



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciência

Faculdade de Engenharia

Luiggia Girardi Bastos Reis de Araújo

Avaliação da influência dos nutrientes metálicos nos processos de lodos  
ativados

Rio de Janeiro

2010

Luiggia Girardi Bastos Reis de Araújo

**Avaliação da influência dos nutrientes metálicos nos processos de lodos  
ativados**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Controle de efluentes líquidos e emissões atmosféricas.

Orientador: Prof. Dr. Gandhi Giordano

Coorientador: Prof. Dr. Olavo Barbosa Filho

Rio de Janeiro

2010

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
**UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B**

A663 Araújo, Luiggia Girardi Bastos Reis de.  
Avaliação da influência dos nutrientes metálicos no  
processos de lodos ativados / Luiggia Girardi Bastos  
Reis de Araújo - 2010.  
185 f.

Orientadores: Prof. Dr. Gandhi Giordano.  
Co-orientador: Prof. Dr. Olavo Barbosa Filho  
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do  
Rio de Janeiro. Faculdade de Engenharia.

1. Processo de lodo ativado. 2. Interação – Nutrientes.  
3. Espectrometria de absorção atômica. I. Giordano,  
Gandhi. II. Barbosa Filho, Olavo. III. Universidade do  
Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Engenharia. IV.  
Título.

CDU 628.336

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

---

Assinatura

---

Data

Luiggia Girardi Bastos Reis de Araújo

**Avaliação da influência dos nutrientes metálicos nos processos de lodos  
ativados**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Controle de efluentes líquidos e emissões atmosféricas.

APROVADA EM 31 DE MARÇO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Gandhi Giordano (Orientador)  
Faculdade de Engenharia da UERJ

---

Prof. Dr. Olavo Barbosa Filho  
Faculdade de Engenharia da UERJ

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Isabel Madeira Liberto  
Instituto de Microbiologia da UFRJ

Rio de Janeiro

2010

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe que, em vida, sempre me apoiou em todos os meus sonhos sem poupar esforços. Que a essência de sua existência se rejubile perante esta grande realização.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todo o apoio familiar que tive, em especial à minha mãe, pai e irmã e também a todos meus tios, tias, primos e primas.

A Rafael Pinaud e sua família, por todo incentivo, confiança e lealdade, sem as quais não chegaria aqui.

À Paula e Carolina, com quem divido apartamento no Rio, por me ajudarem muito e me darem toda força e amor possível para alcançar este objetivo.

A todos meus amigos de Nova Friburgo, Rio de Janeiro, Niterói e Campos dos Goytacazes, que sempre estiveram torcendo pelo meu êxito profissional e pessoal, em especial: Gabriela, Jokasta, Beto, André Alves, Raphael, Marcelo, Roberta, Marcos, Felipe, Philip, Renata, Francine, Carolina, Francine Daumas, Leonnardo, Vívian, Bruno, que, de alguma maneira, contribuíram para que eu atingisse este mérito.

Aos meus caros orientador e co-orientador que me apoiaram neste trabalho e que também acreditaram que eu poderia cumprir esta etapa mesmo com os percalços que tive para realizá-la.

A todos os professores e funcionários do programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro pelo apoio para que eu chegasse aqui, em especial à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Daniele Maia Bila, participante da minha banca e ao Prof. Dr. Júlio Fortes, por todo incentivo e conselhos.

A todos meus colegas de mestrado, da turma de 2008, em especial à Lídia, Mônica, Alice, Sérgio e Raul.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Isabel Madeira Liberto, por aceitar participar da minha banca e por entender certos atrasos cometidos.

À Aline, técnica do laboratório multidisciplinar da Universidade Federal Fluminense de Nova Friburgo (RJ), por me auxiliar nos trabalhos de avaliação microscópica iniciais de minha dissertação.

Ao técnico Pedro Paulo Manso, à Tatiane Andrade Costa e ao Prof. Dr. Marcelo Pelajo do Departamento de Patologia da FIOCRUZ (RJ), pelo apoio, compreensão e por me permitirem tirar fotografias de ótima qualidade e essenciais para minha dissertação.

À diretora adjunta do polo CEDERJ de Nova Friburgo, Fátima Kzam, por me permitir a retirada de algumas fotografias essenciais para minha dissertação no microscópio do polo, além de todos os meus amigos e colegas de trabalho de lá, por me apoiarem e compreenderem o quão difícil foi chegar até aqui: Rosali, Cristina, Kelen, Victor, Nunes, Isabel, Aline, Alessandra, Solange, Ricardo, Ricardo Hudson, Damiano, Renata Vasconcelos, Renata Bacelar, Cristina (tutora), Valéria, Edgard, Fernanda, Clara-Luz, Karine, Arnaldo, Ana Paula, Michel, todos!

À Letícia, pelas ajudas no tratamento estatístico dos dados e pela amizade incondicional.

À diretora Tatiane do escola municipal Umbelina Breder de Nova Friburgo por entender minhas faltas no trabalho, essenciais para que eu terminasse essa dissertação.

Às diretoras Maria Aparecida, Jaqueline e Maria Luiza, do colégio estadual José Bonifácio por entenderem minhas faltas no trabalho, também essenciais para que eu terminasse essa dissertação.

A todos meus alunos, que souberam entender o quão difícil foi chegar aqui, por todo apoio, carinho e amor.

A todos os funcionários e estagiários da empresa TECMA, por me receberem tão bem e me ajudarem com os experimentos da dissertação, mesmo que isso desviasse suas rotinas de trabalho: Luis Carlos, Valéria, Seu Pereira, Renato, Elisângela, Camila, Márcio, Marta, Rogério, Elivânia, Júlia, Aline, Olegário, Simone, Roberta, Ana Paula, Hanna Lisa, Paulo, Sarah, Lucimar e todos os outros que não me lembrei do nome.

A João Paulo e Rafael da TECMA, especialmente, pela grande amizade construída. Não posso deixar de agradecê-los individualmente por vocês serem tão educados, especiais e atenciosos comigo.

## RESUMO

ARAÚJO, Luígia Girardi Bastos Reis. *Avaliação da influência dos nutrientes metálicos nos processos de lodos ativados*. 2010. 185f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Os sistemas de lodos ativados são sistemas de tratamento amplamente utilizados para a remoção de matéria orgânica de águas residuárias, a partir do metabolismo aeróbio de microrganismos suspensos. Entre as condições necessárias, pouco executadas, para a eficiência desse processo está o balanceamento de nutrientes metálicos. A caracterização da concentração de nutrientes metálicos e sua possível contribuição a diversos tipos de efluentes foram os objetivos desse estudo. Para isso, foram coletadas amostras de diversas indústrias, com ou sem a adição direta ou através do esgoto dos nutrientes Cu, Zn, Co, Mg e Ca. As análises dessas amostras contaram com a avaliação microscópica do lodo para averiguação da diversidade microbiológica e morfo-estrutural dos flocos, além de avaliação da taxa de consumo de oxigênio e detecção da concentração dos mesmos metais, usando espectrometria de absorção atômica. A biodegradabilidade aliada à adição de nutrientes aumentaram a biodiversidade, entretanto efluentes com alta biodegradabilidade e desequilíbrio na relação C:N:P apresentaram organismos filamentosos. Com relação à morfoestrutura dos flocos, as amostras de laticínios apresentaram maior tamanhos de flocos, seguidos das indústrias de panificação, bebidas, esgoto, efluente de chorume e alimentícia. A baixa biodegradabilidade, a presença de substâncias tóxicas e o excesso de óleos e graxas prejudicaram a taxa de consumo de oxigênio. Na detecção de metais, foi percebido que as concentrações de metais permaneceram na mesma ordem de grandeza, exceto quando a biomassa foi alimentada com esgoto, cuja concentração de metais é desconhecida e pelo fato de o chorume ser rico naturalmente em sólidos fixos.

Palavras-chave: Nutrientes metálicos; Lodos Ativados; Avaliação Microscópica; Teste de respirometria e Espectrometria de Absorção Atômica.

## ABSTRACT

Activated sludge systems are wastewater treatment systems used worldwide for the removal of organic matter from sewage and industrial wastewater, through the aerobic metabolism of microorganisms. The balance of metallic nutrients is an important condition for the efficient removal of organic matter in effluents, however few Wastewater Treatment Plants perform balancing of micronutrients. The characterization of concentration of metallic nutrients and their possible contribution to various types of effluents were the goals of this study. For this, samples from various effluents were collected, with or without addition of nutrients Cu, Zn, Co, Mg and Ca. Analysis of these samples were relied with microscopic evaluation of the sludge to investigate the microbial diversity and structure of flocks, in addition to evaluation of the rate of oxygen consumption and detection of concentration of these metals using atomic absorption spectrometry. The biodegradability combined with the addition of nutrients led to an increase of biodiversity, however effluents with high biodegradability and C: N imbalance showed filamentous organisms. Regarding the size and morphology of the biologic flocks, samples of dairy products had larger sizes of biologic flocks than samples from bakery industries, followed by beverage industries, sewage, leachate effluent and food industries. Low biodegradability, presence of toxic substances and excess of oils and greases did not allow for good sludge respiration. It was found that the concentration of metals remained in the same order of magnitude, however biomass samples with sewage addition and samples of leachate effluent present differences in concentration, because the concentration of metals in sewage is variable and leachate is naturally rich in inorganic matter.

Keywords: Metallic micronutrients. Activated sludge. Microscopic evaluation of activated sludge. Respirometric test and atomic absorption spectrometry (AAS).

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1	Composição das águas residuárias de esgoto doméstico.....	35
Figura 1. 2	Processos biológicos de tratamento de esgotos e efluentes.....	36
Figura 1. 3	A unidade operacional básica de um Sistema de Lodos Ativados.....	38
Figura 1. 4	Esquema representativo de um sistema de fluxo a pistão.....	39
Figura 1. 5	Esquema representativo de um sistema de mistura completa.....	40
Figura 1. 6	Principais organismos encontrados no processo de lodos ativados e sua importância.....	46
Figura 1. 7	A Demanda Química de Oxigênio e suas subdivisões.....	49
Figura 2. 1	A enzima enolase.....	60
Figura 2. 2	Fluxograma demonstrando os tipos de metabolismos mais comuns dos carboidratos, em especial a glicose.....	61
Figura 2. 3	Fluxograma demonstrando os tipos de metabolismos mais comuns das moléculas lipídicas.....	62
Figura 2. 4	Fluxograma demonstrando os tipos de metabolismos mais comuns das proteínas.....	62
Figura 2. 5	Fluxograma demonstrando os tipos de metabolismos mais comuns dos ácidos nucléicos.....	63
Figura 2. 6	Três dedos de zinco da proteína reguladora Zif268.....	64
Figura 2. 7	A enzima DNA polimerase.....	65
Figura 2. 8	Estrutura da glutamina sintetase.....	66
Figura 2. 9	A décima reação da glicose pode utilizar os íons manganês e potássio como cofatores, além do $Mn^{+2}$ .....	67
Figura 2. 10	Succinato desidrogenase (Complexo II).....	64
Figura 2. 11	Citocromo oxidase (Complexo IV).....	65
Figura 2. 12	Esquema de transformação de glucose 6-fosfato em glucose pela enzima glucose 6-fosfatase.....	65

Figura 2. 13	A Coenzima B12.....	66
Figura 2. 14	Fórmula estrutural do grupo prostético da enzima xantina oxidase contendo molibdênio.....	67
Figura 2. 15	Estrutura da glutathione peroxidase.....	68
Figura 2. 16	Respostas possíveis de um organismo quando em contato com alguma espécie de metal.....	70
Figura 2. 17	Fluxograma esquematizando os efeitos de toxicidade dos metais nos organismos.....	71
Figura 2. 18	Fatores influentes dos efeitos de toxicidade de um metal.....	72
Figura 2. 19	Metodologias de investigação de efeitos de toxicidade de metais.....	73
Figura 4. 1	Reator de lodos ativados em escala de laboratório antes do funcionamento.....	98
Figura 4. 2	Fotografia da agitação do licor misto dentro do reator de laboratório.....	98
Figura 4. 3	Microscópio utilizado para avaliação microscópica no laboratório de Microbiologia da empresa TECMA (RJ).....	101
Figura 4. 4	Microscópio utilizado para avaliação microscópica no Laboratório Multidisciplinar do pólo universitário de Nova Friburgo da Universidade Federal Fluminense.....	101
Figura 4. 5	Formulário de avaliação microscópica usado na análise microbiológica das amostras de lodo.....	103
Figura 4. 6	Obtenção de escala no programa Axiovision com fotografia de um quadrado (1 milímetro) do papel milimetrado no aumento de 100 X.....	104
Figura 4. 7	Fotografia de flocos com as medições feitas no programa Axiovision.....	105
Figura 4. 8. (a)	Oxímetro usado para a execução dos testes de respiração....	107
Figura 4.8. (b)	Execução de um teste de respiração.....	107
Figura 4. 9	Amostras de lodo submetidas ao banho de 103°C na empresa TECMA (RJ).....	108
Figura 4. 10	Amostra de efluente antes e depois de ser submetida à mufla a 550°C.....	108

Figura 4. 11	Amostras digeridas prontas para a leitura no espectrômetro de absorção atômica (AAS).....	110
Figura 4. 12	Amostras de lodo digeridas sendo diluídas para nova leitura em AAS.....	110
Figura 4. 13	Soluções padrão utilizadas para a calibração do espectrômetro de absorção atômica.....	111
Figura 4. 14	Espectrômetro de Absorção Atômica utilizado para leitura da concentração de metais nas amostras de lodo.....	112
Figura 4. 15	Fluxograma mostrando o processo de secagem do lodo antes da digestão dos metais.....	113
Figura 4. 16	Fluxograma demonstrando todas as etapas da digestão do lodo para análise de metais por espectrometria de absorção atômica.....	114
Figura 5. 1	Micrometazoário semelhante a um rotífero do gênero <i>Ephiphanes</i> .....	118
Figura 5. 2	Micrometazoário semelhante a um rotífero do gênero <i>Philodina</i> .....	118
Figura 5. 3	Micrometazoário semelhante a um rotífero do gênero <i>Ephiphanes</i> .....	119
Figura 5. 4	Protozoário semelhante ao gênero <i>Euplotes</i> .....	119
Figura 5. 5	Microrganismo não identificado.....	120
Figura 5. 6	Micrometazoário semelhante a um anelídeo do gênero <i>Aelosoma</i> .....	120
Figura 5. 7	Micrometazoário semelhante a um anelídeo do gênero <i>Aelosoma</i> predando um micrometazoário semelhante a um rotífero do gênero <i>Philodina</i> .....	121
Figura 5. 8	Organismo semelhante a um microartrópode de gênero não identificado.....	121
Figura 5. 9	Micrometazoário semelhante a um rotífero do gênero <i>Philodinavus</i> .....	122
Figura 5. 10	Micrometazoário semelhante a um rotífero do gênero <i>Philodina</i> .....	123

Figura 5. 11	Protozoário semelhante ao gênero <i>Euplotes</i> .....	123
Figura 5. 12	Microrganismo não identificado.....	124
Figura 5. 13	Protozoário semelhante ao gênero <i>Diffflugia</i> .....	124
Figura 5. 14	Colônia de protozoários semelhantes ao gênero <i>Epistylis</i> .....	125
Figura 5. 15	Organismo filamentososo não identificado.....	126
Figura 5.16	Organismo não identificado.....	126
Figura 5. 17	Organismo filamentososo não identificado.....	127
Figura 5. 18	Colônia de cianobactérias semelhante ao gênero <i>Microcystis</i> .....	127
Figura 5. 19	Organismo filamentososo não identificado.....	128
Figura 5. 20	Rotífero de gênero não identificado.....	128
Figura 5. 21	Micrometazoário semelhante a um rotífero do gênero <i>Philodina</i> .....	129
Figura 5. 22	Micrometazoário semelhante a um rotífero do gênero <i>Philodinavus</i> .....	130
Figura 5. 23	Organismo semelhante a uma ameba testada do gênero <i>Arcella</i> e diversos organismos semelhantes ao protozoário do gênero <i>Diffflugia</i> .....	130
Figura 5. 24	Um micrometazoário semelhante a um anelídeo do gênero <i>Aelosoma</i> e um rotífero semelhante ao gênero <i>Philodina</i> .....	131
Figura 5. 25	Um ciliado pedunculado semelhante ao gênero <i>Vorticella</i> .....	132
Figura 5. 26	Dois micrometazoários semelhantes a rotíferos do gênero <i>Philodinavus</i> .....	132
Figura 5. 27	Um rotífero semelhante ao gênero <i>Ephiphanes</i> e um ciliado pedunculado semelhante ao gênero <i>Vorticella</i> .....	133
Figura 5. 28	Dois micrometazoários semelhantes a anelídeos do gênero <i>Aelosoma</i> e um rotífero semelhante ao gênero <i>Philodina</i> .....	133
Figura 5. 29	Organismo não identificado.....	134
Figura 5. 30	Organismo semelhante a uma cianobactéria do gênero <i>Microcystis</i> .....	135
Figura 5. 31	Fotografia demonstrando a abundância de filamentosas na amostra.....	135

Figura 5. 32	Fotografia demonstrando a abundância de filamentosas na amostra.....	136
Figura 5. 33	Organismo filamentoso não identificado.....	136
Figura 5. 34	Organismos filamentosos não identificados.....	137
Figura 5. 35	Organismo semelhante a rotífero do gênero Philodina.....	137
Figura 5. 36	Organismo semelhante a rotífero do gênero Ehiphanes.....	138
Figura 5. 37	Morfologia dos flocos biológicos do lodo de uma indústria alimentícia com adição de esgoto.....	139
Figura 5. 38	Morfologia dos flocos do lodo biológico de um chorume submetido a tratamento biológico com adição de micronutrientes em um reator de escala de laboratório.....	140
Figura 5. 39	Morfologia dos flocos biológicos do lodo de uma indústria alimentícia com adição de esgoto.....	141
Figura 5. 40	Morfologia dos flocos biológicos do lodo de uma indústria de bebidas com a adição de micronutrientes.....	142
Figura 5. 41	Morfologia dos flocos biológicos da amostra de lodo ativado de efluente de leite integral semeado em reator de laboratório.....	143
Figura 5. 42	Morfologia dos flocos biológicos da amostra de lodo ativado de esgoto.....	144

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. 1	Cinética do crescimento microbiano em um sistema fechado e a representação de suas quatro fases.....	53
Gráfico 1. 2	Atividades diminuídas de bactérias oxidantes de amônia (AOB), bactérias oxidantes de nitrito (NOB) e organismos heterotróficos comuns (OHO) causadas por morte celular.....	55
Gráfico 1. 3	Cinética do crescimento microbiano em um sistema aberto.....	56
Gráfico 5. 1	Diagrama de médias e intervalos de confiança. O diagrama acima, produzido no programa STATISTICA TRIAL 9.....	146
Gráfico 5. 2	Box-plot categorizado do tamanho dos flocos.....	147
Gráfico 5. 3	Box-plot categorizado do tamanho dos flocos.....	148
Gráfico 5. 4	Histograma com os valores de medições do tamanho dos flocos.....	149
Gráfico 5. 5	Diagrama de dispersão da média em função dos desvios-padrão.....	150
Gráfico 5. 6	Plotagem das probabilidades.....	151
Gráfico 5. 7	Índice Volumétrico do Lodo das amostras de efluentes coletadas nesta dissertação.....	152
Gráfico 5. 8	Teste de respiração das amostras de efluentes estudadas nesta dissertação.....	154
Gráfico 5. 9	Box-plot com as medianas, quartis e intervalos de valores máximos e mínimos da variação da concentração de oxigênio por amostra durante o teste de respiração.....	155
Gráfico 5. 10	Box-plot com as médias, erros padrão e desvios-padrão da variação da concentração de oxigênio por amostra durante o teste de respiração.....	156
Gráfico 5. 11	Diferença nas medianas de concentração dos metais cobre, zinco, cobalto, magnésio e cálcio entre as sete amostras de efluentes.....	161

Gráfico 5. 12	Diferença nas médias de concentração dos metais cobre, zinco, cobalto, magnésio e cálcio entre as sete amostras de efluentes.....	162
Gráfico 5. 13	Concentrações de cobalto (mg/ Kg de lodo seco) nas diferentes amostras de lodos de diferentes efluentes.....	162
Gráfico 5. 14	Concentrações de cobre (mg/ Kg de lodo seco) nas diferentes amostras de lodos de diferentes efluentes.....	163
Gráfico 5. 15	Concentrações de magnésio (mg/ Kg de lodo seco) nas diferentes amostras de lodos de diferentes efluentes.....	164
Gráfico 5. 16	Concentrações de zinco (mg/ Kg de lodo seco) nas diferentes amostras de lodos de diferentes efluentes.....	165
Gráfico 5. 17	Concentrações de cálcio (mg/ Kg de lodo seco) nas diferentes amostras de lodos de diferentes efluentes.....	165

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Principais grupos de filamentosas relacionadas à presença de bulking filamentoso.....	40
Tabela 1.2	Condições necessárias ao bom funcionamento de um sistema de lodos ativados.....	43
Tabela 1.3	Descrição dos tipos de matéria orgânica existentes no Sistema de Lodos Ativados.....	46
Tabela 1.4	Caracterização e consideração sobre a biomassa no Sistema de Lodos Ativados.....	46
Tabela 1.5	Compostos orgânicos biodegradáveis e recalcitrantes comuns no Sistema de Lodos Ativados .....	48
Tabela 2.1	Alguns elementos inorgânicos como co-fatores enzimáticos e as enzimas a que estão ligadas.....	56
Tabela 2.2	Nutrientes metálicos e sua participação no metabolismo de microrganismos.....	69
Tabela 2.3	Considerações sobre os efeitos de toxicidade de alguns micronutrientes metálicos.....	76
Tabela 3.1	Micronutrientes requeridos pelos microrganismos dos lodos ativados e suas concentrações teóricas segundo Musterman e Eckenfelder.....	78
Tabela 3.2	Nutrientes, requerimentos teóricos, concentrações detectadas em efluentes industriais e doses usadas para adição no trabalho de Burgess, Quarmby e Stephenson.....	80
Tabelas 3.3	Os diversos efeitos da adição de micronutrientes em efluentes industriais no trabalho de Burgess, Quarmby e Stephenson.....	81
Tabela 3.4	Nutrientes e suas funções, requerimentos teóricos e concentrações detectadas em efluentes de água cinza no trabalho de Jefferson.....	84
Tabela 3.5	Doses adicionadas de nutrientes para a otimização de um Sistema de Lodos Ativados para o tratamento de água cinza....	85

Tabela 3. 6	Efeitos da adição de micronutrientes na taxa de renovação de oxigênio e na remoção de DQO no tratamento de água cinza...	87
Tabela 3. 7	Efeito da adição de micronutrientes com ou sem balanceamento de nitrogênio e fósforo para o tratamento de água cinza.....	88
Tabela 3. 8	Tipos de adição de micronutrientes e sua relação com a produção de metano no trabalho de Gonzalez-Gil, Kleerebezem e Lettinga.....	89
Tabela 3. 9	Concentração de metais (miligramas) por litro de peso seco da composição celular.....	92
Tabela 3.10	Os elementos traços, organismos requerentes e a sua função biológica.....	93
Tabela 3.11	Concentrações de metais para diferentes tipos de efluentes obtidas por Ferreira.....	94
Tabela 3.12	Concentração de nutrientes metálicos obtidos do lodo ativado de efluentes de laticínios por estudos técnicos da empresa TECMA (RJ).....	94
Tabela 3.13	Concentração de nutrientes metálicos obtidos do lodo ativado de efluentes de laticínios por estudos técnicos da empresa TECMA (RJ).....	94
Tabela 4. 1	Composição do suplemento vitamínico (PHOSCAV).....	96
Tabela 4. 2	Parâmetros físico-químicos investigados nas amostras de efluentes dessa dissertação e seus respectivos métodos conforme APHA (2005).....	100
Tabela 4. 3	Modelo de montagem de tabela no programa Microsoft Excel Office para execução de teste estatístico no programa STATISTICA TRIAL 9.....	116
Tabela 5. 1	Parâmetros físico-químicos que caracterizam as estações de tratamento e os reatores de laboratório.....	117
Tabela 5. 2	Estatística Descritiva do tamanho dos flocos das amostras de diferentes efluentes.....	144
Tabela 5. 3	Análise de Variância do tamanho dos flocos das amostras de diferentes efluentes.....	145

Tabela 5. 4	Valores de sedimentação do lodo após 30 minutos em proveta de 1000 mL e de resíduos não filtráveis totais (RNFT) e resíduos não filtráveis voláteis de amostra de efluentes.....	153
Tabela 5. 5	Concentração de metais (miligramas) por quilo de lodo ativado seco.....	157
Tabela 5. 6	Concentração de metais (miligramas) por litro de extrato lixiviado.....	157
Tabela 5. 7	Tratamento não paramétrico dos dados de detecção de metais.....	160
Tabela 5. 8	Tratamento não paramétrico dos dados de detecção de metais.....	161

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.1	Relação Alimento por Micro-organismos (Relação A/ M).....	46
Equação 1.2	Coeficiente de produção (Y).....	53
Equação 1.3	Taxa de respiração endógena ou coeficiente de autodestruição.....	53
Equação 1.4	Variação da massa de organismos no reator pelo processo de síntese.....	54
Equação 1.5	Variação da massa de organismos no reator pelo processo de respiração endógena.....	54
Equação 1.6	A taxa de remoção de DBO (derivada).....	54
Equação 1.7	A taxa de remoção de DBO.....	54
Equação 1.8	Cálculo do resíduo endógeno.....	54
Equação 4.1	Índice Volumétrico de Lodo.....	105

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

(dXa)e	Decréscimo da Concentração de Organismos Ativos devido à Destruição de Material Celular pela Respiração Endógena
(dXa)s	Aumento da Concentração de Organismos Ativos Devido à Síntese de Novas Células
(dXa)s/dt	Taxa de Crescimento Absoluto dos Organismos
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	Heptamolibdato de Amônio
6O <sub>2</sub>	Seis moléculas de oxigênio gasoso
6CO <sub>2</sub>	Seis moléculas de gás carbônico
6H <sub>2</sub> O	Seis moléculas de água
A/M	Relação Alimento/ Microrganismo
Al	Alumínio
Al	Alumínio
AlCl <sub>3</sub>	Cloreto de Alumínio
ANOVA	Análise de Variância
AOB	Bactérias Oxidantes de Amônia
As	Arsênio
ATP	Trifosfato de Adenosina
B. H. T.	Hidroxitolueno Butilado
C	Carbono
<i>C. uncinata</i>	<i>Chilodonella uncinata</i>
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	Glicose
Ca	Cálcio
CaCl <sub>2</sub>	Cloreto de Cálcio
Cd	Cádmio
Cd	Cádmio
CEDERJ	Centro de Educação Superior a Distância do Rio de Janeiro
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cr	Cromo
Cu	Cobre
CuCl <sub>2</sub>	Cloreto de Cobre

d	Número de Dispersão
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DBO <sub>5</sub>	Demanda Bioquímica de Oxigênio em 5 dias
DBO <sub>5</sub> /DQO	Razão Demanda Bioquímica de Oxigênio em 5 dias/ Demanda Química de Oxigênio
DBO <sub>a</sub>	Demanda Bioquímica de Oxigênio Afluente
DBO <sub>e</sub>	Demanda Bioquímica de Oxigênio Efluente
DBO <sub>U</sub>	Demanda Bioquímica de Oxigênio Última
DHA	Atividade da Enzima Desidrogenase
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
DNA	Ácido Desoxirribonucléico
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DQO <sub>a</sub>	Demanda Química de Oxigênio Afluente
DQO <sub>e</sub>	Demanda Química de Oxigênio Efluente
dS/ dt	Taxa de Utilização de Substrato pelos Organismos
DTO	Demanda Teórica de Oxigênio
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
E.T.E.	Estação de Tratamento de Esgoto
FAD	Flavina Adenina Dinucleotídeo
Fe	Ferro
FeCl <sub>2</sub>	Cloreto Ferroso
Fe-Cu	Ferro e Cobre
Fe-S	Ferro e Enxofre
FIOCRUZ	Fundação Oswaldo Cruz
GL	Graus de Liberdade
H	Hidrogênio
<i>H. hydrossis</i>	<i>Haliscomenobacter hydrossis</i>
H <sub>0</sub>	Hipótese Nula
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Ácido Bórico
ICP-AES	Espectrometria de Emissão Atômica, com Plasma Indutivamente Acoplado
IOC	Instituto Oswaldo Cruz
IVL	Índice Volumétrico do Lodo
K	Potássio

$k_1$	Constante de Degradação da Primeira Ordem da Remoção da DBO
kd	Respiração Endógena ou Coeficiente de Aautodestruição
Kg.DBO	Quilo de Demanda Bioquímica de Oxigênio
Kg.SSVTA	Quilo de Sólidos Suspensos Voláteis do Tanque de Aeração
$KH_2PO_4$	Dihidrogenofosfato de Potássio
L	Quantidade da DBO Remanescente no Sistema no Tempo t
$L_0$	Valor de L no tempo $t = 0$
<i>M. parvicella</i>	<i>Microthrix parvicella</i>
Mg	Magnésio
mg/ g	Miligrama por grama
mg/ L	Miligrama por Litro
mg/Kg	Miligrama por quilo
$MgSO_4$	Sulfato de Magnésio
mL	Mililitro
mL/ g	Mililitro por grama
MLSS	Mixor Liquefied Suspended Solids (Sólidos Suspensos do Licor Misto)
mM	Milimolar
Mn	Manganês
MN	Micronutrientes
$MnCl_2$	Cloreto de Manganês
Mo	Molibdênio
N	Nitrogênio
N	Número Amostral Total
$Na_2SeO_3$	Selenito de Sódio
NADH	Nicotinamida Adenina Dinucleotídeo Hidrogenada
$NaHCO_3$	Bicarbonato de Sódio
$NH_4Cl$	Cloreto de Amônio
Ni	Níquel
NOB	Bactérias Oxidantes de Nitrito
O	Oxigênio
OH	Hidroxila
OHO	Organismos Heterotróficos Comuns
P	Fósforo
p	Probabilidade

PAB	Produtos Associados à Biomassa
PAU	Produtos Associados à Utilização
Pb	Chumbo
pH	Potencial Hidrogeniônico
Q	Vazão em metros cúbicos por dia
QM	Quadrados das Médias
RNA	Ácido Ribonucléico
RNFT	Resíduos Não Filtráveis Totais
RNFV	Resíduos Não Filtráveis Voláteis
RT	Resíduos Totais
RTF	Resíduos Totais Fixos
RTV	Resíduos Totais Voláteis
S	Enxofre
<i>S. natans</i>	<i>Sphaerotilus natans</i>
S <sub>0</sub>	Concentração de matéria orgânica (DBO) em miligramas por litro
Se	Selênio
SEWW	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
-SH	Tiol
Si	Silício
<i>sp.</i>	Espécie
SPE	Substância Polimérica Extracelular
<i>spp.</i>	Espécies
SQ	Soma dos Quadrados
SS	Sólidos Suspensos
SSLM	Sólidos Suspensos do Licor Misto
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
<i>T. minuta</i>	<i>Tagetes minuta</i>
TCO	Taxa de Consumo de Oxigênio
TECMA	Tecnologia em Meio Ambiente
tRNA	Ácido Ribonucléico Transportador
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
V	Vanádio
V	Volume do Tanque de Aeração em litros

*V. convallaria Vorticella convallaria*

Xav	Concentração dos sólidos suspensos voláteis em miligramas por litro
Xe	Resíduo Endógeno
Xh	Biomassa Ativa
Y	Coefficiente de Produção
Zn	Zinco
ZnCl <sub>2</sub>	Cloreto de Zinco
µg/L	Micrograma por Litro
µmol/h	Milimoles por hora

## LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
μm	Micrômetro
μ	Média de um conjunto de dados

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>28</b>
<b>1</b>	<b>O PROCESSO DE LODOS ATIVADOS.....</b>	<b>31</b>
1.1	<b>Os processos biológicos no tratamento de efluentes industriais.....</b>	<b>31</b>
1.2	<b>Definição, características e variações no processo de lodos ativados.....</b>	<b>33</b>
1.3	<b>Características físicas e microbiológicas dos lodos ativados.....</b>	<b>36</b>
1.4	<b>A respiração e a degradação da matéria orgânica em lodos ativados.....</b>	<b>43</b>
1.5	<b>Cinética da remoção de matéria orgânica no processo de lodos ativados.....</b>	<b>49</b>
<b>2</b>	<b>A IMPORTÂNCIA DOS NUTRIENTES METÁLICOS NO METABOLISMO DE MICRORGANISMOS.....</b>	<b>55</b>
2.1	<b>Biocatálise e enzimas no metabolismo.....</b>	<b>55</b>
2.2	<b>As categorias metabólicas comuns aos microrganismos..</b>	<b>57</b>
2.3	<b>Os nutrientes metálicos mais encontrados nos microrganismos.....</b>	<b>59</b>
2.3.1	<u>Zinco</u> .....	60
2.3.2	<u>Magnésio</u> .....	61
2.3.3	<u>Manganês</u> .....	62
2.3.4	<u>Potássio</u> .....	63
2.3.5	<u>Ferro</u> .....	63
2.3.6	<u>Cobre</u> .....	64
2.3.7	<u>Cálcio</u> .....	65
2.3.8	<u>Cobalto</u> .....	66
2.3.9	<u>Molibdênio</u> .....	67
2.3.10	<u>Selênio</u> .....	67
2.3.11	<u>Níquel</u> .....	68
2.4	<b>Toxicidade e o efeito inibitório dos nutrientes.....</b>	<b>70</b>
2.4.1	<u>Manganês</u> .....	74

2.4.2	<u>Cálcio</u> .....	74
2.4.3	<u>Cobre</u> .....	74
2.4.4	<u>Zinco</u> .....	74
2.4.5	<u>Ferro</u> .....	75
2.4.6	<u>Níquel</u> .....	75
2.4.7	<u>Cobalto</u> .....	75
<b>3</b>	<b>OS NUTRIENTES METÁLICOS NOS PROCESSOS DE LODOS ATIVADOS</b> .....	<b>77</b>
3.1	<b>O balanceamento de macronutrientes no processo de lodos ativados</b> .....	<b>77</b>
3.2	<b>O balanceamento de micronutrientes no processo de lodos ativados</b> .....	<b>77</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>95</b>
4.1	<b>Seleção dos lodos biológicos</b> .....	<b>95</b>
4.2	<b>Metais investigados</b> .....	<b>95</b>
4.3	<b>Procedimentos experimentais</b> .....	<b>96</b>
4.3.1	<u>Condições experimentais</u> .....	<b>96</b>
4.3.2	<u>Montagem e manutenção dos reatores biológicos de laboratório</u> .....	<b>97</b>
4.3.3	<u>Monitoramento de lodos biológicos de estações de tratamento de efluentes industriais e de esgoto em escala real</u> .....	<b>99</b>
4.4	<b>Procedimentos analíticos</b> .....	<b>99</b>
4.4.1	<u>Monitoramento dos parâmetros físico-químicos</u> .....	<b>99</b>
4.4.2	<u>Análise da qualidade do lodo biológico</u> .....	<b>100</b>
4.4.2.1	Análise microscópica da microfauna, dos flocos e filamentos das amostras de lodo biológico.....	<b>100</b>
4.4.3	<u>Teste de sedimentabilidade do lodo biológico</u> .....	<b>105</b>
4.4.4	<u>Teste de respiração</u> .....	<b>106</b>
4.4.5	<u>Deteção de metais no lodo biológico</u> .....	<b>107</b>
4.4.5.1	Espectrometria de absorção atômica.....	<b>107</b>
4.4.5.1.1	Digestão com ácido nítrico.....	<b>109</b>

4.5	<b>Tratamento analítico dos dados</b> .....	115
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	117
5.2	<b>Dados referentes às estações de tratamento e aos reatores de laboratório</b> .....	117
5.3	<b>Avaliação Microscópica Qualitativa</b> .....	117
5.3.1	<u>Indústria Alimentícia com adição de esgoto</u> .....	117
5.3.2	<u>Chorume tratado em reator de laboratório com micronutrientes</u> .....	122
5.3.3	<u>Indústria de panificação com adição de esgoto</u> .....	125
5.3.4	<u>Indústria de bebidas com adição de micronutrientes</u> .....	129
5.3.5	<u>Efluente de leite integral semeado em reator de laboratório</u> ...	131
5.3.6	<u>Amostra de esgoto oriundo de refeitórios e sanitários de uma indústria</u> .....	134
5.4	<b>Análise qualitativa dos flocos biológicos</b> .....	138
5.4.1	<u>Indústria Alimentícia com adição de esgoto</u> .....	138
5.4.2	<u>Chorume tratado em reator de laboratório com micronutrientes</u> .....	139
5.4.3	<u>Indústria de panificação com adição de esgotos</u> .....	140
5.4.4	<u>Indústria de bebidas com adição de micronutrientes</u> .....	141
5.4.5	<u>Efluente de leite integral semeado em reator de laboratório</u> ...	142
5.4.6	<u>Amostra de esgoto oriundo de refeitórios e sanitários de uma indústria</u> .....	143
5.5	<b>Tamanho dos flocos</b> .....	144
5.6	<b>Teste de sedimentabilidade</b> .....	152
5.7	<b>Teste de respiração</b> .....	153
5.8	<b>Detecção de metais</b> .....	157
6.	<b>CONCLUSÕES</b> .....	167
	<b>RECOMENDAÇÕES</b> .....	170
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	171
	<b>APÊNDICE - Moléculas Orgânicas Usadas Pelos Organismos Vivos</b> .....	179

## INTRODUÇÃO

Toda atividade doméstica e industrial gera resíduos líquidos que devem ser tratados antes de seu lançamento em qualquer corpo d'água. Um dos tipos de resíduos gerados é o aumento da carga orgânica e de nutrientes do líquido residual, que, se lançado sem tratamento, causa depleção de oxigênio e posterior morte de organismos aquáticos (JORDÃO; PESSÔA, 1991; RICKFLES, 2003). O processo de lodos ativados - alvo desta dissertação - é um tipo de tratamento de efluentes industriais e esgotos para a retirada desses compostos orgânicos e nutrientes a partir da respiração aeróbia de microrganismos. Logo, seres vivos são os agentes principais desse tipo de tratamento (ECKENFELDER, 1989; JORDÃO; PESSÔA, 1991).

A composição química dos seres vivos é de natureza orgânica e inorgânica. Da parte orgânica, as classes de biomoléculas principais existentes são as proteínas, carboidratos, lipídios e ácidos nucléicos. Já a composição inorgânica está relacionada com o percentual de água, íons e sais minerais. Dentre todas essas substâncias e íons que participam da composição dos seres vivos, são os elementos Carbono (C), Oxigênio (O) e Hidrogênio (H) os mais representativos, considerando que todas as biomoléculas são compostas por estes três elementos e que a molécula de água é composta por hidrogênio e oxigênio (BROWN, 2005). Uma célula contém 50% de carbono e 12% de nitrogênio, em termos de peso seco (MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 2004). Os elementos C, H, O, N, P e S juntos constituem mais de 97% da massa da maioria dos organismos vivos. Deste modo, a água e o carbono, neste total, representam, respectivamente, o composto e o elemento mais comum na composição química dos seres vivos (BROWN, 2005; RICKFLES, 2003). Além da água, a composição inorgânica dos seres vivos está relacionada a uma percentagem de nutrientes metálicos, que estão classificados em duas categorias, dependendo da concentração requerida pelos organismos. Os elementos Potássio (K), Cálcio (Ca), Magnésio (Mg) e Ferro (Fe) são os metais mais requeridos pelos organismos vivos e, por isso, constituem a classe dos macronutrientes (BROWN, 2005; MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 2004).

Outros elementos metálicos são importantes em quantidades muito pequenas nos seres vivos, e, por isso, são denominados microelementos ou micronutrientes. Alguns microelementos são requeridos apenas por grupos específicos de seres vivos (BROWN, 2005; MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 2004; RICKFLES, 2003). As diatomáceas, por exemplo, um táxon dentro dos protistas fotossintetizantes requer o elemento Silício (Si) como microelemento para suas cápsulas protetoras (RICKFLES, 2003).

Sabe-se que são 12 os elementos conhecidos como microelementos: Vanádio (V), Cromo (Cr), Molibdênio (Mo), Manganês (Mn), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Cádmio (Cd), Alumínio (Al), Arsênio (As) e Selênio (Se) (BROWN, 2005). Valadão (1991) não inclui alumínio na lista de micronutrientes necessários aos seres vivos. Já Madigan, Martinko e Parker (2004) incluem o tungstênio como micronutriente importante para micro-organismos. Alguns estudos não consideram os elementos Magnésio e Ferro como micronutrientes (MALAVOLTA; BOARETTO; PAULINO, 1991; RICKFLES, 2003). Outros estudos não consideram o manganês (MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 2004). Madigan, Martinko e Parker (2004) consideram o elemento ferro tanto como micronutriente ou macronutriente.

Bactérias, os principais atores da degradação biológica de esgotos e efluentes no processo de lodos ativados, não necessitam de suplementação de macro e micronutrientes, quando cultivadas em meios complexos – meios de cultura com composição química não definida. Esses meios complexos, como, por exemplo, os extratos de levedura e de embrião, já possuem nutrientes metálicos naturalmente em sua constituição. Em oposição, os meios de cultura definidos - que são sintetizados em laboratório - devem contar com a suplementação de nutrientes metálicos (MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 2004). Fazendo-se uma analogia entre o processo de lodos ativados com meios de cultura, efluentes industriais, muitas vezes, por conterem matéria sintética, não contêm nutrientes metálicos balanceados para que haja a eficiente degradação da matéria orgânica por parte dos microrganismos naturalmente suspensos neste tipo de água, sendo comparados a meios de cultura definidos. Entretanto, esgotos domésticos, por conterem matéria orgânica resultante de atividades de seres vivos, já possuem concentrações desses nutrientes balanceadas e seriam comparados a meios complexos (BURGESS; QUARMBY; STEPHENSON, 1999).

Os nutrientes metálicos são obtidos através da dieta alimentar dos seres vivos e são usados pela grande maioria para: respiração, metabolismo energético, biossíntese de carboidratos, lipídios, proteínas, pigmentos, absorção de minerais, regulação osmótica (MALAVOLTA; BOARETTO; PAULINO, 1991), através da catálise de reações enzimáticas, pela execução de efeitos iônicos fracos até uma associação específica, com proteínas, podendo possuir número constante de íons metálicos por molécula protéica (VALADÃO, 1991). Além disso, podem fazer parte da estrutura de complexos protéicos. Caso não haja uma dieta equilibrada contendo os valores necessários desses elementos metálicos, este desequilíbrio agirá como fator limitante e ocasionará problemas no bom funcionamento do organismo e até no desenvolvimento e crescimento do mesmo (MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 2004; MALAVOLTA; BOARETTO; PAULINO, 1991; RICKFLES, 2003).

No sistema de lodos ativados, a maior preocupação relativa à nutrição dos microrganismos, é com o balanço dos macronutrientes carbono, nitrogênio e fósforo (C: N: P). Nem os macronutrientes metálicos são geralmente balanceados. Por causa disso, o estudo experimental dos efeitos dos nutrientes metálicos, incluindo macro e micronutrientes foi alvo desta dissertação, enquanto outros estudos apenas se concentram na suplementação de micronutrientes metálicos ou vitamínicos.

Embora seja reconhecida a importância dos nutrientes metálicos para os seres vivos, poucos estudos ainda foram feitos de maneira a integrar e relacionar diretamente os nutrientes metálicos e os processos biológicos de tratamento de efluentes. Esta dissertação de mestrado tem os objetivos descritos a seguir:

- Estudar a importância dos nutrientes metálicos nos organismos, em especial, no processo de lodos ativados.
- Quantificar a concentração de alguns dos nutrientes metálicos em diversos tipos de lodos biológicos frente a diferentes tipos de adição de nutrientes metálicos, adição de esgoto ou nenhuma das condições anteriores, demonstrando diferenças nos perfis de concentração frente aos diferentes tipos de adição.
- Discutir, através de outros experimentos, quais as possíveis contribuições desses nutrientes, através dos valores de concentração de metais obtidos, da biodiversidade, da estrutura dos flocos biológicos, da taxa de respiração e da sedimentabilidade do lodo.

## 1. O PROCESSO DE LODOS ATIVADOS

### 1.1. Os processos biológicos no tratamento de efluentes industriais

As águas residuárias são as águas resultantes de diversos usos, como o asseio pessoal, a lavagem de roupas ou máquinas e a preparação de comida e produtos industriais. As águas residuárias principalmente domésticas e de indústrias alimentícias têm uma composição característica, expressa no fluxograma da **figura 1.1.** (SILVA; MARA, 1979):

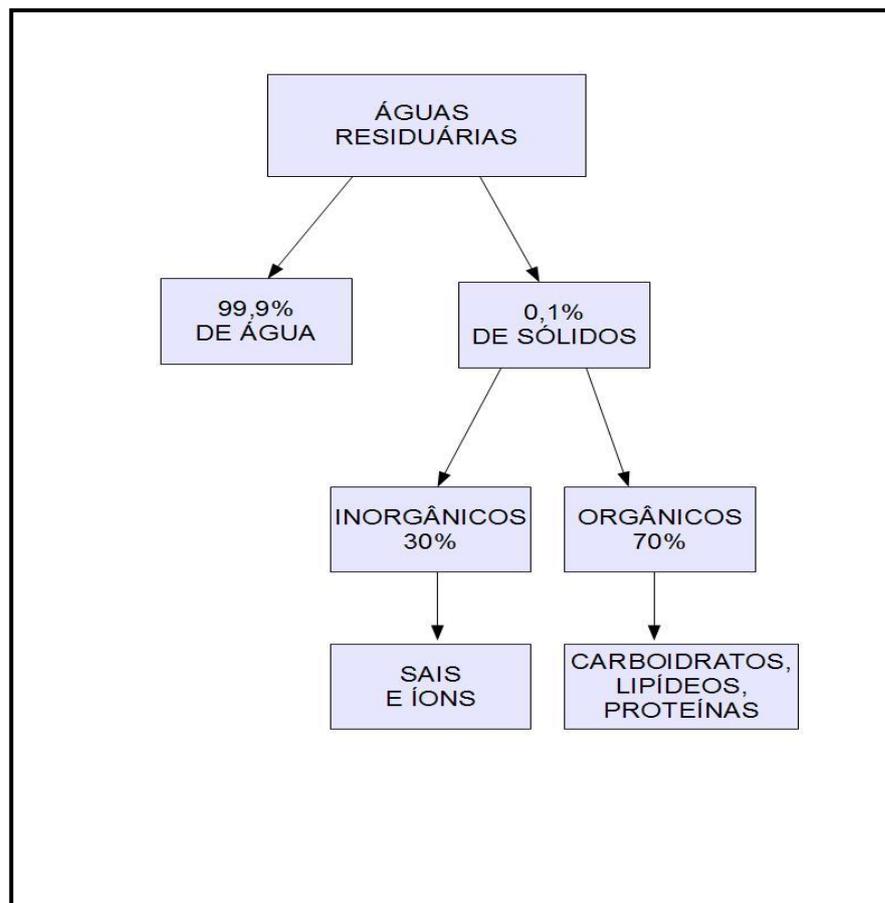


Figura 1. 1. Composição das águas residuárias de esgoto doméstico e de alguns tipos de efluentes industriais. Adaptado de Silva e Mara (1979).

Todo tipo de água residuária deve ser tratado antes de ser lançado em um determinado corpo d'água, o que significa a retirada de poluentes de caráter patogênico e físico-químico. A grande deficiência de saneamento básico mundial, o que inclui a falta de tratamento de águas residuárias, contribui para a morte diária de 4500 crianças no mundo, devido a doenças, como a diarreia (GALVÃO-JÚNIOR;

PAGANINI, 2009). No Brasil, apenas 32% do esgoto é tratado (GIORDANO, 2007). Um dos motivos está na falta de regulação de concessionárias de água e esgoto em nosso país. As empresas de saneamento são consideradas monopólios naturais - nos quais é inviável a atuação de mais de uma empresa em um dado mercado - e a demanda de mercado não oscila nem há ameaças de mercado competitivo - não há incentivos para reduzir custos e melhorar a eficiência (GALVÃO-JÚNIOR; PAGANINI, 2009).

