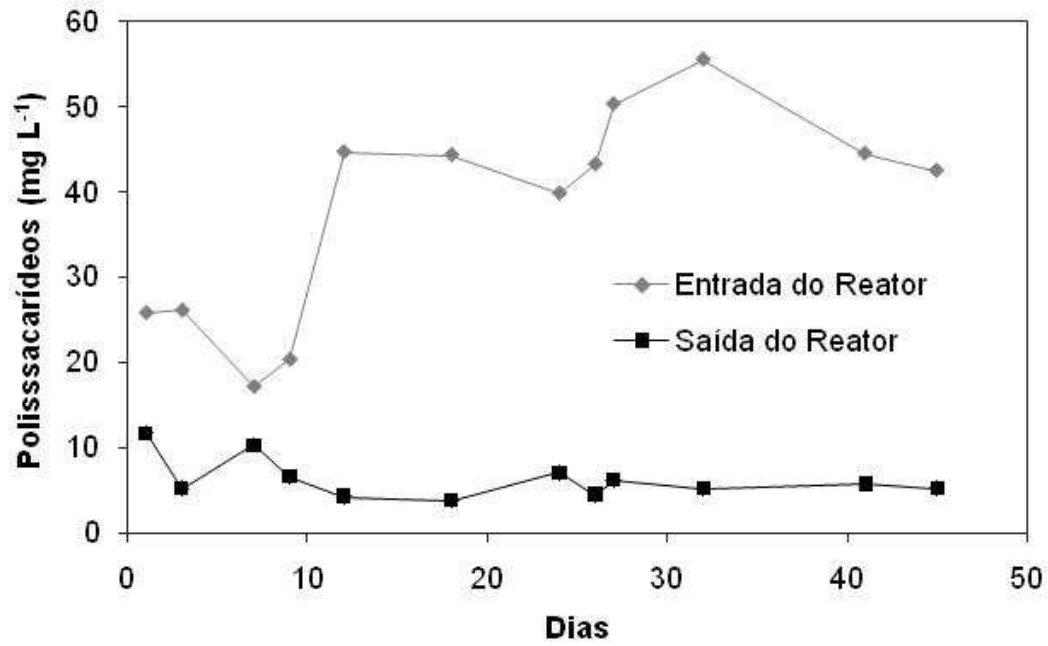
O estudo realizado nesta tese, avaliando a concentração de proteínas e DNA antes e após a ozonização, mostrou que houve lise celular pela ação do ozônio, devido o aumento dessas substâncias no meio líquido após aplicação do ozônio. Provavelmente, foram liberados também no meio líquido os polissacarídeos. Esses polissacarídeos, por serem moléculas complexas, podem ser de difícil oxidação. Com isso, foi avaliada nos dois últimos regimes, a concentração de polissacarídeos no efluente da entrada e da saída do reator.

Como pode ser visto na Figura 4.37(a) para o caso do regime com 20% do lodo ozonizado e vazão de reciclo de 1/3 da vazão de alimentação, a concentração de polissacarídeos diminuiu substancialmente na saída do reator. A explicação para isto pode ser dada por dois caminhos: ocorreu oxidação biológica desses compostos ou

eles ficaram aderidos na parede dos flocos do lodo biológico. O mesmo comportamento foi verificado no processo de lodo ativado com 20% do lodo ozonizado e vazão de reciclo 2/3 da vazão de alimentação, como representada na Figura 4.37(b). Porém, foi observado que as concentrações dos polissacarídeos foram maiores neste último regime quando comparado ao da Figura 4.36(a), devido o aumento da carga orgânica (maior vazão de lodo ozonizado). A curva analítica para determinação da concentração de polissacarídeos encontra-se no Anexo IV.



(a)



(b)

Figura 4.37. Variação da concentração de polissacarídeos no experimento contínuo do sistema de lodo ativado: (a) com 20% do lodo de reciclo ozonizado; (b) com 20% do lodo de reciclo ozonizado e vazão de reciclo de 2/3 da vazão de alimentação.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÃO

Dentre as concentrações de ozônio e tempos de reação estudados, a concentração de $30 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ e tempos de reação de 10 e 15 min foram suficientes para promover a ozonização parcial do lodo biológico. Esta concentração refere-se a uma dosagem de $0,029 \text{ gO}_3 \text{ g}^{-1}\text{SSV}$ (10min) e $0,043 \text{ gO}_3 \text{ g}^{-1}\text{SSV}$ (15min), valores abaixo dos reportados na literatura.

O processo de ozonização em meio alcalino mostrou-se promissor para promover a ozonização parcial do lodo aplicando-se dosagens menores de ozônio. Estudos mais detalhados são necessários para avaliar a sua viabilidade devido ao fato de ser preciso o uso de produtos alcalinos para elevar o pH do meio e ácidos para devolver ao lodo o pH original. Além disso, investigar se tais condições irão ou não interferir no seu uso para a redução da produção de lodo biológico.

O processo de peróxido de hidrogênio e o processo combinado $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ na desintegração parcial do lodo biológico não foi promissor. O peróxido de hidrogênio é uma molécula instável e com poder de oxidação inferior ao do ozônio. Porém, acredita-se que condições mais severas, como o uso de uma concentração bem maior de H_2O_2 , seja necessário para promover a ruptura da parede celular microbiano ou a sua aplicação de modo intermitente possa favorecer a sua ação oxidante sob o lodo biológico.