Grande é a quantidade de matéria orgânica presente em esgotos e muitos tipos de efluentes industriais, por isso os processos biológicos de tratamento desses resíduos são os mais indicados na remoção de suas moléculas orgânicas (SILVA; MARA, 1979). Três mecanismos destacam-se nos processos biológicos de tratamento: absorção, arraste e biodegradação (ECKENFELDER, 1989), mostrados e descritos na **figura 1.2**:

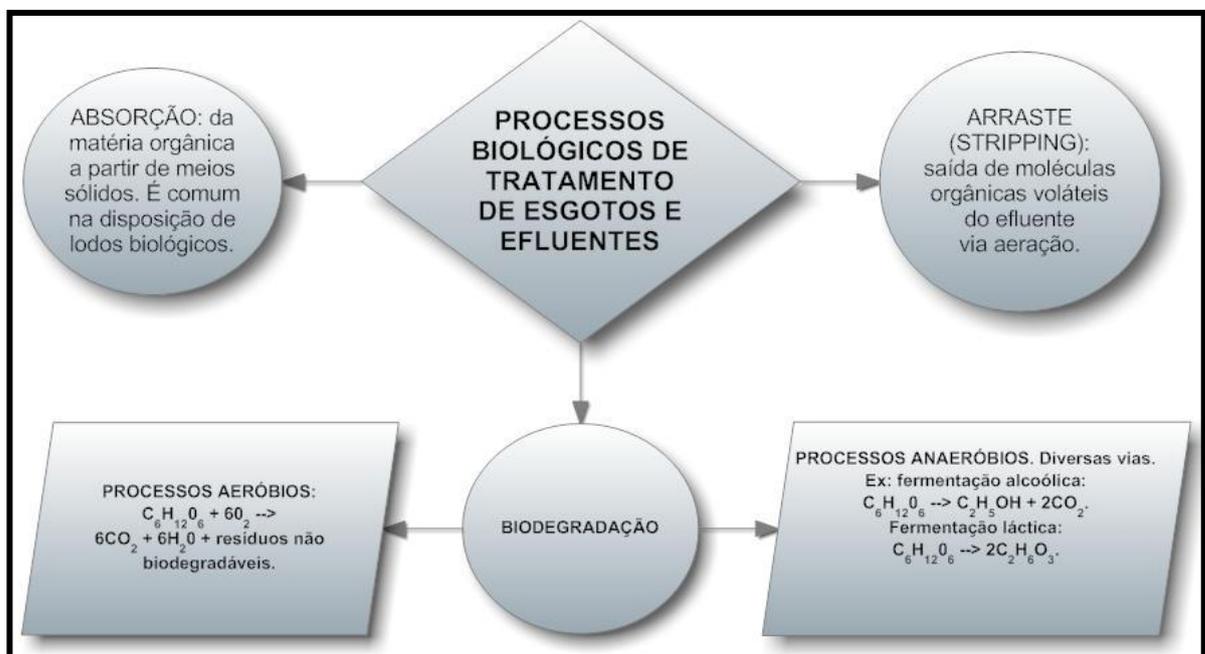


Figura 1. 2. Processos biológicos de tratamento de esgotos e efluentes. Adaptado de Eckenfelder (1989).

Embora exista uma grande diversidade de tipos de matéria orgânica, como carboidratos, proteínas, ácidos graxos, entre outros, o carboidrato glicose é o principal composto a ser degradado nos efluentes. Além disso, como a respiração anaeróbia é um processo de degradação lenta da matéria orgânica, usam-se, para a retirada de matéria orgânica de esgotos e efluentes, processos de tratamento com a

respiração aeróbia (SILVA; MARA, 1979), principalmente o PROCESSO DE LODOS ATIVADOS.

## 1. 2. Características e variações no processo de lodos ativados

O processo de tratamento biológico de efluentes e esgotos designado como Processo de Lodos Ativados é utilizado em todo o mundo, principalmente para o tratamento de esgotos e efluentes industriais que necessitam de alta qualidade do efluente (remoção eficiente de matéria orgânica) e flexibilidade operacional, em reduzidas áreas disponíveis para tratamento. É um processo que, em geral, exige mecanização e grandes gastos energéticos, por ser um processo delicado, com alta demanda de controle laboratorial e demanda de aeração mecânica do afluente (BENTO et al, 2005; JORDÃO; PESSÔA, 1991; VON SPERLING, 1997). Um dos maiores gastos no processo de lodos ativados está no tratamento e na disposição final do lodo ativado, o que pode chegar a 60% do custo total da operação. Por isso, a procura na redução da produção de lodo neste sistema representa uma das maiores fontes de economia (RAMDANI et al, 2010). A seguir, na **figura 1.3.**, é mostrado o esquema das unidades de um sistema de lodos ativados:

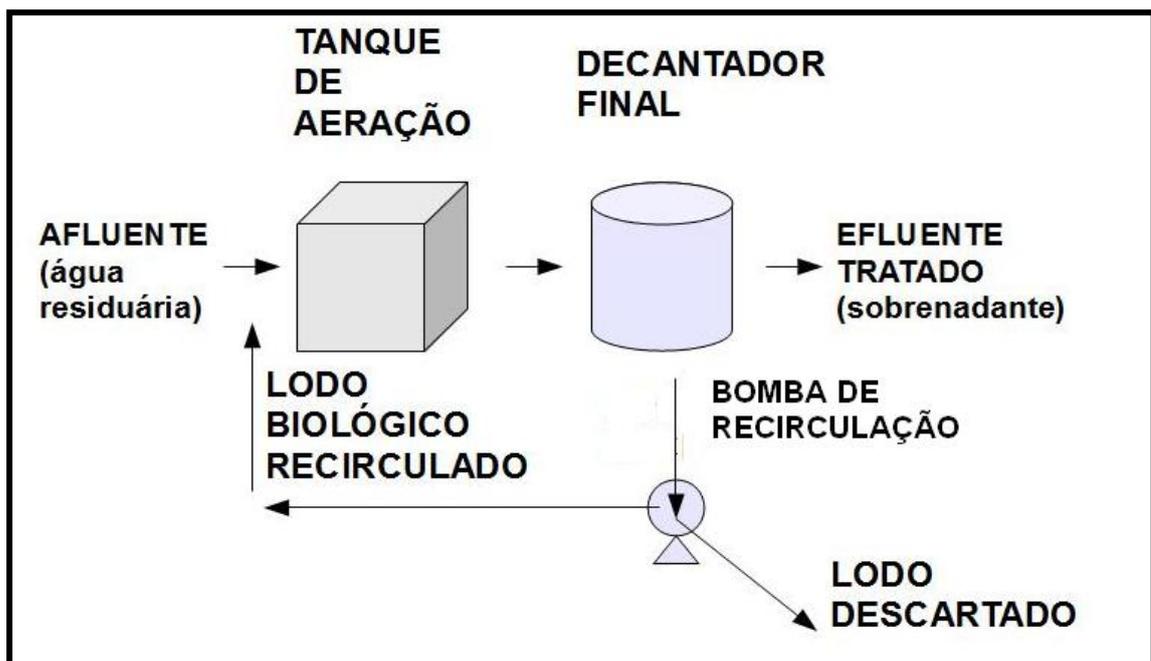


Figura 1. 3. A unidade operacional básica de um Sistema de Lodos Ativados de mistura completa. Adaptado de Von Sperling (1997).

O esquema apresentado na **figura 1.3.** demonstra a necessidade da mistura do lodo ativado com o afluente, acompanhada de constante aeração e agitação num tanque denominado tanque de aeração, sucedidas de um processo de separação do floco biológico e efluente em outro tanque, denominado decantador final. Por se tratar de um processo de lodos ativados, necessariamente parte dos flocos biológicos sedimentados (denominados lodo biológico) deve retornar ao tanque de aeração para concentrar a massa microbiana e renová-la (JORDÃO; PÊSSOA, 1991). Muitas estações de tratamento do tipo Lodos Ativados possuem um único tanque que faz o papel de tanque de aeração e decantador, denominado Reator de Batelada Seqüencial. Geralmente, este tipo de sistema é escolhido, quando a vazão do afluente não é grande (JORDÃO; PÊSSOA, 1991). Pholchan (2009) encontrou em seu estudo que o sistema de batelada possui maior nível de remoção de nitrificação, carbono e poluentes, pois seleciona bactérias formadoras de flocos em vez de bactérias filamentosas.

Muitas vezes, quando o esgoto apresenta variações de carga e pH, este passa por um tanque de equalização antes de ser lançado no tanque de aeração, para ter suas condições uniformizadas. Por exemplo, em efluentes com muita variação de carga e baixa biodegradabilidade dos compostos, no uso de tanques de equalização sem oxigenação artificial, organismos anaeróbios podem reduzir corantes a aminas aromáticas, que podem ser degradadas por organismos aeróbios no tanque de aeração (SANTOS; SANTAELLA, 2002).

A cinética de remoção da matéria orgânica num processo de lodos ativados depende da forma como a água residuária é lançada no tanque de aeração em relação aos sólidos suspensos voláteis (SSV). Quando o lançamento do afluente e do SSV faz-se à cabeceira do montante do tanque de aeração, fluindo em direção longitudinal até ser coletado por vertedores na extremidade à jusante, o sistema é denominado do tipo fluxo a pistão. Já quando o afluente e o SSV são misturados antes de entrarem no tanque e são lançados em vários pontos e escoam em vertedores laterais e opostos aos pontos de lançamento, o sistema é denominado de mistura completa - o que prevê uniformidade na carga orgânica e na concentração de oxigênio dissolvido em todo o tanque (JORDÃO; PESSOA, 1991). O número de dispersão pode ser usado para classificar o comportamento de um reator ou tanque de aeração. Um reator é do tipo mistura completa quando apresenta valores elevados de números de dispersão ( $d$  tende ao infinito). Um reator do tipo de

escoamento tubular possui números de dispersão iguais a zero. No entanto, quando o reator apresenta valores de número de dispersão entre 0 e  $\infty$ , o reator é denominado de escoamento disperso (PIVELI; SOBRINHO; CHERBAKIAN, 2002). As **figuras 1.4 e 1.5** esquematizam os dois tipos de sistemas de lodos ativados:

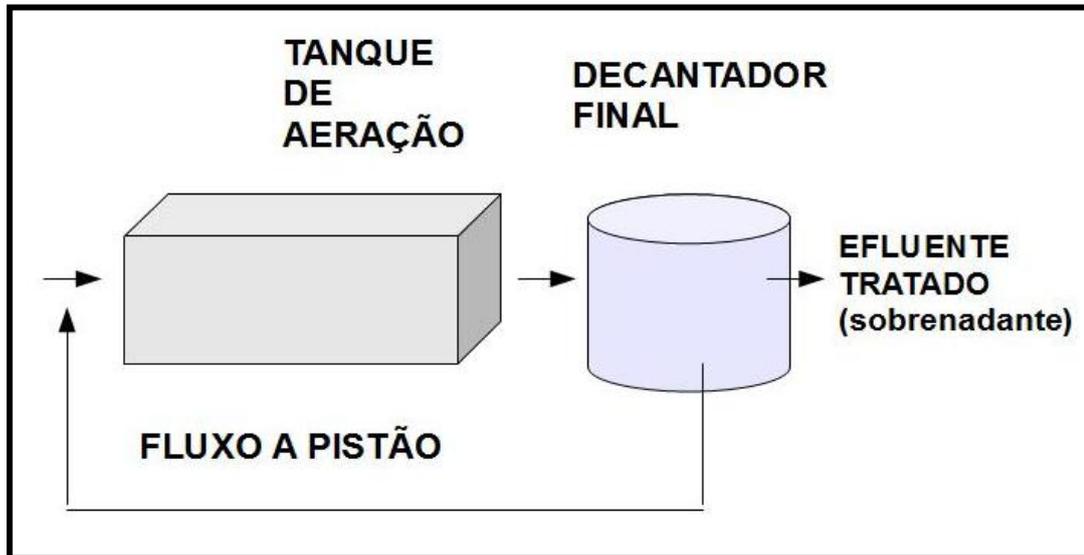


Figura 1. 4. Esquema representativo de um sistema de fluxo a pistão. As setas indicam o sentido do fluxo da água residuária afluyente e efluente e do SSV (MUSTERMAN; ECKENFELDER, 1995).

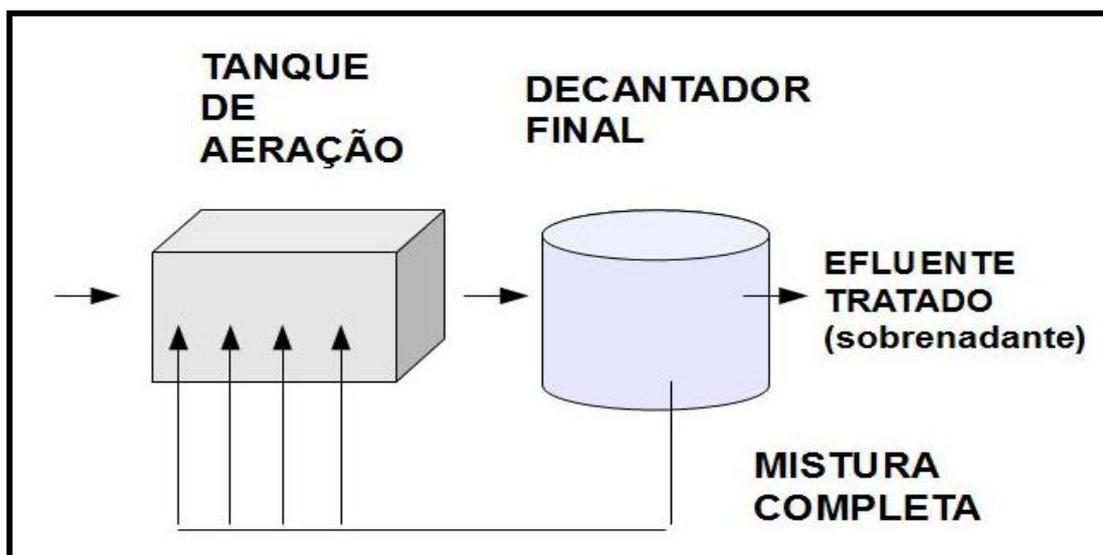


Figura 1. 5. Esquema representativo de um sistema de mistura completa. As setas indicam a entrada do afluyente e saída do efluente. O lodo recirculado é lançado em diversos pontos no tanque de aeração para uma mistura uniforme com o afluyente. Adaptado de Musterman e Eckenfelder (1995).

O uso de reatores de mistura completa para efluentes prontamente biodegradáveis geralmente resulta no intumescimento do lodo (*bulking* filamentoso), nos quais o lodo aflora à superfície e sai com o efluente, aumentando a turbidez do

efluente (JORDÃO; PESSÔA, 1991; MUSTERMAN; ECKENFELDER, 1995). No *bulking* filamentoso, o excesso de bactérias filamentosas impede a formação de flocos densos e compactos, o que impede uma separação eficiente do efluente e da matéria suspensa e atrapalha a clarificação do efluente (JORDÃO; PESSOA, 1991). Para esse tipo de efluente é ideal o uso de um sistema de fluxo a pistão ou o uso de um seletor antes que o afluente ingresse no tanque de aeração (MUSTERMAN; ECKENFELDER, 1995). Geralmente, os flocos tendem a ser maiores em escalas piloto que em escala completa (WILÉN; BALMÉR, 1999).

Em estações de tratamento de efluentes industriais, em que a carga orgânica afluente é 30 % mais difícil de biodegradar que outros esgotos, a escolha de aeradores específicos, que atendam a demanda dos microrganismos do lodo ativado, é necessária (PIVELI; SOBRINHO; CHERBAKIAN, 2002). Costa, Ferreira e Haandel (2007) verificaram qual é o efeito do desligamento dos aeradores sobre os organismos do lodo ativado, através da taxa de consumo de oxigênio (TCO). Nos seus resultados, estes observaram que há geração de material extracelular durante a interrupção da aeração, devido a altos valores de TCO logo após o reinício da aeração. Isso é explicado pelo fato de bactérias morrerem durante a interrupção e sofrerem lise e a indisponibilidade de um oxidante impedir a degradação desse material, recomeçada apenas quando a aeração é reiniciada. Em interrupções de 30 dias, tanto o valor de TCO pós reaeração quanto após o restabelecimento da respiração endógena são baixos, já que somente 28% das bactérias permaneceram vivas.

### **1. 3. Características físicas e microbiológicas dos lodos ativados**

O termo "Lodo ativado" é usado para definir uma espécie de floco que se origina pelo crescimento e agregação de determinados microrganismos que oxidam a matéria orgânica de esgotos brutos ou decantados e vários tipos de efluentes industriais (JORDÃO; PESSÔA, 1991). A aglutinação dos microrganismos em flocos biológicos é possível graças à secreção de uma matriz extracelular bacteriana ou substância polimérica extracelular (SPE), cujas propriedades aderentes permitem a aglutinação de diversos organismos e a formação de um aglomerado, denominado floco biológico (VON SPERLING, 1997; WILÉN et al, 2008). Além disso, as SPEs controlam a estabilidade do floco biológico e a fisiologia microbiana (NI et al, 2008).

As SPE são compostas de fibras orgânicas, partículas orgânicas adsorvidas e componentes orgânicos, na forma de proteínas, substâncias húmicas, carboidratos, ácidos nucléicos e lipídios (WILÉN et al, 2008; WILÉN et al, 2008). As SPEs possuem carga negativa predominante e aderem-se a diversos materiais através de interações hidrofóbicas, cátions multivalentes (como  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Fe^{2+}$ ) e por meio de interações descritas pela teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO). Os materiais colóides orgânicos, como as substâncias húmicas encontradas nas substâncias poliméricas extracelulares, são considerados altamente reativos, devido à sua polifuncionalidade química e por conterem sítios de ligação de alta densidade. Deste modo, os colóides controlam a distribuição de metais, sua especiação e biodisponibilidade e estão altamente relacionados com a propriedade de floculação (WORMS et al, 2010). Os processos de adesão bacteriana podem ser descritos em duas etapas: (1) uma reversível, relacionada a forças de longo alcance e (2) uma irreversível, relacionada a forças de curto alcance. A primeira etapa está ligada à teoria DLVO, em que a energia livre de Gibbs de uma reação entre dois corpos separados relaciona-se ao equilíbrio entre as interações de Van Der Waals e força eletrostática. Geralmente, ocorreria a formação de uma força repulsiva entre duas células bacterianas, visto que ambas têm sua superfície carregadas negativamente, apesar de algumas diferenças físico-químicas estruturais. Contudo, dependendo da concentração de eletrólitos no sistema, essas forças de repulsão e coesão são diferentes. Em situações de baixa carga de eletrólitos, por exemplo, a força repulsiva comanda e não permite nenhum contato entre as superfícies celulares. Em situações intermediárias de carga de eletrólitos, as células estão ligadas de modo reversível com algumas região separadas de 5 a 15 nanômetros, já em altas concentrações de eletrólitos, a atração entre as superfícies celulares é tão grande em todas as distâncias de separação, com uma adesão irreversível. A segunda etapa, que é irreversível, está envolvida com questões termodinâmicas. O contato entre as células é mediado por fímbrias e flagelos, além de substâncias poliméricas extracelulares. Nota-se que os cátions divalentes e multivalentes são primordiais na biofloculação, já que diminuem a força repulsiva entre as superfícies negativas celulares, formando pontes de adesão entre as células. O cálcio é conhecido como o íon mais importante na floculação no processo de lodos ativados (ZITA; HERMANSSON, 1994).

Para Jenkins, Richard e Daigger (1993), existem três tamanhos de flocos: grandes (diâmetro maior que 500  $\mu\text{m}$ ); médios (diâmetro entre 150 e 500  $\mu\text{m}$ ) e pequenos (diâmetro menor que 150  $\mu\text{m}$ ). A presença de flocos pequenos no tanque de aeração pode ser causada por cargas orgânicas muito baixas, muita agitação no tanque de aeração, presença de substâncias tóxicas e compostos complexos e recalitrantes (JORDÃO et al, 1997). A capacidade de sedimentação e separação da parte líquida e sólida é dependente da capacidade do lodo ativado formar flocos e da estrutura, tamanho e densidade dos mesmos. Diversos processos afetam a estrutura da floculação: o tempo de detenção hidráulica, a carga orgânica, a turbulência, a concentração de oxigênio dissolvido e a temperatura (WILÉN; BALMÉR, 1999). A temperatura do afluente, por exemplo, quando na faixa de 30 a 45°C, aumenta os níveis de sólidos suspensos (consequentemente a turbidez), diminui a remoção de DQO e leva à liberação de biopolímeros no sistema. O aumento da temperatura leva, também, à diminuição da solubilidade de oxigênio, podendo criar condições anaeróbias. Essas condições anaeróbias levam à atividade de bactérias que reduzem  $\text{Fe}^{3+}$  em  $\text{Fe}^{2+}$ . O aumento da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  leva à solubilização das SPE e posteriormente à fragmentação do floco, num fenômeno conhecido como defloculação (MORGAN-SAGASTUME; ALLEN, 2005).

O lodo ativado é formado pela reunião de diversos organismos, como bactérias, fungos, algas, protozoários, nematódeos, rotíferos e outros micrometazoários. Alguns organismos, de vida livre, movimentam-se entre os flocos e o afluente, enquanto outros organismos estão agregados e paralisados na forma de flocos biológicos (BENTO et al, 2005; JORDÃO et al, 1997; OLIVEIRA; ARAÚJO; FERNANDES, 2009). Essa associação de organismos depende das condições de operação do sistema e da qualidade e quantidade do efluente lançado no tanque de aeração. Na maioria das vezes, a análise microscópica desses organismos informa sobre o desempenho da estação (BENTO et al, 2005; OLIVEIRA, ARAÚJO; FERNANDES, 2009). Elevadas abundância e biodiversidade estão relacionadas a ambientes com pouco estresse e grande estabilidade. (OLIVEIRA; ARAÚJO; FERNANDES, 2009). A densidade de organismos por mililitro de água residuária e a relação de proporção entre dois organismos também são parâmetros para a qualidade de tratamento do efluente. Sistemas de lodos ativados são considerados ineficientes quando apresentam até 10 organismos por mL da água residuária. Sistemas com  $10 - 10^3$  organismos/ mL e com valores acima de  $10^3$  organismos/ mL

são considerados pouco eficientes e eficientes, respectivamente (BENTO et al, 2005). A razão entre ciliados predadores de flocos e ciliados fixos deve ser igual ou maior a cinco para que sejam obtidos efluentes de boa qualidade (JORDÃO et al, 1997; BENTO et al, 2005).

As bactérias são consideradas os organismos mais importantes no lodo ativado, em especial as bactérias do tipo facultativas mesofílicas na forma de bastonetes, pois são as responsáveis pela oxidação biológica da matéria orgânica e são capazes de secretar uma matriz polimérica extracelular, responsável pela propriedade de floculação (BENTO et al, 2005; JORDÃO; PESSOA, 1991; SILVA; MARA, 1979). Estudos anteriores realizados indicam diferenças na comunidade microbiana de flocos sedimentados e não sedimentados, no que concerne à presença dos táxons *Planctomycetes*, *Firmicutes* e *Deltaproteobacteria*. Logo, a sedimentação está relacionada à existência e abundância de determinados táxons nos flocos, sendo as células dispersas no afluente ou frouxamente anexadas ao floco menos ativas do que as células bem aderidas ao floco (MORGAN-MAGASTUME et al, 2008).

A concentração de oxigênio limita a presença de bactérias do lodo ativado, sendo necessário o mínimo de 1,2 mg/L para bactérias formadoras de flocos e 0,6 mg/L para bactérias filamentosas. Abaixo desses valores, há proliferação excessiva de bactérias filamentosas anaeróbias facultativas (OLIVEIRA; ARAÚJO, FERNANDES, 2009). O comprimento dos filamentos bacterianos está relacionado à capacidade de sedimentação do lodo ativado, pois quanto maiores comprimentos de filamento, maiores Índices Volumétricos do Lodo (IVL). Dependendo dos grupos de filamentos presentes na água residuária, pode-se saber que problemas das condições normais levaram ao surgimento de *bulking*, na **tabela 1.1**.

**Tabela 1.1. Principais grupos de organismos filamentosos relacionadas à presença de *bulking* filamentoso.**

SUGESTÕES DE CONDIÇÕES QUE CAUSAM <i>BULKING</i>	TIPOS INDICATIVOS DE ORGANISMOS FILAMENTOSOS
Baixo Oxigênio Dissolvido	<i>Tipo 1701, S. natans, H. hydrossis</i>
Baixo A/M	<i>M. parvicella, H. hydrossis, Nocardia sp, Tipo 021N, Tipo 0041, Tipo 0675, Tipo 0092, Tipo 0581, Tipo 0961, Tipo 0803</i>
Água Residuária Séptica / Sulfeto	<i>Thiothrix sp., Beggiatoa sp, Tipo 021N</i>
Deficiência Nutricional	<i>Thiothrix sp, Tipo 021N), Tipo 0041 (somente resíduo industrial), Tipo 0675</i>

Fonte: Adaptado de Richard apud Jordão et al (1997).

Outras condições também podem levar à formação de *bulking* filamentoso e são: variações na vazão de alimentação, variações na composição, pH, temperatura, balanço de nutrientes, natureza dos componentes do efluente, mistura insuficiente, curto circuito, formato e profundidade do decantador, capacidade limitada da reciclagem do lodo e DBO<sub>5</sub> solúvel insuficiente (BEAL; MONTEGGIA; GIUSTINA, 2006).

Apesar de atuarem na estabilização da matéria orgânica, os fungos são indesejáveis nos lodos ativados, porque sua natureza filamentosa não é capaz de formar flocos compactos e densos, diminuindo a capacidade de separação das partes líquida e sólida, ou seja, a capacidade de sedimentação (JORDÃO et al, 1997; JORDÃO; PESSOA, 1991; SILVA; MARA, 1979). Quando a aeração não é adequada, o metabolismo dos microrganismos pode produzir alcoóis, aldeídos e ácidos orgânicos, que levam à redução do pH do sistema a faixas entre 4 e 5, consideradas ideais ao desenvolvimento de fungos (JORDÃO; PESSOA, 1991; SILVA; MARA, 1979).

As algas planctônicas (suspensas na coluna d'água) são as mais habituais no Processo de Lodos Ativados. Ocasionalmente causam alta turbidez no sistema, embora contribuam com o aumento do oxigênio dissolvido (SILVA; MARA, 1979). Micróbios autótrofos, como bactérias oxidantes de nitrito, também estão presentes em larga escala no sistema de lodos ativados, sendo responsáveis pelos processos de remoção de nitrogênio, além de também produzirem substâncias poliméricas extracelulares e produtos solúveis microbianos (NI et al, 2008)

Os protozoários são micróbios eucarióticos de vida livre, que nadam entre os flocos, alimentando-se de bactérias dispersas. São importantes no controle populacional dessas bactérias, o que evita a formação de flocos com baixa capacidade de sedimentação. Sua presença indica elevada concentração de organismos e aeração adequada (DUBBER; GRAY, 2009; SILVA; MARA, 1979). Os ciliados são os micróbios mais sensíveis a elevadas cargas de matéria orgânica, devido à parada na movimentação dos cílios nestas condições. Cargas de matéria orgânica baixas apresentam abundância de ciliados pedunculados e flagelados. Os ciliados de vida livre são considerados predadores de flocos, por isso apresentaram correlação positiva com os sólidos suspensos. Além disso, também são capazes de remover a matéria coloidal auxiliando na clarificação do efluente (DUBBER; GRAY, 2009; OLIVEIRA; ARAÚJO; FERNANDES, 2009). Os flagelados estão ligados ao processo de recuperação do sistema de tratamento após um choque de carga. Os flagelados têm influência negativa sobre o índice de qualidade do lodo, indicando má depuração ou, ainda, transição biológica. Amebas são sensíveis à amônia e são indicadoras de nitrificação no tanque (OLIVEIRA; ARAÚJO; FERNANDES, 2009). Uma correlação feita por Madoni (1994) entre condições operacionais e protozoários mostra que a presença de ciliados predadores de flocos, ciliados fixos e tecamebas apresenta correlação positiva com as condições operacionais, enquanto a presença de pequenos flagelados, ciliados livre natantes, *Vorticella spp* e *Opercularia spp* apresenta correlação negativa com as condições operacionais. Além disso, o mesmo autor desenvolveu o Índice Biótico do Lodo, que correlaciona grupos positivos e negativos, conforme a densidade e número de táxons, com as características do lodo e a qualidade do efluente.

Da mesma forma, rotíferos, microcrustáceos e nematódeos também apresentam papel semelhante aos protozoários, alimentando-se de flocos maiores, bactérias e fungos (BENTO et al, 2005; OLIVEIRA; ARAÚJO; FERNANDES, 2009; SILVA; MARA, 1979). São comuns em sistemas de Lodos Ativados de aeração prolongada, já que são caracterizados por elevada concentração de matéria orgânica e oxigênio dissolvido (JORDÃO; PESSOA, 1991; SILVA; MARA, 1979). Como estes organismos são característicos de altos tempos de detenção hidráulica e altas idades de lodo, pode-se correlacionar maiores IVLs com maiores idades do lodo (BENTO et al, 2005). A presença de protozoários e micrometazoários é bioindicadora da atividade do lodo, da qualidade do efluente e do desempenho da

estação. Além do mais, esses organismos atuam como polidores dos efluentes, através da remoção de bactérias *Escherichia coli*, na redução da matéria orgânica (suspensa e dissolvida) e na própria formação do floco (BENTO et al, 2005; JORDÃO et al, 1997; OLIVEIRA; ARAÚJO; FERNANDES, 2009). Fiatkowska e Padjak-Stós (2008) apresentaram um estudo em que rotíferos do gênero *Lecanes* são bons predadores dos filamentosos *M. parvicella*, podendo consumir a massa equivalente a seu corpo em um dia e alcançando uma taxa de crescimento de 0,5 a 0,8 indivíduos por dia, após dois dias de experimento. A atividade predatória dos rotíferos é ótima, não apenas pela redução do número de filamentosos, mas também por remover as pontes entre os flocos que diminuem sua sedimentabilidade.

O fluxograma mostrado na **figura 1.6.** representa os principais organismos encontrados nos lodos ativados e suas características principais.



Figura 1. 6. Principais organismos encontrados no processo de lodos ativados e sua importância. Adaptado de Jordão e Pessoa (1991) e Silva e Mara (1979).

Para a efetiva degradação da matéria orgânica, são necessários diversos parâmetros, que estão representados na **tabela 1. 2.:**

**Tabela 1. 2. Condições necessárias ao bom funcionamento de um sistema de lodos ativados**

Parâmetros	VALORES IDEAIS PARA ESSES PARÂMETROS
População de microrganismos ativos	2000 a 3000 mg/L
Disponibilidade de oxigênio	Mínimo de 2,0 mg/L
Disponibilidade de nutrientes (Matéria orgânica: Nitrogênio: Fósforo)	100:05:01
Disponibilidade de micronutrientes	Depende do tipo de micronutriente
Temperatura Adequada	Entre 20 a 30 °C
pH Adequado	Entre 6,5 e 7,5
Tempo de contato entre microrganismos e esgoto	6 a 8 horas

Fonte: Adaptado de Eckenfelder (1989), Jordão e Pessôa; (1991) e Silva e Mara (1979).

#### 1. 4. A Respiração e a degradação da matéria orgânica em lodos ativados

Os métodos respirométricos, que estudam a relação entre consumo de oxigênio e consumo de matéria orgânica são importantes para a determinação das características de biodegradabilidade dos afluentes e da atividade biológica dos sistemas de lodos ativados. A absorção de oxigênio procede em duas fases: uma é a respiração endógena do lodo, que representa o oxigênio necessário para a produção de energia requerida para manter as funções celulares. A outra é a fase de degradação do substrato, que representa o consumo de oxigênio pelos microrganismos para a degradação da matéria orgânica presente no líquido alimentado (fase exógena) (ANDREOTOLLA et al, 2004).

A quantidade de tipos de moléculas orgânicas nos efluentes industriais e esgotos é muito variável, o que exige diferentes tipos de métodos laboratoriais para a quantificação desses compostos. Por isso, para a quantificação da matéria orgânica, nos processos aeróbios de tratamento, é mais fácil calcular a quantidade de oxigênio necessária, medindo as diferenças de concentração iniciais e finais. A glicose é a principal molécula orgânica utilizada pelos organismos aeróbios nos processos de degradação e sua reação de oxidação é  $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$ . Para cada molécula de glicose, com massa molecular de 180 gramas, são necessários 192 gramas de oxigênio para sua oxidação. Desta forma, a cada 192 gramas de oxigênio mensurados, são precisos 180 gramas de glicose. Esta relação

é denominada **Demanda Teórica de Oxigênio (DTO)** e representa a oxidação de toda a matéria orgânica contida numa amostra, sem considerar as perdas na forma de calor e trabalho. A **Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)** representa a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação bioquímica da matéria orgânica de um efluente em um tanque de aeração. Em laboratório, esse parâmetro é medido pela quantidade de oxigênio consumido no tempo de cinco dias, à temperatura de 20°C e é chamado **DBO<sub>5</sub>**. A quantidade de oxigênio necessária para a biooxidação total da matéria orgânica é denominada Demanda Bioquímica de Oxigênio Última (**DBO<sub>U</sub>**). Por último, a **Demanda Química de Oxigênio** representa a quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica numa determinada amostra de efluente. Em laboratório, esse parâmetro é medido pela oxidação dos compostos presentes em uma solução de dicromato em ebulição. O dicromato é capaz de oxidar praticamente todos os compostos orgânicos presentes numa amostra. Estes parâmetros podem ser visualizados através da seguinte relação:  $DTO > DQO > DBO_U > DBO_5$  (JORDÃO; PESSÔA, 1991; SILVA; MARA, 1979). Efluentes com boa taxa de biodegradabilidade precisam ter razão  $DBO_5/DQO$  acima de 0,5. No caso de efluentes de indústria de papel, as suas razões  $DBO_5/DQO$  são geralmente menores que 0,5, na maioria dos trabalhos apresentados (DIEZ et al, 2002). Alguns tipos de efluentes fogem à regra e possuem  $DBO > DQO$ , como, por exemplo, efluentes ricos em nitrogênio dissolvido e com uma porcentagem muito alta de sólidos dissolvidos em relação aos sólidos particulados. Além disso, efluentes aparentemente biodegradáveis podem possuir altos valores de DQO em relação à DBO. Por exemplo, os efluentes de laticínios e abatedouros que têm alta concentração de material orgânico biodegradável, mas na forma particulada (APHA, 1989).

Toda água residuária que entra em um sistema é caracterizada por uma DQO total afluente, subdividida em DQO biodegradável e DQO não biodegradável. Essas subdivisões ainda podem ser classificadas na fração solúvel e particulada. A fração solúvel da parte biodegradável é rapidamente biodegradável e a fração particulada é lentamente biodegradável (ANDREOTOLLA et al, 2004), representadas na **figura 1.7**:

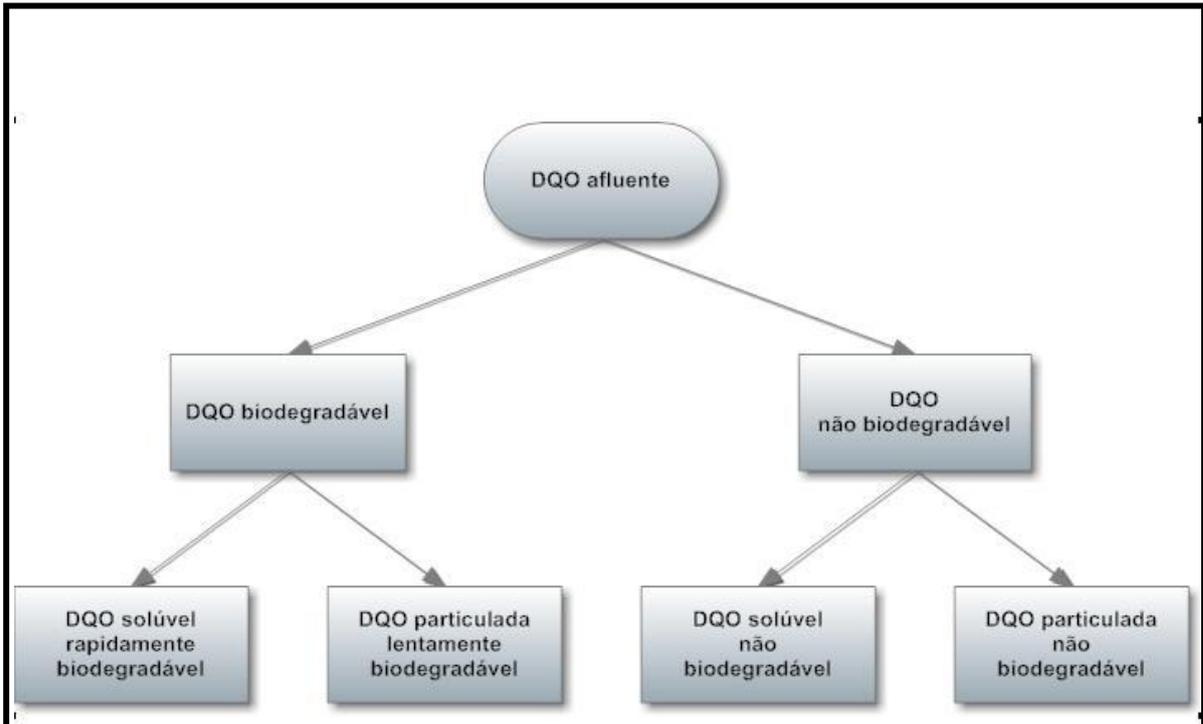


Figura 1. 7. A Demanda Química de Oxigênio e suas subdivisões. Adaptado de Andreotola et al (2004).

Outras classificações, como a de Balkler e Dold (1995), dividem a DQO nas frações de DQO não filtrada, que deixa o sistema no efluente; DQO incorporada dentro da massa do lodo através da síntese celular, deixando o sistema na corrente de rejeito do lodo; a DQO oxidada (em sistemas aeróbios, esta pode ser calculada pela taxa de utilização do oxigênio; em sistemas anóxicos, esta é proporcional à denitrificação). Parte da DQO pode ser perdida na forma de gás hidrogênio durante a formação de metano, também por processos fermentativos. A perda de DQO em sistemas aeróbios pode ser pela produção de compostos voláteis (etanol, acetato e outros) sob condições limitadas de oxigênio por organismos facultativos (BALKER; DOLD, 1995). As **tabelas 1.3. e 1.4.** mostram considerações e descrevem a matéria orgânica e a biomassa nos sistemas de lodos ativados:

**Tabela 1. 3. Descrição dos tipos de matéria orgânica existentes no Sistema de Lodos Ativados**

A MATÉRIA CARBONÁCEA NOS LODOS ATIVADOS	CARACTERÍSTICAS
Sólidos dissolvidos e suspensos orgânicos	Matéria Orgânica Biodegradável + Matéria Orgânica Não Biodegradável
	TIPOS
	DBO afluente: representa a DBO <sub>5</sub> total (solúvel + suspensa) antes do tanque de aeração. Composta por sólidos oriundos da decantação primária, geralmente 2/3 dos sólidos totais
	DBO efluente: representa a DBO <sub>5</sub> solúvel efluente ao tanque de aeração. A parte dissolvida é removida no tanque de aeração e a parte suspensa no decantador.

Fonte: Adaptado de Von Sperling (1997).

**Tabela 1. 4. Caracterização e consideração sobre a biomassa no Sistema de Lodos Ativados**

BIOMASSA NOS LODOS ATIVADOS	CONSIDERAÇÕES
Sólidos em suspensão (SS)	Representa os sólidos suspensos inorgânicos e orgânicos, nos quais estão inclusas as células microbianas
Sólidos em suspensão voláteis (SSV)	É a parte orgânica dos sólidos em suspensão, que representa a unidade de massa das células microbianas
Atividade dos Sólidos em suspensão voláteis	Apenas a fração ativa tem participação efetiva na estabilização do substrato
Biodegradabilidade dos Sólidos em suspensão voláteis	Parte da matéria orgânica dos SSV não é biodegradável. Ex: matriz extracelular.

Fonte: Adaptado de Von Sperling (1997).

Um dos parâmetros importantes na avaliação da eficiência do tratamento de águas residuárias num sistema de lodos ativados é a relação A/M (JÔRDÃO; PESSOA, 1991).

A relação A/M ou F/ M, descrita na **equação 1.1.**, mede a razão entre o alimento presente no esgoto afluente e os microrganismos no tanque de aeração (SSVTA). A norma brasileira recomenda a faixa de 0,07 a 1,1 kg DBO/ kg SSVTA.d (JÔRDÃO; PESSOA, 1991).

$$\frac{A}{M} = \frac{Q \cdot S_0}{V \cdot X_{av}} \quad (1.1.)$$

Existe uma relação entre A/M e a eficiência de remoção da DBO, além de A/M com IVL. Os valores de A/M mais baixos (0,5 a 0,10), característicos da modalidade de aeração prolongada, correspondem a IVLs mais elevados e pior decantabilidade. Os melhores valores estão na faixa de 0,2 a 0,6 (JÔRDÃO; PESSOA, 1991). Em baixos A/M, a quantidade de alimento no sistema é insuficiente para manter o crescimento bacteriano e há respiração endógena. Os resíduos da respiração endógena são cápsulas celulares, que são leves e dão pobre sedimentabilidade ao lodo. Já em altos A/M, há predomínio de organismos filamentosos, que diminuem a densidade do lodo e diminuem sua sedimentação (DIEZ et al, 2002).

A Revolução Industrial inseriu diversos compostos orgânicos sintéticos nos resíduos líquidos gerados pela atividade humana, os quais são de baixa ou nenhuma biodegradabilidade, já que os microrganismos não possuem enzimas capazes de degradar estes compostos.

A **tabela 1.5.** apresenta diversos compostos orgânicos usados no setor industrial e sua biodegradabilidade:

**Tabela 1.5. Compostos orgânicos biodegradáveis e recalcitrantes comuns no Sistema de Lodos Ativados.**

Biodegradabilidade relativa de certos compostos orgânicos	
Compostos orgânicos biodegradáveis	Compostos geralmente resistentes à degradação biológica
Ácido acrílico Ácidos alifáticos Álcoois alifáticos secundários Aldeídos alifáticos Ésteres alifáticos Alquil benzeno sulfonatos com exceção do propileno baseado benzaldeído Aminas aromáticas Diclorofenóis Etanolaminas Glicóis Cetonas Ácido metacrílico Metil metacrilato Monoclorofenóis Nitrilos Fenóis Aminas alifáticas primárias Estireno Vinil acetato	Éteres Etileno cloridrina Isopreno Metil vinil cetona Morfolina Óleo Compostos poliméricos Polipropileno benzeno sulfonatos Hidrocarbonetos selecionados Alifáticos Aromáticos Grupos alquil-aril Álcoois alifáticos terciários Sulfonatos alifáticos terciários Triclorofenóis

Fonte: Adaptado de Eckenfelder (1989).

A remoção da DBO de um determinado tipo de efluente acontece em duas fases: (1) uma alta remoção inicial da DBO solúvel, coloidal e suspensa, através de captura da matéria suspensa pelo floco biológico, por absorção físico-química e biológica da matéria coloidal e (2) baixa remoção progressiva da DBO solúvel restante. A matéria suspensa e coloidal deve diminuir de tamanho através de colapsos consecutivos até o ponto de conseguir ser utilizada pelas células para oxidação e síntese. Se a aeração mecânica permanecer continua e dentro da demanda mínima, as moléculas orgânicas mais facilmente biodegradáveis serão depletadas de forma rápida e a taxa de crescimento dos microrganismos diminuirá com a queda da concentração da DBO na solução (ECKENFELDER, 1989).

## 1. 5. Cinética da remoção da matéria orgânica no processo de lodos ativados

Nos cálculos cinéticos para planejamento de processos de Lodos Ativados, as matérias orgânicas coloidais e suspensas não são consideradas, mas apenas a matéria orgânica na forma solúvel. A maior parte dos efluentes gerados nos processos industriais é uma combinação de materiais orgânicos prontamente biodegradáveis e recalcitrantes. Entre os tipos de águas residuárias facilmente biodegradáveis, temos os efluentes de indústrias de laticínios, de processamento de alimentos e de papel. Os químicos agrícolas, farmacêuticos e de indústrias têxteis são exemplos de efluentes de difícil biodegradação ou recalcitrantes (ECKENFELDER; MUSTERMAN, 1995).

No contato entre elementos orgânicos facilmente biodegradáveis com o lodo ativado, a remoção destes elementos se faz da seguinte forma: os materiais orgânicos suspensos são capturados no floco biológicos, os coloidais são parcialmente adsorvidos e presos pelo floco, enquanto o solúvel é "sorvido" pelo floco para ser estabilizado (ECKENFELDER; MUSTERMAN, 1995).

A taxa de remoção de DBO é dependente da atividade de degradação dos microrganismos suspensos no tanque de aeração. O crescimento de microrganismos num sistema fechado pode ser expresso em quatro fases, como apresentado no **gráfico 1.1.:**

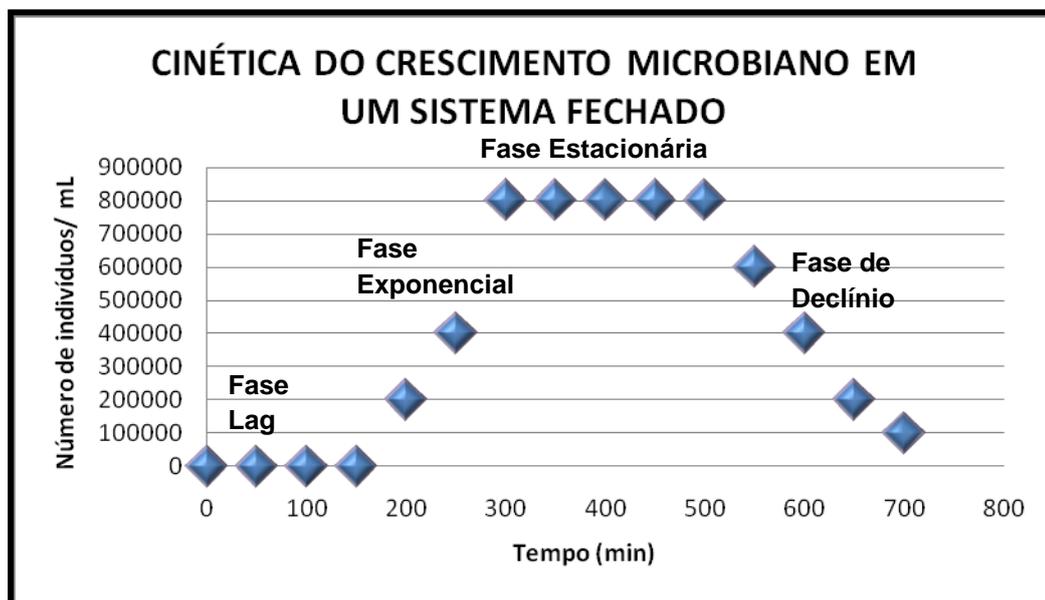


Gráfico 1. 1. Cinética do crescimento microbiano em um sistema fechado e a representação de suas quatro fases. Adaptado de Maia (2008).

A fase *lag* é caracterizada por um período de adaptação dos microrganismos ao meio de cultura (no caso, efluente secundário) e por isso a velocidade de crescimento é nula (SILVA; MARA, 1979; JORDÃO; PESSOA, 1991). A fase exponencial é a fase em que a alta disponibilidade de alimentos e a adaptação dos microrganismos ao meio levam a uma taxa de crescimento acelerada e constante (SILVA; MARA, 1979; JORDÃO; PESSOA, 1991). A fase estacionária é caracterizada por um decréscimo na taxa de crescimento (que se torna nula), pois a quantidade de alimentos está terminando e há alta concentração de produtos tóxicos formados pelo metabolismo dos microrganismos (SILVA; MARA, 1979; JORDÃO; PESSOA, 1991). A fase de declínio, também denominada respiração endógena, é caracterizada por processos de auto-oxidação, em que o esgotamento de reservas nutritivas faz com que os microrganismos metabolizem seu próprio material celular. Ocorre lise celular e os nutrientes da célula morta são liberados para as demais células, por isso a taxa de crescimento é negativa. Há sucessão de novas espécies (SILVA; MARA, 1979; JORDÃO; PESSOA, 1991). Uma condição similar a um sistema fechado pode ser observada quando diferentes tipos de bactérias são colocados em condições de carestia (não alimentação do reator). Observam-se diferentes comportamentos na queda da atividade bacteriana e no número de mortes por tipo de bactérias. As bactérias oxidantes de amônia são as mais afetadas por essas condições, seguidas de organismos heterotróficos e por último as bactérias oxidantes de nitrito. Organismos heterotróficos são hábeis para estocar substancialmente polímeros intracelulares, como glicogênio, e conseguem suportar por mais tempo condições de *deficit* sem queda na sua atividade. Isso pode ser demonstrado no **gráfico 1.2** (HAO et al, 2009):

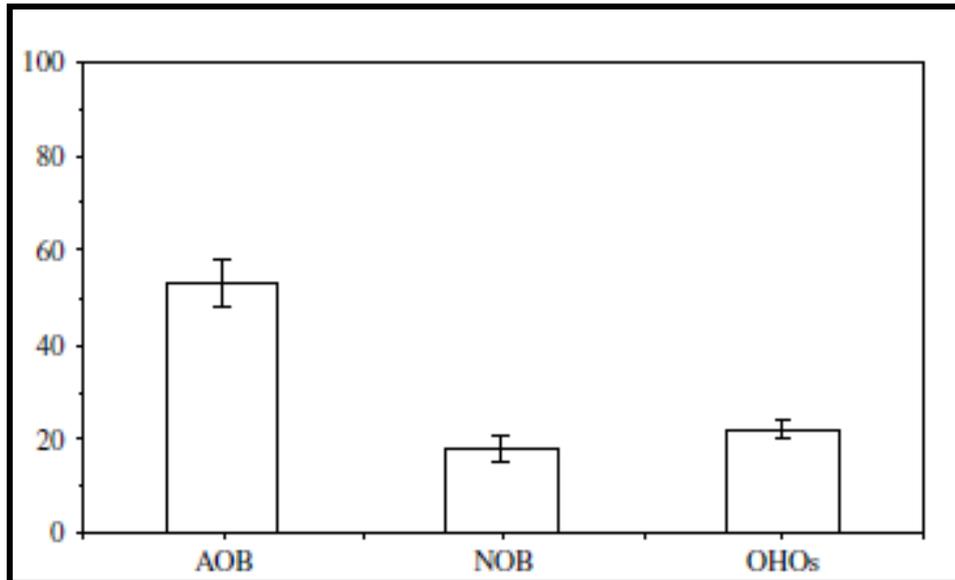


Gráfico 1. 2. Atividades diminuídas de bactérias oxidantes de amônia (AOB), bactérias oxidantes de nitrito (NOB) e organismos heterotróficos comuns (OHO) causadas por morte celular (HAO et al, 2009).