A avaliação da morte celular através da taxa específica de respiração do lodo (SOUR), realizada após a aplicação de ozônio no lodo biológico, mostrou que a ação do ozônio sobre as células microbianas leva a sua completa inativação (morte celular) e conseqüentemente, essas células não vão se reproduzir no tanque de aeração. Isso ocorre porque a molécula de ozônio é instável e com isso não há presença de ozônio residual após o término da reação.

A avaliação da ruptura foi realizada com êxito através das determinações de DNA e proteínas para todas as condições aplicadas, com exceção do lodo atacado por H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$. O fato da concentração de DNA e proteínas não aumentar após a aplicação desses processos confirma que a concentração de H_2O_2 aplicada não foi

suficiente para promover a desintegração do lodo. Porém, para as demais condições, o aumento da concentração dessas substâncias, que estão presentes no interior da célula, indica que a ação do ozônio sob o lodo biológico se dá pelo processo de lise celular (processo de desintegração e ruptura da parede celular).

Nas observações microscópicas, todas as concentrações de ozônio e tempos de reação aplicada no lodo biológico mostraram que os protozoários e os rotíferos presentes no lodo bruto sobreviveram à ação do ozônio. Isto ocorreu porque os protozoários apresentam a membrana celular mais rígida e muitas vezes formada por material inerte a ação do ozônio. Porém, isto não indica que em altas dosagens de ozônio, não venha ocorrer a inativação desses microrganismos. Estudos mais detalhados são recomendados para verificar o comportamento dos protozoários e metazoários nestas condições. Além disso, a presença dos mesmos mostra que na faixa de dosagem aplicada, o ozônio não conferiu toxicidade ao meio, uma vez que é sabido que esses organismos são sensíveis a toxicidade do efluente.

Nos experimentos realizados com uma unidade de lodo ativado operada de modo contínuo, foram obtidas reduções na produção de lodo de 11% a 36%, dependendo das condições aplicadas. A aplicação de 20% de lodo de reciclo ozonizado e uma vazão de 2/3 da vazão de alimentação mostrou ser a condição mais eficiente, levando o processo de lodo ativado à redução de 36% da produção de lodo biológico. Os resultados indicaram que a redução da produção de lodo não só depende da dosagem de ozônio, mas também depende da taxa de reciclo do lodo e da quantidade de lodo ozonizado adicionado no reciclo. Entretanto, estudos variando mais a proporção de lodo ozonizado no reciclo e a vazão de retorno do lodo são recomendados para obter um melhor entendimento da relação existente entre a redução da biomassa com essas variáveis.

Com relação ao desempenho do tratamento biológico, houve um leve comprometimento da eficiência de remoção de DQO do processo em decorrência do aumento de carga orgânica associada à fração de lodo ozonizado. Porém, essa leve redução na eficiência do processo não afeta significativamente o sistema de tratamento. A razão SSV/SST observada nos sistemas estudados mostrou que houve um acúmulo de material inerte (inorgânico) e um aumento de material biodegradável no reator biológico.

As observações microscópicas realizadas em cada regime estudado, inclusive no sistema de lodo ativado convencional (sem etapa de ozonização), mostraram em

todos os casos investigados, um comportamento similar aos observados na etapa de batelada (ozonização do lodo), no que se refere à presença de protozoários, rotíferos e nematóides. Com relação às bactérias filamentosas, verificou-se uma redução dessas bactérias à medida que aumentou o percentual de lodo ozonizado e a vazão de reciclo.

Os resultados obtidos indicaram que a ozonização é adequada para reduzir a produção de lodo biológico no tratamento do efluente industrial investigado, porém, há necessidade de estudos em escala piloto para avaliar a viabilidade técnica e, sobretudo, a viabilidade econômica da técnica de ozonização do lodo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUSTINA, T. E.; ANG, H. M.; VAREEK, V. K., "A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment", *J. Photoch. Photobio. C.*, v. 6, n. 4, pp. 264-273, 2005.
- ALMEIDA, E., ASSALIN, M.R., ROSA, M.A. "Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio", *Química Nova*, v. 27, n. 5, pp. 818-824, 2004.
- AHN, K.-H., PARK, K.-Y, MAENG S.-K, HWANG, J.-H, LEE, J.W., SONG K.-G, CHOI, S. "Ozonation of wastewater sludge for reduction and recycling", *Water Science & Technology*, v. 46, n. 10, pp. 71-77, 2002a.
- AHN, K.-H., YEOM, I.,-T, PARK, K.-Y, MAENG S.-K, LEE, Y., SONG K.-G, HWANG, J.-H. "Reduction of sludge by ozone treatment and production of carbon source for denitrification", *Water Science & Technology*, v. 46, n. 11-12, pp. 121-125, 2002b.
- APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th edition, American Public Health Association, Washington, D.C., 2005.
- ARAÚJO, A. P. U., BOSSOLAN, N. R. S., *Noções de taxonomia e classificação – Introdução a Zoologia*. Disponível em: <<http://biologia.ifsc.usp.br/bio2/apostila/zoologia-A.pdf>>. Acesso em 20 ago. 2008.
- AZEVEDO, E. B., *Identificação e toxicidade de intermediários formados na degradação fotocatalítica e na ozonização de fenol em meio salino*. Tese de DSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
- BELTRÁN, F.J. *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater System*. 1 ed. USA, CRC Press, 2003.
- BRADFORD, M. M., "A rapid and Sensitive Method dor the Quantitatio of Microgram Quantities os Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding", *Analytical Biochemistry*, v. 72, pp. 248-254, 1976.

- BÖHLER, M., SIERGRIST, H. "Partial ozonation of activated sludge to reduce excess sludge improve denitrification", *Water Science & Technology*, v. 49, n. 10, pp. 41-49, 2004.
- BUHLER, R.E.; STAEHELIN, J.; HOIGNÉ, J. "Ozone Decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. HO₂/O₂— and HO₃/O₃— as intermediates", *Journal of Physical Chemistry*, v.88, n. 12, pp.2560-2564, 1984.
- CAFFAZ, S., SANTIANNI, D., CERCHIARA, M., LUBELLO, C., STECCHI, R. "Reduction of excess biological sludge with ozone: experimental investigations in a full-scale pilot plant". *17th Ozone World Congress*, VII. 1.4-1-11, Strasbourg, France, 22-25 August 2005.
- CESARONE, C. F., BOLOGNESI, C., AND SANTI, L. "Improved microfluorometric DNA determination in biological material using 33258 Hoechst", *Anal. Biochem.*, v. 100, n. 1, pp. 188–197, 1979.
- CHEN, G.-H., MO, H.-K., LIU, Y. "Utilization of a metabolic uncoupler, 3,3',4',5-tetrachlorosalicylanilide (TCS) to reduce sludge growth in activated sludge culture", *Water Research*, v. 36, n. 8, pp. 2077-2083, 2002.
- CHIAVOLA, A., NASO, M., ROLLE, E., TROMBETTA, D. "Effect of ozonation on sludge reduction in a SBR plant", *Water Science & Technology*, v. 56, n. 9, pp. 157-165, 2007.
- CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (CRC HANDBOOK) – edited by R.C.West, M.J. Astle, and W.H.Beyer. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1985.
- DEBELLEFONTAINE, H., PAUL, E. "Reduction of excess sludge produced by biological treatment processes: effect of ozonation on biomass and on sludge", *Ozone Science and Engineering*, v. 29, n. 6, pp. 415-427, 2007.
- DÉLERIS, S., GEUGEY, V., CAMACHO, P., DEBELLEFONTAINE, H., PAUL, E. "Minimization of sludge production in biological processes: an alternative solution for the problem of sludge disposal", *Water Science & Technology*, v. 46, n. 10, pp. 63-70, 2002.

- DÉLERIS, S., PAUL, E., AUDIC, J.M., ROUSTAN, M., DEBELLEFONTAINE, H. "Effect of ozonation on activated sludge solubilization and mineralization", *Ozone Science & Engineering*, v. 22, n. 5, pp. 473-486, 2000.
- DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F., "Colorimetric method for determination of sugar and related substances". *Analytical Chemistry*, v. 28, n. 3, pp. 350-356, 1956.
- DZIURLA, M.A, SALHI, M., LEROY, P., PAUL, E., GINESTET, Ph., BLOCK, J. C., "Variations of respiratory activity and glutathione in activated sludge exposed to low ozone doses", *Water Research*, v. 39, n. 12, pp. 2591-2598, 2007.
- DYTCZAK, M. A., LONDRY, K. L., SIEGRIST, H., OLESZKIEWICZ, J. A. "Ozonation reduces sludge production and improves denitrification", *Water Research*, v. 41, n. 3, pp. 543-550, 2007.
- EGEMEN, E., CORPENING, J., NIRMALAKHANDAN, N. "Evaluation of an ozonation system for reduced waste sludge generation", *Water Science & Technology*, v. 44, n. 2-3, pp. 445-452, 2001.
- FERREIRA, M. G. M., *Remoção da atividade estrogênica de 17β-estradiol e de 17α-etinilestradiol pelos processos de ozonização e O₃/H₂O₂*. Tese de DSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.
- GHYOOT, W., VERSTRAETE, W., "Reduced sludge production in a two-stage membrane-assisted bioreactor", *Water Research*, v. 34, n. 1, pp. 205-221, 2000.
- GOEL, R., TOKUTOMI, T., YASUI, H. "Anaerobic digestion of excess activated sludge with ozone pretreatment", *Water Science & Technology*, v. 47, n. 12, pp. 207-214, 2003.
- GONZE, E., PILLOT, S., VALETTE, E., GONTHIER, Y., BERNIS, A. "Ultrasonic treatment of an aerobic activated sludge in a batch reactor", *Chemical Engineering and Processing*, v. 42, n. 12, pp. 965-975, 2003.
- GOTTSCHALK, C., LIBRA, J.A., SAUPE, A., *Ozonation of Water and Waste Water*. 2 ed. Weinheim, WILEY-VCH Publishing, 2002.