No caso dos microrganismos do lodo ativado, a recirculação do lodo ativado faz com que os microrganismos não entrem em fase estacionária e de declínio, pois a quantidade de alimento é inesgotável e parte da população é rejeitada (evitando falta de espaço e grande produção de metabólitos tóxicos) (JORDÃO; PESSÔA, 1991). No caso, a taxa de crescimento nos lodos ativados é menor do que numa cultura orgânica, porque depende da carga orgânica do efluente e da taxa de autólise (respiração endógena) (SILVA; MARA, 1979). A cinética desse crescimento pode ser representada como no **gráfico 1.3**:

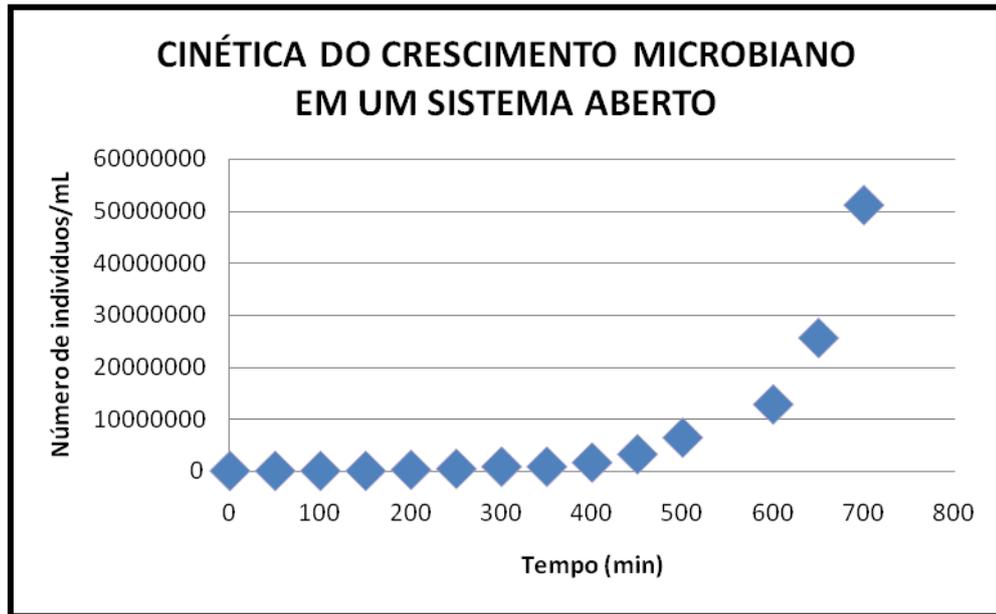


Gráfico 1. 3. Cinética do crescimento microbiano em um sistema aberto. O sistema aberto representa o processo de Lodos Ativados em que a entrada de efluentes/esgoto (alimento) é contínua e parte da população é retirada (lodo rejeitado), evitando superpopulação e acúmulo de metabólitos tóxicos. Adaptado de Jordão e Pessoa (1991) e Silva e Mara (1979).

Parte da matéria usada como alimento será gasta na forma de energia para as funções microbianas vitais e parte dela constituirá matéria celular. Parte dessa matéria celular está na forma de novas células sintetizadas e constitui o coeficiente de produção e, outra parte, constitui as células a serem destruídas no caso de auto-oxidação. A auto-oxidação ou respiração endógena foi descrita anteriormente como uma das fases do crescimento microbiano em um sistema fechado (JORDÃO; PESSÔA, 1991; SILVA; MARA, 1979). A respiração endógena resulta na produção do resíduo endógeno ( $X_e$ ) (RAMDANI et al, 2010). Todas as bactérias convertem parte da matéria orgânica ingerida em produtos microbianos solúveis, liberados do metabolismo catabólico do substrato e morte da biomassa, divididos em produtos associados à utilização (PAU) e produtos associados à biomassa (PAB). O crescimento microbiano resulta na formação de substâncias poliméricas extracelulares (SPE) e de produtos associados à utilização (PAU). Os PAU são liberados na forma de solução aquosa e as SPE são liberadas como produtos sólidos para formar uma matriz agregada. A hidrólise de SPE produz PAB solúvel. PAB são praticamente não biodegradáveis, sendo 80-85% dos produtos microbianos residuais (NI et al, 2008; NI et al, 2010).

No coeficiente de produção (Y), a variação da massa dos organismos é proporcional à variação de concentração de matéria orgânica. Parte da matéria a ser usada para novas células (Y') é oxidada para produzir a energia necessária para a síntese celular. Esses parâmetros podem ser representados pelas **equações 1.2. e 1.3.** (JORDÃO; PESSÔA, 1991; SILVA; MARA, 1979):

$$\frac{(dXa)_s}{dt} = Y \cdot \frac{dS}{dT} \quad (1.2)$$

Na equação 1.2, (dXa)<sub>s</sub> representa o aumento da concentração de organismos ativos devido à síntese de novas células;

(dXa)<sub>s</sub>/dt representa a taxa de crescimento absoluto dos organismos (massa/volume.tempo);

Y é a taxa de conversão de substrato em microrganismos (massa de microrganismos/ massa de substrato utilizado)

e dS/ dT é a taxa de utilização de substrato pelos organismos (massa/ volume.tempo) (JORDÃO; PESSÔA, 1991; SILVA; MARA, 1979).

A porção orgânica do lodo gerado (sólidos suspensos voláteis ou SSV) é composta de três porções particuladas: a biomassa ativa, a porção não biodegradável do efluente e o resíduo produzido pela respiração endógena. Estes dois últimos são considerados não biodegradáveis (RAMDANI et al, 2010). A taxa de respiração endógena ou coeficiente de autodestruição (kd), na **equação 1.3.**, indica massa celular ativa destruída pela auto-oxidação, que é proporcional à massa total disponível de organismos presentes, independentemente da concentração de matéria orgânica (JORDÃO; PESSÔA, 1991; SILVA; MARA, 1979):

$$Kd = \frac{\frac{(dXa)_e}{dt}}{X_{av}} \quad (1.3.)$$

Nessa equação, (dXa)<sub>e</sub> representa o decréscimo da concentração de organismos ativos devido à destruição de material celular pela respiração endógena;

X<sub>av</sub> representa a concentração de organismos ativos;

Kd é a taxa específica de respiração endógena (JORDÃO; PESSÔA, 1991; SILVA; MARA, 1979).

A soma algébrica das parcelas acima referidas constitui a variação da massa de organismos no reator, pelo processo de síntese e de respiração endógena, resultando nas **equações 1.4 e 1.5.**:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{(dXa)s}{dt} + \frac{(dXa)e}{dt} \quad (1.4.)$$

e

$$\frac{dX_{av}}{dt} = \frac{Y \cdot dS}{dt} - b \cdot X_{av} \quad (1.5.)$$

O mecanismo de remoção de DBO, **nas equações 1.6 e 1.7**, em processos de bioxidação pode ser explicada por diversos modelos matemáticos. A taxa ou velocidade de remoção de DBO é proporcional à quantidade de DBO num sistema, ou seja:

$$\frac{dL}{dt} = -k_1 L \quad (1.6.)$$

ou

$$L = L_0 e^{-k_1 t} \quad (1.7.)$$

nas quais L = quantidade da DBO remanescente no sistema no tempo t;  $k_1$  = constante de degradação da primeira ordem da remoção da DBO ( $d^{-1}$ ); e  $L_0$  = valor de L no tempo  $t = 0$  (igual à  $DBO_U$ ) (JORDÃO; PESSOA, 1991).

Uma outra forma de calcular o resíduo endógeno é a utilização de uma fonte de carbono totalmente solúvel e biodegradável, de forma que os sólidos voláteis suspensos só tenham como componentes a biomassa ativa ( $X_h$ ) e o resíduo endógeno. Desta forma, **na equação 1.8**, por Ramdani et al (2010):

$$X_e \approx SSV - X_h \quad (1.8.)$$

## 2. A IMPORTÂNCIA DOS NUTRIENTES METÁLICOS NO METABOLISMO DOS MICRORGANISMOS

### 2.1. Biocatálise e enzimas no metabolismo

A função enzimática das proteínas envolve seu poder catalítico sobre as reações químicas. Geralmente, toda reação química para acontecer depende do deslocamento do equilíbrio químico a seu favor e da “quebra” da energia de ativação que desfavorece o acontecimento da reação. O papel das enzimas é quebrar essa energia de ativação, acelerando as reações muito mais do que se estas ocorressem naturalmente. Os catalisadores naturais estão relacionados à alta temperatura e alta pressão, condições que não condizem com o ambiente interno dos seres vivos. Por isso, o papel catalisador das enzimas é essencial para a vida, já que a base do funcionamento da vida são reações químicas diversas (NELSON; COX, 2002; POIAN, 2004).

Algumas enzimas, para seu perfeito funcionamento, não dependem de nenhum outro grupo químico, além de seus aminoácidos. Outras, no entanto, requerem um componente químico adicional, denominado co-fator. O co-fator pode ser um ou mais íons inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas. Quando este é uma molécula orgânica complexa ou uma molécula metalorgânica chama-se coenzima (NELSON; COX, 2002; POIAN, 2004; BERG; TIMOCZKO; BERG, TIMOCZKO E STRYER, 2002). Quando uma coenzima está fortemente ligada à enzima, esta é denominada grupo prostético. Quando uma coenzima está fracamente ligada, ela é considerada um co-substrato, porque pode ligar-se e ser liberada da enzima, como um substrato (BERG; TIMOCZKO; BERG, TIMOCZKO E STRYER, 2002). O co-fator ou coenzima são necessários para completar e ativar a enzima e funcionam como transportadores transitórios de grupos funcionais, o que facilita e estimula uma reação química (NELSON; COX, 2002; POIAN, 2004). Um íon metálico auxilia a função catalítica de uma enzima de várias maneiras: (1) agindo como um catalisador eletrofílico, estabilizando cargas em uma reação intermediária; (2) gerando um nucleófilo, ao aumentar a acidez de uma molécula próxima; (3) podendo ligar-se ao substrato e aumentar o número de interações deste com a enzima (BERG; TIMOCZKO; BERG, TIMOCZKO E STRYER, 2002). A **tabela 2.1.** apresenta alguns íons inorgânicos e as enzimas dos quais são co-fatores e a **figura 2.1.** exemplifica uma enzima que possui cofator metálico:

**Tabela 2.1. Alguns elementos inorgânicos como co-fatores enzimáticos e as enzimas a que estão ligadas.**

METAIS	ENZIMAS
$\text{Cu}^{+2}$	Citocromo oxidase
$\text{Fe}^{+2}$ ou $\text{Fe}^{+3}$	Citocromo oxidase, catalase e peroxidase
$\text{K}^{+}$	Piruvato quinase
$\text{Mg}^{+2}$	Hexoquinase, Glicose-6-fosfatase, piruvato quinase
$\text{Mn}^{+2}$	Arginase, ribonucleotídeo redutase
Mo	Dinitrogenase
$\text{Ni}^{+2}$	Urease
Se	Glutaciona peroxidase
$\text{Zn}^{+2}$	Anidrase carbônica, desidrogenase alcoólica, carboxipeptidases

Fonte: Adaptado de Nelson e Cox (2002).

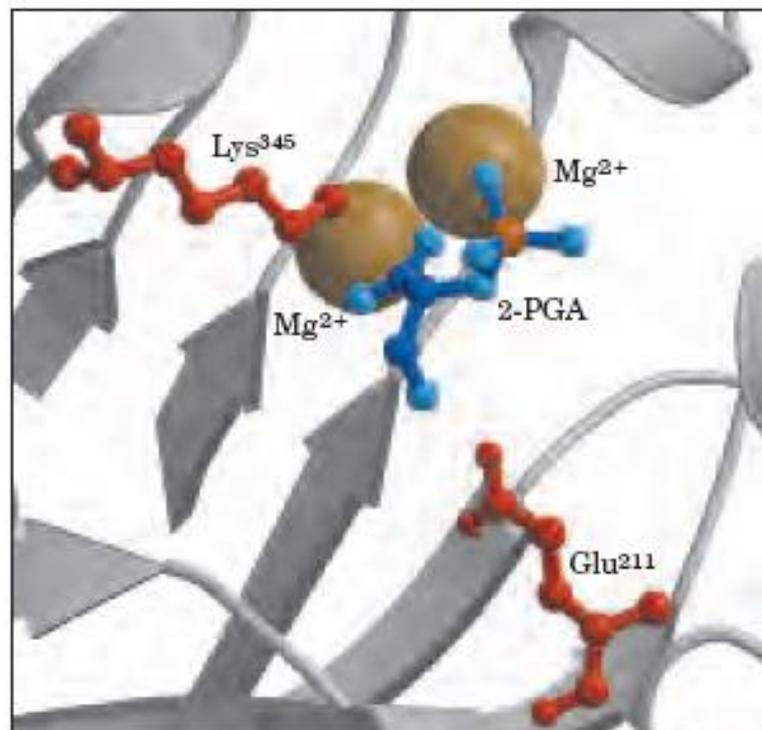


Figura 2. 1. Enolase. A enzima enolase precisa de íons  $\text{Mg}^{2+}$  como co-fatores. Em cinza, vermelho e azul as regiões estruturais da enzima; em amarelo os íons magnésio ligados a resíduos de aminoácidos. (NELSON; COX, 2005).

## 2. 2. As categorias metabólicas comuns aos microrganismos

Sendo carboidratos, proteínas, lipídios e ácidos nucleicos os tipos de macromoléculas orgânicas básicas e metabolismo o conjunto de reações químicas que envolvem a síntese e a degradação dessas macromoléculas, existem categorias metabólicas comuns a todos os seres vivos. Estas podem ser observadas nos fluxogramas das **figuras 2. 2., 2. 3., 2. 4. e 2. 5.:**

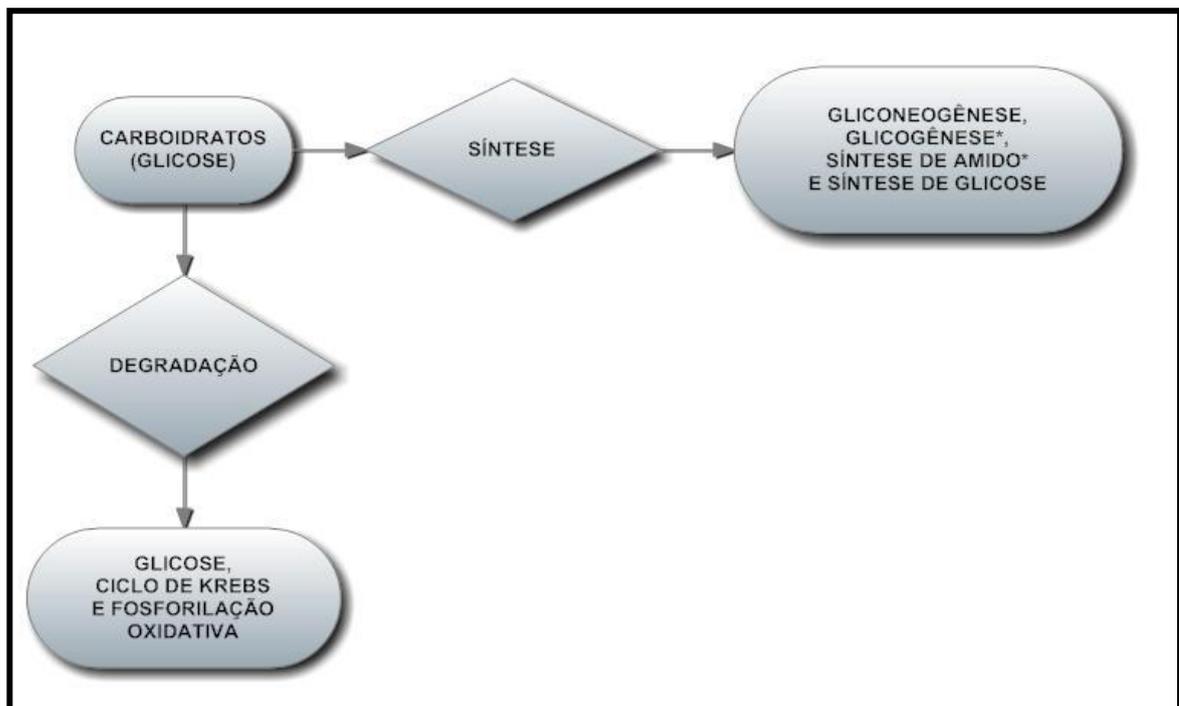


Figura 2. 2. Fluxograma demonstrando os tipos de metabolismos mais comuns dos carboidratos, em especial a glicose. A síntese de amido é característica de células vegetais, enquanto que a glicogênese (síntese de glicogênio) são exclusivos de animais, fungos e alguns microrganismos. Adaptado de Nelson e Cox (2002).

Apesar de uma vasta gama de tipos de monossacarídeos existentes (carboidratos como a glicose), a glicose tornou-se a molécula de uso predominante, devido a diversos fatores, tais como: é o único monossacarídeo capaz de ser obtido do formaldeído em condições probióticas, o que provavelmente remete seu uso nas condições de vida primitivas; tem uma baixa tendência a glicolisar não enzimaticamente proteínas, pois encontra-se principalmente na forma de anel, o que lhe confere baixa reatividade com proteínas e alta estabilidade (BERG; TIMOCZKO; STRYER, 2002).

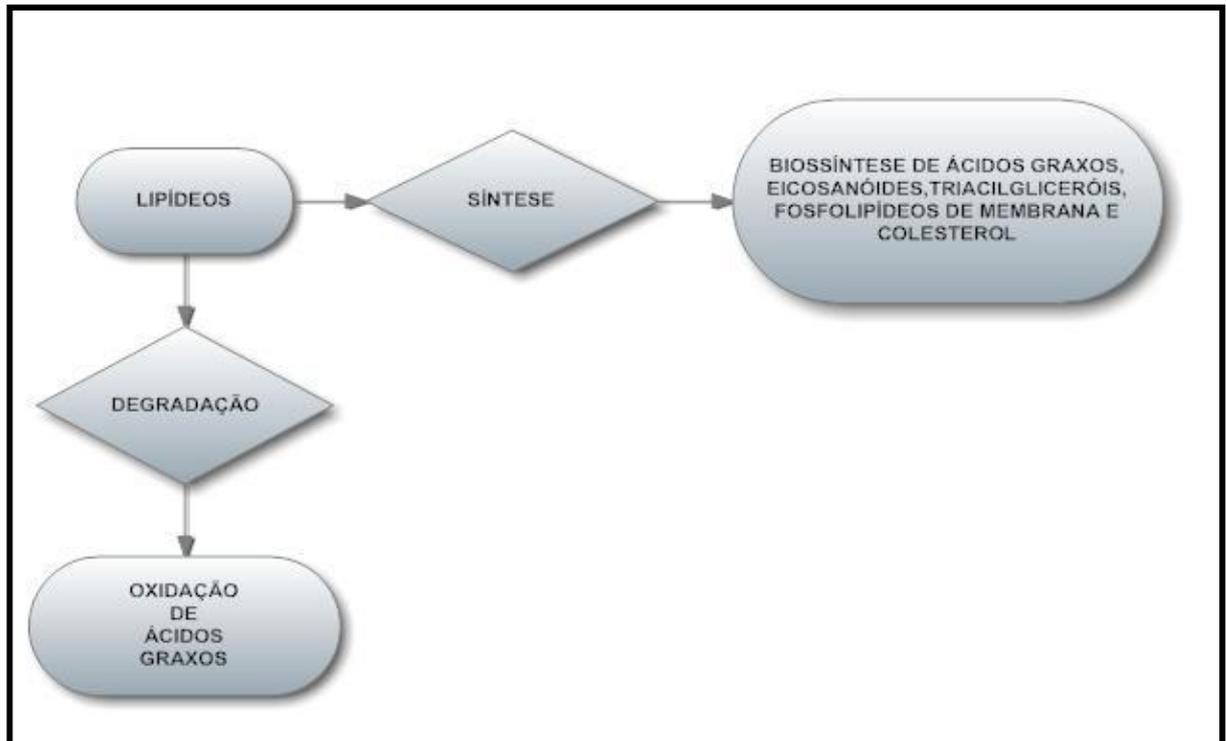


Figura 2. 3. Fluxograma demonstrando os tipos de metabolismo mais comuns das moléculas lipídicas. Adaptado de Nelson e Cox (2002).

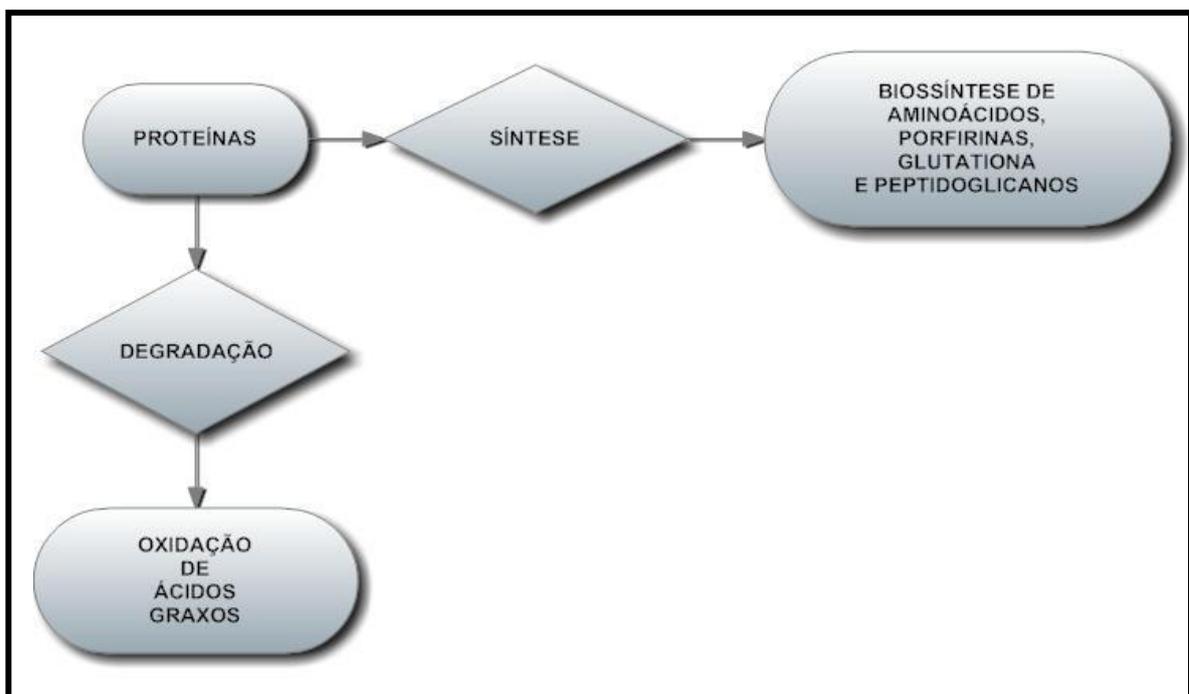


Figura 2. 4. Fluxograma demonstrando os tipos de metabolismo mais comuns das proteínas. Adaptado de Nelson e Cox (2002).

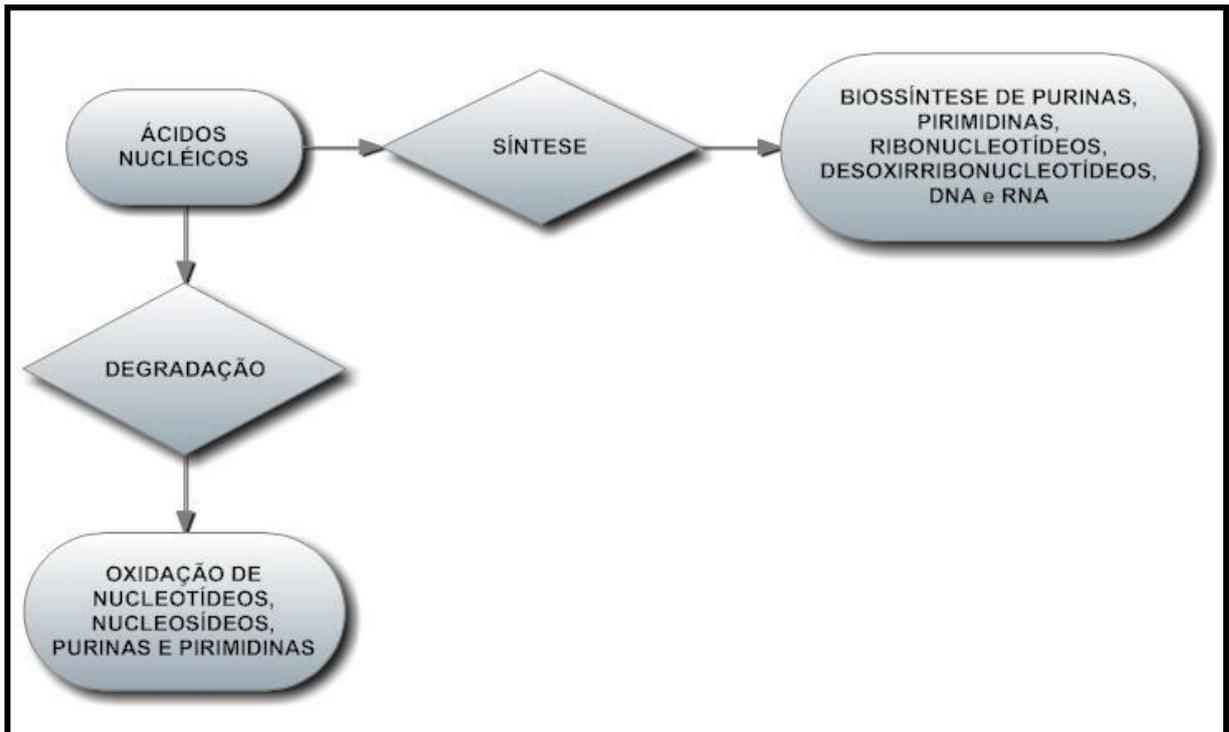


Figura 2. 5. Fluxograma demonstrando os tipos de metabolismo mais comuns dos ácidos nucléicos. Adaptado de Nelson e Cox (2002).

Como não faz parte dessa dissertação caracterizar profundamente os metabolismos mostrados nos fluxogramas acima, esses tipos de metabolismo serão descritos sucintamente no apêndice desta dissertação.

### 2.3. Os nutrientes metálicos mais encontrados nos microrganismos

Das vias metabólicas apresentadas acima, os íons mais requeridos pelos microrganismos são: zinco, magnésio, ferro, cálcio, níquel, cobalto, molibdênio, selênio, cobre e manganês. Cada um destes íons terá seu papel discutido abaixo no metabolismo dos microrganismos.

Berg, Timoczko e Stryer (2002) e Nelson e Cox (2002) relatam em seus estudos bioquímicos que a maior parte das reações metabólicas dos organismos está conservada desde os organismos procariotos (bactérias). Isso significa que o maquinário enzimático para as reações de metabolismo de proteínas, lipídeos, ácidos nucléicos, carboidratos e outros são praticamente os mesmos. Todas as reações com micronutrientes, mostradas a seguir, tratam-se de reações que

ocorrem desde bactérias a humanos. Algumas reações que só ocorrem em bactérias e outras só em eucariotos (protozoários a animais) foram identificadas sobre este fato.

### 2.3.1. Zinco

O zinco funciona como cofator e como estrutura de muitas enzimas envolvidas no metabolismo intermediário, no metabolismo dos ácidos nucléicos, no ciclo de divisão celular. Algumas enzimas, onde este metal atua como cofator são: enzima piruvato descarboxilase (JELLISON et al, 1997); aldolase (JELLISON et al, 1997; NELSON; COX, 2002); RNA polimerase (JELLISON et al, 1997; NELSON; COX, 2002); DNA polimerase dependente de RNA ou transcriptase reversa (NELSON; COX, 2002); proteínas eucarióticas de ligação ao DNA (na forma de dedos de zinco) (NELSON; COX, 2002); superóxido dismutase (BERG; TIMOCZKO; STRYER, 2002; MADIGAN, MARTINKO; PARKER, 2004); fator de transcrição p53 (WONG et al, 2007). Na **figura 2. 6.**, a proteína de ligação de DNA possui zinco em sua estrutura, na forma de dedos de zinco:

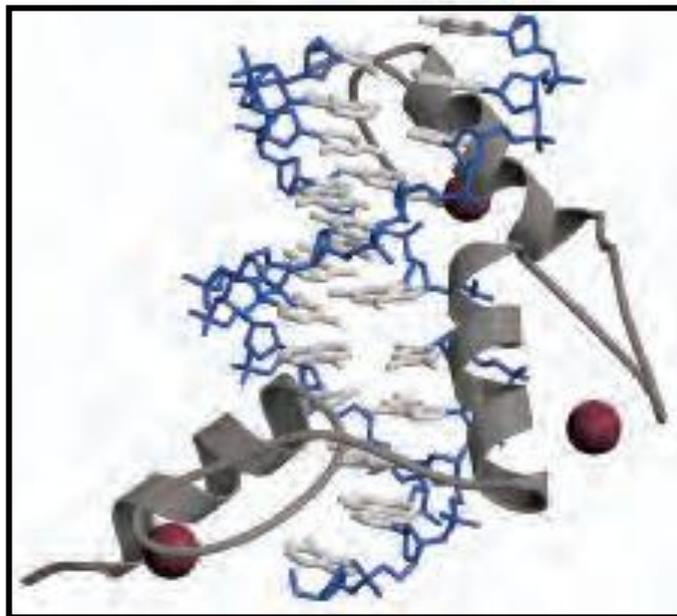


Figura 2. 6. Três dedos de zinco (em cinza) da proteína reguladora Zif268, complexada com DNA (azul e branco) (NELSON; COX, 2005).

### 2.3.2. Magnésio

O magnésio é um cofator essencial para proteínas participantes da síntese da parede celular, utilização de ATP, reparo de DNA, entre outros. É considerado como um eletrólito de importância secundária (JELLISON et al, 1997). Algumas enzimas das quais este metal é cofator e outros compostos, podem ser citados, tais como: hexoquinase, fosfoexose isomerase, fosfofrutoquinase, fosfoglicerato quinase, fosfoglicerato mutase e piruvato quinase (NELSON; COX, 2002; BERG; TIMOCZKO; STRYER, 2002); fosfato quinase (NELSON; COX, 2002); substratos para a síntese de ATP (NELSON; COX, 2002; BERG; TIMOCZKO; STRYER 2002); frutose-1,6-bifosfatase e glicose-6-fosfatase (NELSON; COX, 2002); DNA polimerase (**figura 2.7.**) e RNA polimerase (NELSON; COX, 2002); aminoacil-tRNA sintetase (NELSON; COX, 2002).

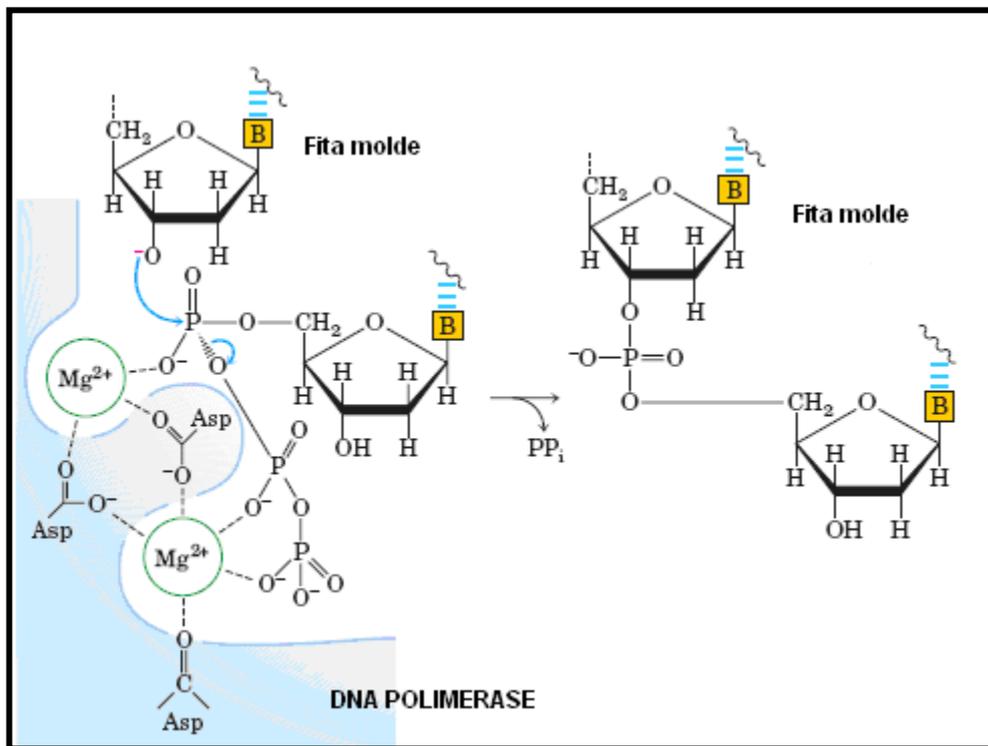


Figura 2. 7. A enzima DNA polimerase, responsável pela duplicação de moléculas de DNA, possui em sua estrutura íons magnésio, essenciais na efetuação do processo reativo (NELSON; COX, 2002).

### 2. 3. 3. Manganês

O manganês é requerido como cofator para muitos sistemas de enzimas, como as do ciclo de Krebs e na síntese de DNA. O manganês pode substituir magnésio e ligar-se a moléculas de ATP para funcionar como cátion requerido nas reações de transferência de fosfato. Algumas enzimas de que se têm conhecimento sobre seu poder ativador são: adenil ciclase e a RNA polimerase (JELLISON et al, 1997); hexoquinase (BERG; TIMOCZKO; STRYER, 2002); piruvato quinase (NELSON; COX, 2002; BERG; TIMOCZKO; STRYER, 2002); isocitrato desidrogenase (NELSON; COX, 2002); glutamina sintetase (NELSON; COX, 2002; BERG; TIMOCZKO; STRYER, 2002) e superóxido dismutase (JELLISON et al, 1997; MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 2004). Na figura 2. 8., a enzima glutamina sintetase requer manganês como cofator:

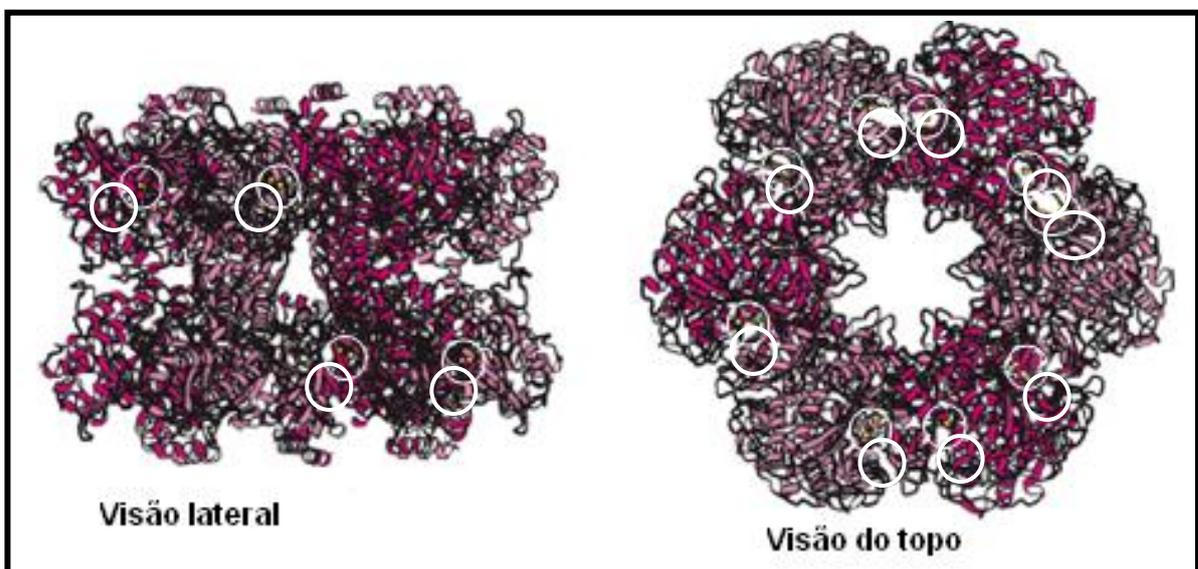


Figura 2. 8. Estrutura da glutamina sintetase. Essa enzima é formada por 12 subunidades, cujo sítio ativo é formado por dois íons de manganês (esferas amarelas, circundadas em branco) (BERG; TIMOCZKO; STRYER, 2002).

### 2. 3. 4. Potássio

Além de ser um eletrólito importante na permeabilidade celular, é cofator de enzimas como da décima reação da glicólise (**figura 2. 9**):

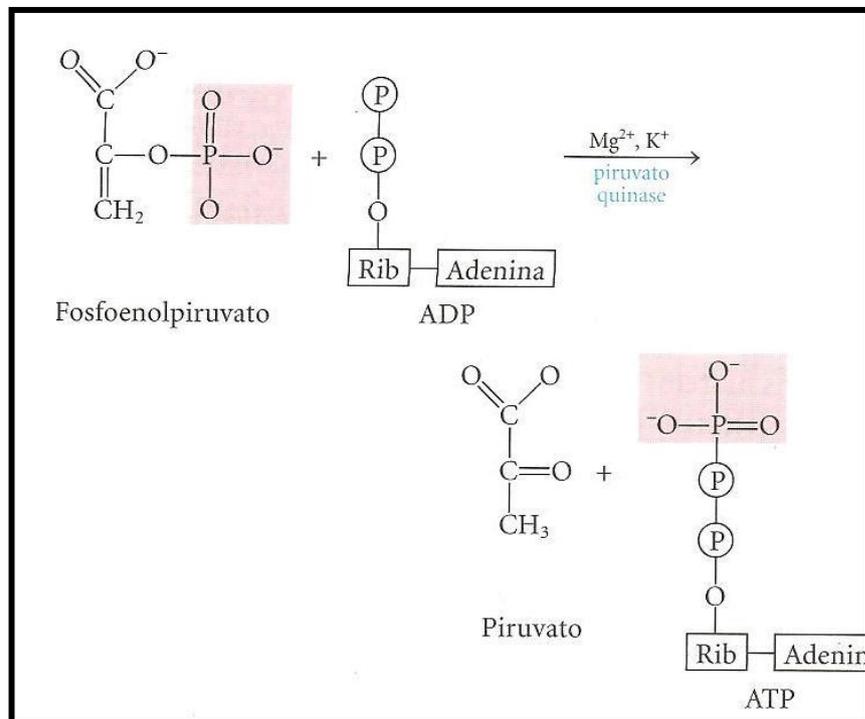


Figura 2. 9. A décima reação da glicólise pode utilizar os íons manganês e potássio como cofatores, além do  $\text{Mn}^{+2}$  (NELSON; COX, 2002; BERG; TIMOCZKO; STRYER, 2002).

### 2. 3. 5. Ferro

O ferro é um metal importante como cofator de enzimas e como parte de complexos protéicos, responsáveis por reações de oxidação-redução. As enzimas ou metabolismos das quais este elemento é cofator e/ou parte estrutural são, entre outras: aconitase e succinil desidrogenase (NELSON; COX, 2002); citocromos a, b e c (NELSON; COX, 2002); NADH:Ubiquinona oxidoreductase (NELSON; COX, 2005); succinato desidrogenase (NELSON; COX, 2002); citocromo oxidase (NELSON; COX, 2002); desidrogenase (BERG; TIMOCZKO; STRYER, 2002); biossíntese de porfirinas (NELSON; COX, 2002); ribonucleotídeo reductase (BERG; TIMOCZKO; STRYER, 2002); xantina oxidase (BERG; TIMOCZKO; STRYER, 2002; LINDER et al, 2003; NELSON; COX, 2002) e catalase (FURMAN, FUTUKO, TORRES, 2004; MADIGAN, MARTINKO, PARKER, 2004; NELSON; COX, 2005). Na **figura 2. 10.**, observa-se a estrutura da enzima succinato desidrogenase, com centros de ferro e enxofre e grupos heme:

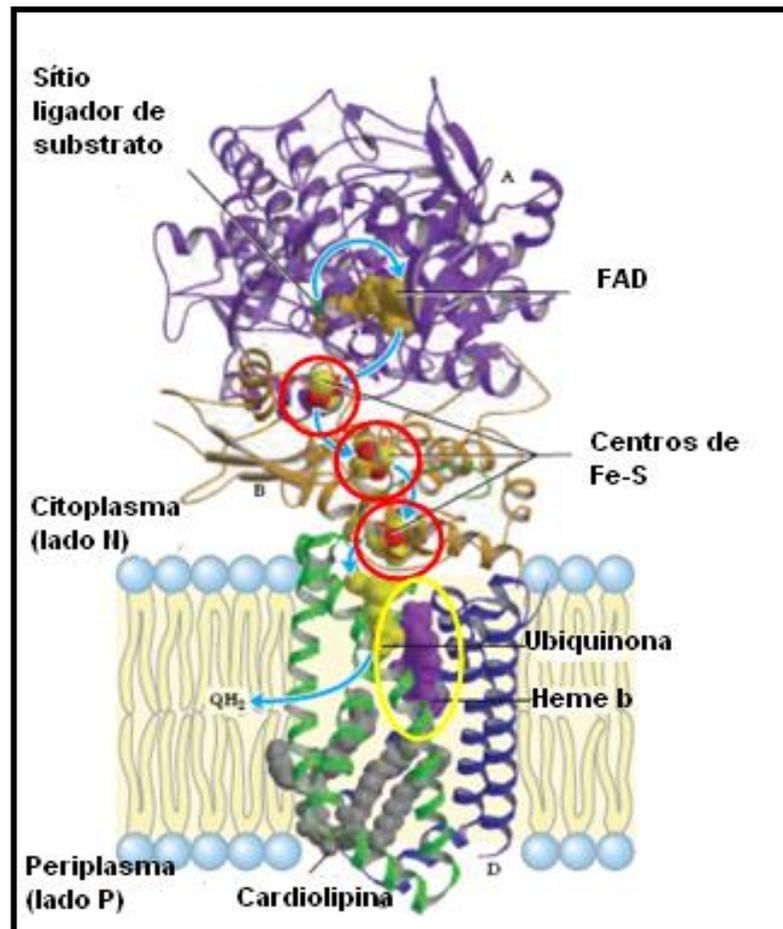


Figura 2. 10. Succinato desidrogenase (Complexo II). A enzima possui duas subunidades transmembrana, C (verde) e D (azul), e uma extensão citoplasmática com duas subunidades, A (laranja) e B (roxa). Na subunidade A, em dourado, atrás do FAD está o sítio de ligação para o succinato. A subunidade B possui 3 centros de ferro e enxofre (circulados em vermelho). A ubiquinona está ligada à subunidade C. O grupo heme B está entre as subunidades C e D (circulado em amarelo). A transferência de elétrons faz-se preferencialmente pelos centros Fe-S e ubiquinona (NELSON; COX, 2005).

### 2. 3. 6. Cobre

A enzima citocromo oxidase (**figura 2. 11.**), que participa da fosforilação oxidativa, possui cobre em sua estrutura, assim como a enzima superóxido dismutase:

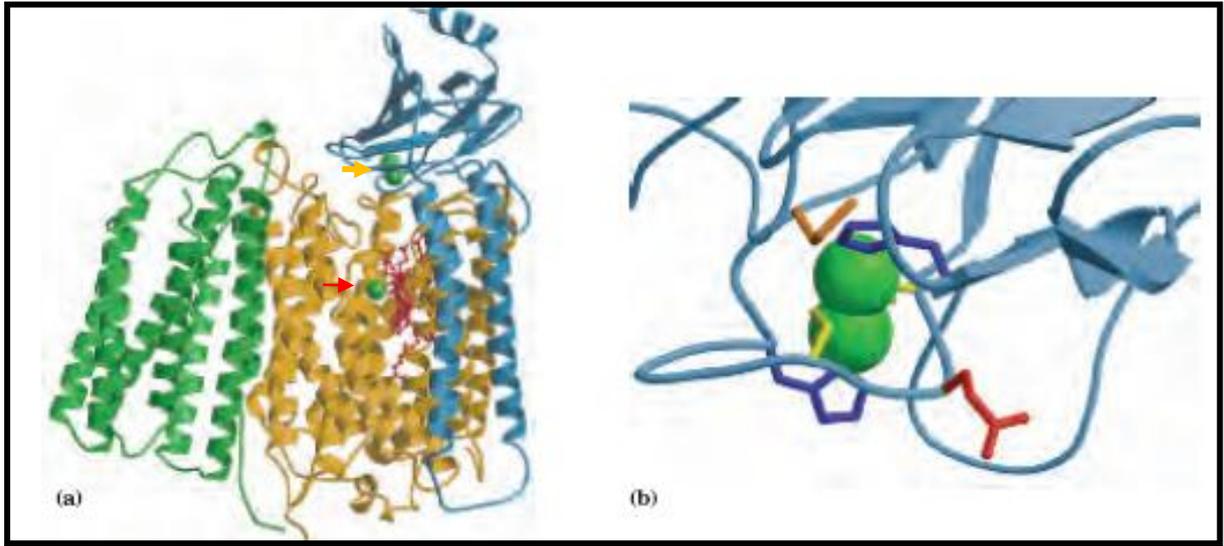


Figura 2. 11. Citocromo oxidase (Complexo IV). (a) O núcleo funcional do complexo, com três subunidades. A subunidade I (amarelo) possui um íon cobre (esfera verde, com uma seta vermelha apontando). A subunidade II (azul) possui dois íons cobre (esferas verdes, com uma seta alaranjada apontando) complexados com grupos  $-SH$  de dois resíduos de cisteína. (b) O centro binuclear de cobre. Heme e cobre formam um centro binuclear Fe-Cu (NELSON; COX, 2005).

### 2.3.7. Cálcio

O cálcio é um macronutriente crítico necessário para as transduções de sinais e para a integridade da membrana. Sua concentração na célula é mantida por ATPases dependentes de  $Ca^{2+}$  e  $Na^+$  (JELLISON et al, 1997). A enzima glicose 6-fosfatase (**figura 2. 12**) precisa associar-se e ser estabilizada por uma proteína ligadora de  $Ca^{2+}$  (BERG; TIMOCZKO; STRYER, 2002).

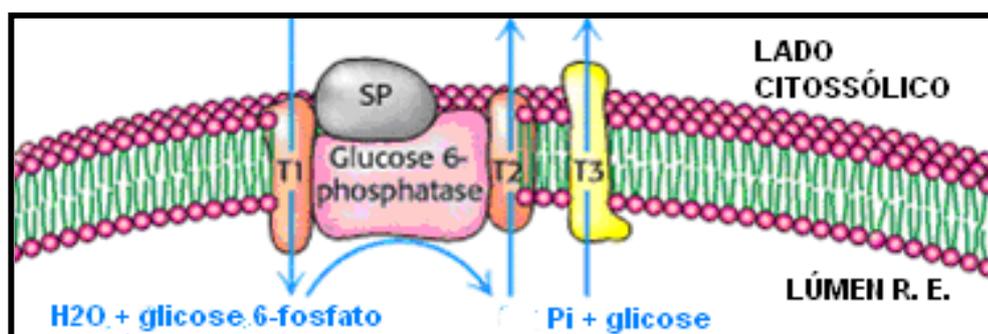


Figura 2. 12. Esquema de transformação de glicose 6-fosfato em glicose pela enzima glicose 6-fosfatase (BERG; TIMOCZKO; STRYER, 2002).

### 2.3.8. Cobalto

Todas as enzimas que tenham a vitamina B12 ou cobalamina como grupo prostético requerem cobalto para as suas reações. A coenzima B12, demonstrada na **figura 2. 13.**, possui um anel de corrina formado por um íon de  $\text{Co}^{3+}$  central. Cobalto ainda é cofator de enzimas microbianas denominadas nitrilo hidratases e clostridiopeptidases A (GIKAS, 2008).