- HEINZ, V., KONERS, U. TOEPFL, S, LEE, D.U., KNORR, D. "Application of Pulsed Electric Fields for the Reduction of Excess Sludge". *W.I.R.E.S. (Ways of Innovation for Reduction of Excess Sludge) Final Project Meeting*, Paris, France, 24 November, 2003.
- HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. "Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment". *Waste Management*. v.13, n. 5-7, pp. 361-377, 1993.
- IWEM, *Manual of British Practice in Water Pollution Control - Unit Processes Activated Sludge*. London, The Institution of water and Environmental Management, 1987.
- JORDÃO, E. P., PESSOA, C.A. *Tratamento de esgoto doméstico*. 4 ed. Rio de Janeiro, ABES, 2005.
- KAMIYA, T., HIROTSUJI, J. "New combined system of biological process and intermittent ozonation for advanced wastewater treatment", *Water Science & Technology*, v. 38, n. 8-9, pp. 145-153, 1998.
- KOMANAPALLI, I. R., MUDD, J. B., LAU, B. H. S., "Effect of ozone on metabolic activities of *Escherichia coli* K-12", *Toxicology Letters*, v. 90, n. 1, pp. 61-66, 1997.
- LEE, N.M., WELANDER, T., "Reducing sludge production in aerobic wastewater treatment through manipulation of the ecosystem", *Water research*, v. 30, n. 8, pp. 1781-1790, 1996.
- LIU Y. "Chemically reduced excess sludge production in the activated sludge process", *Chemosphere*, v. 50, n. 1, pp. 1-7, 2003.
- LOW, E. W., CHASE, H.A., MILNER, M.G., CURTIS, T.P., "Uncoupling of metabolism to reduce biomass production in the activated sludge process", *Water Research*, v. 34, n. 12, pp 3204-3212, 2000.
- MELCHIOR, S.C., CAMARGO, M.L., CONEGLIAN, C.M.R., BRITO, N.N.B., LOPES, T.A.L., BARROS, R.M., DRAGONI SOBRINHO, G., TONSO, S., PELEGRINI, R., 2003. "Tratamento de efluentes por processo de lodos ativados", III Fórum de Estudos contábeis 2003. Disponível em: <http://www.ceset.unicamp.br/lte/Artigos/3fec2413.pdf>. Acesso em 29/11/2004.

- METCALF & EDDY, Wastewater engineering – Treatment, disposal, reuse. 3 ed. New York, McGraw-Hill, 1991.
- MORETTI, P. E., *Estrutura celular dos protozoários*. Disponível em: <http://www.fam.br/microrganismos/protozoologia_citologia.htm>. Acesso em: 20 ago. 2008.
- NEYENS, E., BAEYENS, J., DEWIL, R., HEYDER, B., “Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 106, n. 2-3, pp. 83-92, 2004.
- RATSAK, C.H., KOOI, B.W., VANVERSEVELD, H.W., “Biomass reduction and mineralization increase due to the ciliate *Tetrahymena-pyiformis* grazing on the bacterium *Pseudomonas-fluorescens*”, *Water Science & Technology*, v. 29, n. 27, pp. 119-128, 1994.
- RAMALHO, R. S., *Introduction to wastewater treatment processes*. 2.ed. London, Academic Press, 1983.
- REIS, L. G. C., SANT'ANNA JUNIOR, G. L., “Reator Biológico com Biomassa Fixa e Imersa Aplicado ao Tratamento Aeróbio de Efluentes Concentrados”, In: *XI Encontro Nacional de Escoamento em Meios Porosos*, pp. 83-96, Rio de Janeiro, 1983.
- REIS, G.G., *Influência da carga orgânica no desempenho de reatores de leito móvel com biofilme (MBBR)*. Dissertação de MSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
- RENSINK, J.H., RULKENS, W.H, “Using metazoa to reduce sludge production”, *Water Science & Technology*, v. 36, n. 11, pp. 171-179, 1997.
- ROCHER, M., GOMA, G., BEGUE PILAS, A., LOUVEL, L., ROIS, J.L. “Toward a reduction in excess sludge production in activated sludge processes: biomass physicochemical treatment and biodegradation”, *Appl. Microbiol. Biotechnology*, v. 51, n. 6, pp. 883-890, 1999.

- ROCHER M., ROUX G., GOMA G., BEGUE PILAS A., LOUVEL L. AND ROIS J.L. "Excess sludge reduction in activated sludge processes by integrating biomass alkaline heat treatment", *Water Science & Technology*, v. 44, n. 2-3, pp. 437-444, 2001.
- SABY S., DJAFER M. AND CHEN G.-H. "Feasibility of using a chlorination step to reduce excess sludge in activated sludge process", *Water Research*, v. 36, n. 3, pp. 656-666, 2002.
- SABY, S., DJAFER, M., CHEN, G.-H. "Effect of low ORP in anoxic sludge zone on excess sludge production oxic-settling-anoxic activated sludge process", *Water Research*, v. 37, n.11, pp. 11-20, 2003.
- SAKAI, Y., FUKASE, T., YASUI, H., SHIBATA, M. "An activated sludge process without excess sludge production", *Water Science & Technology*, v. 36, n. 11, pp. 163-170, 1997.
- SCOTT, D. B. N., LESHNER, E. C., "Effect of ozone on survival and permeability of *Escherichia coli*", *J. Bacteriology*, v. 85, n. 3, pp. 567-576, 1963.
- SONG, K.-G, CHOUNG, Y.-K, ANH,K.-H, CHO,J., YUN,H. "Performance of membrane bioreactor system with sludge ozonation process for minimization of excess sludge production", *Desalination*, v. 157, n. 1-3, pp. 353-359, 2003.
- SOUZA, C. A., *Controle do intumescimento filamentoso em um sistema de lodos ativados utilizando seletores biológicos*. Tese de M. Sc., UFV, Viçosa, MG, Brasil, 2002.
- STAEHELIN, J., BUHLER, R.E., HOIGNÉ, J. "Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2: OH and HO₄ as chain intermediates", *Journal of Physical Chemistry*. v.88, n. 24, pp.5999-6004, 1984.
- STAEHELIN, J.; HOIGNÉ, J. "Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ion and hydrogen peroxide", *Environmental Science and Technology*, v.16, n. 10, pp.676-681, 1982.
- STAEHELIN, J.; HOIGNÉ, J. "Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions", *Environmental Science and Technology*, v.19, n. 12, pp.206-213, 1985.

- STRUNKHEIDE, J., *Stabilized folic acid vitamin for the reduction excess sludge in sewage treatment plants*. Disponível em: < <http://www.dosfolat.de/literature/WWT-paper-2004.pdf>>. Acesso em 17 nov. 2004.
- STUMM, W. "Ozone as a disinfectant for water and sewage", *J. Boston Soc. Civil Eng.*, v.45, n. 2, pp. 68-71, 1958.
- SVENSSON, K., *Reduction of excess sludge production by ozonation*. Master dissertation, University of Lund, Lund, Sweden, 2005.
- TAVARES, C. R. G., SANT'ANNA JUNIOR, G. L. "Tratamento Aeróbio de Efluentes em Bio-Reator de Leito Fluidizado Trifásico - Influencia do Tipo de Suporte". In: *XX Encontro Nacional de Escoamento em Meios Porosos*, 291-303, São Carlos, SP, 1993.
- THANOMSUB, B., ANUPUNPISIT, V., CHANPHETCH, S., WATCHARACHAIPONG, T., POONKHUM, R., C., "Effects of ozone treatment on cell growth and ultrastructural changes in bacteria", *J Gen Appl. Microbiol.*, v. 48, n. 4, 193-199, 2002.
- TIEHM, A., NICKEL, K., NEIS, U. "The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge", *Water science and Technology*, v. 36, n. 11, pp. 121-128, 1997.
- TOKUMURA, M., SEKINE, M., YOSHINARI, M., ZNAD, H.T., KAWASE Y., "Photofenton process for excess sludge disintegration", *Process biochemistry*, v. 42, n. 4, pp. 627-633, 2007.
- TOMIYASU, H.; FUKUTOMI, H.; GORDON G. "Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution", *Inorganic Chemistry*, v.24, n. 19, pp. 2962-2966, 1985.
- TORTORA, G. J., FUNKE, B. R., CASE, C. L., *Microbiologia - Fundamentos de Microbiologia*. 8 ed. Porto Alegre, Artmed Editora, 2005.
- VAN HAANDEL, A. C., MARAIS, G. V. R. *O comportamento do sistema de lodo ativado: teoria e aplicações para projetos e operações*. Campina Grande: epgraf, 472 p. 1999.

- VENDRAMEL, S. M. R., "Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo em Biorreator Aeróbio de Leito Fixo Submerso". Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.
- VIERO, A. F., SANT'ANNA Jr., G. L., NOBREGA, R., "Biorreator com Membranas Submersas para Tratamento de Efluentes". *Colóquio Anual de Engenharia Química*, Rio de Janeiro, Out. 2003.
- ZHAO, Y. X., YIN, J., YU, H. L., HAN, N., TIAN, F. J., "Observations on ozone treatment of excess sludge", *Water Science & Technology*, v. 56, n.9, pp. 167-175, 2007.
- ZHANG, P., ZHANG, G., WANG, W., "Ultrasonic treatment of biological sludge: floc disintegration, cell lysis and inactivation", *Bioresource Technology*, v. 98, n. 1, pp. 207-210, 2007.
- YANG, X.-F., XIE, M.-L. XIE, LIU, Y., "Metabolic uncouplers reduce excess sludge production in an activated sludge process", *Process Biochemistry*, V.38, n. 9, pp. 1373-1377, 2003.
- YASUI, H., SHIBATA, M. "An innovative approach to reduce excess sludge production in the activated sludge process", *Water Science & Technology*, v. 30, n.9, pp. 11-20, 1994.
- YASUI, H., NAKAMURA, K., SAKUMA, S., IWASAKI, M., SAKAI, Y. "A full-scale operation of a novel activated sludge process without excess sludge production", *Water Science & Technology*, v. 34, n. 3-4, pp. 395-404, 1996.
- YOON, S.-H., KIM, H.-S, LEE, S., "Incorporation of ultrasonic cell disintegration into a membrane bioreactor for zero sludge production", *Process Biochemistry*, v. 39, n. 12, pp. 1923-1929, 2004.
- YUANSONG W., RENZE T.V.H., ARJAN R.B., DICK H.E., YAOBO, F. "Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment", *Water Research*, v. 37, n. 18, pp. 4453-4467, 2003.
- WANG F., LU S., JI M., "Components of released liquid from ultrasonic waste activated sludge disintegration", *Ultrasonics Sonochemistry*, v.13, n. 4, pp. 334-338, 2006.

- WATER QUALITY ASSOCIATION, "Properties of ozone". In: Harrison, J. F., Blazek, P. (eds) *Ozone for point-of-use, point-of-entry and small water system water treatment applications – A reference Manual*, chapter 2, Illinois, USA, Water Quality Association, 1999.
- WEEMAES, M., GROOTAERD, H., SIMOENS, F., VERSTRAETE, W. "Anaerobic digestion of ozonized biosolids", *Water Research*, v. 34, n. 8, pp. 2330-2336, 2000.
- WEI, Y., HOUTEN, R.T.V., BORGER, A.R., EIKELBOOM, D.H., FAN, Y., "Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment", *Water research*, v. 37, n. 18, pp. 4453-4467, 2003.
- WEISS, J. "Investigation on the radical HO₂ in solution". *Journal of the Chemical Society Faraday Transaction*. v.31, n. 1, pp.668-681, 1935.
- WÜNSCH B., HEINE, W., NEIS, U. *Combating bulking sludge with ultrasound*. In: *Ultrasound in Environmental Engineering II. Reports on Sanitary Engineering 35*, ISSN 0724-0783, ISBN 3-930400-47-2, Technical University Hamburg-Harburg, 2002.