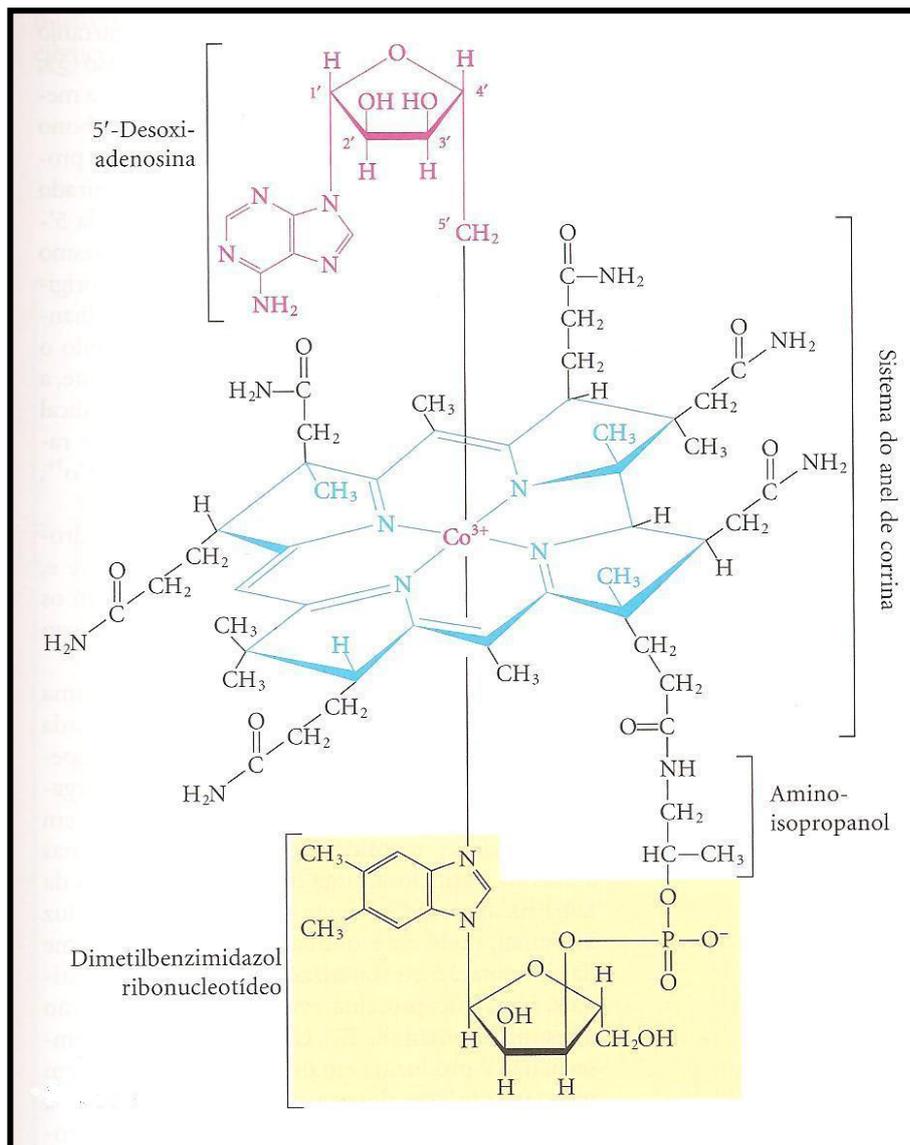


Figura 2. 13. A Coenzima B12. A enzima metil-malonil-CoA mutase, participante deste tipo de oxidação, usa a coenzima B12 como grupo prostético. A coenzima B12 tem um anel de corrina, que apresenta um íon  $\text{Co}^{3+}$  em sua estrutura (NELSON; COX, 2005).

### 2. 3. 9. Molibdênio

A enzima xantina oxidase requer molibdênio como cofator (**figura 2. 14**). O molibdênio é o cofator mais vulnerável à ligação de oxigênios e metabólitos e inativação da enzima xantina oxidase (LINDER et al, 2003; NELSON; COX, 2002; BERG; TIMOCZKO; STRYER, 2002).

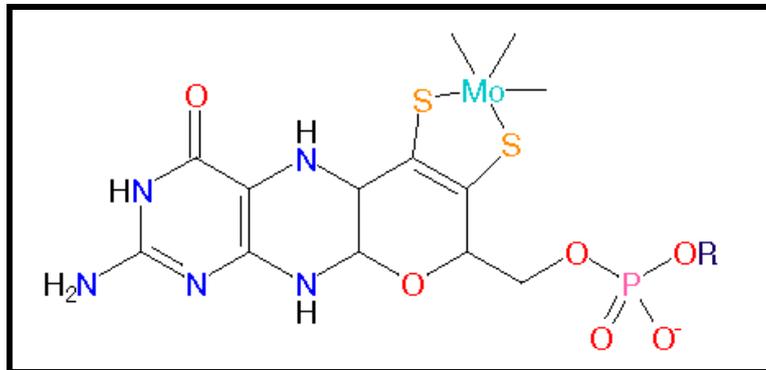


Figura 2. 14. Fórmula estrutural do grupo prostético da enzima xantina oxidase contendo molibdênio (em azul claro) (BERG; TIMOCZKO; STRYER, 2002).

### 2. 3.10. Selênio

A glutathiona está presente em vegetais, animais e algumas bactérias e serve como um tampão redox, pois detoxifica as células por reagir com peróxido de hidrogênio e peróxidos orgânicos, produtos comuns do metabolismo aeróbio. A enzima glutathiona peroxidase catalisa a reação de detoxificação por transformação de peróxidos em água, possui um aminoácido contendo um átomo de Selênio (FURMAN; FUKUTO; TORRES, 2004; JONES, 2008; NELSON; COX, 2002; BERG; TIMOCZKO; STRYER, 2002). O selênio age na primeira reação de detoxificação, na **figura 2. 15.**, com a formação do intermediário ácido selênico (FURMAN; FUKUTO; TORRES, 2004).

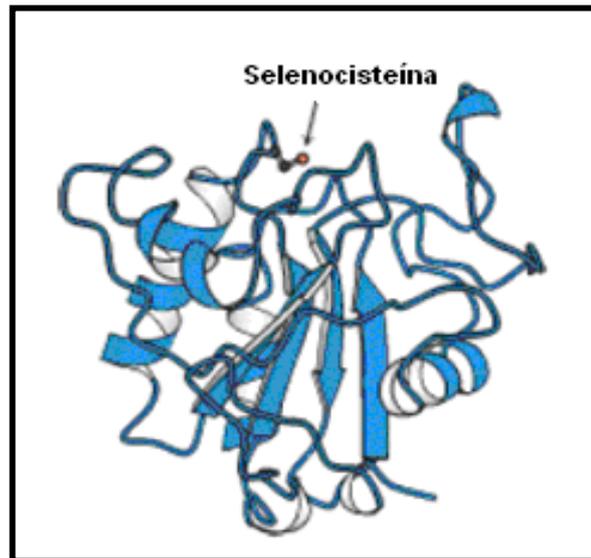


Figura 2. 15. Estrutura da glutatona peroxidase. Esta enzima contém um resíduo de selenocisteína (esfera amarela, com uma seta apontada) em seu sítio ativo (BERG; TIMOCZKO; STRYER, 2002).

### 2. 3. 11. Níquel

Níquel é geralmente encontrado em soluções aquosas na forma de um cátion divalente e raramente na forma de um cátion trivalente. Os metabolismos com ureólise, de íons hidrogênio e a biogênese de metano são exemplos de metabolismos que apresentam a participação do níquel. Níquel também faz parte da estrutura da enzima superóxido dismutase e é indispensável ao crescimento quimiotrófico (GIKAS, 2008).

A tabela 2. 2. resume as enzimas e proteínas, das quais todos os metais citados fazem parte:

**Tabela 2. 2. Nutrientes metálicos e sua participação no metabolismo de microrganismos**

<b>METAL</b>	<b>Enzimas/ proteínas de que fazem parte</b>
<b>Zn</b>	<b>Aldolase, RNA polimerase, Transcriptase reversa, Proteína Zif268, Superóxido dismutase, Fator de transcrição p53.</b>
<b>Mg</b>	<b>Hexoquinase, Fosfoexose isomerase, Fosfofrutoquinase, Fosfoglicerato quinase, Fosfoglicerato mutase, Piruvato quinase, Fosfato quinase, ATPase, DNA e RNA polimerase, Amino-acil sintetase.</b>
<b>Mn</b>	<b>Hexoquinase, Piruvato quinase, Isocitrato desidrogenase, Glutamina sintetase, Superóxido dismutase.</b>
<b>Fe</b>	<b>Aconitase, Succinato desidrogenase, Citocromos, dessaturase, Síntese de porfirinas, Xantina oxidase e Catalase.</b>
<b>Cu</b>	<b>Citocromo oxidase.</b>
<b>Ca</b>	<b>Glicose 6-fosfatase e Eletrólitos.</b>
<b>Co</b>	<b>Coenzima B12, Nitrilo oxidase, Clostridiopeptidases.</b>
<b>Mo</b>	<b>Xantina oxidase.</b>
<b>Se</b>	<b>Glutaciona peroxidase.</b>
<b>Ni</b>	<b>Ureólise, Biossíntese de metano e Superóxido dismutase.</b>

---

Adaptado de Berg, Timoczko e Stryer (2002) e Nelson e Cox (2002).

## 2.4. Toxicidade e efeito inibitório dos nutrientes

Um nutriente metálico em uma solução tende a interagir com diversos íons. Interações são difíceis de prever. Como elas não são influenciadas por uma única espécie de metais e concentração, mas também pelas espécies de microrganismos presentes, a idade do lodo e até a ordem de grandeza em que esses micronutrientes estão presentes (BURGESS; QUARMBY; STEPHENSON, 1999). A resposta de microrganismo, na **figura 2. 16.**, a um metal pesado pode ser dividida em três zonas: (1) zona de estimulação aumentada; (2) zona de estimulação diminuída e (3) zona de toxicidade.



Figura 2. 16. Respostas possíveis de um organismo quando em contato com alguma espécie de metal. Adaptado de Burgess, Quarmby e Stephenson (1999).

Quando dois metais geram efeitos tóxicos em um organismo, estes efeitos podem apresentar-se de três maneiras: (1) na forma de efeito aditivo, quando o efeito de duas substâncias combinadas é a soma dos efeitos de cada substância individualmente aplicada; (2) na forma de efeito sinérgico, quando a soma dos efeitos combinados é maior do que a soma dos efeitos aplicados individualmente; (3) na forma de efeito antagônico, quando a soma dos efeitos combinados é menor do que a soma dos efeitos se os metais tivessem sido aplicados individualmente (GIKAS, 2008). Os efeitos de toxicidade de metais mais conhecidos sobre microrganismos envolvem o bloqueio de sistemas de enzimas e a interferência de algum metabólito celular essencial e estão esquematizados **na figura 2. 17.** (MADONI et al, 1996).

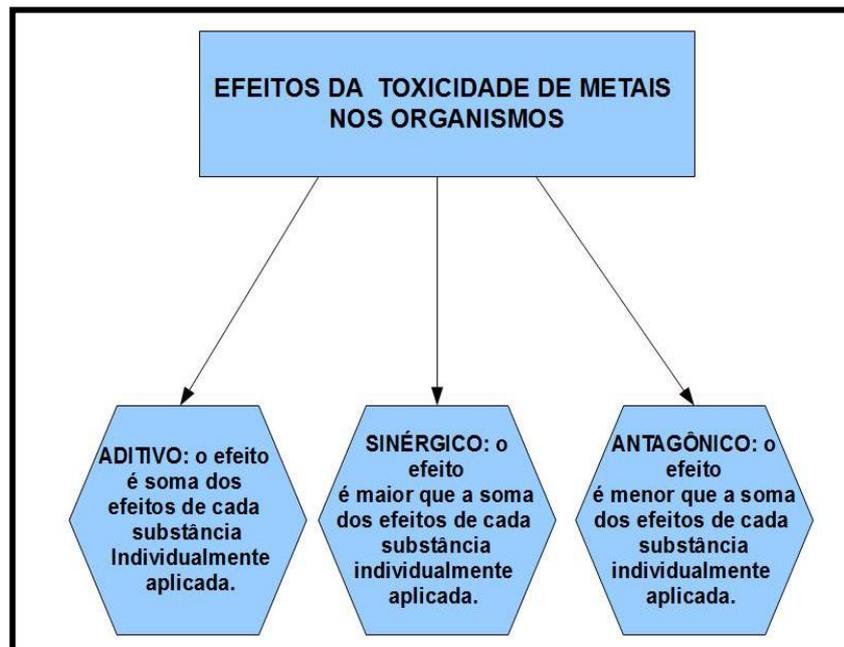


Figura 2. 17. Fluxograma esquematizando os efeitos de toxicidade dos metais nos organismos. Adaptado de Gikas (2008).

A toxicidade de um metal está relacionada a uma concentração específica e depende principalmente de dois fatores: as espécies de metais presentes e a concentração das mesmas. Outros fatores também influenciam de forma secundária: pH, concentração de lodo, carga do afluente, concentração de outros cátions presentes, concentração de sólidos suspensos, idade do lodo, história de vida da cultura microbiana (GIKAS, 2008; JULIASTUTI et al, 2003; MADONI et al, 1996). Além disso, o tempo cumulativo de contato do metal ou metais com os microrganismos também é outro influente, assim como a temperatura do efluente e a estrutura química do composto tóxico (GIKAS, 2008). Henrique e Love (2007) afirmam que as propriedades de coesão dos flocos, como hidrofobicidade interna, composição do SPE e pontes de cátions multivalentes afetam a sensibilidade da comunidade microbiana à toxicidade de metais. Os fatores influentes da toxicidade estão sumarizados na **figura 2. 18.:**

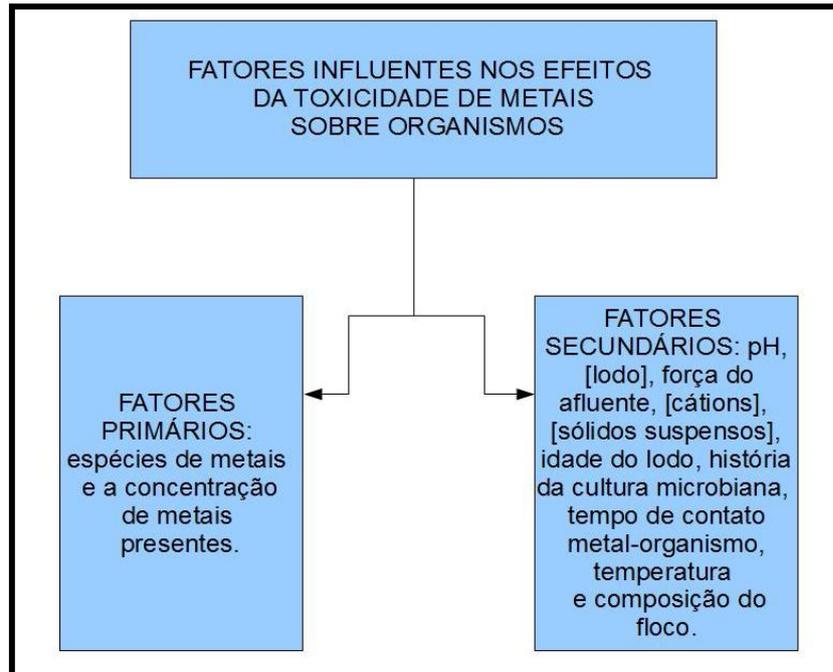


Figura 2. 18. Fatores influentes dos efeitos de toxicidade de um metal. Adaptado de Gikas (2008), Juliastuti et al (2003), Madoni et al (1996) e Henrique e Love (2003).

O primeiro estágio de absorção de metais pelo lodo ativado é uma rápida absorção entre 3 a 10 minutos, onde grande quantidade de íons metálicos é adsorvida pelas células componentes dos flocos biológicos. O segundo estágio já é mais devagar e pode durar muitas horas. Alguns mecanismos propostos para a remoção de metais em lodos ativados incluem a captura física de metais precipitados no matriz do floco do lodo, ligando metais solúveis a polímeros extracelulares, acumulação de metais solúveis pela célula e volatilização do metal para a atmosfera (ONG ET AL, 2004).

Organismos nitrificantes são geralmente mais susceptíveis à inibição por metais pesados que microrganismos oxidantes de matéria carbonácea (GIKAS, 2008; JULIASTUTI et al, 2003; MADONI et al, 1996). Em um estudo realizado por Madoni et al (1996), foi observada o efeito de toxicidade dos metais cádmio, cobre, chumbo, zinco, cromo hexavalente sobre protozoários ciliados. Neste estudo, os ciliados *C. uncinata* e *T. minuta* apresentaram alta sensibilidade a todos esses metais, enquanto os protozoários *Opercularia*, *A. criada* e *V. convallaria* apresentam maior nível de tolerância a esses metais.

As metodologias mais utilizadas, esquematizadas na **figura 2. 19.**, para investigação da toxicidade de metais pesados incluem: percentagem de redução de conversão de substrato, taxa de respiração e redução de DBO, medidas de atividade

da enzima desidrogenase (DHA), medidas da produção de prótons. Entretanto, as técnicas respirométricas são as mais utilizadas para investigação de efeitos inibitórios de substâncias tóxicas (GIKAS, 2008; JULIASTUTI et al, 2003).

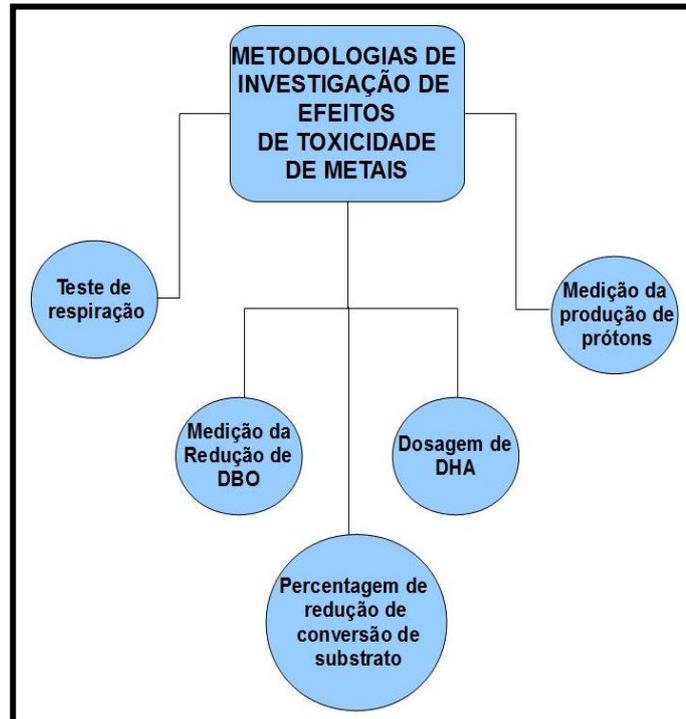


Figura 2. 19. Metodologias de investigação de efeitos de toxicidade de metais. Adaptado de Gikas (2008) e Juliastuti et al (2003).

A maioria das legislações relacionadas à toxicidade estipula valores máximos de concentrações de metais pesados individualmente para o lançamento de efluentes finais, sem pensar nos efeitos sinérgicos e antagônicos de toxicidade múltipla (GIKAS, 2008). Um dos métodos para a prevenção de efeitos de toxicidade múltipla, denominado método de adição de concentração, leva em consideração o efeito de doses combinadas de mais do que uma substância biologicamente ativa, comparando-o com o efeito de cada substância aplicada individualmente para o sistema biológico aplicado. Entretanto, este método só serve para curvas dose-resposta que obedecem padrão linear. Desta forma, o método mais confiável, comum na área de farmacologia, utiliza a comparação de concentrações equi-efetivas – que produzem o mesmo efeito – de substâncias individuais e suas misturas (GIKAS, 2008). Para a averiguação do efeito de toxicidade, experimentos de ordem reversa são também importantíssimos. Neste tipo de experimento, o tratamento com o metal pesado começa com concentrações consideradas tóxicas e depois continua com concentrações mais baixas até concentrações não tóxicas. Isto

é importante para investigar se a adaptação do lodo ativado à alta concentração do metal altera os efeitos posteriores a concentrações menores (GIKAS, 2008).

#### 2. 4. 1. Manganês

Possui mais baixa afinidade do manganês por sítios de ligação que outros metais, mas ainda assim pode inibir o metabolismo com concentrações de 1 mg/ L (JEFFERSON et al, 2001).

#### 2. 4. 2. Cálcio

Pode interagir com outros metais, gerando efeitos de inibição aditivos, sinérgicos ou antagônicos (BURGESS; QUARMBY; STEPHENSON, 1999).

#### 2. 4. 3. Cobre

A toxicidade do cobre está relacionada aos sítios de passagem da membrana celular, onde interfere no transporte de solutos. Pode exercer efeitos mutagênicos no material genético (cromossomos e nucléolo) (JELLISON et al, 1997). Atua também como quelante de outras substâncias, reduzindo a toxicidade das mesmas (JEFFERSON ET AL, 2001). Juliastuti et al (2003) encontrou 82% de inibição da taxa máxima de crescimento específico através de testes de respiração em concentrações de 0,5 mg/L de cobre.

#### 2. 4. 4. Zinco

Tóxico em concentrações acima de 1 mg/L, especialmente para protozoários. Pode aumentar efeitos tóxicos de outros metais e inibir o metabolismo. O zinco inibe não competitivamente o metabolismo microbiano, inibindo enzimas cinéticas do metabolismo celular, mas interage com outros metais para aumentar seus efeitos e reduzir as taxas de reação e as cinéticas de biodegradação na presença de Cu. O trabalho de Juliastuti et al (2003) encontrou 92% de inibição da taxa máxima de crescimento específico através de testes de respiração em concentrações de 1,2 mg/L de zinco.

#### 2. 4. 5. Ferro

O ferro pode ser perigoso, pois catalisa a formação de radicais livres de oxigênio, através da reação de Fenton ( $H_2O + Fe^{2+} + Fe^{3+} + OH^- + OH$ ) (JELLISON et al, 1997).

#### 2. 4. 6. Níquel

As concentrações médias comuns do elemento níquel em lodos ativados estão na faixa de 0,08 mg/ g de sólidos suspensos do licor misto (com desvio-padrão de 0,04 mg/ g SSLM). Diversos estudos têm relatado que a concentração de níquel divalente entre 1 a 5 mg/L aumentam a eficiência de remoção de DQO, a concentração de SSLM, a produção de biomassa. Alguns estudos apresentaram bons resultados com a adição de níquel até 23 mg/L. Entanto, a toxicidade do níquel varia com efluentes brutos e clarificados, tipos de substratos orgânicos, o pH e a presença de quelantes. Quando o pH está acima de 9,5, há diminuição da toxicidade desse elemento, pois esse forma complexos com hidroxilas, diminuindo a concentração de níquel divalente livre. Da mesma forma, a presença de quelantes sintéticos e naturais se ligam a níquel livre e diminuem sua concentração. Níquel junto a cobre ou cromo hexavalente apresenta efeito sinérgico, já efeito antagônico é encontrado entre Ni e magnésio, ou ferro, zinco, chumbo e cádmio. Níquel e cobalto em um sistema de lodos ativados apresentam efeito de toxicidade aditivo (GIKAS, 2008).

#### 2. 4. 7. Cobalto

O efeito de toxicidade do cobalto varia de concentrações de 3 a 19 mg/ L. O crescimento é totalmente eliminado em concentrações superiores a 160 mg/ L. Com relação aos efeitos de toxicidade, cobalto com os metais magnésio e ferro apresenta antagonismo, de modo que razões Co: Mg e Co: Fe de 10:1 podem eliminar a toxicidade produzida por esses metais. O cobalto substitui o zinco em organismos de fitoplâncton que tenham o crescimento limitado por zinco. Efeitos sinérgicos foram encontrados entre cobalto e o antibiótico eritromicina. Cobalto e níquel juntos apresentam efeitos aditivos (GIKAS, 2008).

A **tabela 2. 3.** mostra algumas considerações sobre a toxicidade de metais:

**Tabela 2. 3. Considerações sobre os efeitos de toxicidade de alguns micronutrientes metálicos**

METAL	EFEITOS MAIS COMUNS	CONCENTRAÇÃO MÍNIMA DE TOXICIDADE	METAIS COM QUE ANTAGONIZA	METAIS COM QUE SINERGIZA
Manganês	Liga-se a sítios de ligação	mínimo de 1 a 2 mg/L	-	-
Cálcio	Interação com outros metais		-	-
Cobre	Interfere no transporte de solutos e é mutagênico	mínimo de 0,5 mg/L	-	Zinco e níquel
Zinco	Interação com outros metais	mínimo de 1,2 mg/L	-	Cobre
Ferro	Formação de radicais livres de oxigênio		Níquel e Cobalto	-
Níquel	Interação com outros metais	mínimo de 5 mg/L	Magnésio, ferro, zinco, chumbo e cádmio	Cobre e cromo
Cobalto	Interação com outros metais	mínimo de 3 mg/L	Magnésio e ferro	-

Fonte: Adaptado dos trabalhos de Burgess, Quarmby e Stephenson (1999), Gikas (2008), Jellison et al (1997), Juliastuti et al (2003) e Madoni et al (1996).

### **3. OS NUTRIENTES METÁLICOS NOS PROCESSOS DE LODOS ATIVADOS**

#### **3. 1. O balanceamento de macronutrientes no processo de lodos ativados**

A biomassa no Sistema de Lodos Ativados necessita dos elementos nitrogênio e fósforo para os metabolismos de biossíntese e catálise, além da remoção de matéria orgânica. Em quantidades insuficientes de nitrogênio, a matéria celular sintetizada por unidade de matéria orgânica removida aumenta por causa um acúmulo de polissacarídeos até que, em algum ponto, as condições limitantes de nitrogênio restringem a taxa de remoção de DBO e podem estimular o crescimento das filamentosas. Nitrogênio geralmente está disponível na natureza na forma de amônia ou nitrato, mas pode ser encontrado na forma orgânica de aminoácidos, onde a amônia é hidrolisada. A taxa de remoção é maior quando há mais amônia do que nitrato dissolvido, pois o nitrato tem de ser transformado em amônia, com maior custo energético. O fósforo geralmente é assimilado na forma de ortofosfato, podendo esta forma ser retirada de compostos orgânicos e inorgânicos contendo fósforo (MUSTERMAN; ECKENFELDER, 1995). Estes macronutrientes são requeridos pelos seres vivos para as seguintes estruturas e funções: o nitrogênio participa da composição dos aminoácidos, através da estrutura amina e da composição dos nucleotídeos, através da estrutura do anel pirimidínico e purínico; o fósforo participa da composição dos fosfatos de adenosina (moléculas que armazenam a energia liberada das ligações de catálise), das membranas celulares na forma de fosfolipídeos, entre outros. Devido à importância primária desses dois macronutrientes para os seres vivos, os afluentes originários, como os de indústrias de branqueamento de papel, requerem um balanço de nutrientes, como N e P, em quantidades equivalentes a 12 e 2% do peso seco dos organismos, respectivamente (DIEZ et al, 2002).

#### **3. 2. O balanceamento de micronutrientes no processo de lodos ativados**

Níveis traço de outros nutrientes também são importantes nesse sistema, pois permitem, além da ativação e otimização do metabolismo de microrganismos, a boa formação do floco. Estes tipos de nutrientes, denominados micronutrientes, costumam ser encontrados em concentrações satisfatórias em efluentes da maioria

dos processos, exceto nos casos de esgotos de alta carga e/ou que utilizam água deionizada (MUSTERMAN; ECKENFELDER, 1995). A **tabela 3.1.** demonstra a concentração teórica de micronutrientes em lodos ativados por Musterman e Eckenfelder (1995):

**Tabela 3.1. Nutrientes requeridos pelos microrganismos dos lodos ativados e suas concentrações teóricas segundo Musterman e Eckenfelder.**

Micronutriente	Requerimento (mg/ mg DBO)
Mn	$10 \times 10^{-5}$
Cu	$15 \times 10^{-5}$
Zn	$16 \times 10^{-5}$
Mo	$43 \times 10^{-5}$
Se	$14 \times 10^{-10}$
Mg	$30 \times 10^{-4}$
Co	$13 \times 10^{-5}$
Ca	$62 \times 10^{-4}$
Na	$5 \times 10^{-5}$
K	$45 \times 10^{-4}$
Fe	$12 \times 10^{-3}$

Fonte: Adaptado de Musterman e Eckenfelder (1995).

Alguns artigos científicos têm relatado a importância da adição de metais no processo de tratamento de efluentes industriais e de água cinza, visto que se tratam de efluentes, cuja carga orgânica é alta e pouco biodegradável e cuja composição de nutrientes não é equilibrada. Já em esgotos domésticos, os macronutrientes e micronutrientes estão geralmente presentes de forma equilibrada, pois nestes a carga orgânica é oriunda de organismos vivos, cujas células e tecidos são ricas nesses nutrientes (BURGESS; QUARMBY; STEPHENSON, 1999; GONZALEZ-GIL; KLEEREBEZEM; LETTINGA, 1999; JEFFERSON et al, 2001).

A adição de nutrientes metálicos para o tratamento desses efluentes pode ser benéfica, caso se usem quantidades balanceadas dos mesmos no processo, levando-se em conta características como interações de sinergismo e antagonismo entre os nutrientes, além de efeitos de toxicidade (BURGESS; QUARMBY; STEPHENSON, 1999; JEFFERSON et al, 2001). Geralmente, é importante que haja aclimação do lodo ativado antes do funcionamento da estação, pois os efeitos de

toxicidade podem ser comuns antes da aclimatação e depois se extinguem, demonstrando um grande aumento da eficiência do processo, através do aumento da remoção da carga orgânica (BURGESS; QUARMBY; STEPHENSON, 1999). Conforme as condições ambientais e suprimento de nutrientes se aproximam do ótimo, o tempo de retenção hidráulica necessário para o tratamento de esgotos diminui (JEFFERSON et al, 2001).

Burgess, Quarmby e Stephenson (1999) estudaram a adição de nutrientes em tanques de aeração para o tratamento de efluentes industriais, estudando seus efeitos por experimentos que detectavam a concentração de metais nos lodos ativados. Para estudar se as amostras apresentavam falta ou deficiência de nutrientes, estas tiveram a concentração de diversos metais detectadas através de espectrometria de emissão atômica e essas concentrações foram comparadas com requerimentos teóricos disponíveis na literatura. As amostras coletadas também foram suplementadas com a adição de micronutrientes sozinhas ou aos pares. Testes de respirometria foram feitos com as amostras que sofreram suplementação, para que fossem medidas as taxas de consumo de oxigênio e as taxas de remoção de matéria orgânica, além da relação entre as duas taxas (se eram correlacionadas positivamente ou negativamente, ou inversamente proporcionais). Os requerimentos teóricos de nutrientes, as concentrações detectadas no efluente e a doses adicionadas neste trabalho estão **na tabela 3.2.**:

**Tabela 3.2. Nutrientes, requerimentos teóricos, concentrações detectadas em efluentes industriais e doses usadas para adição no trabalho de Burgess, Quarmby e Stephenson.**

MACRONUTRIENTES	REQUERIMENTOS TEÓRICOS (mg/L)	[MICRONUTRIENTES] DETECTADAS NO EFLUENTE (mg/ L)	DOSES USADAS (mg/ L)
N	15	32	32
P	3	1,69	1,69
S	1	100	100
<b>MICRONUTRIENTES</b>			
Ca	0,4 - 1,4	0,44	1,0
K	0,8 - 3,0	95	Nenhuma
Fe	0,1 - 0,4	1,20	Nenhuma
Mg	0,5 - 5,0	10	Nenhuma
Mn	0,01 - 0,05	< 1,0	1,0
Cu	0,01 - 0,05	< 1,0	Nenhuma
Al	0,01 - 0,05	0,02	1,0
Zn	0,1 - 1,00	< 1,0	1,0
Mo	0,1 - 0,7	< 1,0	0,5
Co	0,1 - 5,0	< 1,0	1,0
<b>Vitaminas</b>			
Biotina	0 - 1,0 µg/L	-	1,0 µg
Niacina	0 - 1,0	-	1,0
Tiamina	0 - 1,0	-	1,0
Lactoflavina	0 - 1,0	-	1,0
Piridoxina	0 - 0,01 µg/L	-	0,01 µg
Ácido Pantotênico	0 - 1,0	-	1,0

Fonte: Adaptado de Burgess, Quarmby e Stephenson (1999).

Neste trabalho foram observados três tipos de resultados: (1) resultados de efeito estimulatório, com aumento da remoção de DQO e diminuição/ aumento de renovação de oxigênio; (2) resultados de efeito inibitório, com diminuição de remoção de DQO e aumento de renovação de oxigênio e (3) resultados de efeito inibitório, com diminuição de remoção de DQO e renovação de oxigênio. Estes resultados estão expressos através das **tabelas 3.3. (a), 3.3. (b) e 3.3. (c)**:

**Tabelas 3.3. Os diversos efeitos da adição de nutrientes em efluentes industriais no trabalho de Burgess, Quarmby e Stephenson (1999).**

Taxa de consumo médio de oxigênio e taxas de remoção de DQO de suplementos, cujos efeitos diminuem ou aumentam renovação de oxigênio e aumentam a remoção de DQO	Nutrientes (sozinhos e em combinação)	Taxas de remoção de DQO (Kg DQO/ Kg MLSS/ d) e consumo de O <sub>2</sub> . (Kg O <sub>2</sub> / Kg MLSS/ d)
	Ca e Mn	≈ 2,20 e 0,016
	Mn	≈ 2,00 e 0,011
	Mo	≈ 1,95 e 0,012
	Controle	1,94 e 0,01

(a)

Taxa de consumo médio de oxigênio e taxas de remoção de DQO de suplementos, que exerceram efeito inibitório (renovação de oxigênio aumentada e remoção de DQO diminuída)	Nutrientes (sozinhos e em combinação)	Taxas de remoção de DQO (Kg DQO/ Kg MLSS/ d) e consumo de O <sub>2</sub> . (Kg O <sub>2</sub> / Kg MLSS/ d)
	Mn e Mo	≈ 1,35 e 0,009
	Zn e Mo	≈ 1,20 e 0,009
	Co e Mo	≈ 1,05 e 0,005
	Ca e Zn	≈ 0,85 e 0,009
	Zn e Mn	≈ 0,65 e 0,006
	Al e Mn	≈ 0,50 e 0,007
	Extrato de levedura	≈ 0,45 e 0,004
	Al e Zn	≈ 0,35 e 0,06
	Controle	1,94 e 0,01

(b)

Taxa de consumo de O <sub>2</sub> e taxa de remoção de DQO de suplementos que exerceram efeitos inibitórios (diminuição na renovação de oxigênio e na remoção de DQO).	Nutrientes (sozinhos e em combinação)	Taxas de remoção de DQO (Kg DQO/ Kg MLSS/ d) e consumo de O <sub>2</sub> . (Kg O <sub>2</sub> / Kg MLSS/ d)
	Ca e Mo	≈ 1,93 e 0,009
	Co	≈ 1,90 e 0,010
	Co e Ca	≈ 1,80 e 0,010
	Zn	≈ 1,70 e 0,012
	Co e Al	≈ 1,55 e 0,013
	Ca	≈ 1,51 e 0,011
	Co e Zn	≈ 1,49 e 0,009
	Al	≈ 1,40 e 0,017
	Co e Mn	≈ 1,29 e 0,008
	Ca e Al	≈ 0,90 e 0,018
	Controle	1,94 e 0,01

(c)

Fonte: Adaptado de Burgess, Quarmby e Stephenson (1999).

Alguns pontos observados na descrição dos resultados mostraram que: (1) uma queda na taxa de respiração relacionada a um aumento na remoção de DQO indica a adsorção de DQO particulada dentro dos sítios de ligação das paredes celulares; (2) a diminuição da remoção de DQO, mesmo que acompanhada do aumento na taxa de respiração, indica efeito inibitório, pois alguns metais podem acelerar a respiração por agir como catalisadores na cinética microbiana; (3) trinta e quatro dos suplementos de nutrientes têm efeitos inibitórios sobre o lodo; (4) a dosagem de vitaminas não reduz nenhum efeito inibitório dos metais adicionados ao lodo e não substitui a aclimatação; (5) Mn e Mo foram os únicos dois aditivos sozinhos que aumentaram a remoção de DBO e taxa de renovação de O<sub>2</sub>; (6) adição de cálcio aumentou a floculação e intensifica a ação de outros metais, pois aumenta o acesso desses metais às células bacterianas, por aumentar a permeabilidade celular; (7) o zinco aumenta o crescimento celular; (8) o Zn até 1,0 mg/L não é inibitório, mas em outros trabalhos sim, pois compete com sítios de ligação extracelulares, prevenindo adsorção e metabolismo de inorgânicos e interage com outros metais, aumentando seus efeitos inibitórios; (9) as vitaminas biotina e ácido pantotênico, os metais Mn e Mo e as combinações Ca/Mn e Ca/ Niacina exerceram efeitos estimulatórios sobre o lodo; (10) os efeitos inibitórios indicados por diminuição na remoção de DQO e aumento na taxa de consumo de oxigênio demonstram efeitos de sinergismo das propriedades inibitórias e antagonismo de benefícios.

No trabalho de Jefferson et al (2001), estudou-se a adição de nutrientes para o tratamento biológico de águas cinzas, que são as águas residuárias de todas as fontes domésticas, exceto de correntes de *toilette*, geralmente com baixa carga orgânica. Como este estudo foi feito no mesmo laboratório do estudo anterior, a metodologia também utilizou espectrometria de emissão atômica, com plasma indutivamente acoplado para a detecção de metais no controle e no tratamento de adição dos mesmos, além de teste de respirometria, observando a renovação de oxigênio em intervalos programados. Foram adicionados seis elementos traços com ou sem nitrogênio e fósforo, em águas cinzas reais e sintéticas, mostrados **na tabela 3.4. e 3.5.:**

**Tabela 3.4. Nutrientes e suas funções, requerimentos teóricos e concentrações detectadas em efluentes de água cinza no trabalho de Jefferson et al.**

Nutrientes	Requerimentos Relatados (mg/L)	Função do metal traço	Concentrações detectadas em mg/L	
			Água cinza real	Água cinza sintética
N, P, S	15, 3, 1	----	5,00; 1,37 e 16,3	5.00, 0.047, 17.5
Ca	0,4 - 1,4	Sistemas de transporte celular e balanço osmótico em todas as bactérias. Liga polímeros eletroquímicos aniônicos e ajuda na floculação.	47,9	47,0
K	0,8 - > 3,0	Sistemas de transporte celular e balanço osmótico em todas as bactérias.	5,79	3,96
Fe	0,1 - 0,4	Fator de crescimento em bactérias, fungos e algas. Adsorvido em proporção à concentração disponível. Transporte de elétrons em citocromos; síntese de catalase, peroxidase e aconitase. Redução iônica por formação de flocos.	0,017	0,009
Mg	0,4 - 5,0	Ativador de enzimas para um número de quinases e fosfotransferases em bactérias heterotróficas.	5,29	5,02
Mn	0,01 - 0,5	Ativa enzimas bacterianas. Frequentemente se intercala com magnésio em reações com quinases.	0,04	0,02
Cu	0,01 - 0,5	Ativador de enzimas bacterianas requerido em quantidades traço.	0,006	0
Al	0,01 - 0,5	Não conhecido. Afeta espécies encontradas no lodo.	0,003	0
Zn	0,01 - 0,5	Ativador de enzimas metálicas bacterianas, como a anidrase carbônica e carboxipeptidase A. Dissociável do sítio ativo de enzimas. Estimula o crescimento celular.	0,03	0
Mo	0,2 - 0,5	É um nutriente limitante comum.	0	0
Co	0,1 - 5,0	Ativador de enzimas metálicas bacterianas, como a carboxipeptidase que produz vitamina B12. Dissociável do sítio ativo de enzimas.	0	0

Fonte: Adaptado de Jefferson et al (2001).

**Tabela 3.5. Doses adicionadas de nutrientes para a otimização de um Sistema de Lodos Ativados para o tratamento de água cinza.**

NUTRIENTES	DOSE ADICIONADA À ÁGUA CINZA REAL (mg/ L)	DOSE ADICIONADA À ÁGUA CINZA ARTIFICIAL (mg/ L)
N	10,00	10,00
P	1,63	2,95
S	Nada	Nada
Ca	Nada	Nada
K	Nada	Nada
Fe	0,39	0,39
Mg	Nada	Nada
Mn	Nada	Nada
Cu	0,04	0,05
Al	0,05	0,05
Zn	0,97	1,00
Mo	0,70	0,70
Co	5,00	5,00

Fonte: Adaptado de Jefferson et al (2001).

A análise de metais, através de espectrometria de absorção atômica, mostrou, dentro dos resultados, que as águas cinzas eram deficientes em N e P e um número de nutrientes, como ferro, cobre, alumínio, zinco, molibdênio e cobalto. Os efeitos observados foram de quatro tipos: (1) alta remoção de DQO e aumento ou neutralidade na taxa de consumo de oxigênio; (2) diminuição na remoção de DQO e na taxa de consumo de oxigênio (inibição do metabolismo); (3) diminuição na remoção de DQO e aumento na taxa de consumo de oxigênio (anabolismo inibido e catabolismo ativado); (4) aumento na remoção de DQO e diminuição na taxa de consumo de oxigênio (catabolismo inibido e aumento da adsorção da DQO e componentes do substrato concedido dentro das paredes celulares bacterianas). Outros pontos importantes dos resultados e discussão foram: (1) as adições de N e P estimularam a biomassa com aumento de 106% da taxa de consumo de oxigênio e aumento de 150% na remoção de DQO; (2) as adições de Co, Cu, Fe e Mo à água cinza real também estimularam a biomassa: a remoção de DQO para Mo aumentou em 200%; (3) a adição de Co, Mo, Zn e Al estimularam a biomassa da água cinza sintética; (4) a biomassa recebendo água cinza sintética mostrou uma maior resposta a doses de nutrientes do que a água cinza real; (5) as taxas calculadas para taxa de renovação de oxigênio e remoção de DQO por unidade MLSS mostraram que o lodo suprido com água cinza sintética requereu mais O<sub>2</sub> e degradou mais DQO que o lodo de água cinza real; (6) a adição de fósforo à água

cinza sintética conduziu a efeitos indicativos de mecanismos de adsorção/coagulação, devido a condições limitadas de nitrogênio; (7) todos os metais traços adicionados à água cinza foram encontrados em concentrações mais baixas que os requerimentos teóricos e por isso efeitos estimulatórios puderam ser esperados pela sua adição; (8) o alumínio tem efeitos benéficos para lodos ativados de esgoto doméstico com concentrações de 0,10 a 0,15 mg/ L; (9) o ferro em pequenas quantidades é importante para o lodo ativado, já que a redução de  $Fe^{3+}$  e sulfato são importantes na formação do floco, pois formam complexos fortes com fosfatos, pirofosfatos, tripolifosfatos, que podem então ser removidos por adsorção, aumentando o tamanho e a estrutura do floco (efeito químico e não biológico); (10) o cobre encontrado em efluentes correntes de fontes domésticas e industriais exerce efeito tóxico sobre o lodo ativado de águas cinzas sintéticas, quando adicionado com N e P balanceado. Já na água cinza real, resultou em estimulação; (11) Mo é estimulador para todos os tipos de água cinza, exceto para a sintética desbalanceada e estimula principalmente lodos ativados de efluentes recalcitrantes. As **tabelas 3.6. e 3.7.** demonstram alguns aspectos dos resultados deste artigo:

**Tabela 3.6. Efeitos da adição de nutrientes na taxa de renovação de oxigênio e na remoção de DQO no tratamento de água cinza.**

Doses de nutrientes	Água cinza real		Água cinza sintética	
	Consumo de O <sub>2</sub>	Remoção de DQO	Consumo de O <sub>2</sub>	Remoção de DQO
	Taxa (Kg.O <sub>2</sub> /MLSS/d)	Taxa (Kg.DQO/MLSS/d)	Taxa (Kg.O <sub>2</sub> /MLSS/d)	Taxa (Kg.DQO/MLSS/d)
N, P, Co	1,1	0,2	1,7	0,8
N, P, Cu	1,1	0,3	1,4	0,7
N, P, Fe	0,9	0,3	2,2	1,0
N, P, Mo	1,2	0,2	2,5	1,3
N, P, Zn	1,3	0,4	1,6	0,8
N, P, Al	0,9	0,1	1,5	0,7
Co	0,5	0,1	0,8	0,4
Cu	0,4	0,1	0,6	0,3
Fe	0,6	0,1	1,0	0,7
Mo	0,6	0,1	1,0	0,4
Zn	0,7	0,1	1,0	0,5
Al	0,6	0,1	1,0	0,5
P	1,0	0,3	1,2	0,6
N	0,9	0,2	1,4	0,7

Fonte: Adaptado de Jeferson et al (2001).

**Tabela 3.7. Efeito da adição de nutrientes com ou sem balanceamento de nitrogênio e fósforo para o tratamento de água cinza.**

Nutrientes	Água cinza real		Água cinza sintética	
	Com N e P balanceado	Sem N e P balanceado	Com N e P balanceado	Sem N e P balanceado
Co	Estimulatório	Estimulatório	Químico	Químico
Cu	Estimulatório	Estimulatório	Inibitório	Estimulatório
Fé	Químico	Estimulatório	Estimulatório	Químico
Mo	Estimulatório	Estimulatório	Estimulatório	Químico
Zn	Estimulatório	Químico	Inibitório	Estimulatório
Al	Inibitório	Químico	Inibitório	Estimulatório
P	---	Estimulatório	---	Químico
N	---	Estimulatório	---	Estimulatório

Fonte: Adaptado de Jefferson et al (2001).

Gonzalez-Gil, Kleerebezem e Lettinga (1999) estudam a adição de nutrientes em biodigestores que transformam metanol em metano, através de bactérias do tipo *Methanosarcina*. Essas bactérias requerem Ni, Co e Fe para a maioria das enzimas que participam da via metilotrófica - via que transforma metanol em metano. O tratamento biológico anaeróbico é uma ótima via de tratamento do metanol, que é altamente tóxico.

Nesta metodologia de estudo, um inóculo de bactérias tipo *Methanosarcina* de 1,5 g/ L foi utilizado. As observações microscópicas mostraram que a bactéria predominante no lodo foi a do tipo *Methanosarcina*. Todo metano produzido no sistema de batelada foi monitorado continuamente pelo peso da água deslocada com um sensor de pressão conectado um sistema de lógica de dados programáveis. Para verificar quais eram as concentrações dos metais Ni e Co e dos nutrientes que levavam à obtenção de uma cinética metanogênica sem declínio temporário na taxa de produção de metano, foram feitos diversos tipos de adição, esquematizadas na **tabela 3.8.:**

**Tabela 3.8. Tipos de adição de nutrientes e sua relação com a produção de metano no trabalho de Gonzalez-Gil, Kleerebezem e Lettinga.**

TIPO DE ADIÇÃO	CONCENTRAÇÕES DOS METAIS	TIPO DE CURVA OBTIDA
DESCONTÍNUA	NH <sub>4</sub> Cl (15 mM), KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (7mM), MgSO <sub>4</sub> (4 mM), CaCl <sub>2</sub> (5 mM), NaHCO <sub>3</sub> (35.74 mM), extrato de levedura (100 mg/ L), H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (4.03 mM), ZnCl <sub>2</sub> (1.84mM), CuCl <sub>2</sub> (1.11 mM), MnCl <sub>2</sub> (12.63 mM), (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> (0.2 mM), AlCl <sub>3</sub> (1.86 mM), Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> (3.12 mM) e FeCl <sub>2</sub> (50 mM), além de níquel e cobalto na forma de cloreto.	Caracterizada por 3 fases: (1) uma taxa em aumento exponencial; (2) uma diminuição temporária na taxa e (3) um aumento aritmético adicional.
DESCONTÍNUA	Os metais cobalto e níquel foram adicionados em concentrações de 0,4, 40 e 400 mM, enquanto os outros metais foram adicionados em concentrações de 40 mM.	Houve um declínio na produção de metano após 40 h menor que antes. A inclinação do aumento aritmético otimizou. Houve aumento na produção de metano durante a fase 1 (nas concentrações de 4 e 40 mM). O Ni afetou mais a fase 1 e o Co mais a fase 3. A adição de níquel 400 mM foi inibitória.
DESCONTÍNUA	Adições contendo níquel e cobalto foram também testadas. Estes micronutrientes foram simultaneamente adicionados nas concentrações de 0, 1, 4 e 40 mM cada	O crescimento exponencial na fase 1 aumentou, o declínio temporário na fase 2 foi menos pronunciado e a taxa de aumento durante a fase 3 foi mais rápida. Todavia, as limitações observadas não foram completamente eliminadas até com as concentrações de metais tão altas quanto 40 mM.
CONTÍNUA	Cobalto e níquel foram adicionados continuamente em taxas de 0; 0,05; 0,2 e 2 µmol/h. Daí, as concentrações no reator depois de 50h de adição foram de 0,1,4 e 40 mM, respectivamente	Não foi observado declínio na fase 2 destes experimentos, além disso o período de aumento exponencial na taxa de produção de metano foi estendido. Todavia a dose de 2,0 µmol/h pareceu ser inibitória.

Fonte: Adaptado de Gonzalez-gil, Kleerebezem e Lettinga (1999).

A adição contínua é importante porque os balanços entre a concentração de metais livres e precipitados nas adições de dose única, muitas

vezes são insuficientes para a população bacteriana existente. Com a adição contínua, a quantidade de metais dissolvidos e livres em solução é maior e constante, não levando a limitações nos requerimentos nutricionais. Durante a operação de um reator contínuo, menos metal pode ser requerido que a quantidade requerida em um sistema de batelada, porque mais ligantes biológicos podem ser produzidos e porque a contínua adição de nutrientes aumenta a disponibilidade de metais livres para a renovação da biomassa. Na prática, em vista de evidências claras que o suprimento de metais otimiza o tratamento de efluentes em geral, há uma tendência de adicionar nutrientes em grandes quantidades, entanto isso pode conduzir a efeitos inibitórios sobre a biomassa e/ou acumulação de metais no lodo (GONZALEZ-GIL; KLEEREBEZEM; LETTINGA, 1999).

Em outro estudo, para verificar a capacidade de remoção de metais pelos microrganismos do lodo ativado, Ong et al (2004) estudou o efeito da adição de níquel sobre a atividade de microrganismos do lodo ativado e sobre o processo de lodos ativados.