ANEXO I

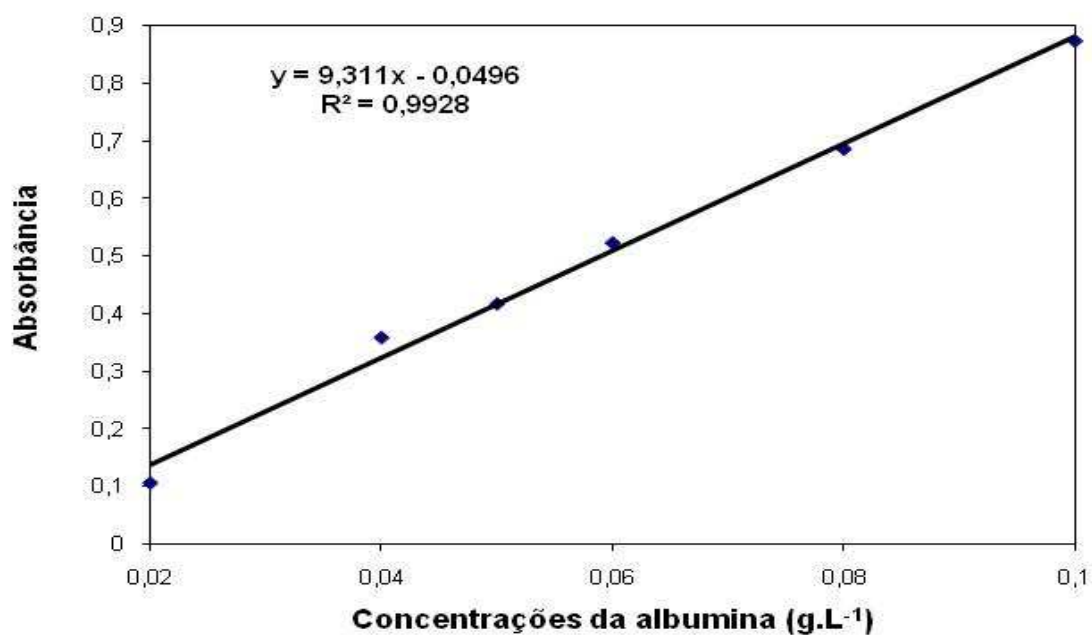


Figura I.1. Curva analítica da determinação de proteínas segundo o método BRADFORD (1976).

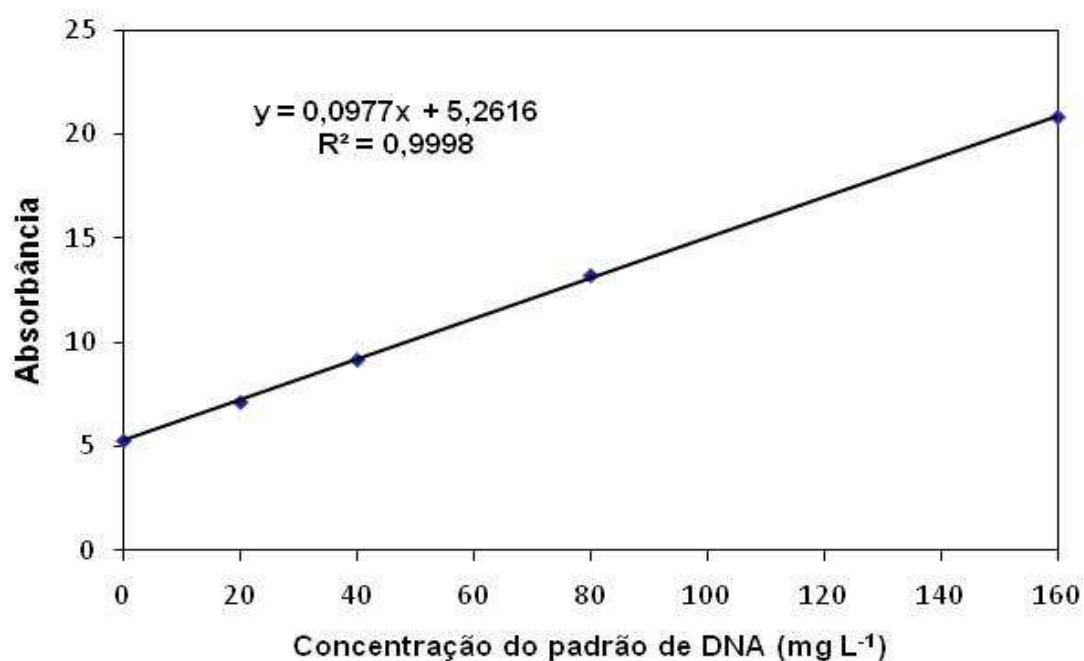


Figura I.2. Curva analítica da determinação de DNA segundo o método CESARONE *et al.* (1979).

ANEXO II

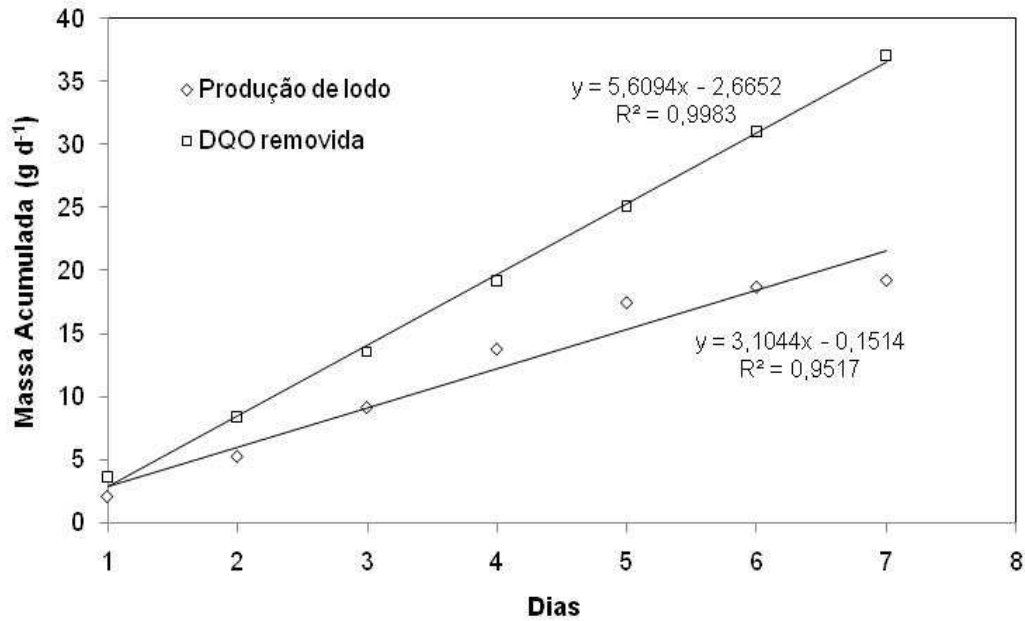


Figura II.1. Massas acumuladas de DQO removida e lodo produzido no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 10% do lodo de reciclo ozonizado e vazão de reciclo de 1/3 da vazão de alimentação, referente ao primeiro período desse regime.

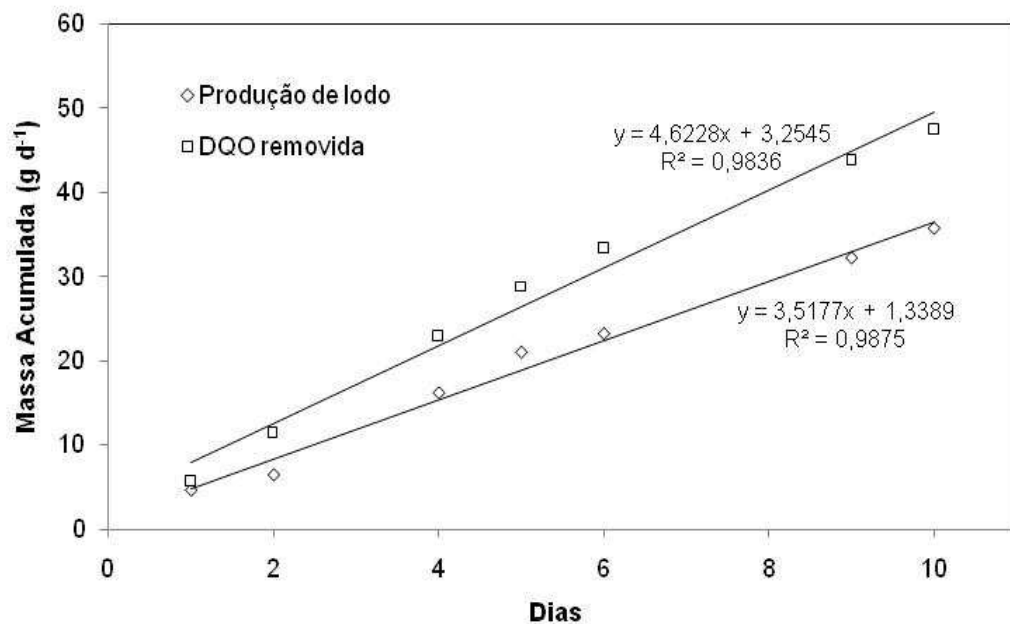


Figura II.2. Massas acumuladas de DQO removida e lodo produzido no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 10% do lodo de reciclo ozonizado e vazão de reciclo de 1/3 da vazão de alimentação, referente ao terceiro período desse regime.

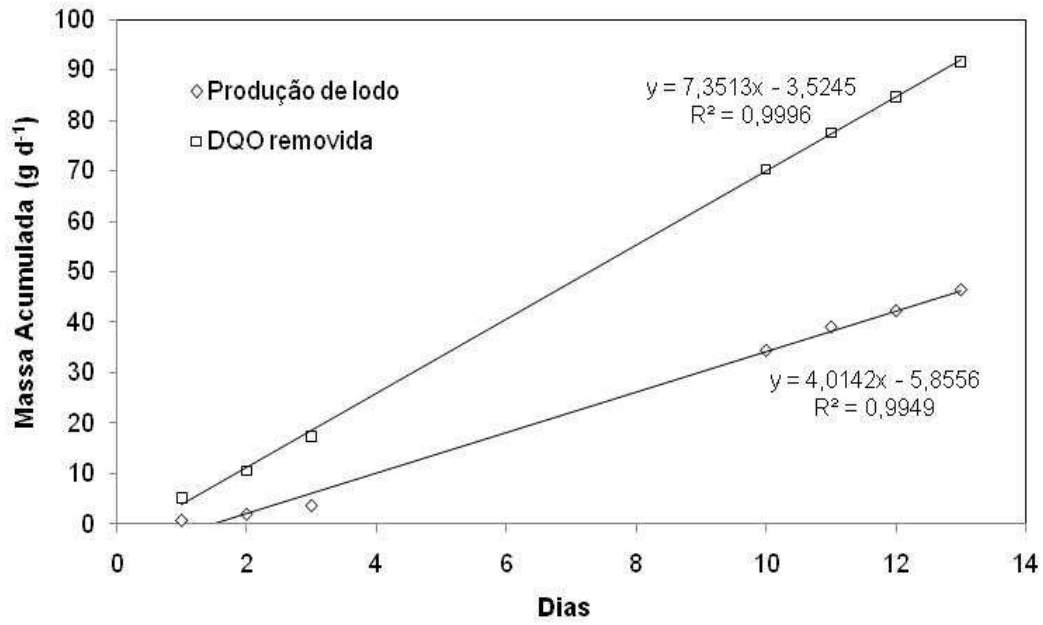


Figura II.3. Massas acumuladas de DQO removida e lodo produzido no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 10% do lodo de reciclo ozonizado e vazão de reciclo de 1/3 da vazão de alimentação, referente ao quarto período desse regime.