Num sistema de bateladas com ciclo de 6 horas e 4 ciclos por dia, depois de uma aclimatação de 1 mês, começaram a ser adicionados 5 mg/L de sulfato de níquel II hexahidratado. Após 22 dias, começou-se a adicionar a concentração de 10 mg/ L do mesmo composto. Um segundo reator de batelada sequencial foi usado como controle no estudo. Destes reatores eram analisados o carbono orgânico total e a concentração de  $Ni^{+2}$ , monitorada em garrafas das quais se observava a curva de concentração de níquel dissolvido, calculada através de espectrometria de emissão atômica, com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES). O poder absorvente do lodo ativado foi medido, junto com um carbono orgânico em pó, adicionado no sistema. A taxa de respiração também foi calculada para determinar a influência do níquel sobre a atividade microbiana. A cinética do processo também foi determinada. O uso da equação de Langergreen mostrou que a cinética da remoção de Ni segue uma expressão de primeira ordem.

Nos resultados, a absorção de Ni pelo lodo ativado e pelo carbono orgânico em pó foi calculada em função do tempo de contato para determinar o tempo de equilíbrio para a máxima absorção. A concentração de níquel diminuiu rapidamente em 30 minutos e permaneceu aproximadamente constante após 3 h de absorção. A adsorção máxima do lodo ativado foi comparada ao carbono orgânico em pó. A adsorção do metal se faz de forma extracelular e intracelular, com rápida adsorção

inicial nas paredes celulares (requisição passiva) e posterior transporte mais lento para o interior celular (requisição ativa). A complexação por substâncias poliméricas extracelulares (requisição passiva) é o processo dominante na maioria dos estudos, entando a requisição ativa foi dominante neste estudo. A adição de Ni na solução do efluente causou uma diminuição na taxa de respiração e subsequente queda na taxa de biodegradação. A taxa de respiração caiu mais de 30% quando a concentração de níquel adicionada era maior que 30 mg/L, entando apenas as concentrações de 5 e 10 mg/L foram estudadas para avaliação de toxicidade, sem que haja efeitos inibitórios muito pronunciados. Menores eficiências de remoção em relação ao regime de controle (98%) foram observadas nos regimes de 5 mg/L (96%) e nos regimes de 10 mg/L (87%). A habilidade de sedimentação dos lodos ativados foi similar em ambos os regimes de batelada nos primeiros 30 dias ( $IVL < 120$  mL/g). Entando, o contínuo uso de substratos prontamente biodegradáveis levou ao aumento gradual de filamentosas e o surgimento de *bulking* filamentoso ( $IVL \approx 300$  mL/g). No sistema com adição de níquel não houve *bulking*, pois a presença do metal diminuiu a população de filamentosas ( $70 < IVL < 100$  mg/L). Isso levou à maior retenção de sólidos suspensos no licor misto, originando-se principalmente no regime de adição de 10 mg/L, flocos fracos, pequenos e com rigidez insuficiente. A média de níquel removido foi de 20 e 25% nos sistemas com a adição de 5 a 10 mg/L, respectivamente. Esta remoção foi pequena se comparada à absorção, provavelmente porque grande parte do níquel absorvido foi liberado novamente por processos de “desorção”. As taxas de respiração diminuíram 23% e 44% nos sistemas com a adição de 5 a 10 mg/L, respectivamente, o que indica inibição do metabolismo dos microrganismos. O término da adição de níquel quase permitiu uma recuperação completa das atividades dos microrganismos do lodo ativado, através de aumentos nas taxas de respiração, remoção de substrato e capacidade de sedimentação.

Torres (2005), estudando a adição de ácido fólico, um micronutriente vitamínico (não metálico) importante na síntese de proteínas para a divisão celular, observou um aumento da eficiência de tratamento de lodos ativados e ainda diminuição na quantidade de lodo formado. Para a avaliação da melhoria da eficiência de remoção e sedimentabilidade do lodo, diversos métodos analíticos foram realizados nesta dissertação de mestrado. Bioensaios de respirometria foram realizados para a quantificação do consumo de oxigênio proveniente das reações

metabólicas dos microrganismos. A concentração de oxigênio dissolvido foi medida antes e depois de períodos específicos de incubação em frascos de DBO, com ou sem ácido fólico adicionado. Os lodos ativados usados nos ensaios respirométricos foram submetidos a exames microscópicos qualitativos, nos quais foram determinadas as características morfoestruturais dos flocos, ocorrência e abundância relativa de diversos táxons. Foram também realizados ensaios em reatores de laboratório, cujos efluentes eram ou não tratados com ácido fólico. Depois de 60 dias de instalação e estabelecimento da cultura, os reatores foram monitorados por microscopia (avaliação qualitativa e quantitativa) e determinações físico-químicas (pH, concentração de nitrato e oxigênio dissolvido, sólidos totais, DBO<sub>5</sub>, DQO, IVL).

Burgess, Quarmby e Stephenson (1999) fizeram ainda um trabalho de revisão sobre o papel dos nutrientes no tratamento de efluentes industriais. As principais informações estão sumarizadas nas **tabelas 3.9. e 3.10.:**

**Tabela 3.9. Concentração de metais (miligramas) por litro de peso seco da composição celular.**

ELEMENTOS TRAÇO	CONCENTRAÇÃO (mg/L)				
	Alta	Baixa	Típica	Valores típicos em cinzas de E. coli	Valores típicos da média
Cálcio	0,7	0,4	0,5	1,4	> 1,0
Potássio	1,5	0,8	1	1,5	> 3,0
Ferro	0,4	0,1	0,2	0,2	1,0 - 4,0
Magnésio	0,7	0,4	0,5	0,54	3,0 - 5,0
Sódio	2	0,5	1	1,3	< 1,0
Cloro	0,7	0,4	0,5	0,41	3,0 - 10,0
Manganês	-	-	-	0,01	0,02 - 0,05
Cobre	-	-	-	0,01	0,02 - 0,05
Alumínio	-	-	-	0,01	0,02 - 0,05
Zinco	-	-	-	0,01	0,02 - 0,05

Fonte: Adaptado de Burgess, Quarmby e Stephenson (1999).

**Tabela 3. 10. Os elementos traços, organismos requerentes e a sua função biológica.**

ELEMENTOS TRAÇO	ORGANISMOS REQUERENTES	FUNÇÃO BIOLÓGICA
Cálcio	Bactérias aeróbias	Sistema de transporte celular e balanço osmótico. Forma pontes aniônicas com SPE e auxilia na floculação.
	Thiothriz e Zoogloea	Aumenta taxa de crescimento e aumenta a floculação
	Todas as bactérias	Requerimento e efeitos variáveis
Potássio	-	-
Ferro	Possivelmente todas as bactérias	Fator de crescimento para algumas bactérias; redução de ferro para a formação de flocos e componente estrutural de enzimas e dos citocromos.
Magnésio	Bactérias heterotróficas	Ativador de enzimas como quinases e fosfotransferases
Níquel	Cianobactérias, Chlorella e Anaeróbios metanogênicos	Estimula certas enzimas e a produção de metano
Manganês	Bactérias	Ativa isocitrato desidrogenase e enzimas málicas e pode substituir Mg em reações com quinases.
Cobre	Bactérias	Ativador de diversas enzimas
Cobalto	Bactérias	Ativador da enzima carboxipeptidase para a síntese de vitamina B12.
Zinco	Bactérias	Ativador de diversas enzimas, como a anidrase carbônica e a carboxipeptidase A. Estimula o crescimento celular.

Fonte: Adaptado de Burgess, Quarmby e Stephenson (1999).

Outros trabalhos a serem utilizados como referência nesta dissertação foram executados nos anos 90 e não foram publicados. Um destes trabalhos é de conclusão de curso pelo Instituto de Química na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) por Ferreira (1993), que faz um estudo preliminar, revisando o efeito de nutrientes e estimando a concentração de diversos nutrientes metálicos no lodo ativado de três tipos de efluentes através de espectrometria de absorção atômica. Os dados obtidos nesse trabalho estão mostrados na **tabela 3.11.:**

**Tabela 3. 11. Concentrações de metais para diferentes tipos de efluentes obtidas por Ferreira (1993).**

TIPO DE EFLUENTE	METAIS (10 <sup>-2</sup> )%									
	Cu	Cr	Mn	Fe	Ca	Na	Zn	Co	Mg	K
LATICÍNIOS	31,14	25,88	3	265	10,1	50	6,7	0,065	256,9	90
TÊXTIL	2,52	0,15	3,7	-	-	32	3,8	0,068	108,6	40
ESGOTO SANITÁRIO	37,1	12,7	25,2	108,6	120	36,6	1,3	0,015	-	17,5

Fonte: Adaptado de Ferreira (1993).

O outro trabalho executado nos anos 90 e que foi usado como referência nesta dissertação foram laudos técnicos sobre a concentração de nutrientes metálicos do lodo ativado de efluente de indústria de laticínios. Os dados estão expressos nas **tabelas 3.12 e 3.13**, a seguir:

**Tabela 3. 12. Concentração de nutrientes metálicos obtidos do lodo ativado de efluentes de laticínios por estudos técnicos da empresa TECMA (RJ).**

TIPO DE EFLUENTE	METAIS (mg/Kg de lodo ativado)													
	Cd	Pb	Cu	As	Cr	Mn	Fe	Ca	Na	Zn	Al	Co	Mg	K
LATICÍNIOS (23/05/97)	0,77	10,2	6,73	-	4,61	9,23	1164	8731	9294	146	6,5	2,69	692,3	3495
LATICÍNIOS (06/08/96)	2,6	110	48	-	13	112	1,1	3968	430	358	-	11	1166	2465

Fonte: Adaptado de TECMA (1996/1997).

**Tabela 3. 13. Concentração de nutrientes metálicos obtidos do lodo ativado de efluentes de laticínios por estudos técnicos da empresa TECMA (RJ).**

TIPO DE EFLUENTE	METAIS (mg/L)									
	Cd	Pb	Cu	As	Cr	Mn	Fe	Ca	Na	Zn
LATICÍNIOS (20/06/96)	< 0,01	< 0,01	0,01	0,001	< 0,01	0,06	0,12	15	1,96	0,1

Fonte: Adaptado de TECMA (1996).

## **4. METODOLOGIA**

O efeito dos nutrientes metálicos nos processos biológicos foi testado através das seguintes etapas.

### **4.1. Seleção dos lodos biológicos**

Para a quantificação da concentração de nutrientes metálicos em lodos ativados foram selecionados tipos de lodos biológicos oriundos das Estações de Tratamento de Efluentes/ Esgotos dos seguintes empreendimentos secundários e terciários:

- Uma indústria de bebidas alcoólicas, com adição de nutrientes.
- Uma indústria de panificação sem adição de nutrientes, cujo afluente é misturado com esgoto.
- Uma indústria de produtos alimentícios, com adição de esgoto.
- Um reator de laboratório, com adição de nutrientes, semeado com chorume (TECMA, RJ).
- Um reator de laboratório, sem adição de nutrientes, semeado com leite integral (TECMA, RJ).
- Um esgoto oriundo de uma empresa com refeitório e sanitários.

### **4. 2. Metais investigados**

Com base na importância metabólica, a concentração dos seguintes elementos foram investigados no sistema de Lodos Ativados: cálcio, cobalto, cobre, magnésio e zinco.

A investigação dos nutrientes foi baseada nestes cinco metais, por se tratar da composição do suplemento vitamínico PHOSCAV PROBIÓTICO. Esse suplemento vitamínico, cuja finalidade é melhorar o desenvolvimento de gados, tem sido utilizado como suplemento para a microbiota de lodos ativados há alguns anos, obtendo-se êxito na eficiência do tratamento de diversos tipos de efluentes industriais, inclusive efluentes de baixa biodegradabilidade, como chorume e têxtil.

A **tabela 4.1.** mostra a composição desse suplemento vitamínico:

**Tabela 4.1. Composição do suplemento vitamínico (PHOSCAV).**

COMPOSTOS PRESENTES	CONCENTRAÇÃO (unidade/ Kg)
Enxofre	24,50 g
Fósforo	120,00 g
Cálcio	161,00 g
Cobalto	663,00 mg
Cobre	14166,00 mg
Zinco	18564,00mg
Magnésio	25,70 g
Flúor (máx.	1200,00 g
B. H. T. antioxidante	980,00 mg

Fonte: Adaptado da Empresa AGRO CAVE.

### **4. 3. Procedimentos Experimentais**

#### 4. 3. 1. Condições Experimentais

Algumas amostras de lodos ativados foram recebidas de diretamente de tanques de aeração de Estações de Tratamento de Efluentes ou Esgotos, enquanto outras amostras de lodos foram coletadas de reatores de laboratório, que foram semeados com lodos de tanques de aeração de determinadas indústrias e alimentadas com determinados tipos de efluente. Os reatores de laboratório funcionaram durante 60 dias à temperatura ambiente, com aeração mecânica. O pH foi mantido entre 6,0 e 8,0. Três monitoramentos microscópicos e de parâmetros sanitários foram feitos entre os meses de dezembro e fevereiro. Um monitoramento para detecção de metais foi feito no mês de fevereiro e março de 2010.

#### 4. 3. 2. Montagem e manutenção dos reatores de laboratório

Para a análise da concentração dos metais citados acima, foi confeccionado na empresa TECMA (RJ) um reator de lodos ativados em escala de laboratório. Este reator operava em modo de batelada e possuía os seguintes componentes: tanque de aeração (ou reator aeróbio) e compressor de aquário. O reator era composto de propileno, com altura e largura de 35 e 20 centímetros, respectivamente. Dois reatores foram montados. Um foi semeado com efluente tratado de chorume e o lodo proveniente de uma indústria de alimentícia e o outro foi semeado com leite integral e lodo proveniente de uma indústria de panificação com adição de esgotos.

Para a montagem do reator com efluente de chorume, uma amostra de chorume bruto de um aterro sanitário do estado do Rio Grande do Sul foi trazido para a empresa TECMA e teve seus parâmetros físico-químicos analisados. Em seguida, esse efluente bruto foi transferido para cones de Imhoff, onde recebeu a adição de cal (86% de hidróxido de cálcio) na concentração de 12 mg/ L para a precipitação de parte da matéria dissolvida e redução de parte dos sais dissolvidos e da DQO, além de elevar o pH para 12. Depois, o sobrenadante foi retirado, transferido para uma proveta de 1000 mL e submetido à aeração (*stripping*) por quatro horas, formando o efluente clarificado. Toda espuma que se formou, era retirada imediatamente.

Para a inoculação do reator com efluente de chorume, a relação A/M foi calculada. Deste modo, transferiu-se para o reator 3000 mL de lodo ativado de indústria de panificação e 1100 mL de efluente clarificado. Como o chorume é um efluente do tipo recalcitrante, foi ajustada a relação DQO: N: P para a relação de 100: 5: 1. A DQO do efluente clarificado foi de 2715 mg/L, logo foram adicionados 135,75 mg/L de cloreto de amônia e 27,15 mg/L de ácido fosfórico, como fontes de nitrogênio e fósforo, respectivamente. A concentração de micronutrientes adicionada foi de 2 mL/L. Álcool etílico também foi adicionado na concentração de 0,75 mL/L.

Para a montagem do reator com efluente de leite integral, uma amostra de 14 mL de leite integral, com DQO de 130 000 mg/L foi transferida para um reator de laboratório junto com 3000 mL de lodo proveniente de uma indústria de panificação. Nos três dias posteriores, o reator foi alimentado com 18,5 mL de leite dissolvido em 1400 mL de água de abastecimento. No quarto dia, 95% do lodo foi retirado e

continuou-se a mesma alimentação até que o lodo crescesse ao ponto de ser coletado para as análises da dissertação.

As **figuras 4.1. e 4.2.** mostram fotos do reator de laboratório usado.



Figura 4. 1. Reator de lodos ativados em escala de laboratório antes do funcionamento.



Figura 4. 2. Foto da agitação do licor misto dentro reator de laboratório.

### 4. 3. 3. Monitoramento de lodos biológicos de estações de tratamento de efluentes industriais e de esgoto em escala real

As outras amostras de lodos ativados foram cedidas por estações de tratamento de efluentes e esgoto de indústrias e concessionárias de água e esgotos e foram coletadas entre os meses de dezembro e fevereiro. Quando as amostras não podiam ser imediatamente analisadas, elas eram aeradas em reatores de laboratório como mostrados acima para sobrevivência do lodo. As amostras de lodo passaram por três tipos de experimentos diferentes, com coletas diferentes. Parte da subamostra, em tubos de plástico de 300 mL, coletada era levada para análise microscópica e para teste de sedimentabilidade. Outra parte era coletada para teste de respirometria (frascos de DBO de 300 mL) e outra parte para detecção de metais (tubos de plástico de 300 mL).

Os dados sanitários das Estações de Tratamento de Efluentes também foram averiguados. Foram coletadas informações referentes à vazão, volume do tanque de aeração, concentração de sólidos e matéria orgânica.

## **4. 4. Procedimentos analíticos**

### 4. 4. 1. Monitoramento dos parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos (pH, temperatura, cor, oxigênio dissolvido, nitrogênio total, nitrogênio amoniacal, nitrato, nitrito, nitrogênio kjedahl total, fosfato total, DBO, DQO, sólidos totais). Estes parâmetros físico-químicos foram analisados pelos laboratórios da TECMA para as Estações de Tratamento de Efluentes/Esgotos relacionadas aos empreendimentos citados acima. Para a execução das análises foram seguidos os protocolos do livro "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" de autoria de APHA, AWWA e WEF (2005), mostrados na **tabela 4.2.:**

**Tabela 4.2. Parâmetros físico-químicos investigados nas amostras de efluentes dessa dissertação e seus respectivos métodos conforme APHA (2005).**

<b>ENSAIOS QUÍMICOS</b>	<b>NORMA E/ PROCEDIMENTO</b>
SÓLIDOS TOTAIS (RT)	SEWW 21ª ed. 2005 Método 2540 B
SÓLIDOS TOTAIS DISSOLVIDOS (RTD)	SEWW 21ª ed. 2005 Método 2540 C
SÓLIDOS TOTAIS SUSPENSOS (RTV)	SEWW 21ª ed. 2005 Método 2540 D
SÓLIDOS VOLÁTEIS E FIXOS	SEWW 21ª ed. 2005 Método 2540 E
DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	SEWW 21ª ed. 2005 Método 3111 B
DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO	SEWW 21ª ed. 2005 Método 5540 C
DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO	SEWW 21ª ed. 2005 Método 5210 E

A sigla “SEWW” representa o nome do livro “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”. Fonte: Adaptado de APHA (2005).

#### 4. 4. 2. Análise da qualidade do lodo biológico

Assim que as amostras foram coletadas das respectivas E.T.E.s, estas foram acondicionadas em caixas de isopor com gelo, mantidas a temperatura de 4°C para evitar atividade respiratória do lodo biológico e seguiram diretamente para a empresa TECMA. De lá, as amostras seguiam diretamente para os laboratórios para análise microscópica, ainda acondicionadas em baixa temperatura, ou permaneciam em aeração até o momento de serem analisadas.

##### 4. 4. 2. 1. Análise microscópica da microfauna, dos flocos e filamentos das amostras de lodo biológico

As análises microscópicas foram feitas em quatro laboratórios: (1) Laboratório Multidisciplinar do polo universitário de Nova Friburgo da Universidade Federal Fluminense; (2) Laboratório de Microscopia do curso de biologia da UERJ/ CEDERJ (polo Nova Friburgo); (3) Departamento de Patologia do Instituto Oswaldo Cruz (IOC/ FIOCRUZ) e (4) Laboratório de Microbiologia da empresa TECMA. O uso de cada um desses laboratórios dependeu da disponibilidade de microscópios para uso. Os modelos de microscópio usados foram, respectivamente: (1) microscópio óptico estereoscópico binocular marca Opton modelo TIM 2005; (2) microscópio óptico estereoscópico de contraste de fase marca LEICA modelo CME; (3) microscópio óptico estereoscópico de fluorescência LSN ZEISS; (4) microscópio óptico

estereoscópico marca LAMBDA. Apenas o terceiro microscópio tinha uma câmera acoplada. Nos outros, as fotos foram retiradas em câmera digital Casio Exilim pela própria lente ocular do microscópio. As **figuras 4.3. e 4.4.** mostram dois dos microscópios utilizados.



Figura 4.3. Microscópio utilizado para avaliação microscópica no laboratório de Microbiologia da empresa TECMA (RJ).



Figura 4.4. Microscópio utilizado para avaliação microscópica no Laboratório Multidisciplinar do polo universitário de Nova Friburgo da Universidade Federal Fluminense.

Nos laboratórios para análise microscópica, uma gota do lodo do efluente foi retirada com uma pipeta de plástico, colocada em uma lâmina de vidro e depois selada com uma lamínula. Nos aumentos de 100 e 400 vezes, as seguintes características foram observadas:

- Os principais organismos que compõem a microfauna: ciliados livres e pedunculados, rizópodes, flagelados, rotíferos, nematódeos, anelídeos e tardígrados. Nem todos os organismos foram identificados, só os mais abundantes. Foi observado a presença de micrometazoários, que são bons indicadores da qualidade do efluente.
- A morfologia dos flocos: se os flocos estavam bem segregados uns dos outros (fácil delimitação) ou unidos através de pontes de filamentosas; se estavam densos ou esparsos; se estavam compactos ou difusos; se estavam arredondados ou em formato irregular.
- A quantidade de organismos filamentosos: insuficiente, normal ou abundante.

A avaliação qualitativa do lodo foi feita com base no livro Microbiologia de Lodos Ativados de Vazoller et al (1989), na dissertação de mestrado de Torres (2005), no artigo científico de Oliveira, Fernandes e Araújo (2009) e no livro de Sant'anna et al (2006).

Foi confeccionado um formulário de avaliação microscópica para facilitar a descrição dos resultados desta etapa da metodologia, que está na **figura 4.5**:

FORMULÁRIO DE AVALIAÇÃO MICROBIOLÓGICA	
TIPO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO AMOSTRADA: _____	
DATA DE COLETA: ___/___/___	DATA DE OBSERVAÇÃO: ___/___/___
DADOS DA AMOSTRA:	
<input type="checkbox"/> COM MICRONUTRIENTES	<input type="checkbox"/> COM ESGOTO <input type="checkbox"/> SEM MICRONUTRIENTES
<u>MORFOLOGIA DOS FLOCOS</u>	
BEM SEGREGADOS <input type="checkbox"/>	UNIDOS POR PONTES DE FILAMENTOSAS <input type="checkbox"/>
DENSOS <input type="checkbox"/>	ESPARSOS <input type="checkbox"/>
COMPACTOS <input type="checkbox"/>	DIFUSOS <input type="checkbox"/>
ARRENDONDADOS <input type="checkbox"/>	IRREGULARES <input type="checkbox"/>
<u>PRESENÇA DE ORGANISMOS FILAMENTOSOS</u>	
INSUFICIENTE <input type="checkbox"/>	NORMAL <input type="checkbox"/> EXCESSIVA <input type="checkbox"/>
<u>MICRO-ORGANISMOS ENCONTRADOS</u>	
CILIADOS LIVRES: _____	
CILIADOS PEDUNCULADOS: _____	
FLAGELADOS: _____	
ROTÍFEROS: _____	
NEMATÓDEOS: _____	
ANELÍDEOS: _____	
TARDÍGRADOS: _____	
OUTROS: _____	

Figura 4.5. Formulário de Avaliação Microscópica usado na análise microbiológica das amostras de lodo.

O tamanho dos flocos foi calculado através do programa da Carl Zeiss Axiovision LE 4.8.1. Nesse programa, é possível inserir fotos digitais e calcular o comprimento dos flocos e dos próprios organismos, desde que haja uma escala de tamanho conhecida. Por isso, o comprimento de milímetro (um quadrado menor) de um papel milimetrado foi fotografado sob aumento de 100 X no microscópio óptico e considerou-se como a distância entre as margens como 1000 micrômetros. Para os aumentos de 250 vezes e 400 x, a distância de 1 milímetro equivaleu a 400 micrômetros e 250 micrômetros, respectivamente. Para se medir o diâmetro dos flocos, foram escolhidos de 5 a 10 flocos por amostra, escolhendo-se sempre o

diâmetro maior na hora da medição. As **figuras 4.6. e 4.7.** mostram a obtenção de escala e uma fotografia com os flocos medidas nesse programa:

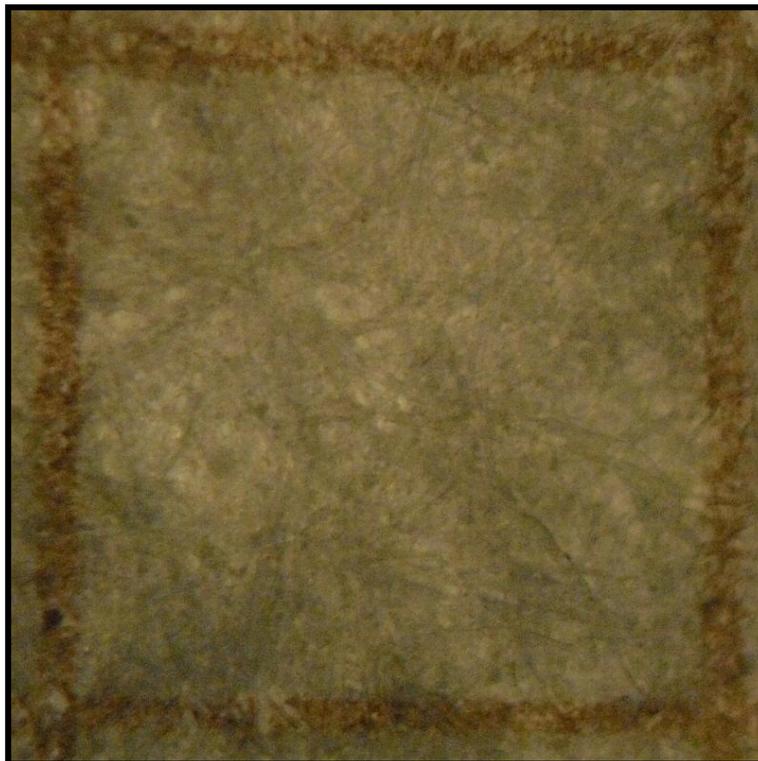


Figura 4.6. Obtenção de escala no programa Axiovision com fotografia de um milímetro num papel milimetrado, ao aumento de 100 X, cuja distância entre as margens verticais equivale a 1000 micrômetros. Nos aumentos de 250X e 400X, essa distância é equivalente à 400 e 250 micrômetros, respectivamente.

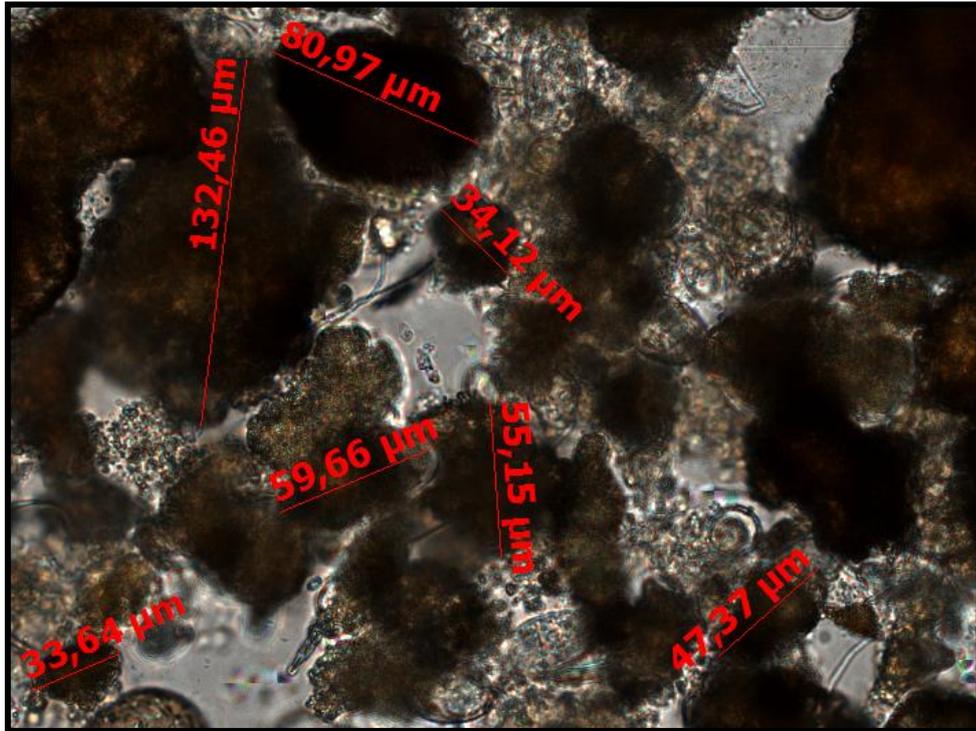


Figura 4. 7. Fotografia de flocos com as medições feitas no programa Axiovision.

#### 4. 4. 3. Teste de sedimentabilidade do lodo biológico

Parte da amostra de lodo fresca usada para microscopia teve sua sedimentabilidade avaliada, pelo Índice Volumétrico do Lodo (IVL) ou Índice de Mohlman (IM). Este teste é feito utilizando-se o volume em mL ocupado por 1 grama de lodo, após 30 minutos de sedimentação. Os valores encontrados foram discutidos, conforme os valores citados por Jordão e Pessoa (1991). No seu livro, valores maiores que 150 mL/g caracterizam a presença de bulking filamentoso e sedimentação ineficiente. Boas condições de sedimentabilidade são encontradas com valores em torno de 100 mL/g. Para Jenkins (1993), valores ótimos de IVL estão entre 80 a 120 mL/g. Na metodologia desta dissertação não foi usado peso seco do lodo e por isso o IVL foi calculado pela **equação 4.1.**:

$$IVL = \frac{V_{30}}{X_e} \cdot V_p \quad (4.1)$$

onde  $X_e$  é igual à concentração de sólidos na amostra (SSV ou SST);  $V_p$  é igual ao volume de líquido na proveta (mL) e  $V_{30}$  é igual ao volume ocupado pelo lodo após 30 min de sedimentação (mL).

#### 4. 4. 4. Teste de respiração

Outra parte da amostra foi usada para um teste de respiração. O método utilizado para os testes de respiração foi baseado na dissertação de mestrado de Beranger (2009). Neste tipo de método, utilizou-se um reator em sistema de batelada, medição da concentração de oxigênio dissolvido realizada na fase líquida, sem fluxo de ar no sistema durante as medições.

Para realização dos testes, as amostras foram transferidas para frascos de DBO opacos, com volume de 300 mL, nos quais foram determinados o consumo de oxigênio num período de 7 minutos e 30 segundos. Utilizou-se um oxímetro marca YSI, modelo 55A, que media a concentração de oxigênio dissolvido em miligramas por litro constantemente. As medições das concentrações de oxigênio dissolvido foram anotadas a cada 30 segundos, com o auxílio de um cronômetro digital. A amostra, durante o ensaio, permanecia sob constante agitação sobre um agitador magnético marca Quimis modelo Q-221-1 para sua homogeneização

Estes resultados obtidos foram plotados em um gráfico para a demonstração do declínio de oxigênio ao longo do tempo. Nas **figuras 4.8.a e 4.8.b** se encontram fotos da realização do teste.



(a)



(b)

Figuras 4.8. (a) Oxímetro usado para a execução dos testes de respiração. (b) Execução de um teste de respiração, onde se pode observar uma garrafa de DBO com a amostra de efluente sobre um agitador magnético e o oxímetro.

#### 4. 4. 5. Detecção de metais no lodo biológico

##### 4. 4. 5. 1. Espectrometria de absorção atômica

Todas as amostras acima mencionadas foram analisadas quanto à concentração dos seguintes metais: Ca, Cu, Mg, Co e Zn. Todas as análises de metais foram feitas através de um Espectrômetro de Absorção Atômica na empresa TECMA. As amostras do lodo passaram por uma digestão ácida antes de terem suas concentrações determinadas.

O lodo ativado é formado por sólidos voláteis e fixos, que representam a parte orgânica e inorgânica, respectivamente. Por causa disso, toda a parte volátil deve ser retirada para a análise de metais. Isso é executado através da calcinação da amostra, que consiste em submeter a amostra ao banho de 103°C até sua completa secagem e depois à mufla a 550°C para a calcinação de toda a parte volátil, de modo que só restam cinzas (parte inorgânica). As amostras de chorume, por naturalmente serem ricas em magnésio e cálcio, antes da mufla, passaram pela estufa a 180°C até a obtenção de peso constante para a eliminação desses metais na forma de carbonatos e bicarbonatos. Estes carbonatos e bicarbonatos volatilizam-se na mufla e acabam sendo considerados sólidos voláteis, no entanto, são inorgânicos e fazem parte da categoria de sólidos fixos. Foram analisadas duas amostras de chorume: uma amostra de efluente tratado com a concentração de cálcio característica pós tratamento de precipitação com cal e uma amostra de efluente tratado que teve o cálcio retirado após tratamento com cal por um outro tratamento para precipitação do cálcio na forma de carbonato. O uso das duas amostras teve o objetivo de verificar o quanto do cálcio presente na amostra de chorume provinha do tratamento do cal. As **figuras 4.9. e 4.10.** exemplificam as amostras de lodo submetidas ao banho de 103°C em cadinhos de porcelana.



Figura 4.9. Amostras de lodo submetidas ao banho de 103°C na empresa TECMA (RJ).



Figura 4.10. Amostra de efluente antes e depois de ser submetida à mufla a 550°C.

Após a passagem pela mufla, as cinzas obtidas foram submetidas à digestão ácida sobre placa térmica. Dependendo da concentração de cinzas, a amostra pode passar por uma digestão nítrica. O protocolo dessa digestão está disponível no método 3030 E de APHA (2005), mas será brevemente descrita a seguir:

#### 5.4.5.1.1. Digestão com ácido nítrico

Os materiais usados para esta digestão foram: (1) placa térmica, (2) vidrarias do tipo Erlenmeyer de 125 mL lavadas com ácido e enxaguadas com água deionizada, (3) balões volumétricos de 100 mL, (4) vidrarias do tipo vidro de relógio, reforçadas e não reforçadas. Os reagentes usados para a digestão foram: ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado ou analítico.

No procedimento de digestão, foi transferido um volume medido (100 mL) de amostra de ácido preservada, bem homogeneizada e apropriada para a concentração de metais esperada. Em uma capela, foi adicionado 5 mL de ácido nítrico concentrado em um béquer reforçado com grânulos de Hengar para evitar e minimizar respingos quando as concentrações a serem determinadas ultrapassam 10 mg/L. O béquer com o ácido e amostra foi transferido para uma placa térmica dentro da capela para a evaporação do volume mais baixo possível (10 a 20 mL) antes da precipitação ocorrer. A seguir, o aquecimento e a adição de ácido nítrico continuaram até a digestão se completar. A **figura 4.11.** e a **figura 4.12.** mostram as amostras já digeridas e processos de diluição realizados quando a concentração de metais da amostra ultrapassava a curva de sensibilidade do equipamento:



Figura 4.11. Amostras digeridas prontas para a leitura no espectrômetro de absorção atômica (AAS).



Figura 4.12. Amostras de lodo digeridas sendo diluídas para nova leitura em AA, quando suas concentrações de metais ultrapassam a curva de sensibilidade programada no espectrômetro.

Após a digestão, as amostras foram lidas em Espectrômetro de Absorção Atômica em Chama marca Varian modelo SpectrAA 220. Este tipo de equipamento introduz a amostra na forma na chama na forma de um aerossol neutro e não excitado, através da qual é passado um feixe de radiação com o comprimento de

onda específico para a excitação de elemento a ser detectado. A amostra passa ao estado de aerossol através de um nebulizador-combustor e um detector fotossensível que converte o sinal da energia radiante em um sinal elétrico. O espectrômetro deve ser calibrado antes da leitura da amostra, com soluções padrão, que apresentam concentrações conhecidas dos metais a serem analisados. Quando a concentração de um metal na amostra era superior à curva de sensibilidade programada no equipamento de leitura, a amostra tinha que ser diluída para uma nova leitura. As **figuras 4.13 e 4.14** mostram fotos com soluções padrão e do espectrômetro fazendo a leitura das amostras, respectivamente:



Figura 4.13. Soluções padrão utilizadas para a calibração do espectrômetro de absorção atômica.



Figura 4.14. Espectrômetro de Absorção Atômica utilizado para leitura da concentração de metais nas amostras de lodo.

Os fluxogramas 4. 15 e 4.16 representam todas as etapas da análise de metais:

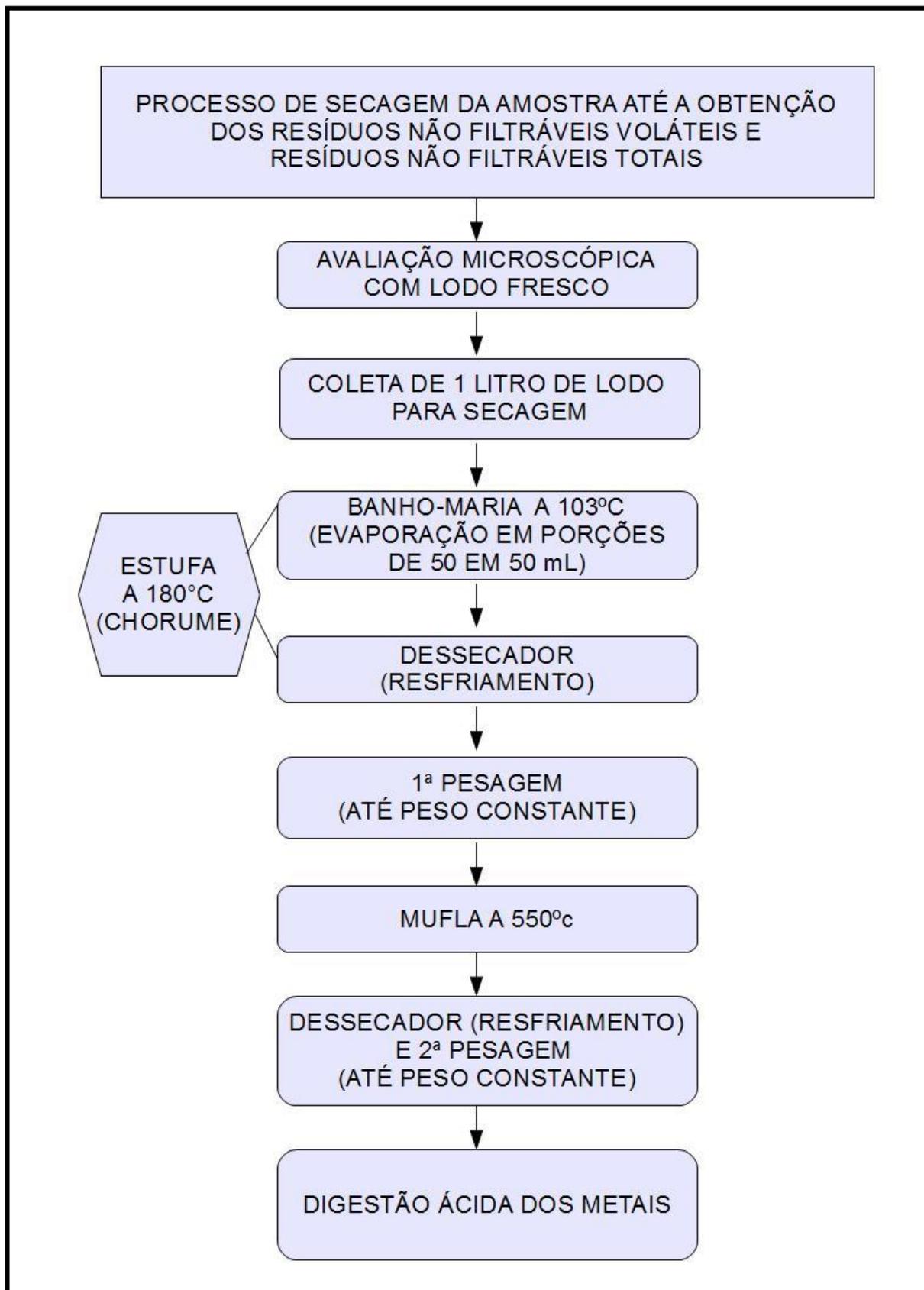


Figura 4.15. Fluxograma mostrando o processo de secagem do lodo antes da digestão dos metais. Adaptado dos protocolos de ensaio da empresa TECMA.

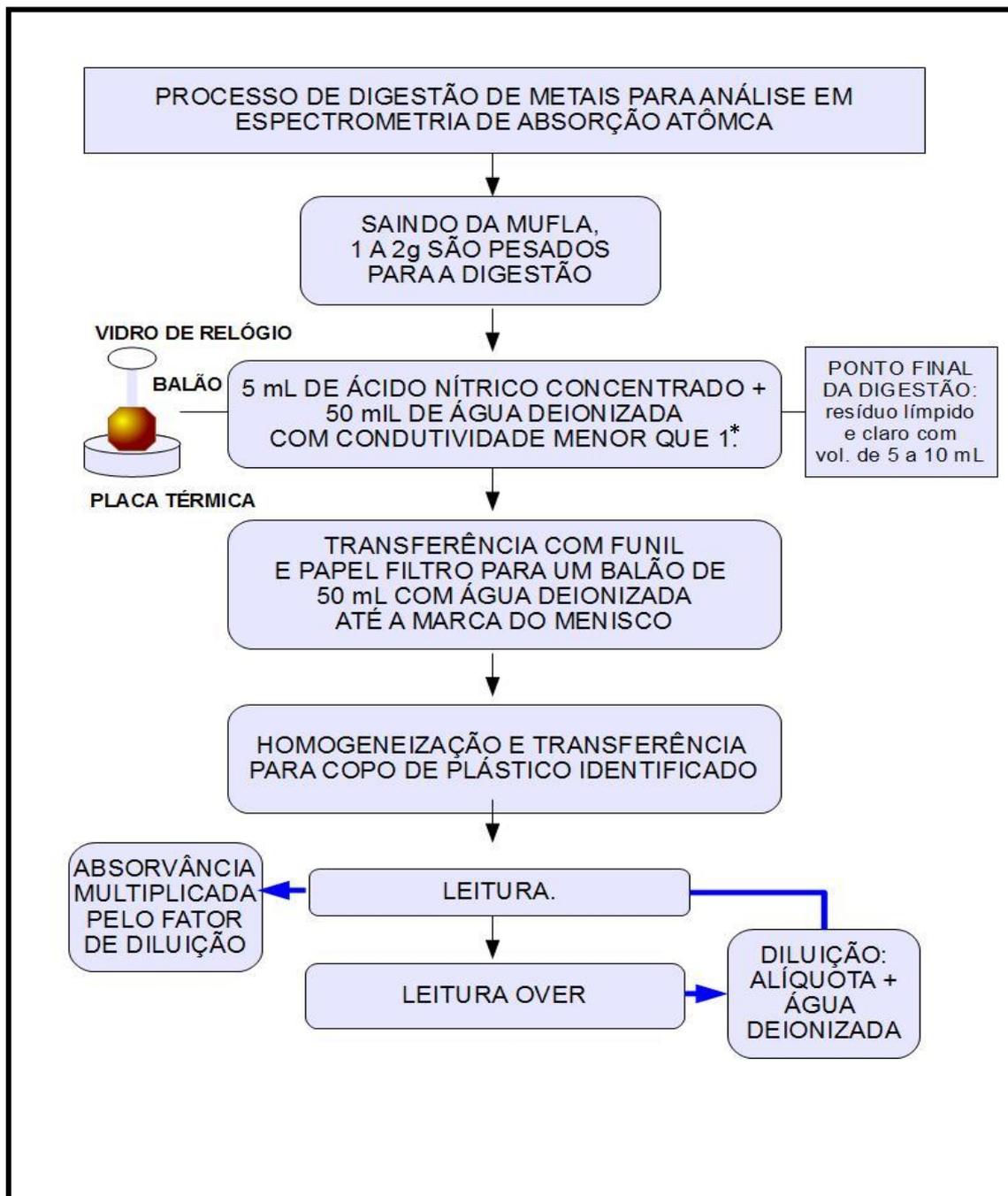


Figura 4.16. Fluxograma demonstrando todas as etapas da digestão do lodo para análise de metais por espectrometria de absorção atômica. \* A condutividade é medida em  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . A Leitura over está relacionado a quando o valor de absorvância medido é superior ao da curva de calibração. Adaptado dos protocolos de ensaio da TECMA.

#### 4. 5. Tratamento analítico dos dados

Para demonstrar a significância da diferença das médias do tamanho dos flocos e da concentração dos metais, esses mesmos parâmetros foram submetidos a uma Análise de Variância. A análise de variância é um teste estatístico que serve para comparar conjuntos de dados. A hipótese alternativa é que há diferença significativa entre as médias de diferentes conjuntos de um determinado parâmetro. A hipótese nula é a de que todas as médias dos conjuntos são significativamente iguais, ou seja,  $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_\alpha$ . Para testar a hipótese alternativa, uma amostra representativa de cada um dos conjuntos (amostras de efluentes) foi utilizada. A variabilidade total entre os números no conjunto total de dados é medida pelo valor de quão longe os valores individuais de cada amostra de efluente são de  $\bar{X}$ , a média geral de todos os dados combinados. Por causa dos problemas usuais dos desvios de uma média tendendo a zero, os desvios são todos ao quadrado. A variação total entre o conjunto inteiro de dados é conhecida como a soma total dos quadrados.

Para a realização do teste ANOVA, foi usado o programa estatístico STATISTICAL TRIAL 9 (StatSoft Inc., USA). Todos os valores de medidas de tamanho de flocos e de concentração de metais foram colocados em tabelas do programa Microsoft Office Excel 2007, nas quais a primeira coluna era composta do nome da amostra de efluente e a segunda coluna era composta dos valores das variáveis tamanho dos flocos e concentração de metais. No programa STATISTICAL, o nome das amostras de efluentes foi classificado como variável independente e os valores de medições do tamanho de flocos e as concentrações de metais foram classificadas como variáveis dependentes. Depois dessa informação, o programa executou a análise de variância, gerando tabelas e gráficos, que estão nos resultados dessa dissertação. Abaixo, está uma pequena tabela, exemplificando os dados importados para o programa STATISTICAL.

**Tabela 4.3. Modelo de montagem de tabela no programa Microsoft Excel Office para execução de teste estatístico no programa STATISTICA TRIAL 9.**

AMOSTRA	TAMANHO DOS FLOCOS (micrômetros)
CHORUME COM MN	141,06
CHORUME COM MN	435,77
CHORUME COM MN	320,63
CHORUME COM MN	102,03
CHORUME COM MN	110,7
CHORUME COM MN	151
CHORUME COM MN	152,98
CHORUME COM MN	239,68
CHORUME COM MN	184,09
CHORUME COM MN	101,3
CHORUME COM MN	343,28
CHORUME COM MN	49,33
CHORUME COM MN	46,79
CHORUME COM MN	76,5
CHORUME COM MN	58,67
CHORUME COM MN	35,17
CHORUME COM MN	48,94
CHORUME COM MN	57,09
CHORUME COM MN	83,52
CHORUME COM MN	105,74

Fonte: Adaptado do programa Microsoft Office Excel 2007.

Os dados referentes aos testes de respiração foram analisados através de métodos de estatística descritiva, sendo calculadas as médias, os desvios-padrão e as variâncias dos valores de concentração de oxigênio ao longo do tempo para cada amostra. Além disso, todos os dados foram plotados num gráfico no programa STATISTICA TRIAL 9, em que no eixo x está representado o tempo do teste de respiração e no eixo y estão representados o declínio de oxigênio de todas as amostras.

Os valores de sedimentabilidade foram calculados como descrito acima e depois plotados em gráficos na forma de histograma.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5. 2. Dados referentes às estações de tratamento e aos reatores de laboratório.

**Tabela 5.1. Parâmetros físico-químicos que caracterizam as estações de tratamento e os reatores de laboratório**

AMOSTRA	VAZÃO	VOLUME DO TANQUE DE AERAÇÃO	Unidade: mg/ L			
			RESÍDUOS TOTAIS (RT)	RESÍDUOS TOTAIS VOLÁTEIS (RTV)	RESÍDUOS TOTAIS FIXOS (RTF)	DBOe/ DBOa ou DQOe/ DQOa
BEBIDAS COM MN*	15 m <sup>3</sup> / d	936 m <sup>3</sup>	7309	4821	2488	0,2951
CHORUME COM MN	1,1 L/ d	10 L	25694	11985	13709	0,7
ALIMENTICIA COM ESGOTO	6, 52 m <sup>3</sup> / d	400 m <sup>3</sup>	23793	12557	11236	0,94
PANIFICACAO COM ESGOTO	36, 93 m <sup>3</sup> / d	100 m <sup>3</sup>	14646	8314	6332	0,7
LATICINIOS SEM MN	1, 4 L/ d	10 L	5897	3599	2298	0,999
ESGOTO	17,8 m <sup>3</sup> / d	126 m <sup>3</sup>	20631	13521	7110	0,97

\* MN = micronutriente

Fonte: laboratórios da empresa TECMA (RJ).

### 5. 3. Avaliação Microscópica Qualitativa

#### 5. 3. 1. Indústria Alimentícia com adição de esgoto

Durante a avaliação microscópica, as amostras observadas do lodo do efluente desta indústria apresentaram grande diversidade de táxons superiores, como: anelídeos semelhantes aos do gênero *Aelosoma* e de gêneros não identificados; rotíferos semelhantes aos do gênero *Epiphanes* e *Philodina*, além de ciliados semelhantes aos do gênero *Euplotes*. Organismos semelhantes a microartrópodes não identificados também foram observados.

A presença de táxons superiores está relacionada à estabilidade do sistema no tanque de aeração no que condiz a parâmetros como nível de oxigênio dissolvido, taxa de carga orgânica e presença de substâncias tóxicas (BENTO et al, 2005; OLIVEIRA; ARAÚJO; FERNANDES, 2007). Ambientes sem estresse contínuo tendem a chegar a estágios de sucessão ecológica mais tardios, com a presença de

micrometazoários. Os organismos encontrados nas amostras dessa indústria estão representados nas fotografias das **figuras 5.1.** até a **figura 5.8:**



Figura 5.1. Micrometazoário semelhante a um rotífero do gênero *Ephiphanes* (400 X).



Figura 5.2. Micrometazoário semelhante a um rotífero do gênero *Philodina* (400 X).



Figura 5.3. Micrometazoário semelhante a um rotífero do gênero *Ephiphanes* (400 X).

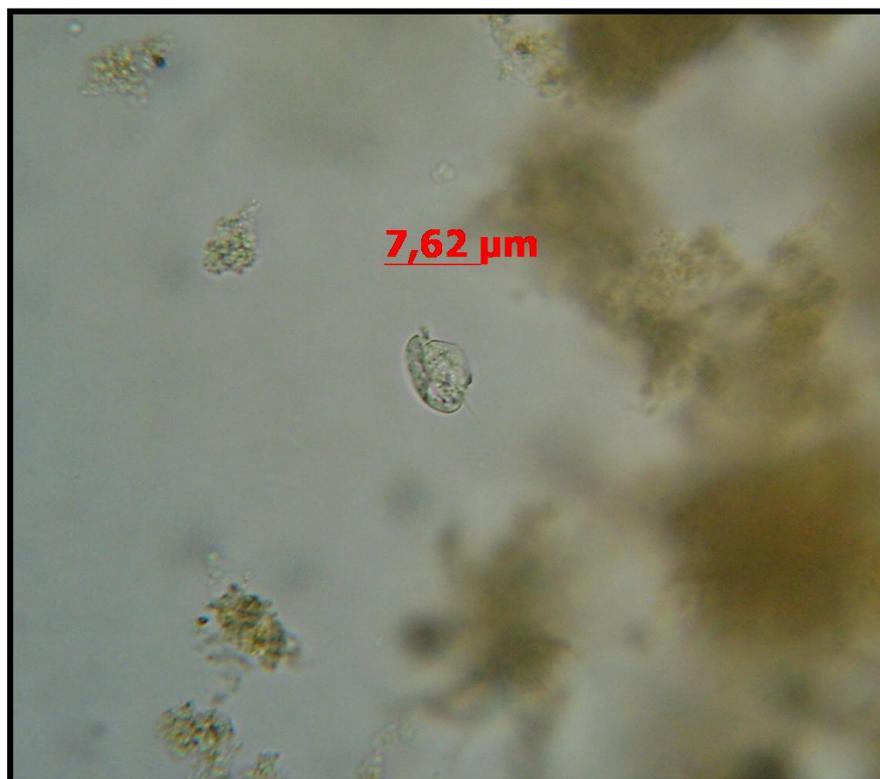


Figura 5.4. Protozoário semelhante ao gênero *Euplotes* (400 X).

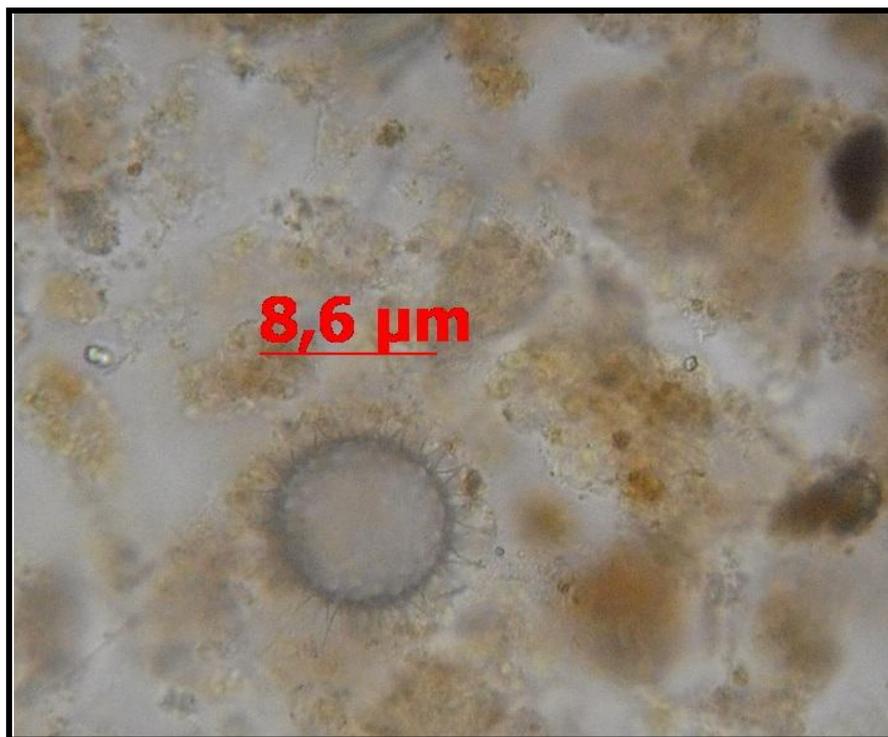


Figura 5.5. Microrganismo não identificado (400 X).



Figura 5.6. Micrometazoário semelhante a um anelídeo do gênero *Aelosoma* (400 X).

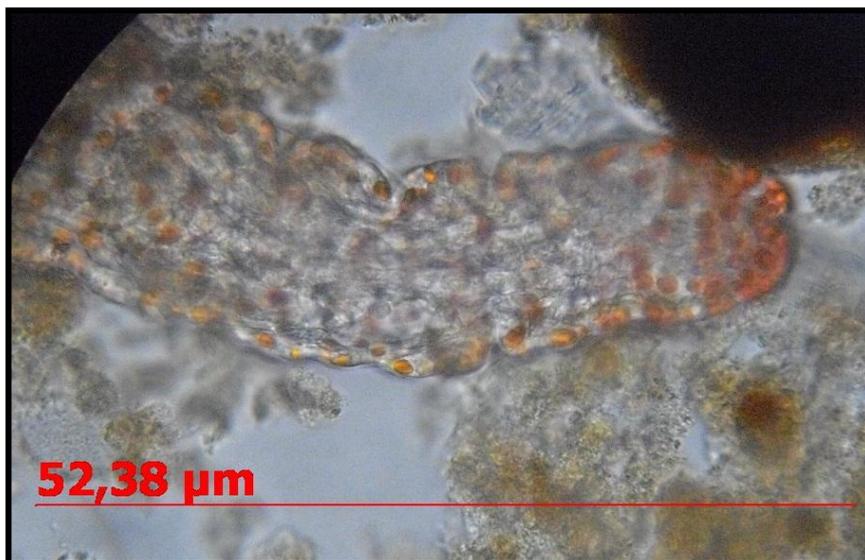


Figura 5.7. Micrometazoário semelhante a um anelídeo do gênero *Aelosoma* predando um micrometazoário semelhante a um rotífero do gênero *Philodina* (400 X).



Figura 5.8. Organismo semelhante a um microartrópode de gênero não identificado (400 X).

### 5. 3. 2. Chorume tratado em reator de laboratório com nutrientes

Uma amostra de chorume recolhida de um aterro sanitário no estado do Rio Grande do Sul foi coletada no mês de novembro de 2009 e foi semeada em um reator de laboratório, já descrito na metodologia da dissertação. Durante os meses de novembro, dezembro e janeiro, este reator foi tratado com uma solução rica em micronutrientes metálicos.

A observação desta amostra ao microscópio revelou a presença de micrometazoários do gênero *Rotifera*, a presença de organismos filamentosos como fungos e algas, além da presença de ciliados semelhantes ao gênero *Euplotes* e *Diffugia*. A diversidade encontrada no lodo desta amostra foi bem menor do que a encontrada no lodo da indústria alimentícia com adição de esgoto, visto que na mesma foram encontrados outros micrometazoários, além de rotíferos. Por ser tratar de um lodo de chorume, que apresenta baixa biodegradabilidade (DBO) e alta DQO, é bem provável que só determinados organismos consigam sobreviver a estas condições (GIORDANO, 2007). As fotografias nas **figuras 5.9 a 5.13** apresentam os organismos encontrados na avaliação microscópica dessas amostras:



Figura 5.9. Micrometazoário semelhante a um rotífero do gênero *Philodinavus* (400 X).



Figura 5.10. Micrometazoário semelhante a um rotífero do gênero *Philodina* (400 X).

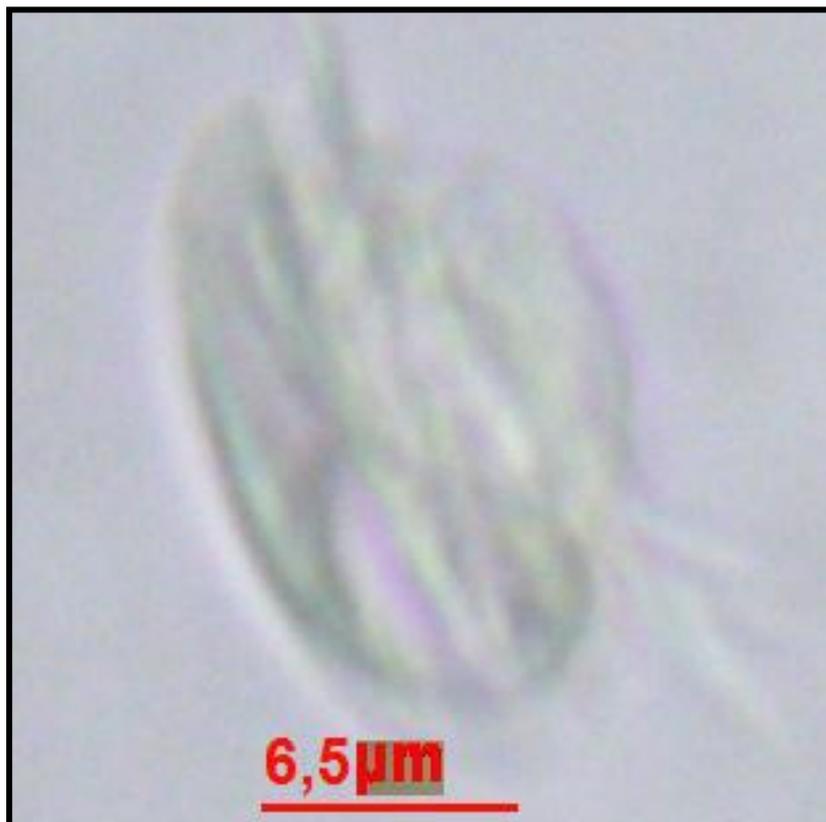


Figura 5.11. Protozoário semelhante ao gênero *Euplotes* (400 X).

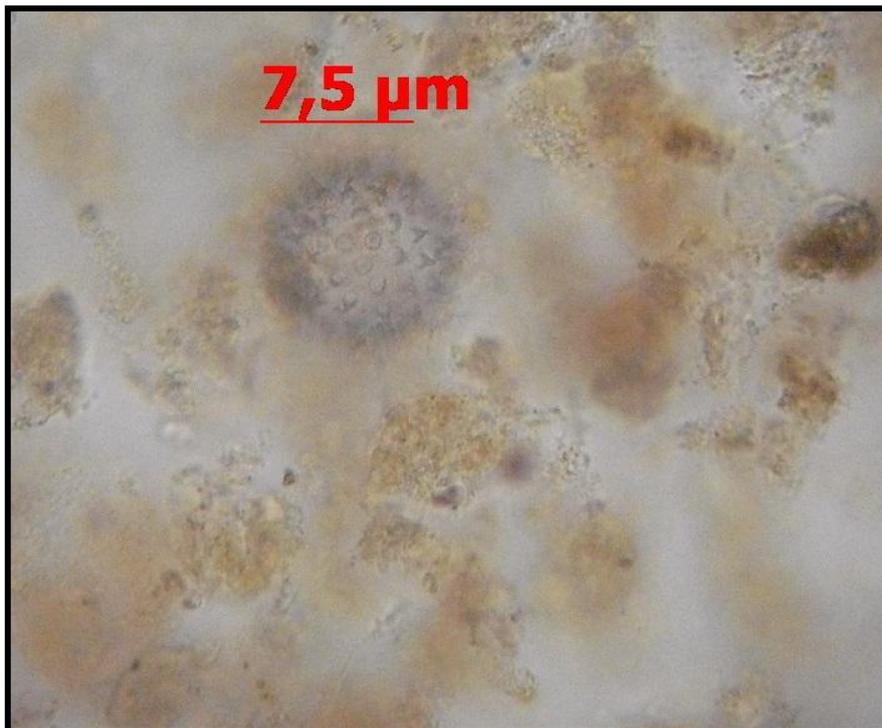


Figura 5.12. Microrganismo não identificado (400 X).



Figura 5.13. Protozoário semelhante ao gênero *Diffugia* (400 X).

### 5. 3. 3. Indústria de panificação com adição de esgoto

A avaliação microscópica de uma amostra de lodo do tanque de aeração de uma indústria de panificação com adição de esgoto demonstrou a presença de diversas algas e cianobactérias, de protozoários do gênero *Diffugia* e *Euplotes* e de micrometazoários do gênero *Rotifera*, além de ciliados pedunculados. Novamente, com relação à diversidade, esta amostra não se mostrou tão diversa, em relação aos micrometazoários. Entretanto, a presença dos mesmos indica que houve sucessão ecológica e que o ambiente é estável. Os rotíferos encontrados não estavam se movimentando, pois a amostra estava conservada à aproximadamente seis horas, à 4°C. Isto pode ter afetado na pouca observação de organismos móveis, já que a diversidade de algas e organismos filamentosos demonstrou-se maior nesta amostra do que nas outras. Quando amostras desse lodo foram observadas logo após sua retirada da aeração, uma grande quantidade de rotíferos e de diversos protozoários ciliados livres natantes foram observadas. Contudo, o microscópio estava com problemas nas lentes objetivas nas lentes de 25 e 40 X. Desta forma, o aumento de 100X foi insuficiente para a retirada de boas fotografias desses organismos.

As **figuras 5.14 a 5.20** demonstram os organismos encontrados na avaliação microscópica:



Figura 5.14. Colônia de protozoários semelhantes ao gênero *Epistylis* (400 X).

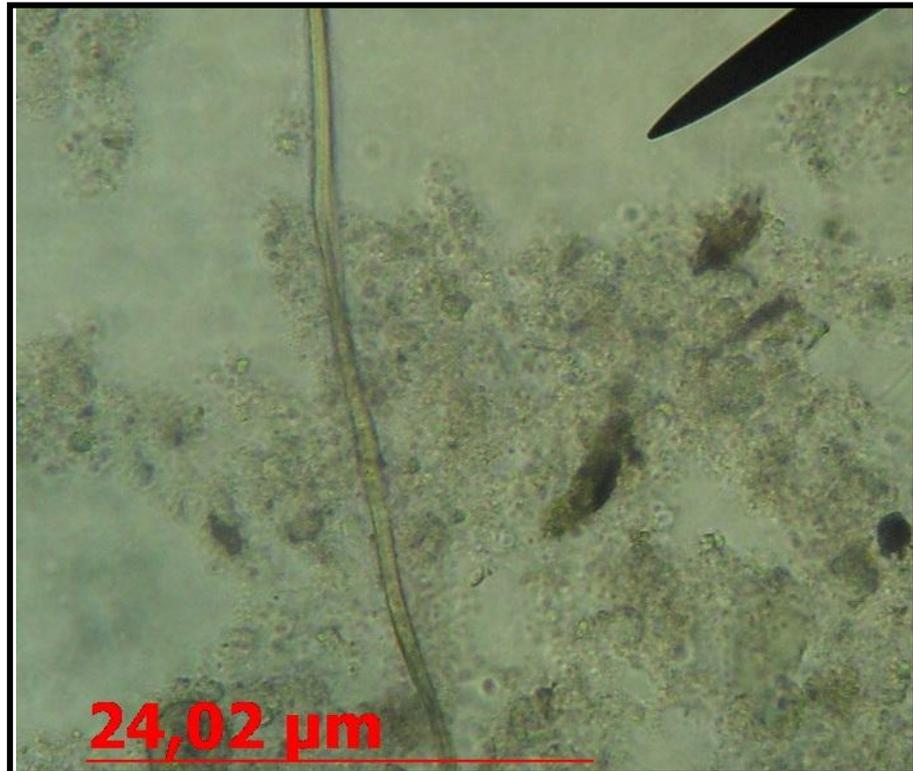


Figura 5.15. Organismo filamentosso não identificado (400 X).

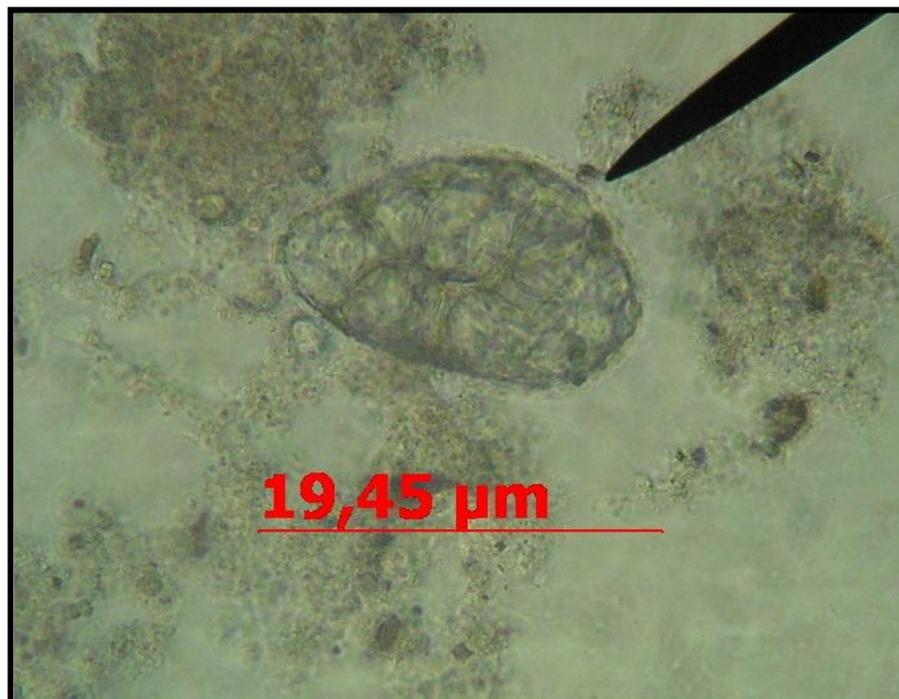


Figura 5.16. Organismo não identificado (400 X).

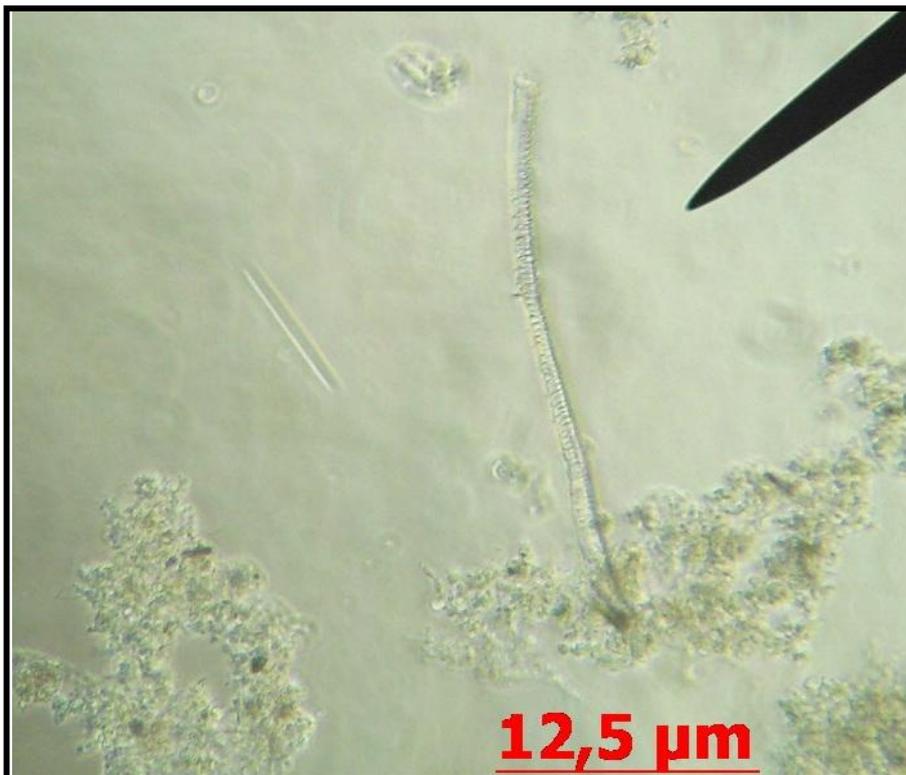


Figura 5.17. Organismo filamentosso não identificado (400 X).

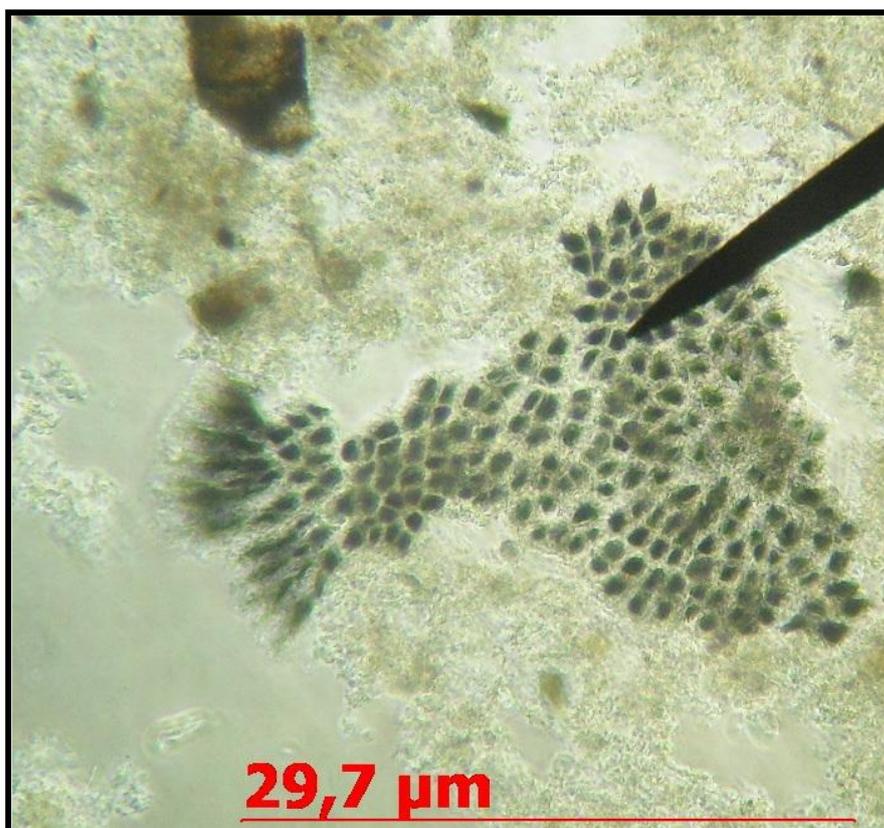


Figura 5.18. Colônia de cianobactérias semelhante ao gênero *Microcystis* (400 X).

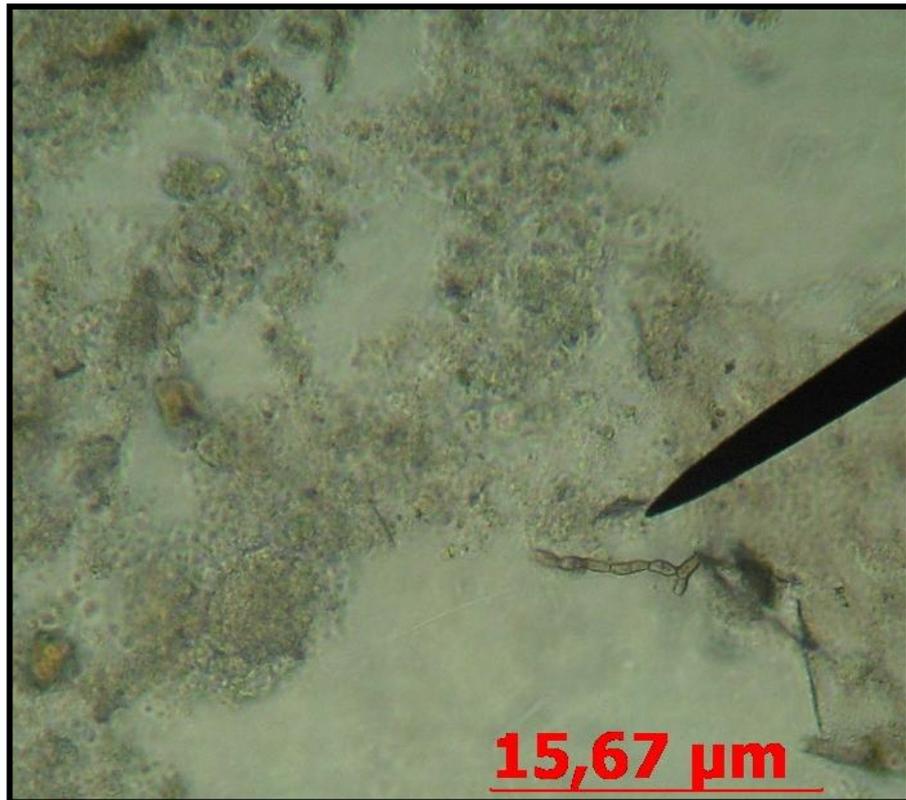


Figura 5.19. Organismo filamentosos não identificado (400 X)

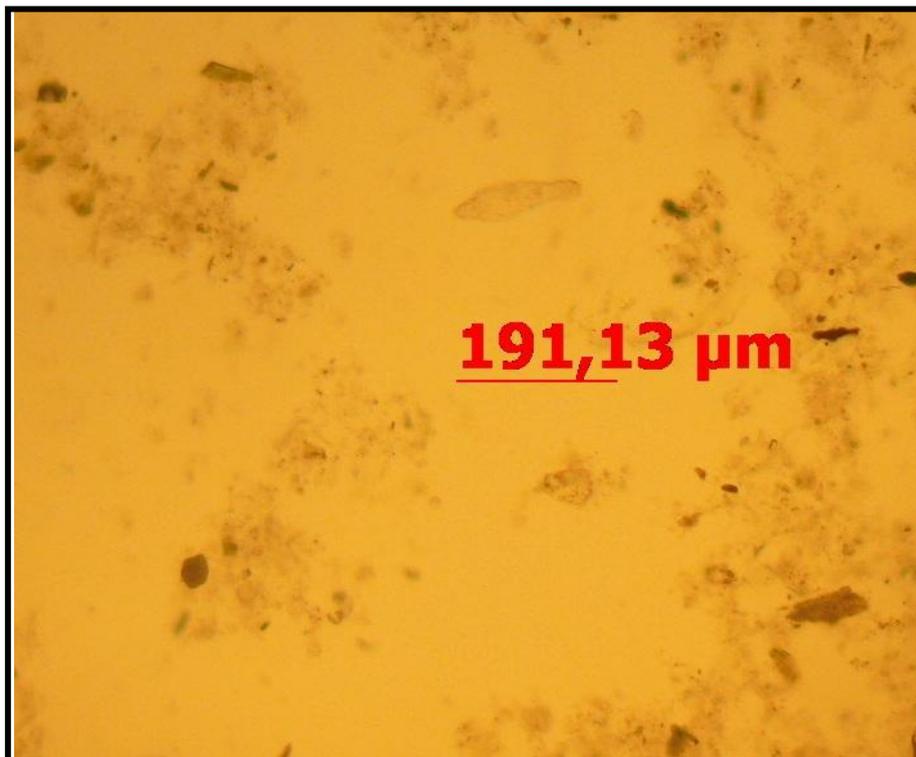


Figura 5.20. Rotífero de gênero não identificado (100 X).

#### 5. 3. 4. Indústria de bebidas com adição de micronutrientes

A análise microscópica da amostra de lodo de uma indústria de bebidas com adição de micronutrientes relevou também a presença de rotíferos, protozoários ciliados livres natantes como *Euplotes*, protozoários flagelados como *Diffugia* e organismos filamentosos. A presença de organismos metazoários também indicou que o sistema está em estágio tardio de sucessão ecológica. Foram observados filamentos entre os flocos. A sedimentabilidade foi dentro do recomendado pelos autores da área de engenharia ambiental.

Nas figuras 5.21 a 5.25 estão apresentadas as fotografias retiradas das amostras desse lodo:

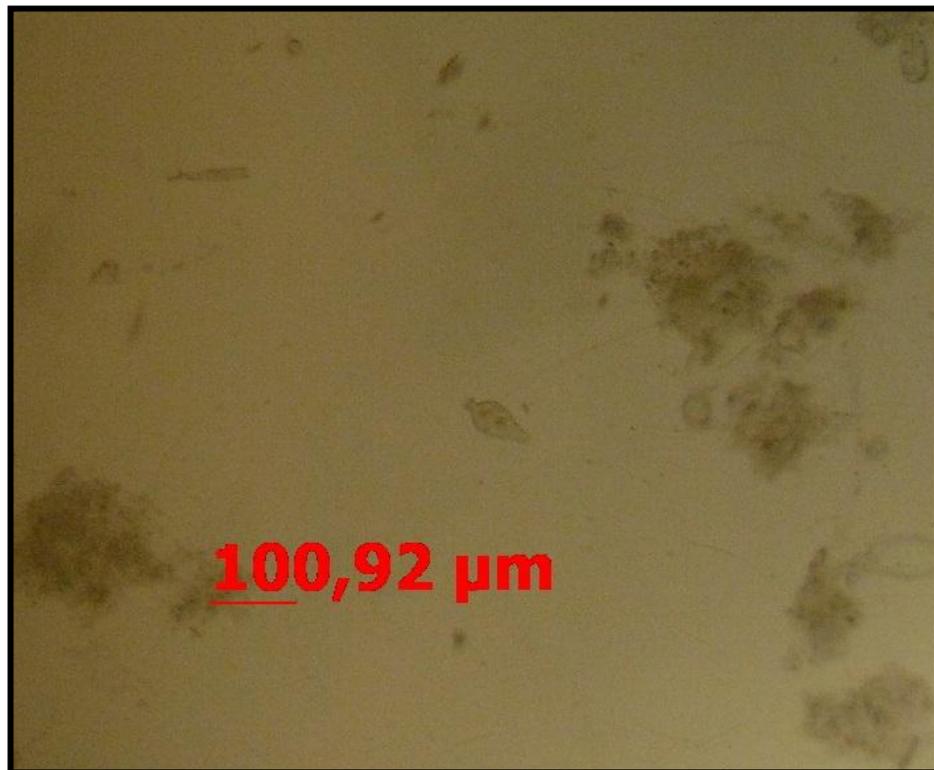


Figura 5.21. Micrometazoário semelhante a um rotífero do gênero *Philodina* (100 X).



Figura 5.22. Micrometazoário semelhante a um rotífero do gênero *Philodinavus* (100X).

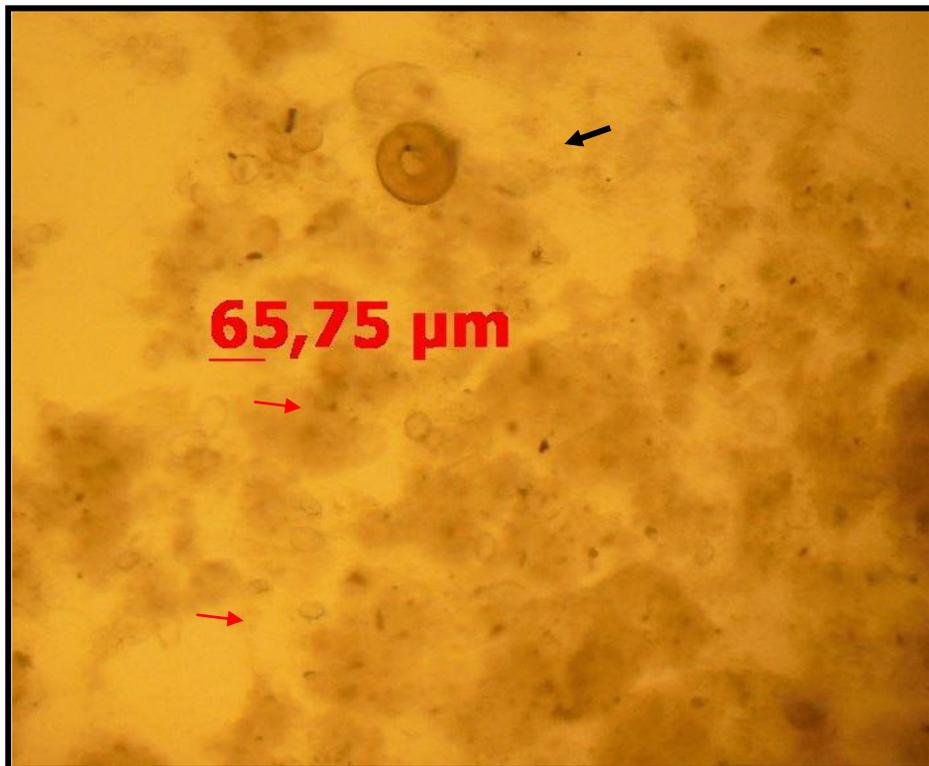


Figura 5.23. Observa-se na parte superior (seta preta) um organismo semelhante a uma ameba testada do gênero *Arcella* e abaixo se observa diversos organismos semelhantes (setas vermelhas) ao protozoário do gênero *Diffflugia* (100 X).

### 5. 3. 5. Efluente de leite integral semeado em reator de laboratório

O lodo ativado do efluente de leite integral semeado em reator de laboratório, apesar da baixa idade, apresentou uma grande diversidade de organismos. O efluente proveniente de laticínios possui 98% de biodegradabilidade e é considerado o efluente padrão para a degradação biológica (JORDÃO; PESSÔA, 1991). Isso explica porque foi encontrada tamanha quantidade de micrometazoários em um lodo tão jovem (BENTO et al, 2005). A densidade de anelídeos semelhantes ao gênero *Aelosoma* e de rotíferos foi surpreendente, com números acima de cinco por campo do microscópio. Apesar de os flocos estarem ligados por filamentosas e um pouco dispersos, a predação dessas a partir desses micrometazoários foi observada intensamente. Além disso, foi encontrado um grande número de protozoários pedunculados do gênero *Vorticella* e *Epistylis*. As figuras 5.24. a 5. 28. mostram os organismos encontrados no lodo dessa amostra:



Figura 5. 24. Um micrometazoário semelhante a um anelídeo do gênero *Aelosoma* e um rotífero semelhante ao gênero *Philodina* (250 X).

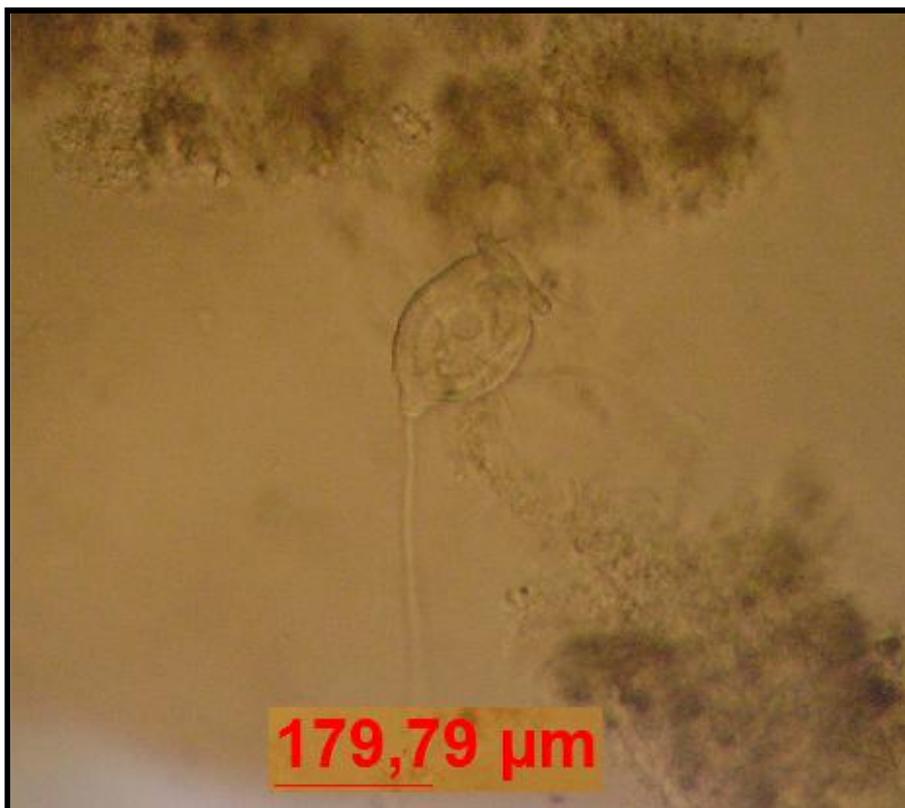


Figura 5. 25. Um ciliado pedunculado semelhante ao gênero *Vorticella* (250 X).



Figura 5. 26. Dois micrometazoários semelhantes a rotíferos do gênero *Philodinavus* (250 X).

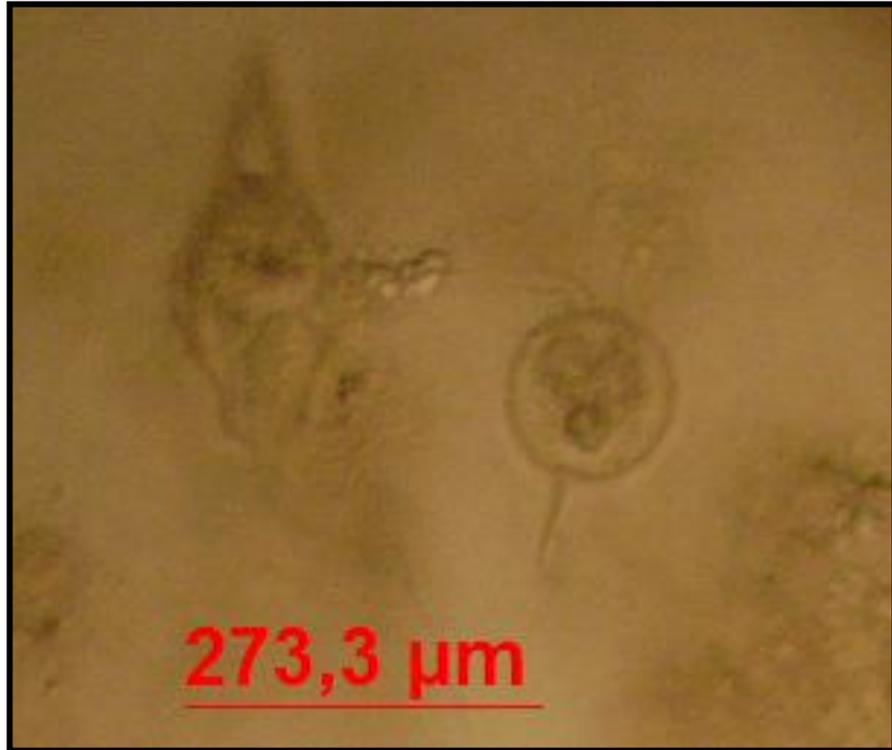


Figura 5. 27. Um rotífero semelhante ao gênero *Ephiphanes* e um ciliado pedunculado semelhante ao gênero *Vorticella* (250 X).



Figura 5. 28. Dois micrometazoários semelhantes a anelídeos do gênero *Aelosoma* e um rotífero semelhante ao gênero *Philodina* (250 X).

### 5. 3. 6. Amostra de esgoto oriundo de refeitórios e sanitários de uma empresa

A avaliação microscópica de uma amostra de lodo do tanque de aeração do esgoto oriundo de refeitórios e sanitários de uma indústria apresentou uma grande quantidade de filamentosas e cianobactérias, de protozoários do gênero *Diffugia* e micrometazoários do gênero *Rotifera*. Logo, esta amostra não se mostrou tão diversa quanto as outras, mas é estável porque apresentou gêneros mais complexos, como os micrometazoários rotíferos. O excesso de filamentosas também pode ser explicado por um desequilíbrio dos nutrientes carbono, nitrogênio e fósforo, principalmente por se tratar de uma água residuária de fácil biodegradação (MUSTERMAN; ECKENFELDER, 1995). As figuras 5.29 a 5.35 apresentam os organismos observados no lodo desta amostra:



Figura 5. 29. Organismo não identificado (250X).

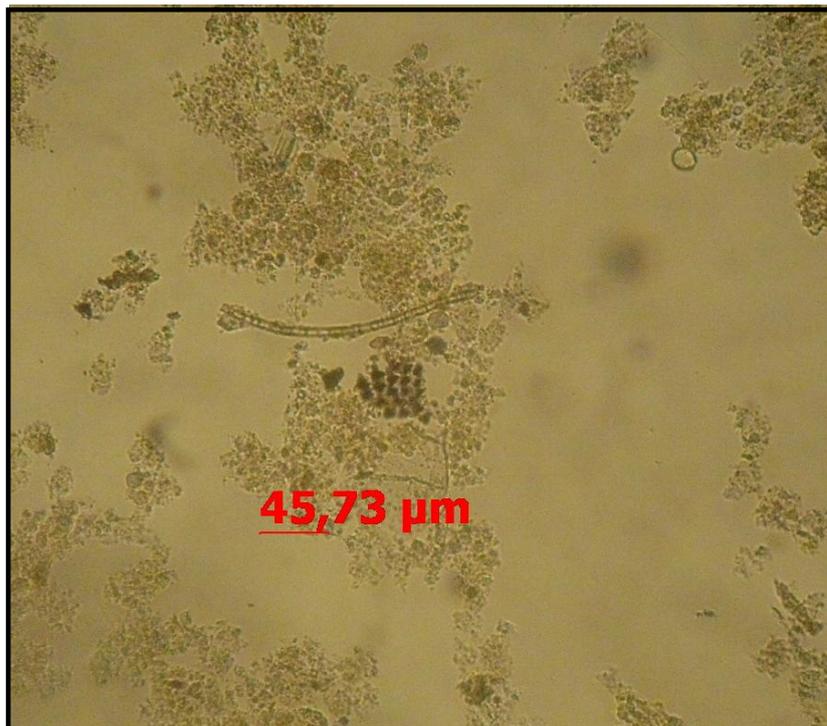


Figura 5. 30. Organismo semelhante a uma cianobactéria do gênero *Microcystis* (250X).

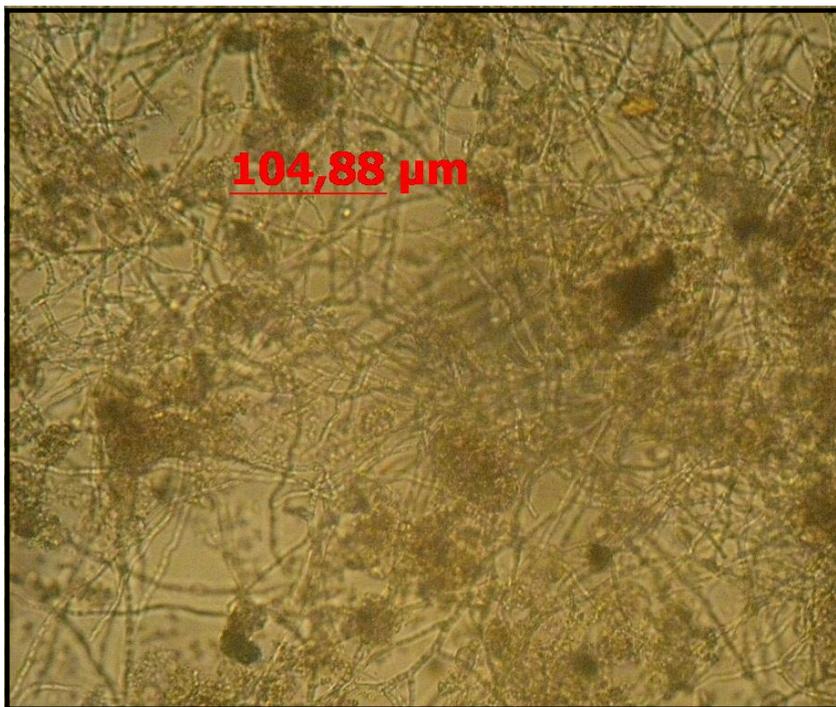


Figura 5. 31. Fotografia demonstrando a abundância de filamentosas na amostra (250X).



Figura 5. 32. Fotografia demonstrando a abundância de filamentosas na amostra (250X).

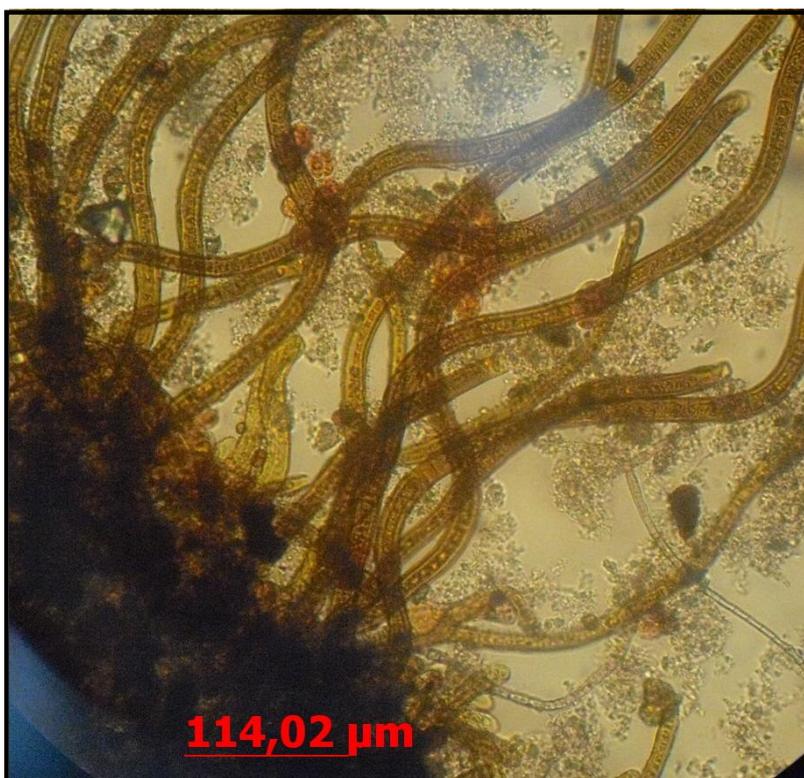


Figura 5. 33. Organismo filamentosos não identificado (250X).



Figura 5. 34. Organismos filamentosos não identificados (250X).

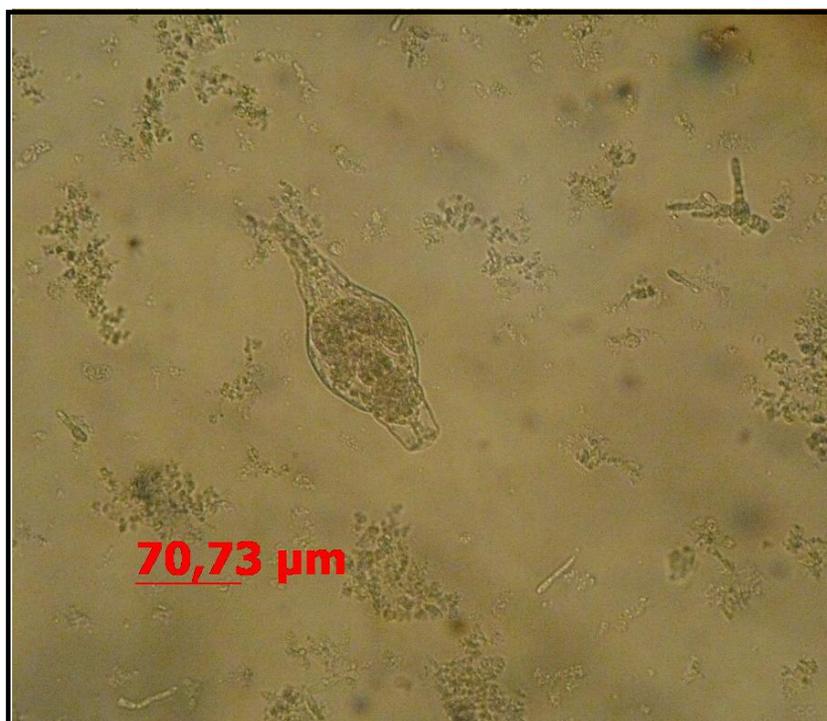


Figura 5. 35. Organismo semelhante a rotífero do gênero *Philodina* (250X).