ANEXO III

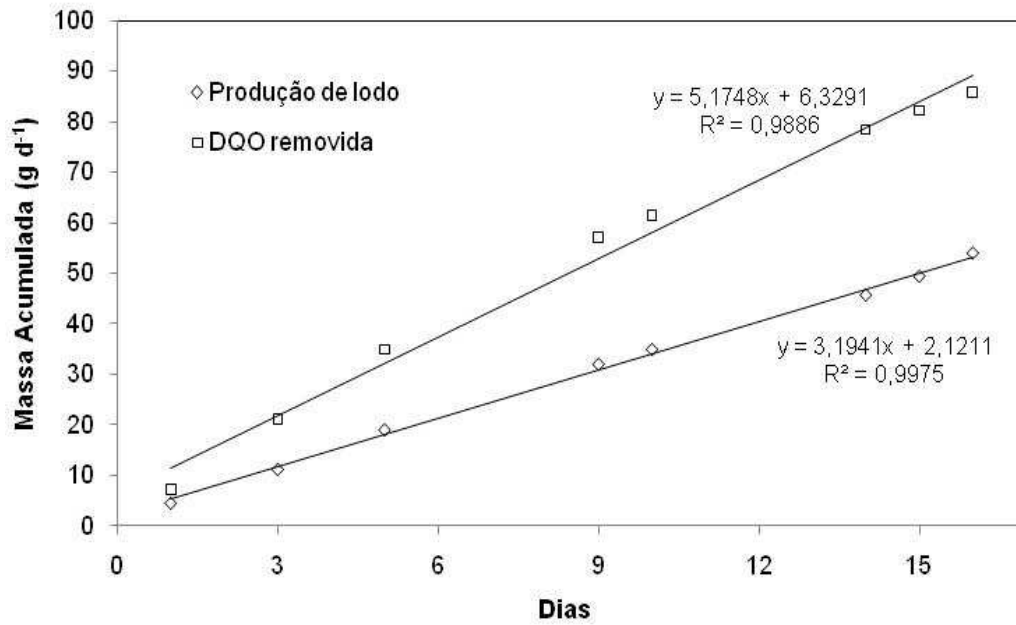


Figura III.1. Massas acumuladas de DQO removida e lodo produzido no experimento contínuo do sistema de lodo ativado com 20% do lodo de reciclo ozonizado e vazão de reciclo de 1/3 da vazão de alimentação, referente ao segundo período desse regime.

ANEXO IV

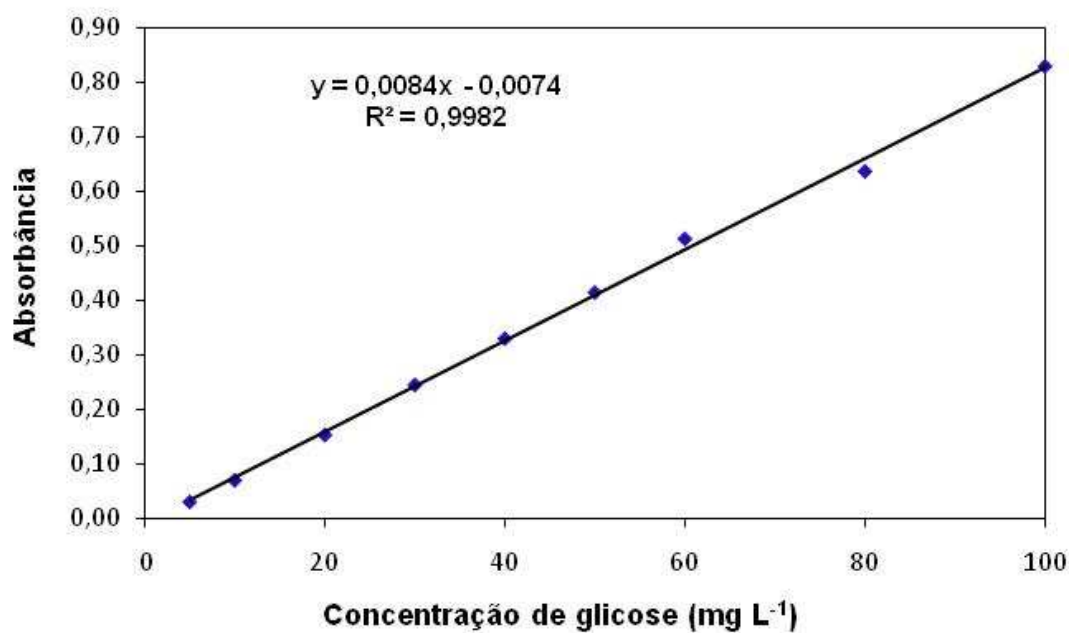


Figura IV.1. Curva analítica da determinação de polissacarídeos segundo o método fenol/ácido sulfúrico de DUBOIS (1956).