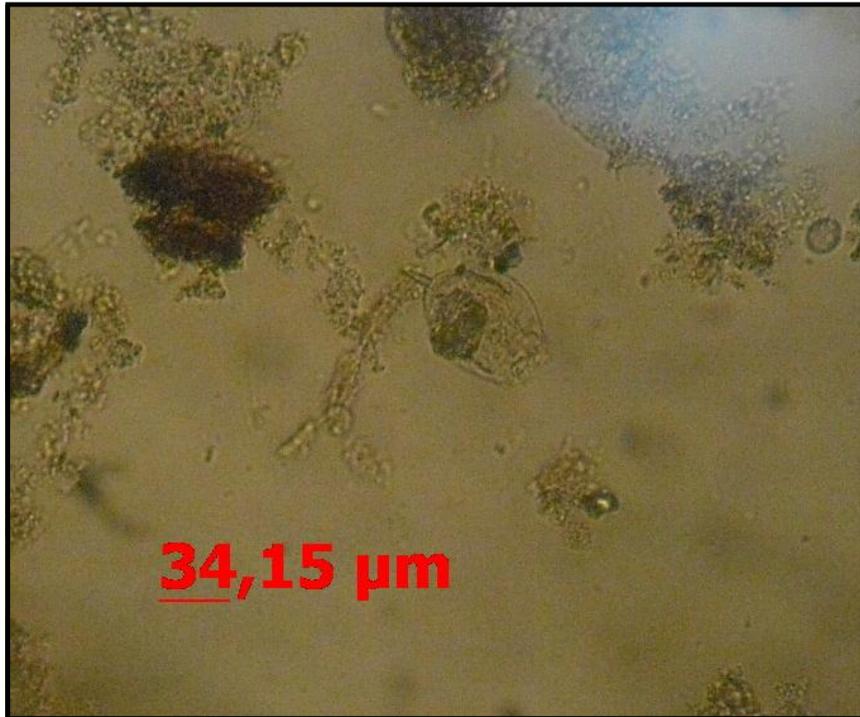


Figura 5. 36. Organismo semelhante a rotífero do gênero Ephiphanes (250X).

#### 5. 4. **Análise qualitativa dos flocos biológicos**

##### 5. 4. 1. Indústria Alimentícia com adição de esgoto

Os flocos biológicos apresentados pelas amostras de lodo da indústria alimentícia com adição de esgoto apresentaram bom tamanho, ou seja, foram satisfatórios quanto à análise quantitativa. Contudo, na análise qualitativa, os flocos apresentaram-se um pouco dispersos, havendo dificuldade na delimitação de um floco. Como se trata de uma indústria em que há uma grande concentração de lipídeos em sua produção, isto pode ter afetado a organização dos flocos biológicos (GIORDANO, 2007).

A **figura 5.37**.demonstra a morfologia dos flocos biológicos desta amostra:

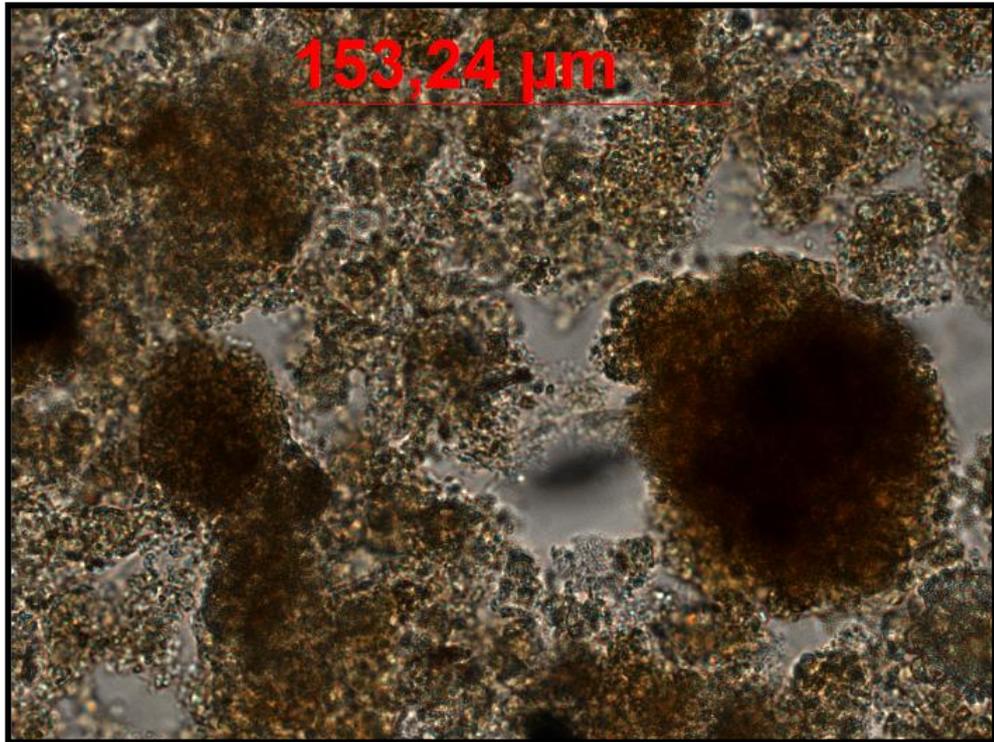


Figura 5. 37. Morfologia dos flocos biológicos do lodo de uma indústria alimentícia com adição de esgoto. Observe que os flocos estão um pouco dispersos e que estão um pouco unidos uns aos outros, dificultando a delimitação de um único floco (400 X).

#### 5. 4. 2. Chorume tratado em reator de laboratório com micronutrientes

Os flocos biológicos desta amostra apresentaram-se com morfologia bastante satisfatória, apresentando-se densos, arredondados e bem delimitados. Apesar de o chorume se tratar de um efluente de baixa biodegradabilidade, o fato de essa amostra ter sido tratada em um reator de escala de laboratório pode ter feito com que o controle tenha sido mais efetivo e os resultados melhores. Além disso, o chorume possui naturalmente alto teor de cálcio e magnésio, por incrustação e esses metais reagem com as substâncias poliméricas melhorando a floculação (WILÉM et al, 2008).

A figura 5. 38. mostra a morfologia dos flocos desse lodo:

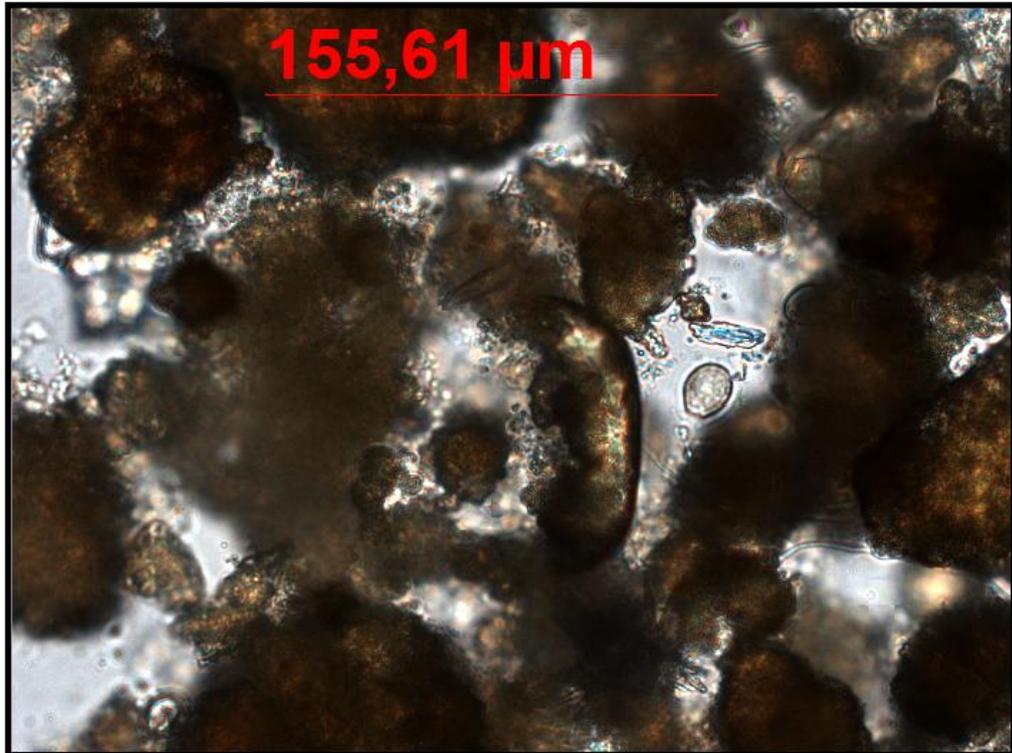


Figura 5.38. Morfologia dos flocos do lodo biológico de um chorume submetido a tratamento biológico com adição de micronutrientes em um reator de escala de laboratório. Observe como os flocos biológicos apresentam-se mais densos, arredondados e mais fácil delimitação (400 x).

#### 5. 4. 3. Indústria de panificação com adição de esgotos

A morfologia dos flocos biológicos do lodo de uma indústria de panificação com adição de esgoto apresentou-se razoavelmente satisfatória, pois os flocos biológicos mostraram-se um pouco dispersos e não tão densos como os flocos da amostra de chorume tratado. A presença de esgoto e a alta biodegradabilidade, aliada a um desbalanço na concentração de carboidratos e nitrogênio (excesso de carboidratos natural no produto) pode ter feito com que organismos filamentosos possam também ter se desenvolvido no tanque de aeração e causado esta aparência nos flocos (MUSTERMAN; ECKENFELDER, 1995). Autores como Jordão e Pessoa (1991) e Musterman e Eckenfelder (1995) descrevem a importância do uso de seletores antes do tanque de aeração para evitar a proliferação de filamentosas em afluentes altamente biodegradáveis.

A figura **5.39**. apresenta a morfoestrutura dos flocos dessa amostra de lodo:

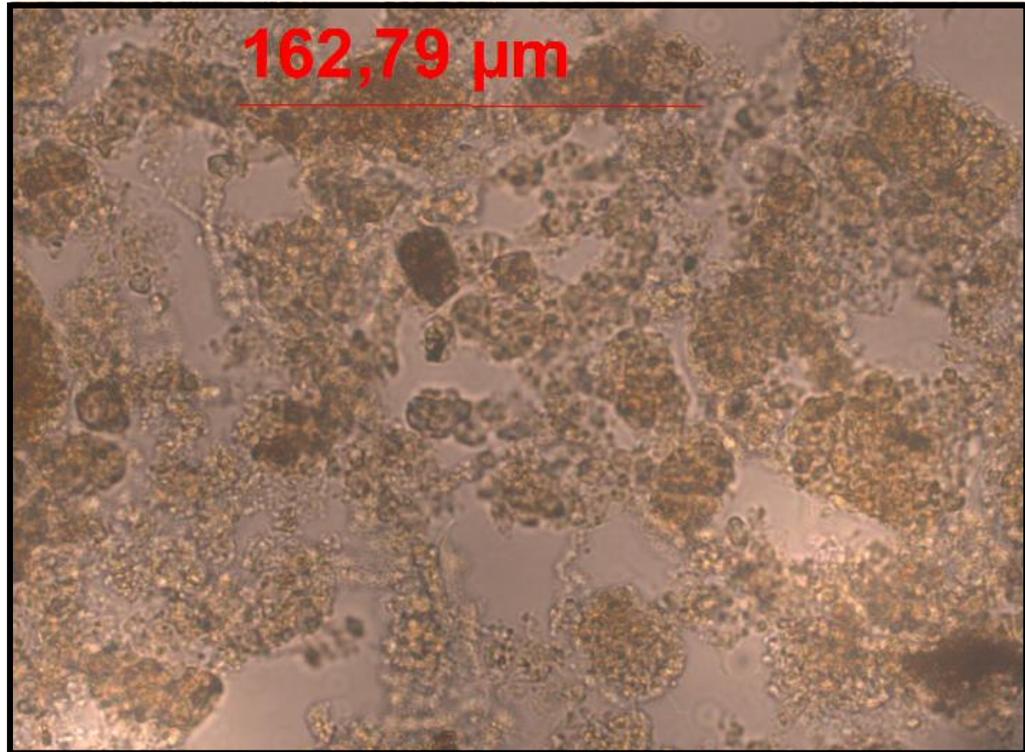


Figura 5. 39. Morfologia dos flocos biológicos do lodo de uma indústria de panificação com adição de esgoto. Observe que os flocos estão um pouco dispersos e que estão unidos uns aos outros, dificultando a delimitação de um único floco (400 X).

#### 5. 4. 4. Indústria de bebidas com adição de micronutrientes

A morfologia dos flocos dessa amostra apresentou-se um pouco melhor do que as de indústria de panificação e de alimentícia com adição de esgoto. Os flocos apresentaram-se mais arredondados, delimitados e densos. Contudo, também se observa a maior presença de filamentosas em relação à amostra de lodo de chorume. O fato de a amostra de chorume ser menos biodegradável não facilita a instalação de filamentosas, embora com a adição de micronutrientes. A figura 5. 40 apresenta a morfologia dos flocos biológicos do lodo de uma indústria de bebidas com adição de micronutrientes:

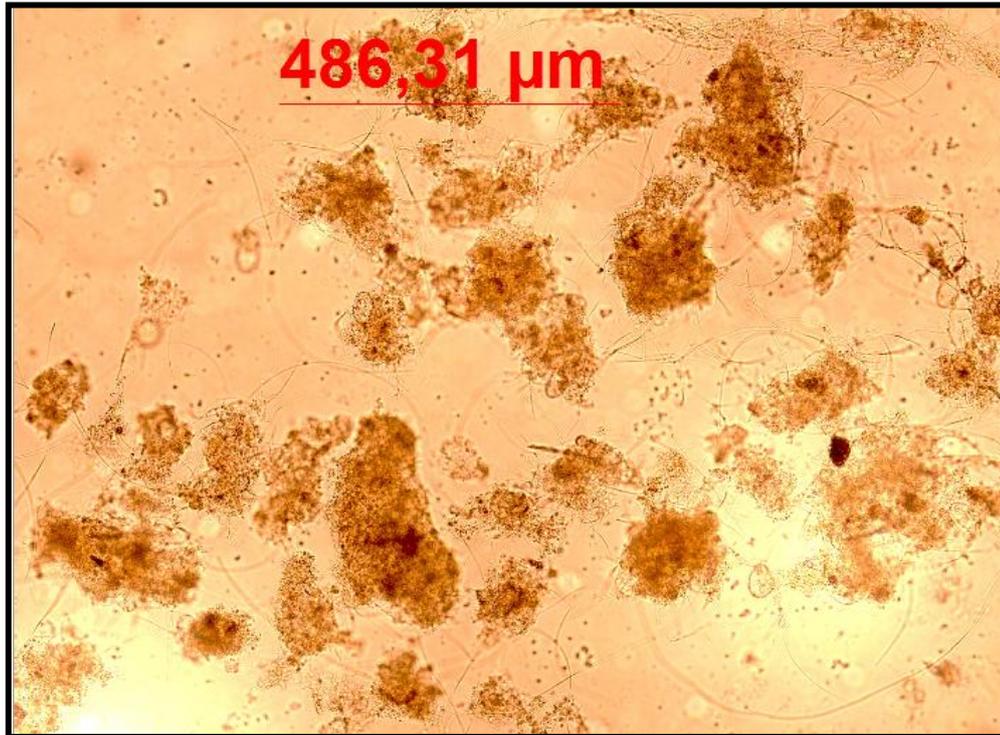


Figura 5. 40. Morfologia dos flocos biológicos do lodo de uma indústria de bebidas com a adição de micronutrientes. Os flocos estão com boa densidade aparente, formato levemente arredondado e de fácil delimitação. Entanto, é grande a concentração de filamentosas em torno do floco. (100 X).

#### 5. 4. 5. Efluente de leite integral semeado em reator de laboratório

Os flocos do lodo proveniente do efluente de leite integral semeado em laboratório apresentaram-se um pouco dispersos (**figura 5. 41**). A alta biodegradabilidade deste efluente facilita a proliferação de filamentosas, entanto a predação intensa desses flocos e filamentosas observada ao microscópio por micrometazoários sugere que a condição desses flocos é provisória (FIATKOWSKA; PAJDAK-STÓS, 2008). Tal fato ainda não pôde ser confirmado, por essa amostra ser semeada próxima à apresentação dessa dissertação.

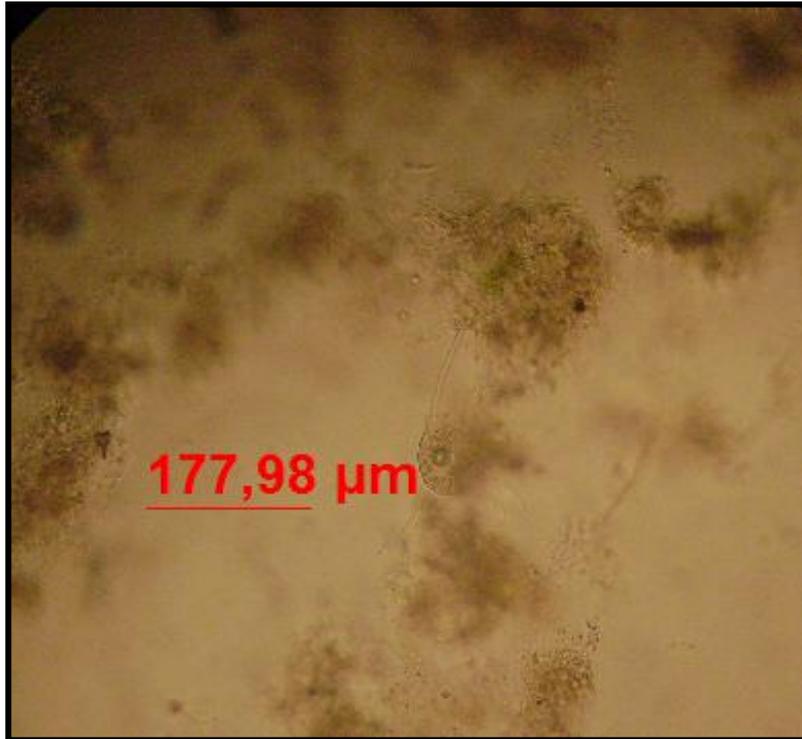


Figura 5. 41. Morfologia dos flocos biológicos da amostra de lodo ativado de efluente de leite integral semeado em reator de laboratório (250 X).

#### 5. 4. 6. Amostra de esgoto oriundo de refeitórios e sanitários de uma empresa

A amostra de esgoto oriundo de refeitórios e sanitários de uma empresa apresentou flocos também flocos mais dispersos que o normal, devido à presença de filamentosas na amostra. Por causa disso, os flocos mostraram-se com formato irregular e de difícil delimitação. Provavelmente, o desequilíbrio entre DBO: N: P foi a causa para a instalação e proliferação de filamentosas (MUSTERMAN; ECKENFELDER, 1995). A figura 5. 42 mostra o aspecto morfoestrutural dos flocos biológicos.

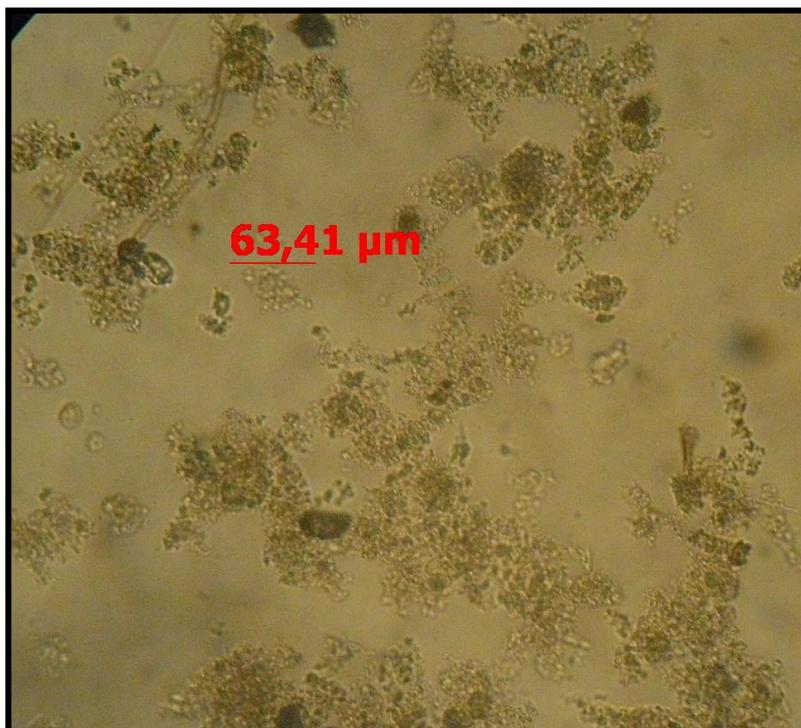


Figura 5. 42. Morfologia dos flocos biológicos da amostra de lodo ativado de esgoto (250 X).

### 5. 5. Tamanho dos flocos

Os valores dos tamanhos dos flocos, suas médias e seus desvios-padrão estão sumarizados na **tabela 5.2.**:

**Tab. 5. 2. Estatística Descritiva do tamanho dos flocos das amostras de diferentes efluentes**

AMOSTRA	TAMANHO DOS FLOCOS ( $\mu\text{m}$ )		
	MÉDIA	N	DESVIO-PADRÃO
1	106,22	149	64,66
2	87,48	149	59,01
3	220,48	151	105,28
4	184,94	150	86,84
5	241,86	150	131,69
6	116,38	150	65,06
Todos os grupos	159,77	899	107,02

Fonte: programa STATISTICA TRIAL 9 (2010)

A **tabela 5. 2** demonstra que a maior média obtida foi a das amostras de efluentes de leite de integral em reatores de laboratório, seguidas das amostras de indústria de panificação com adição de esgoto, das amostras de indústria de bebidas

com adição de micronutrientes, de chorume com micronutrientes e de indústria alimentícia com adição de esgoto. Coincidentemente, os maiores desvios-padrão foram ordenados da mesma forma que as médias, indicando que as amostras com os maiores valores de média são os que possuem maior variabilidade de valores de medidas de tamanho de flocos.

Os valores obtidos com a Análise de Variância estão descritos na **tabela 5. 3.**:

**Tabela. 5. 3. Análise de Variância do tamanho dos flocos das amostras de diferentes efluentes**

VARIÁVEL	EFEITOS			ERROS			Variância	p
	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade (GL)	Quadrado das médias (QM)	SQ	GL	QM		
TAMANHO DOS FLOCOS	3150485	5	630096,9	7135061	893	7989,99	78,86	0,00

Fonte: Adaptado do programa STATISTICA TRIAL 9 (2010). Observe que a análise foi significativa ( $p < 0,05$ ), descartando-se a hipótese nula, em que as médias apresentariam valores iguais. A letra p significa probabilidade.

Os gráficos **5.1.** a **5.6.** demonstram as diferenças nas médias, desvios-padrão, intervalos de confiança, obtidas com a análise de variância do tamanho dos flocos das amostras de diferentes efluentes:

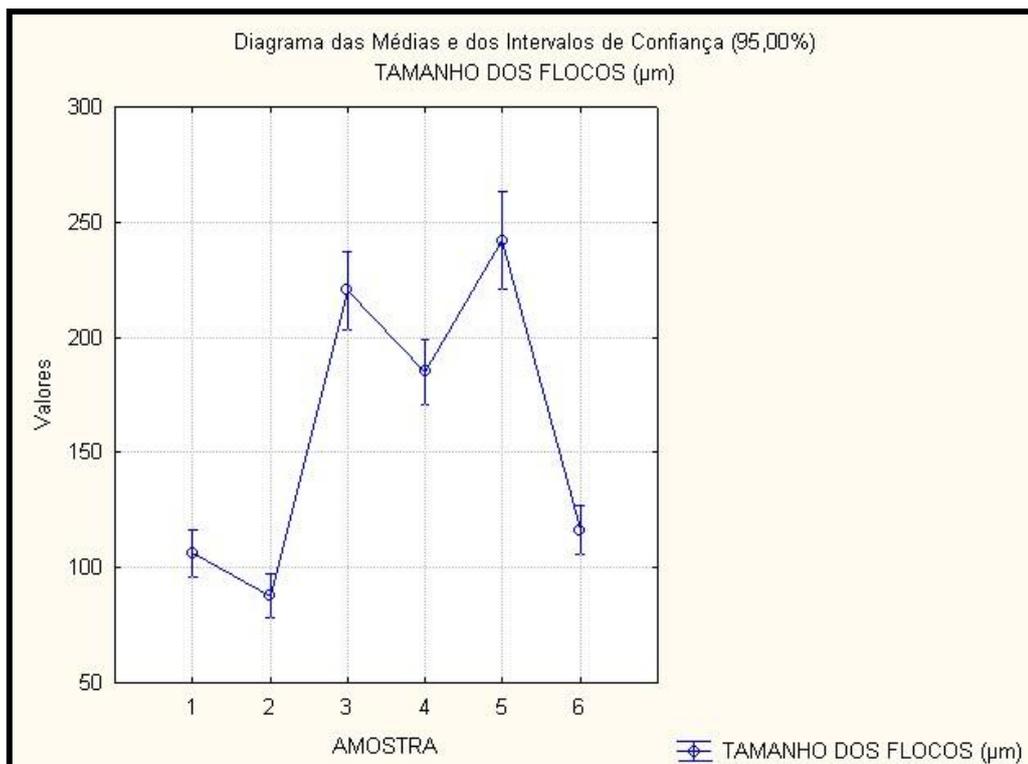


Gráfico 5. 1. Diagrama de médias e intervalos de confiança. O diagrama acima, produzido no programa STATISTICA TRIAL 9, mostra quais foram as médias das medições dos tamanhos dos flocos e os intervalos de confiança nos quais se encontram 95% dos valores medidos. Caracterização das amostras: 1 (chorume com adição de micronutrientes), 2 (alimentícia com adição de esgoto); 3 (panificação com adição de esgoto); 3 (bebidas com adição de micronutrientes), 5 (laticínios sem adição de micronutrientes) e 6 (esgoto)

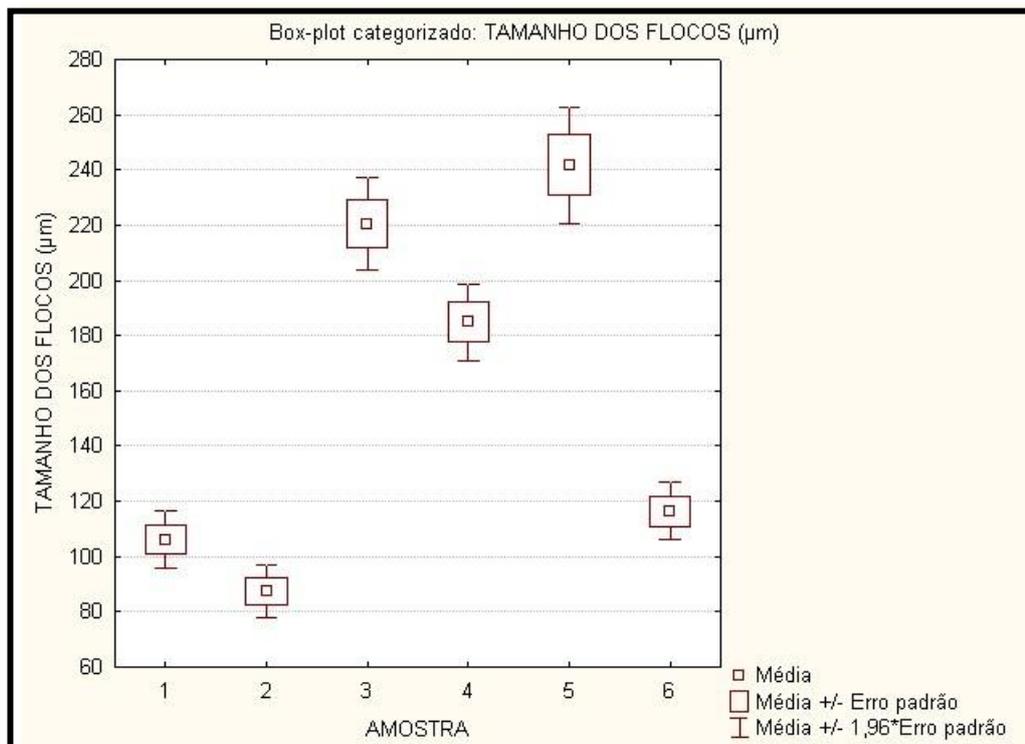


Gráfico 5. 2. Box-plot categorizado do tamanho dos flocos. O quadrado central do Box-plot representa a média. O retângulo ao redor da média representa o erro-padrão associado aos valores obtidos e os braços do retângulo representam o erro-padrão.

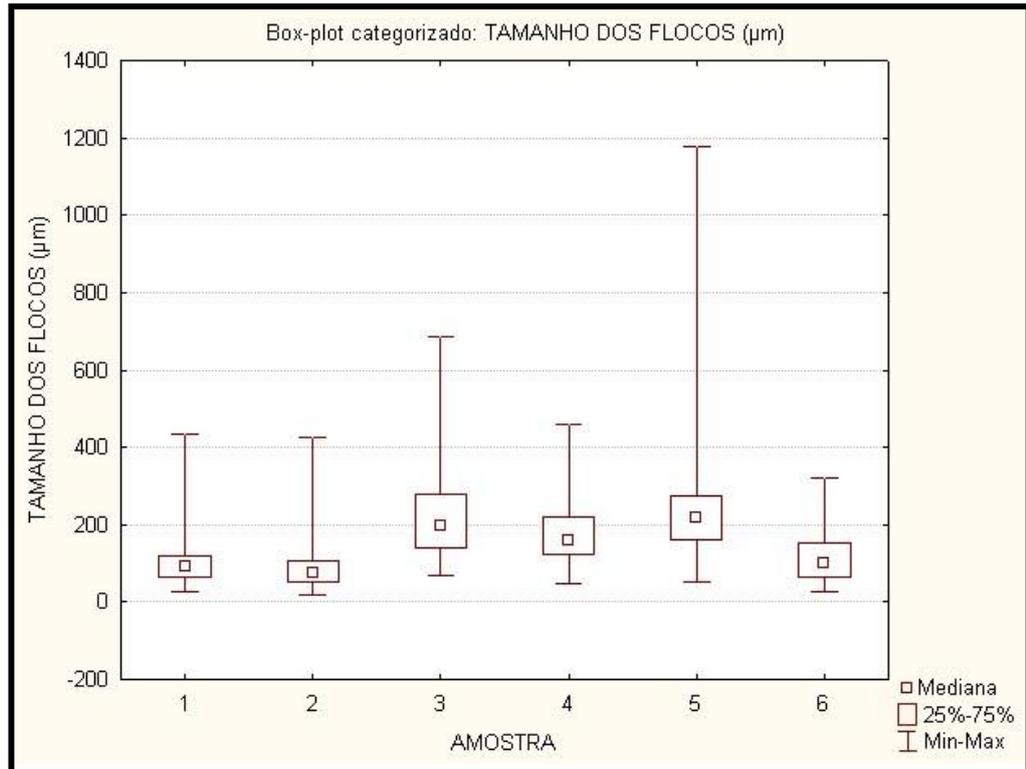


Gráfico 5. 3. Box-plot categorizado do tamanho dos flocos. O Box-plot mostra as medianas (quadrados centrais), que são os valores centrais de todos os valores obtidos nas medições dos flocos. O retângulo ao redor da mediana representa os valores de tamanho dos percentis 25% a 75%, onde se encontram 50% dos valores de medições do tamanho dos flocos. Os braços do retângulo representam os valores mínimos e máximos de tamanho de flocos encontrados. As amostras com menores medianas apresentaram os menores intervalos de tamanhos de flocos. Caracterização das amostras: 1 (chorume com adição de micronutrientes), 2 (alimentícia com adição de esgoto); 3 (panificação com adição de esgoto); 4 (bebidas com adição de micronutrientes), 5 (laticínios sem adição de micronutrientes) e 6 (esgoto).

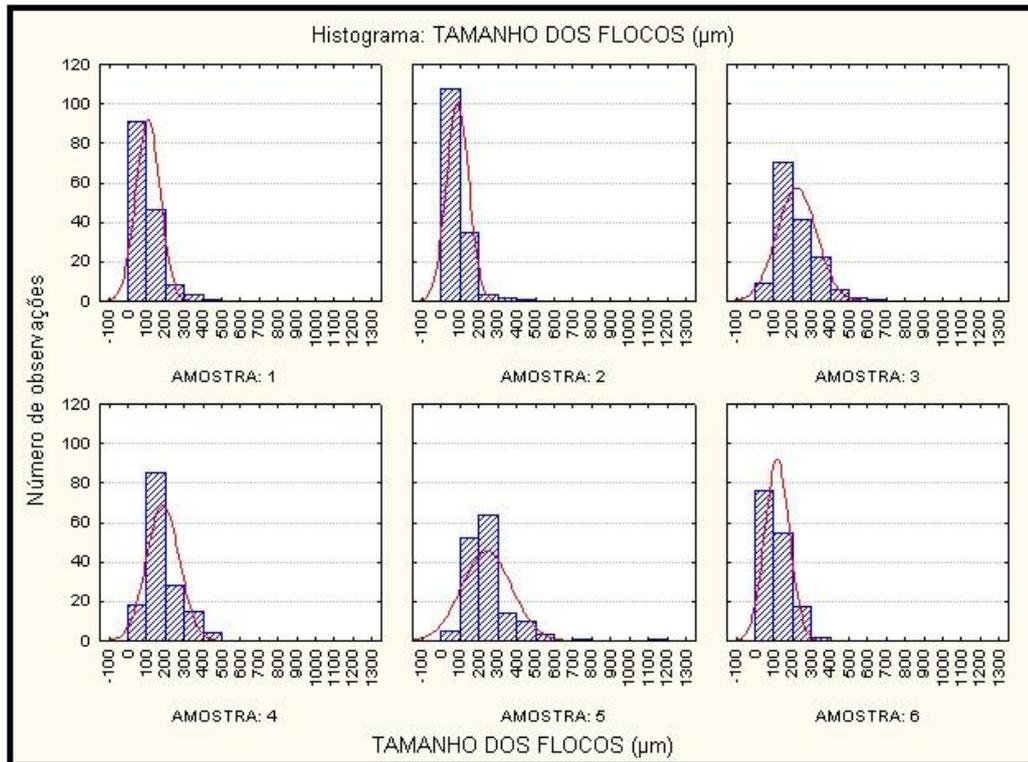


Gráfico 5. 4. Histograma com os valores de medições do tamanho dos flocos. A plotagem dos valores de tamanho de flocos na forma de um histograma com número de observações demonstra que o tamanho dos flocos é uma variável que apresenta distribuição normal, condição essencial para uma análise estatística paramétrica como a Análise de Variância. Caracterização das amostras: 1 (chorume com adição de micronutrientes), 2 (alimentícia com adição de esgoto); 3 (panificação com adição de esgoto); 4 (bebidas com adição de micronutrientes), 5 (laticínios sem adição de micronutrientes) e 6 (esgoto).

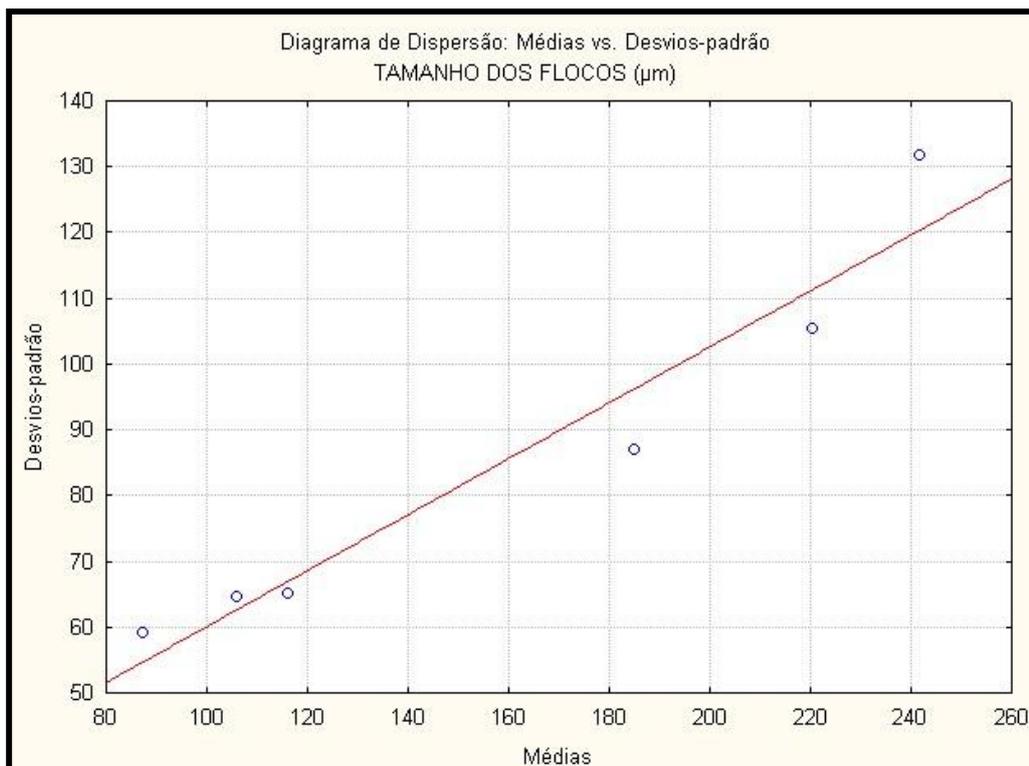


Gráfico 5. 5. Diagrama de dispersão da média em função dos desvios-padrão. Neste diagrama, é observado que as amostras de efluentes de indústria alimentícia com adição de esgoto e de chorume tratado com adição de micronutrientes apresentam menor desvio-padrão, respectivamente e, por isso, representam pontos bem próximo à reta. As amostras de efluentes de leite integral, de indústrias de panificação com a adição de esgoto e de bebidas com a adição de micronutrientes apresentaram, respectivamente, o maior desvio-padrão e, por isso, são representadas por pontos mais afastados da reta.

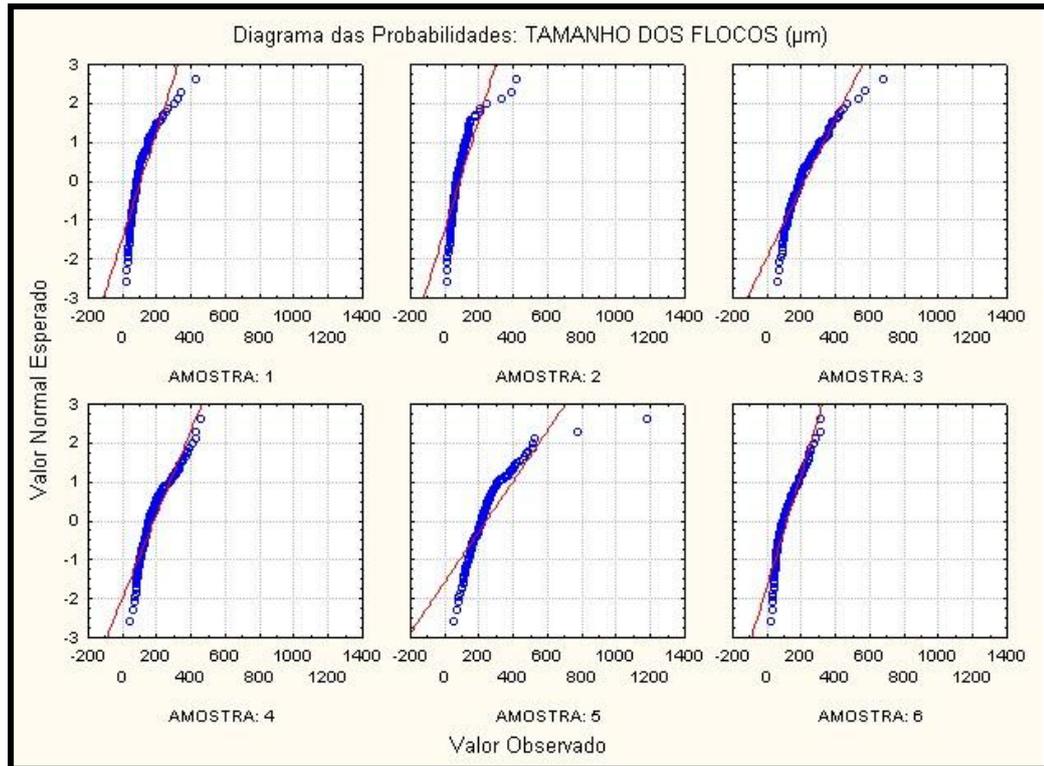


Gráfico 5. 6. Plotagem das probabilidades. Este gráfico representa a distribuição da dispersão dos valores observados em relação aos valores normais esperados. A amostra de efluente de indústria de bebidas com adição de micronutrientes apresentou a maior semelhança entre os valores observados e esperados, enquanto que a amostra de efluentes da indústria alimentícia com adição de esgoto foi a que apresentou maior semelhança dos padrões observados e esperados. Caracterização das amostras: 1 (chorume com adição de micronutrientes), 2 (alimentícia com adição de esgoto); 3 (panificação com adição de esgoto); 4 (bebidas com adição de micronutrientes), 5 (laticínios sem adição de micronutrientes) e 6 (esgoto).

## 5. 6. Teste de sedimentabilidade

O gráfico 5. 7. demonstra os valores encontrados:

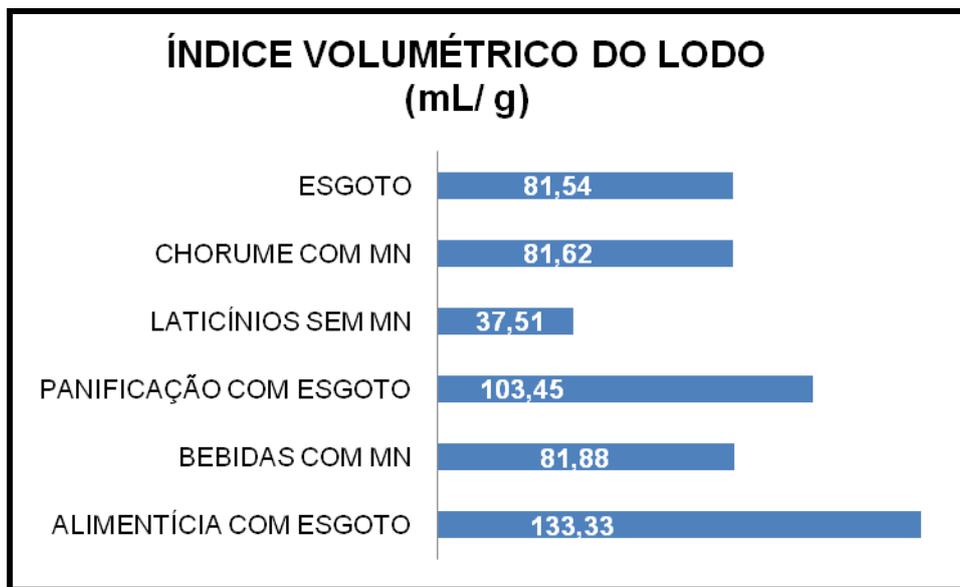


Gráfico 5. 7. Índice Volumétrico do Lodo das amostras de efluentes coletadas nesta dissertação. Os valores estão apresentados no gráfico de barras.

Todos os testes de sedimentabilidade, exceto o dos laticínios, ficaram dentro dos valores previstos como ótimos por Jenkins et al (1993) e Jordão e Pessôa (1991). Esses autores indicam que índices volumétricos do lodo entre 80 a 120 mL/g e 80 a 150 mL/g, respectivamente, são valores considerados bons. Desta forma, apenas a amostra da indústria alimentícia com esgoto ficaria com um índice acima do ótimo indicado por Jenkins (1993). A amostra de efluente de laticínios apresentou boa sedimentação em proveta, mas seu baixo RNFV fez com que não apresentasse I.V.L. dentro do apropriado na literatura. Estes resultados corroboram que a adição de micronutrientes melhora a sedimentabilidade do lodo. As amostras que apresentaram maiores I.V.L. foram as de indústria alimentícia com adição de esgotos (133 mL/g) e a panificação com micronutrientes (103 mL/g). Coincidentemente, estas foram as amostras que apresentaram maior concentração de filamentosas. Grandes concentrações de filamentosas diminuem a densidade do lodo, por formar pontes entre os flocos, dificultando sua segregação (FIATKOWSKA; PAJDAK-STÓS, 2008).

A **tabela 5. 4.** mostra os valores de sedimentação obtidos em proveta de 1000 L após 30 minutos ( $V_{30}$ ) e os valores de resíduos não filtrados totais (RNFT) ou

sólidos suspensos totais (SST), que foram aplicados na fórmula descrita na metodologia.

**Tabela 5. 4. Valores de sedimentação do lodo após 30 minutos em proveta de 1000 mL e de resíduos não filtráveis totais (RNFT) e resíduos não filtráveis voláteis de amostra de efluentes.**

AMOSTRA	V30 (mL)	RNFT (mg/ L)
ALIMENTÍCIA COM ESGOTO	480	3600
BEBIDAS COM MN	390	4763
PANIFICAÇÃO COM ESGOTO	420	4060
LATICÍNIOS SEM MN	135	3599
CHORUME COM MN	235	2879*
ESGOTO	390	4783

Fonte: Laboratório de físico-química da TECMA (2010)

## 5. 7. Teste de Respiração

O teste de respiração realizado com as amostras de efluentes está representado no **gráfico 5. 8.:**



apresentaram médias e medianas baixas, com alto desvio-padrão e grande distância entre os valores mínimos e máximos de oxigênio. Os **gráficos 5.9 e 5.10** demonstram isso:

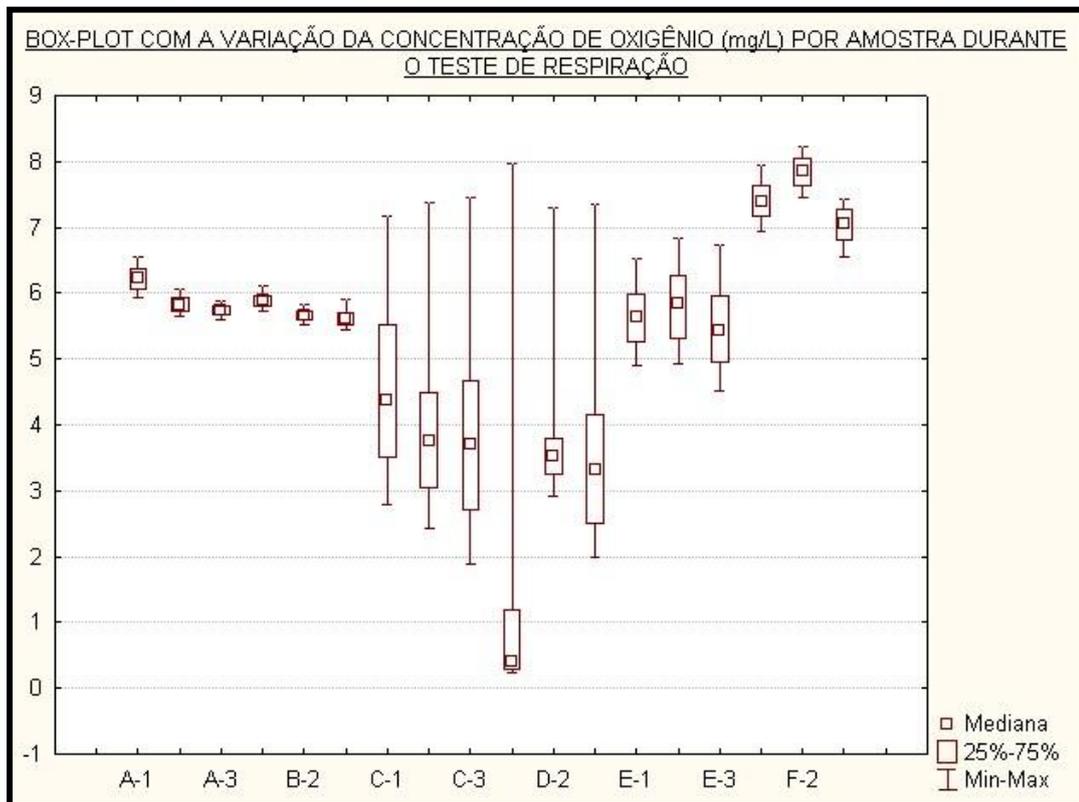


Gráfico 5. 9. Box-plot com as medianas, quartis e intervalos de valores máximos e mínimos da variação da concentração de oxigênio por amostra durante o teste de respiração. Legendas das amostras: A-1, A-2 e A-3 (chorume com micronutrientes); B-1, B-2 e B-3 (indústria alimentícia com adição de esgoto); C-1, C-2 e C-3 (laticínios sem micronutrientes); D-1, D-2 e D-3 (indústria de panificação com adição de esgoto), E-1, E-2 e E-3 (indústria de bebidas com micronutrientes) e F-1, F-2 e F-3 (esgoto).

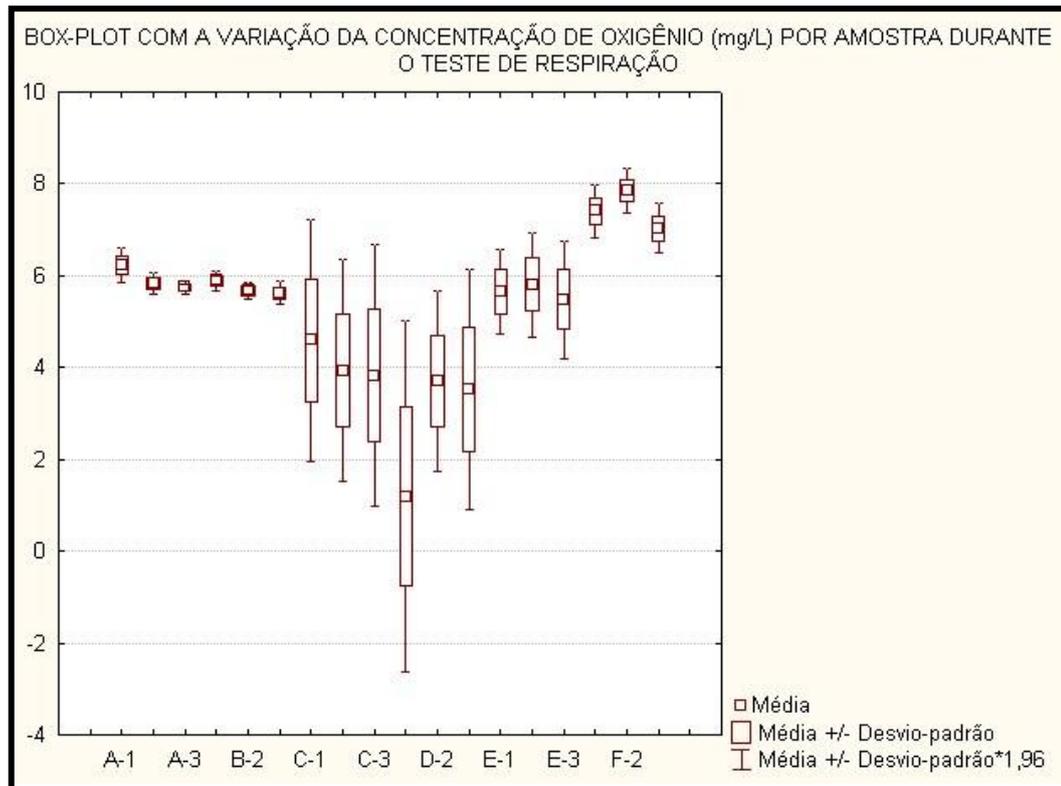


Gráfico 5. 10 . Box-plot com as médias, erros padrão e desvios-padrão da variação da concentração de oxigênio por amostra durante o teste de respiração. Legendas das amostras: A-1, A-2 e A-3 (chorume com micronutrientes); B-1, B-2 e B-3 (indústria alimentícia com adição de esgoto); C-1, C-2 e C-3 (laticínios sem micronutrientes); D-1, D-2 e D-3 (indústria de panificação com adição de esgoto) E-1, E-2 e E-3 (indústria de bebidas com micronutrientes) e F-1, F-2 e F-3 (esgoto).

Uma das possíveis causas para que a respiração das amostras de efluentes de bebidas e panificação com micronutrientes é que estes se tratam de efluentes com maior biodegradabilidade em relação aos outros. Efluentes de alta biodegradabilidade têm sua maior parte de sua composição orgânica na forma de DQO solúvel biodegradável, que é rapidamente capturada pelo floco por absorção física, química e biológica (ANDREOTOLLA, 2004; DIEZ, 2004; ECKENFELDER, 1989; SILVA; MARA, 1979). O chorume, por se tratar de um composto com baixa biodegradabilidade, não apresentou um teste de respiração tão eficiente quanto os dois efluentes acima, embora os micronutrientes tenham otimizado a degradação da parte biodegradável. Uma das explicações para a menor eficiência da respiração do lodo de efluente de indústria alimentícia com adição de esgoto pode ser a não adição de micronutrientes, que não otimizou o metabolismo da microbiota do mesmo. Além disso, este tipo de efluente possui uma grande concentração de

gordura natural, o que também pode ter sido responsável pela menor capacidade respiratória.

### 5. 8. Detecção de metais

A concentração dos metais cálcio, zinco, magnésio, cobalto e cobre estão expressas nas **tabelas 5. 5. e 5. 6.**, a seguir:

**Tabela 5. 5. Concentração de metais (miligramas) por quilo de lodo ativado seco.**

AMOSTRA	Concentração em mg/Kg de lodo seco				
	Cobre	Zinco	Cobalto	Magnésio	Cálcio
CHORUME COM MN (SEM RETIRADA DE CÁLCIO)	171	1534	11	3201	50954
CHORUME COM MN (COM RETIRADA DE CÁLCIO)	10,2	25,7	2,8	2532	5699
ALIMENTÍCIA COM ESGOTO	335	2175	15	1800	9504
BEBIDAS COM MN	29	75	< 2	1596	17765
PANIFICACAO COM ESGOTO	330	1377	6	2630	15647
LATICÍNIOS SEM MN	56	1105	1	2312	8530
ESGOTO	61,3	11,4	1,5	1128	6324

Fonte: Laboratório de Físico-química e de Espectrometria da TECMA (2010).

**Tabela 5. 6. Concentração de metais (miligramas) por litro de extrato lixiviado.**

AMOSTRA	Concentração em mg/L de extrato lixiviado				
	Cobre	Zinco	Cobalto	Magnésio	Cálcio
CHORUME COM MN (SEM RETIRADA DE CÁLCIO)	6,4	57,5	0,420	120,0	1910
CHORUME COM MN (COM RETIRADA DE CÁLCIO)	1,57	3,940	0,44	388,6	874,8
ALIMENTÍCIA COM ESGOTO	14,2	92,1	0,640	76,3	403
BEBIDAS COM MN	0,3	0,9	< 0,02	18,8	209
PANIFICACAO COM ESGOTO	3,1	12,8	0,042	30,3	145
LATICÍNIOS SEM MN	2,1	41,6	0,046	87	321
ESGOTO	3,79	0,705	0,09	69,8	391,44

Fonte: Laboratório de Físico-química e de Espectrometria da TECMA (2010)

As concentrações de metais obtidas mostram variações razoáveis com base nos tipos de efluentes. Quando esses valores são comparados com a amostra de chorume que não teve retirada de cálcio antes da análise de metais, os desvios-padrão são muito maiores, principalmente, com relação ao cálcio. Por isso, decidiu-se discutir os valores de concentração de metais, excluindo os da amostra de chorume sem retirada de cálcio e comparando-os com os obtidos pela TECMA nos anos de 1996 e 1997.

Com relação ao mínimo valor de concentração de metais obtidos, a concentração mínima de cobre é de 6,73 mg/ Kg de lodo seco (amostra de laticínios de 1997), seguida de 11,4 mg/ Kg de lodo seco para o metal zinco (amostra de esgoto), 1 mg/ Kg de lodo seco para cobalto (amostra de laticínios de 2010), 692 mg/ Kg de lodo seco para magnésio (amostra de laticínios de 1997) e 3968 mg/ Kg de lodo seco para cálcio (amostra de laticínios de ). Pode-se concluir as amostras de laticínios apresentam as quantidades mínimas de nutrientes metálicos necessárias para o funcionamento do processo dos lodos ativados. Além disso, nesse tipo de efluente não houve adição de esgoto ou nutrientes, justificando um menor valor de concentração desses metais. A amostra de esgoto, por também não estar combinada com nenhum outro tipo de efluente, acabou por apresentar valores baixos de metais e o menor valor de concentração de zinco.

Com relação ao máximo valor de concentração de metais obtidos, a concentração máxima de cobre é de 335 mg/ Kg de lodo seco (amostra de efluente alimentício com adição de esgoto), seguida de 2175 mg/ Kg de lodo seco para o metal zinco (amostra de efluente alimentício com adição de esgoto), 15 mg/ Kg de lodo seco para cobalto (amostra de efluente alimentício com adição de esgoto), 2630 mg/ Kg de lodo seco para magnésio (amostra de panificação com adição de esgotos) e 17765 mg/ Kg de lodo seco para cálcio (amostra de efluente de bebidas com micronutrientes). As amostras de indústria alimentícia - bebidas, panificação e biscoito - apresentaram maior concentração de nutrientes metálicos, provavelmente porque apresentam maior concentração de matéria orgânica e ainda tiveram adição de metais na forma de esgoto ou de micronutrientes.

A concentração de cálcio maior encontrada é a da amostra de chorume sem retirada de cálcio (50954 mg/L). O lodo proveniente de chorume é naturalmente rico em matéria inorgânica (tanto que os sólidos dissolvidos desta amostra foram 47% e 53%), principalmente cálcio, o que lhe confere alta dureza. Além dessa composição

natural característica do chorume, próprio tratamento envolve o uso de cálcio para a precipitação da matéria dissolvida deste efluente. Isto levou a uma composição rica em cálcio, principalmente, por este efluente, o que pode explicar suas ótimas propriedades de floculação e sedimentabilidade (GIORDANO, 2003). O cálcio é um íon essencial na formação do floco, pois se agrega à natureza negativa das substâncias poliméricas extracelulares. O cálcio também é componente essencial para o transporte pela membrana plasmática das células e por isso aumenta o acesso a outros metais pela mesma (BURGESS; QUARMBY; STEPHENSON, 1999; WILÉN et al, 2008; WILÉN et al, 2008). Com a retirada do cálcio em uma nova amostra de chorume, foi possível observar a diferença de concentração de cálcio antes e após o tratamento de precipitação de carbonatos. Observou-se que a retirada de cálcio antes da análise de metais diminuiu em 45255 mg/ L a concentração de cálcio de chorume sem o mesmo tratamento de retirada. O tratamento de precipitação também diminuiu bastante a concentração de magnésio, pois o magnésio, por ser um cátion divalente, também precipita na forma de carbonatos.

A concentração de cálcio também foi alta nas outras amostras, devido o fato de ser um macronutriente amplamente utilizado pela célula e essencial para a propriedade de floculação biológica. O segundo metal de maior concentração nas amostras foi o magnésio, que é também considerado um macronutriente, por ser cofator de diversas enzimas e ainda eletrólito secundário (podendo substituir o cálcio) no transporte pela membrana plasmática (BERG; TIMOCZKO; STRYER, 2002; NELSON; COX, 2002; JELLISON et al, 1997). O zinco foi o terceiro metal mais concentrado, porque é cofator e faz parte da estrutura de mais enzimas do que o cobre (BERG; TIMOCZKO; STRYER, 2002; NELSON; COX, 2002). O cobalto, por ser um metal, quase que estritamente relacionado à composição da vitamina B12, sendo encontrado em outras enzimas de espécies de bactérias com metabolismo específico, é que apresentou menor concentração (BURGESS; QUARMBY; STEPHENSON, 1999; GIBAS, 2008).

Os trabalhos anteriores que tratam da adição de micronutrientes em lodos ativados disponíveis sempre mediram as concentrações de metais no efluente, ou seja, em miligramas de metal por litro de efluente (líquido residual mais sólido), o que difere do objetivo desta dissertação que foi a medição da concentração de micronutrientes no lodo, em miligramas de metal por quilograma de lodo ativado

seco. O trabalho publicado mais próximo e comparável a esta dissertação é o trabalho de Burgess, Quarmby e Stephenson (1999) que trata de uma revisão sobre a o papel dos micronutrientes no tratamento de efluentes industriais por lodos ativados. Neste trabalho, a concentração de metais teoricamente requerida pelos microrganismos é demonstrada na forma de miligramas de metal por litro do peso seco da composição celular. Entretanto, as concentrações mostradas neste estudo são bem inferiores às encontradas neste trabalho, variando entre 0,01 a 4,0 mg/L para todos os metais, enquanto as concentração obtidas nesta dissertação variaram de < 2 a 50954 mg/L. Os únicos dados que podem ser comparados com esta dissertação são laudos obtidos na empresa TECMA nos anos 90, que pesquisaram a porcentagem de metais no lodo seco e a concentração de metais em miligramas de metal por quilograma de lodo seco, respectivamente.

As diferenças nas concentrações de metais entre as amostras deste estudo foram comparadas com dois laudos técnicos que expressam a concentração de metais encontrada no lodo. Os dados estatísticos não paramétricos estão expressos na **tabela 5. 7. e 5. 8.** e nos **gráficos 5. 11 a 5. 17:**

**Tabela 5. 7. Tratamento estatístico não-paramétrico para a comparação das concentrações de metais das amostras em que se estudou miligrama de metal por quilograma de lodo seco (com a amostra de chorume sem retirada de cálcio).**

VARIÁVEL	CONCENTRAÇÃO DE METAIS (mg/Kg de lodo seco)			
	MÉDIA	MÍNIMO	MÁXIMO	DESVIO-PADRÃO
[Cobre]	116,36	6,730	335,00	131,67
[Zinco]	756,34	11,400	2175,00	806,87
[Cobalto]	5,89	1,000	15,00	5,16
[Magnésio]	1895,26	692,300	3201,00	828,41
[Cálcio]	14124,67	3968,000	50954,00	14528,90

Fonte: Adaptado do programa STATISTICA TRIAL 9 (2010)

**Tabela 5. 8. Tratamento estatístico não-paramétrico para a comparação das concentrações de metais das amostras em que se estudou miligrama de metal por quilograma de lodo seco (sem a amostra de chorume sem retirada de cálcio).**

VARIÁVEL	CONCENTRAÇÃO DE METAIS (mg/Kg de lodo seco)			
	MÉDIA	MÍNIMO	MÁXIMO	DESVIO-PADRÃO
[Cobre]	109,529	6,730	335,00	139,048
[Zinco]	659,138	11,400	2175,00	804,272
[Cobalto]	5,249	1,000	15,00	5,126
[Magnésio]	1732,038	692,300	2630,00	714,350
[Cálcio]	9521,000	3968,000	17765,00	4822,006

Fonte: Adaptado do programa STATISTICA TRIAL 9 (2010)

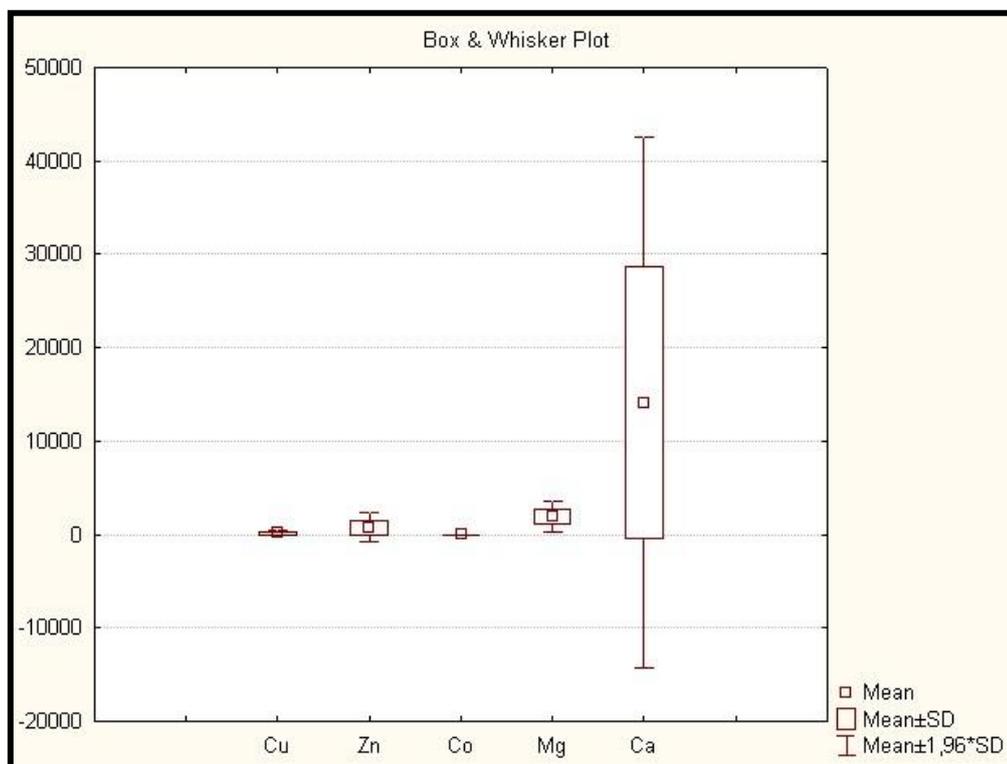


Gráfico 5. 11. Diferença nas médias de concentração dos metais cobre, zinco, cobalto, magnésio e cálcio entre as seis amostras de efluentes (com a amostra de chorume sem retirada de carbonatos).

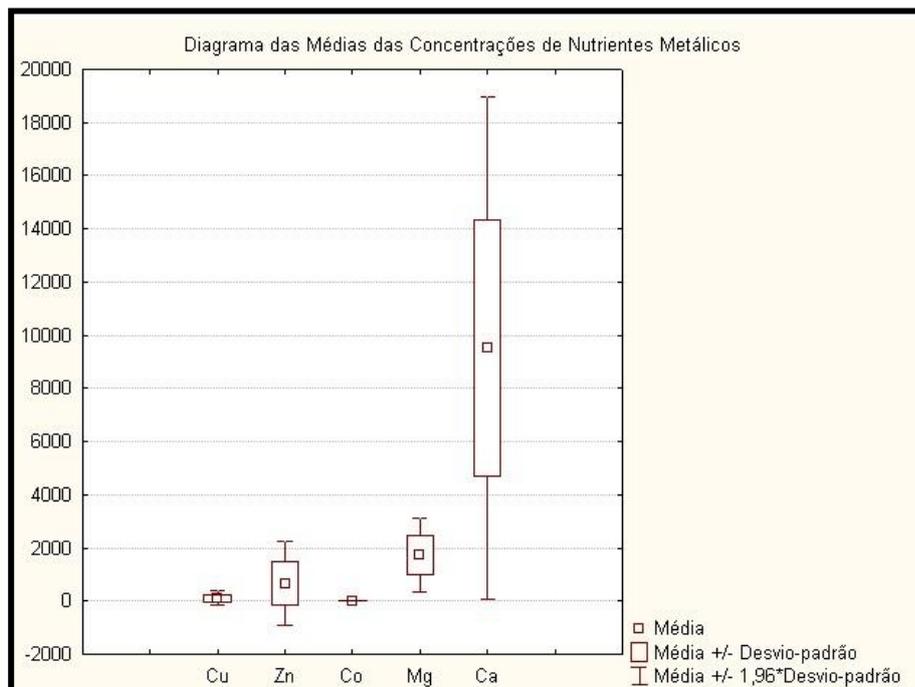


Gráfico 5. 12. Diferença nas médias de concentração dos metais cobre, zinco, cobalto, magnésio e cálcio entre as seis amostras de efluentes (sem a amostra de chorume em que não houve retirada de carbonatos).

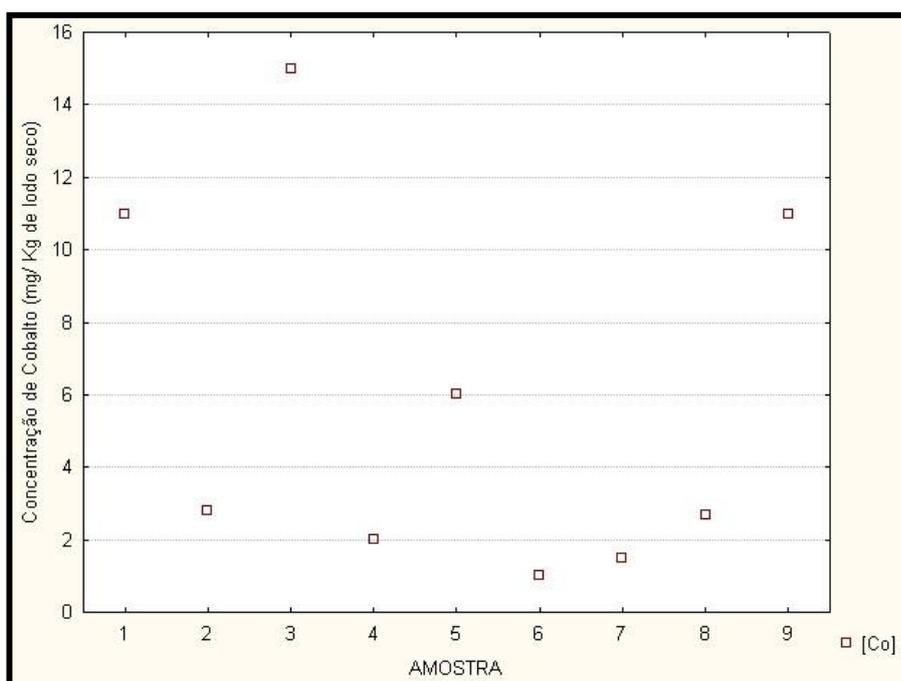


Gráfico 5. 13. Concentrações de cobalto (mg/ Kg de lodo seco) nas diferentes amostras de lodos de diferentes efluentes. Legendas: 1 (chorume com micronutrientes sem retirada de cálcio); 2 (chorume com micronutrientes sem retirada de cálcio); 3 (alimentícia com esgoto); 4 (bebidas com

micronutrientes); 5 (panificação com esgoto); 6 (laticínios sem micronutrientes); 7 (esgoto); 8 (laticínios 23/05/97); 9 (laticínios 06/08/96).

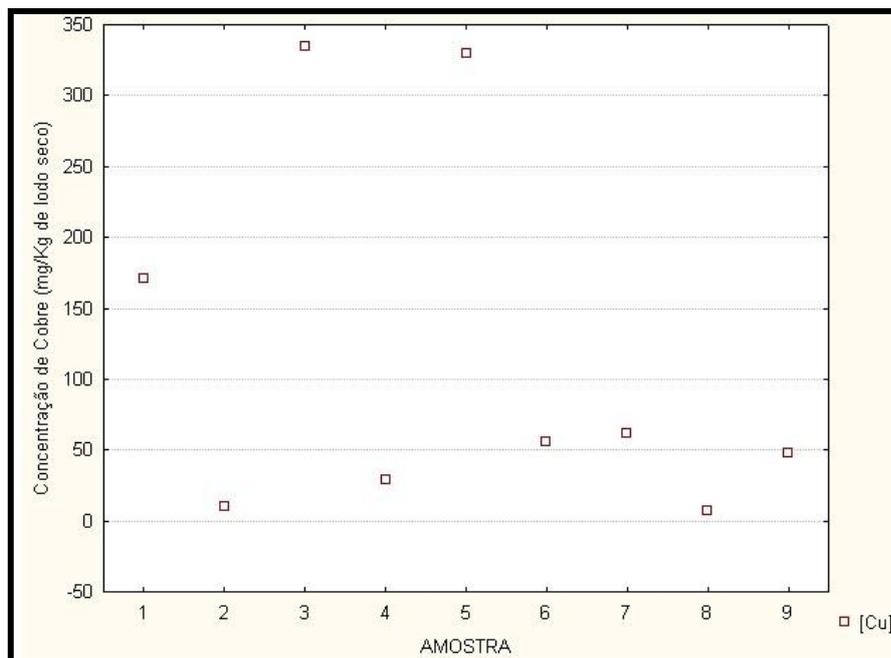


Gráfico 5. 14. Concentrações de cobre (mg/ Kg de lodo seco) nas diferentes amostras de lodos de diferentes efluentes. Legendas: 1 (chorume com micronutrientes sem retirada de cálcio); 2 (chorume com micronutrientes sem retirada de cálcio); 3 (alimentícia com esgoto); 4 (bebidas com micronutrientes); 5 (panificação com esgoto); 6 (laticínios sem micronutrientes); 7 (esgoto); 8 (laticínios 23/05/97); 9 (laticínios 06/08/96).

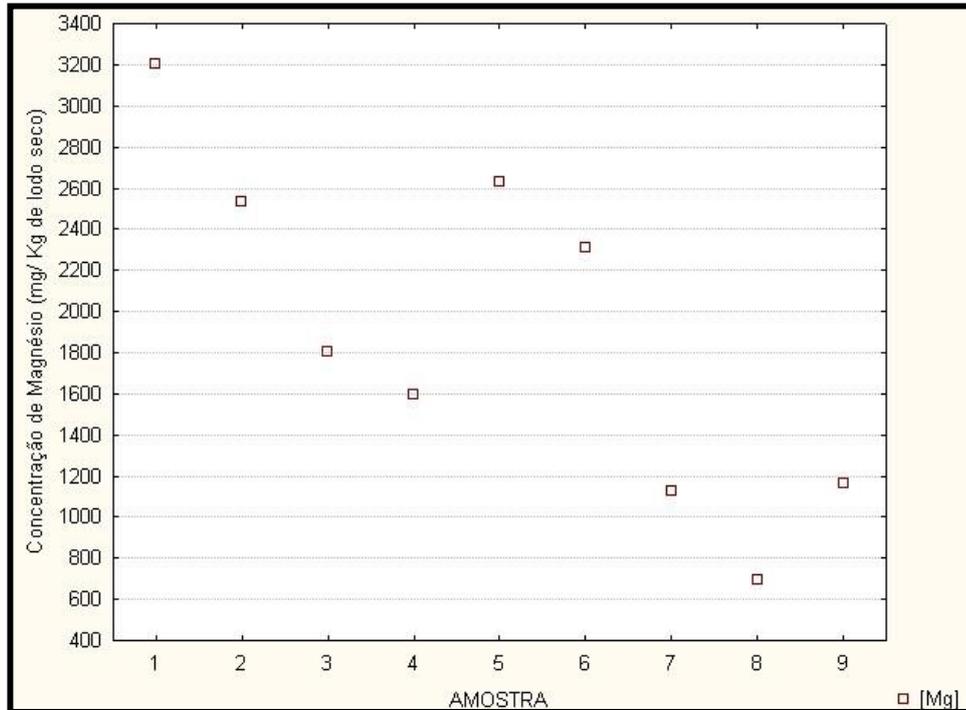


Gráfico 5. 15. Concentrações de magnésio (mg/ Kg de lodo seco) nas diferentes amostras de lodos de diferentes efluentes Legendas: 1 (chorume com micronutrientes sem retirada de cálcio); 2 (chorume com micronutrientes sem retirada de cálcio); 3 (alimentícia com esgoto); 4 (bebidas com micronutrientes); 5 (panificação com esgoto); 6 (laticínios sem micronutrientes); 7 (esgoto); 8 (laticínios 23/05/97); 9 (laticínios 06/08/96).

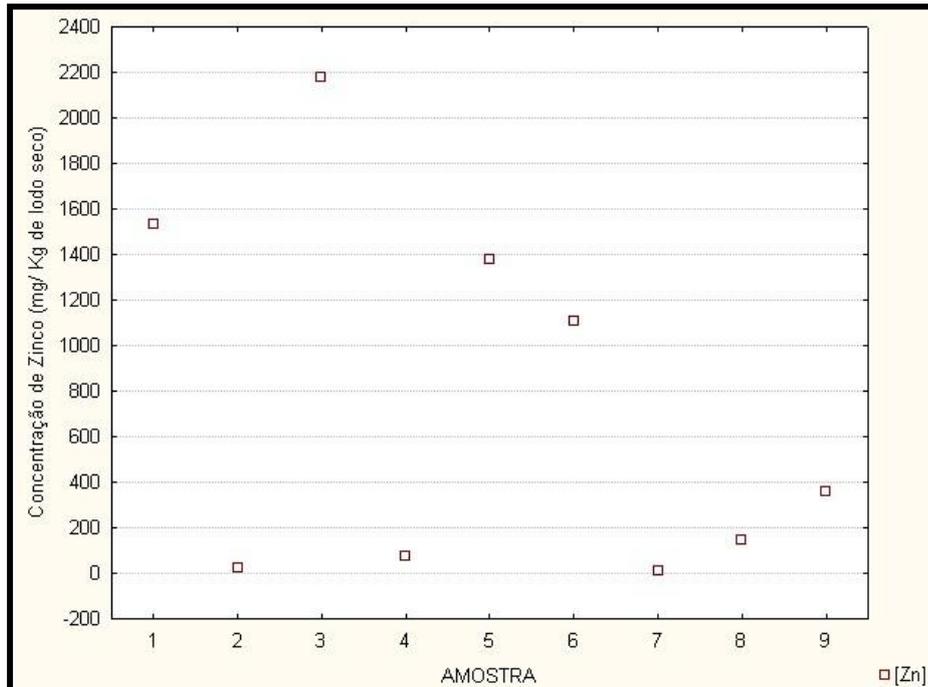


Gráfico 5. 16. Concentrações de zinco (mg/ Kg de lodo seco) nas diferentes amostras de lodos de diferentes efluentes. Legendas: 1 (chorume com micronutrientes sem retirada de cálcio); 2 (chorume com micronutrientes sem retirada de cálcio); 3 (alimentícia com esgoto); 4 (bebidas com micronutrientes); 5 (panificação com esgoto); 6 (laticínios sem micronutrientes); 7 (esgoto); 8 (laticínios 23/05/97); 9 (laticínios 06/08/96).

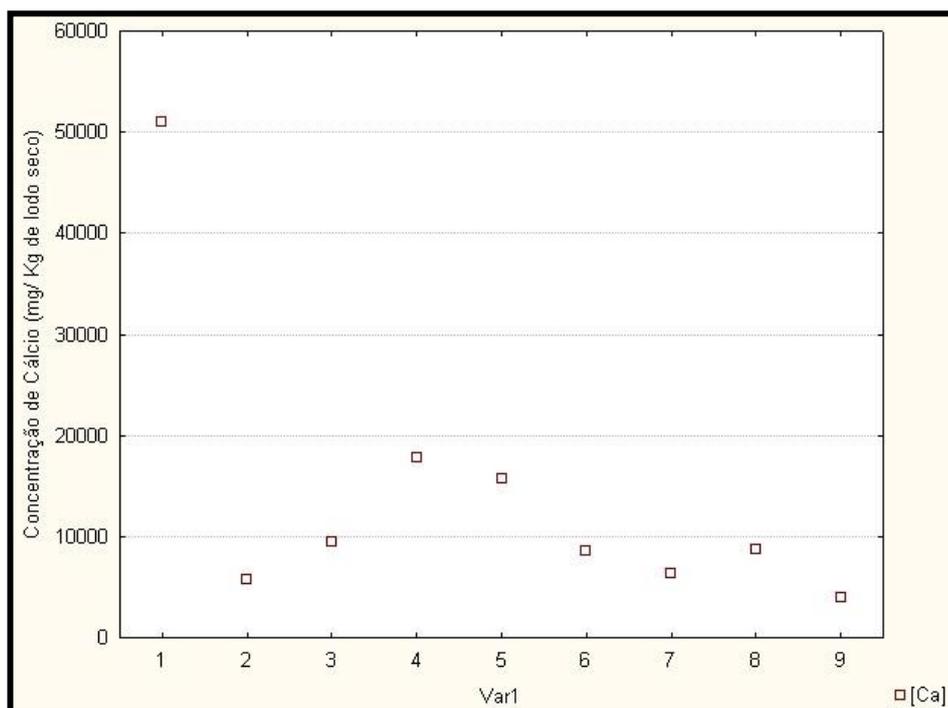


Gráfico 5. 17. Concentrações de cálcio (mg/ Kg de lodo seco) nas diferentes amostras de lodos de diferentes efluentes. Legendas: 1 (chorume com micronutrientes sem retirada de cálcio); 2 (chorume com micronutrientes sem retirada de cálcio); 3 (alimentícia com esgoto); 4 (bebidas com

micronutrientes); 5 (panificação com esgoto); 6 (laticínios sem micronutrientes); 7 (esgoto); 8 (laticínios 23/05/97); 9 (laticínios 06/08/96).

## 6. CONCLUSÃO

- Os nutrientes metálicos são essenciais para o metabolismo dos microrganismos, devido à sua ação como cofatores enzimáticos, ao facilitar a interação entre substrato e enzima, e participarem da estrutura de diversos complexos protéicos celulares.
- Os micronutrientes metálicos são requeridos em concentrações bem pequenas, enquanto os macronutrientes metálicos cálcio, magnésio, sódio, cloro e potássio são requeridos em grandes quantidades pelas células. Entretanto, no processo de tratamento de lodos ativados para o tratamento biológico de efluentes industriais, a preocupação é com o balanceamento dos nutrientes carbono, nitrogênio e fósforo e a suplementação desses macronutrientes não é feita. Logo, este trabalho estudou o efeito da adição de um suplemento alimentar com dois macronutrientes (cálcio e magnésio) e três micronutrientes (zinco, cobalto e cobre) sobre a performance do sistema de lodos ativados com base nos parâmetros: biodiversidade de microrganismos do lodo ativado, tamanho e morfologia dos flocos biológicos, teste de respiração, sedimentabilidade do lodo (separação dos flocos e do efluente tratado ou sobrenadante) e detecção de metais nos lodos para averiguar quais são as faixas de concentração em diversos tipos de efluentes.
- Com relação à biodiversidade, a biodegradabilidade aliada à adição de micronutrientes levou a aumento da biodiversidade. Os efluentes com alta biodegradabilidade, como de indústrias alimentícias, bebidas, de panificação e de laticínios (cuja concentração de metais é considerada ideal para a eficiência de remoção de matéria orgânica) apresentaram maior diversidade, com a presença de diversos micrometazoários, como rotíferos, anelídeos e microartrópodes. Entretanto, a alta biodegradabilidade facilita a instalação de organismos filamentosos, principalmente, quando há desequilíbrio entre os nutrientes carbono e nitrogênio (em efluentes com excesso de carboidratos, como de pão e biscoito) e pouco descarte de lodo, como aconteceu nos lodos da indústria de bebidas e de panificação.
- Com relação ao tamanho e morfologia dos flocos, as amostras de laticínios apresentaram maior tamanhos de flocos, seguidos das indústrias de

panificação, bebidas, amostra de esgoto, efluente de chorume e indústria alimentícia. Logo, a adição de micronutrientes e a presença natural de micronutrientes (no caso de laticínios) otimizou o tamanho dos flocos, seguida pelo parâmetro biodegradabilidade do efluente. O chorume, apesar da baixa biodegradabilidade, teve a melhor morfologia dos flocos, principalmente porque suas características naturais não permitem a instalação de filamentosas, como em efluentes altamente biodegradáveis e com ambientes “melhorados” pela adição de metais.

- Nos testes de respiração, a baixa biodegradabilidade e a presença de substâncias tóxicas comuns no chorume não permitiram uma boa respiração do lodo, mesmo com os micronutrientes. A amostra de indústria alimentícia apresentou baixa capacidade respiratória pelo excesso de óleos e graxas característico desse efluente. A amostra de esgoto por ser proveniente de uma estação de tratamento em sistema de batelada teve baixa respiração, pelas variações de vazão comuns nesse sistema e posteriormente a diminuição de carga orgânica em relação aos sólidos suspensos voláteis. As outras amostras tiveram ótima respiração pela adição de micronutrientes e pela sua biodegradabilidade natural.
- Na detecção de metais, foi percebido que as concentrações de metais permaneceram na mesma ordem de grandeza, exceto pela adição de micronutrientes e de fontes de esgotos cuja concentração de metais é desconhecida e fez com que alguns efluentes com adição de esgoto apresentassem taxas maiores de determinados metais (alimentícia e de panificação em relação a laticínios). As amostra de indústrias relacionadas à alimentação (bebidas, panificação e alimentícia) apresentaram as maiores concentrações de metais, por terem grande quantidade de matéria orgânica proveniente de seres vivos e ainda uma adição de esgoto ou de nutrientes. O chorume é naturalmente rico em sólidos fixos (sendo mais do que 50% da sua composição de sólidos) e, além disso, incrusta cálcio no seu processo de tratamento. Pelo cálcio ser um metal que aumenta a permeabilidade celular, os flocos de efluente de chorume tendem a aumentar sua permeabilidade a outros metais, o que causou essa grande discrepância da concentração de metais do chorume em relação a outros metais. Contudo, quando se precipita

o cálcio contido nestas amostras na forma de carbonatos, a concentração de cálcio caiu quase dez vezes, demonstrando a concentração de cálcio natural no chorume e não a concentração relacionada à adição de cálcio para precipitação de amônia com cal.

- A presente dissertação permitiu o cálculo de uma composição média da concentração de média da concentração dos metais cálcio, magnésio, cobre, cobalto e zinco nos lodos ativados. No entanto, como os lodos de chorume têm alta concentração de metais, os seus valores de concentração levaram a um aumento do desvio-padrão da composição média. Desta forma, é melhor adotar valores de composição média sem colocar os valores relacionados aos lodos provenientes de chorume, obtendo-se os seguintes valores: 109,53mg/ Kg de lodo seco de cobre; 659,14 mg/ Kg de lodo seco de zinco; 5,25 mg/ Kg de lodo seco de cobalto; 1732,04 mg/ Kg de lodo seco de magnésio e 9521 mg/ Kg de lodo seco de cálcio.
- Efluentes industriais sem composição equilibrada natural de metais, como por exemplo, o de laticínios, e que não possuem composição suprida por adição de esgotos podem necessitar da adição de esgotos ou de micronutrientes.
- Adotando-se os menores valores encontrados nos efluentes de esgoto e laticínios como com os valores mínimos de concentração de metais, a composição mínima de metais necessária para o tratamento de lodos ativados, sem a qual não há como haver bom funcionamento do processo: 6,73 mg/ Kg de lodo seco de cobre; 11,4 mg/ Kg de lodo seco de zinco; 1 mg/ Kg de lodo seco de cobalto; 692 mg/ Kg de lodo seco de magnésio e 3968 mg/ Kg de lodo seco de cálcio.

## 7. RECOMENDAÇÕES

- Para a compreensão melhor dos efeitos dos nutrientes metálicos, pode-se fazer experimentos com condições de adição e não adição de micronutrientes para um mesmo tipo de efluente e observar as diferenças de performance, usando-se os mesmos parâmetros analisados nesta dissertação: análise microscópica, tamanho dos flocos, respiração, sedimentabilidade e concentração de metais.
- Outro tipo de experimentos para a averiguação dos efeitos dos nutrientes metálicos pode ser a retirada da alimentação de nutrientes metálicos de um reator que funciona muito bem com a adição dos mesmos, acompanhando-se a queda na remoção de DQO, devido à falta de adição.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBERTS, B.; BRAY, D.; LEWIS, J.. *Biologia Molecular da Célula*. 4 ed. Porto Alegre: Artes Médicas Sul Ltda, 2004. 1560p.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. 19 ed., Washington – D.C.: APHA, 1995. 1108 p.
- ANDREOTOLLA, G.; OLIVEIRA, E. L.; FOLADORI, P.; DALLAGO, L.; PETERLINI, R.; CADONNA, M. Método respirométrico para monitoramento de processos biológicos. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, [S. l.], v. 10, n.1, p. 14-23, jan./mar. 2005.
- ARAGÓN, C.; COELLO, M. D.; QUIROGA, J. M. Effect of manganese (II) on the respiratory activity of biological sludge from wastewater treatment plant. *Chem. Eng. Res. Des.* No prelo 2009.
- BALKER, P. S.; DOLD, P. L. COD and Nitrogen balances in activated sludge systems. *Water Research*, Grã-Bretanha, v. 29, n. 2, p. 633-643, 1995.
- BEAL, L. L.; MONTEGGIA, L. O.; GIUSTINA, S. V. D. Otimização de um estação de tratamento de efluentes de uma indústria de embalagens de papel. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, [S. l.], v. 11, n. 3, p. 283-289, jul./set. 2006.
- BENTO, A. P.; SEZERINO, P. H.; PHILIPPI, L. S.; REGINATTO, V. LAPOLLI, F. R. Caracterização da microfauna em estações de tratamento de esgoto do tipo lodos ativados: um instrumento de avaliação e controle do processo. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, [S. l.], v. 10, n. 4, p. 329-338, out./dez. 2005.
- BERANGER, Marcio de Azevedo. *Avaliação da influência do pH na respiração de lodos ativados*. 2009. 216f. Dissertacao (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

- BERG, J. M.; TYMOCZKO, J.L.; BERG; TIMOCZKO; BERG, TIMOCZKO E STRYER, L. Biochemistry. 5th ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2002. 1514p.
- BROWN, Theodore L. Química: a ciência central. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 972 p.
- BURGESS, J. E.; QUARMBY, J.; STEPHENSON, T. Micronutrient supplements for optimization of the treatment of industrial wastewater using activated sludge. *Water Research*, Grã-Bretanha, v. 33, n. 18, p. 3707-3714, 1999.
- BURGESS, J. E.; QUARMBY, J.; STEPHENSON, T. Role of micronutrients in activated sludge-based biotreatment of industrial effluents. *Biotechnology Advances*, [S. I.], v. 17, [s. n.], p. 49-70, 1999.
- COSTA, A. G.; FERREIRA, A. F.; VAN HAANDEL, A. Monitoramento da atividade bacteriana de um sistema de lodos ativados bardenpho por meio da respirometria. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, [S. I.], v. 12, n.1, p. 17-23, jan./mar. 2007.
- CUNHA-E-SILVA, N.; ATTIAS, M. Biologia Celular. 3 ed. Rio de Janeiro: Fundação CECIERJ, 2004.
- DIEZ, M. C.; CASTILLO, G.; AGUILAR, L.; VIDAL, G.; MORA; M. L. Operational factors and nutrient effects on activated sludge treatment of Pinus radiata kraft mill wastewater. *Bioresource Technology*, [S. I.], v. 83, p. 131-138, 2002.
- DUBBER, D.; GRAY, N. F. Enumeration of protozoan ciliates in activated sludge: determination of replicate number using probability. *Water Research*, Grã-Bretanha, v. 43, [s. n.], p. 3443-3452, 2009.
- ECKENFELDER, W. W. Jr. Industrial Water Pollution Control, 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1989. 400p.
- ECKENFELDER, W. W.; MUSTERMAN, J. L. Activated Sludge Treatment of Industrial Wastewater. USA: Technomic Publishing Company, 1995. 281p.
- FERREIRA, W. Estudo preliminary da composição de micronutrientes em lodos de sistemas biológicos de tratamento de efluentes

- FIATKOWSKA, E.; PAJDAK-STÓŚ, A. The role of Lecane rotifers in activated sludge bulking control. *Water Research*, Grã-Bretanha, v. 42, [s. n.], p. 2483-2490, 2008.
- FORMAN, H. J.; FUTUKO, J. M.; TORRES, M. Redox signaling: thiol chemistry defines which reactive oxygen and nitrogen species can act as second messengers. *American Journal of Phisiology - Cell Phisiology*, Bethesda, v. 287, [s. n.], p. 246-256. 2004.
- GALVÃO - JÚNIOR, A. C.; PAGANINI, W. S. Aspectos Conceituais da regulação dos serviços de água e esgoto no Brasil. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, [S. I.], v. 14, n.1, p. 79-88, jan./mar. 2009.
- GIORDANO, G. Análise e formulação de processos para tratamentos dos chorumes gerados em aterros de resíduos sólidos urbanos. 257f. 2003.
- GIORDANO, G. Tratamento e Controle de Efluentes Industriais. *Apostila do Curso de Especialização em Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente*, [S.l.: s.n.], 2007. 110p. Tese (Doutorado em Ciência dos materiais e metalurgia) – Departamento de Ciência dos materiais e metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.
- GONZALEZ-GIL, G.; KLEEREBEZEM, R.; LETTINGA, G. Effects of nickel and cobalt on kinetics of methanol conversion by methanogenic sludge as assessed by online CH<sub>4</sub> monitoring. *Applied and Environmental Microbiology*, [Estados Unidos], v. 65, n. 4, p. 1789–1793, 1999.
- GIKAS, P. Single and combined effects of nickel (Ni(II)) and cobalt (Co(II)) ions on - activated sludge and on other aerobic microorganisms: a review. *Journal of Hazardous Materials*, [S. I.], v.159, [s. n.], p. 187-203, 2008.
- HAO, X.; WANG, K.; ZHANG, X.; CAO, Y.; VAN MARK LOOSDRECHT, C. M. Experimental evaluation of decrease in bacterial activity due to cell death and activity decay in activated sludge. *Water Research*, Grã-Bretanha, v. 42, [s. n.], p. 3604-3612, 2009.
- HENRIQUES, I. D. S.; LOVE, N. G. The role of extracellular polymeric substances in the toxicity response of activated sludge bacteria to chemical toxins. *Water Research*, Grã-Bretanha, v. 41, [s. n.], p. 4177-4185, 2007.

- JEFFERSON, B.; BURGESS, J. E.; PICHON, A.; HARKNESS, J.; JUDD, S. J. Nutrient addition to enhance biological treatment of greywater. *Water Research*, Grã-Bretanha, v. 35, n. 11, p. 2702-2710, 2001.
- JELLISON, J.; COMMOLLY, J.; GOODELL, B.; DOYLE, B.; ILLMAN, B.; FEKETE, F.; OSTROFSKY. The role of cations in the biodegradation of wood by the brown rot fungi. *Internacional Biodeterioration and Biodegradation*, Grã-Bretanha, v.39, n, 2-3, p. 165-179, 1997.
- JENKINS, D.; RICHARD, M. G.; DAIGGER, G. T. Manual on the causes and control of activated sludge, bulking, foaming, and other solids separation problems. 2 ed. Michigan: Lewis Publishers, 1993. 193p.
- JONES, D. P. Radical-free biology of oxidative stress. *American Journal of Physiology - Cell Physiology*, Bethesda, v. 295, p. 849-868, 2008.
- JORDÃO, E. P; PESSOA, C. A. Tratamento de Esgotos Domésticos. 2. ed., Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária – ABES, 1991. 681 p.
- JORDÃO, E. P.; VILLAS BÔAS, D.; CONCEIÇÃO, J. R.; SILVA; MARA, T. C. R; SOBRINHO, P. R. Controle microbiológico na operação de um sistema de lodos ativados - estudo em escala piloto. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental; 19., 1997, Foz do Iguaçu. Trabalho Completo. Foz do Iguaçu: [s. n.], 1997. p. 1-12.
- JULIASTUTI, S. R.; BAEYENS, J.; CREEMERS, C.; BIXIO, D.; LODEWYCKX, E. The inhibitory effects of heavy metals and organic compounds on the net maximum specific growth rate of the autotrophic biomass in activated sludge. *Journal of Hazardous Materials*, [S. l.], B 100, [s. n.], p. 271-283, 2003.
- LINDER, N.; MARTELIN, E.; LAPATTO, R.; RAIVIO, K. O. Posttranslational inactivation of human xanthine oxidoreductase by oxygen under standard cell culture conditions. *American Journal of Physiology - Cell Physiology*, Bethesda, v. 285, p. 48-55, 2003.
- MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. Microbiologia de Brock. 10. Ed. São Paulo: Prentice Hall, 2004. 608p.

- MADONI, P. A. Sludge biotic index (SBI) for the evaluation of the biological performance of activated sludge plants based on the microfauna analysis. *Water Research*, Grã-Bretanha, v. 28, n. 1, p. 67-75, 1994.
- MADONI, P.; DAVOLI, D.; GORBI, G.; VESCOVI, L. Toxic effect of heavy metals on the activated sludge protozoan community. *Water Research*, Grã-Bretanha, v. 30, n. 1, p. 135-141, 1996.
- MALAVOLTA, E.; BOARETTO, A. E.; PAULINO, V. T. Micronutrientes, uma visão geral. In: SIMPÓSIO SOBRE MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA, 1., Jaboticabal, 1988. Anais/ Editado por Manoel Evaristo Ferreira e Mara Cristina Pessoa da Cruz. - Piracicaba: POTAFOS/ CNPq, 1991. 734p.
- MORGAN-SAGASTUME, F.; ALLEN, D. G. Activated sludge deflocculation under temperature upshifts from 30 to 45°C. *Water Research*, Grã-Bretanha, v. 39, [s. n.], p. 1061-1074, 2005.
- MORGAN-SAGASTUME, F.; LARSEN, P.; NIELSEN, J. L.; NIELSEN, P.H. Characterization of the loosely attached fraction of activated sludge bacteria. *Water Research*, Grã-Bretanha, v. 42, [s. n.], p. 843-854, 2008.
- MUJALIN, K. P.; BAPTISTA, J. C.; DAVENPORT, R. J.; CURTIS, T. P. Systematic study of the effect of operating variables on reactor performance and microbial diversity in laboratory-scale activated sludge reactors. *Wat. Res.* No prelo 2009.
- NELSON, D. L.; COX, M. M. *Lehninger: princípios de bioquímica*. 3. ed. Sarvier: São Paulo, 2003. 976p.
- NELSON, D. L.; COX, M. M. *Lehninger: Principles of Biochemistry*. 4th ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2005. 1130p.
- NI, B.; FANG, F.; XIE, W.; YU, H. Growth, maintenance and product formation of autotrophs in activated sludge: Taking the nitrite-oxidizing bacteria as an example. *Water Research*, Grã-Bretanha, v. 42, [s. n.], p. 4261-4270, 2008.
- NI, B.; ZENG, R. J.; FANG, F.; XIE, W.; SHENG, G.; YU, H. Fractionating soluble microbial products in the activated sludge process. *Wat. Res.* No prelo 2010.
- OLIVEIRA, G. S. S.; ARAÚJO, C. V. M.; FERNANDES, J. G. S. *Microbiologia de sistema de lodos ativados e sua relação com o tratamento de*

- efluentes industriais: a experiência da Cetrel. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, [S. l.], v. 14, n. 2, p. 183- 192, abr./jun. 2009.
- ONG, S. A.; TOORISAKA E.; HIRATA, M.; HANO, T. Effects of nickel (II) addition on the activity of activated sludge microorganisms and activated sludge process. *Journal of Hazardous Materials*, [S. l.], v.113, n.1-3, p. 113-123, 2004.
- PIVELI, R. P.; SOBRINHO, P. A.; CHERBAKIAN, E. H. Estudo comparativo de sistemas de aeração para a estação de tratamento de esgotos Suzano. In: Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 28., 2002, Cancún. Trabalho Completo. Cancún: [s. n.], 2002. p. 1-8.
- POIAN, A. T. Bioquímica I. 3 ed. Rio de Janeiro: Fundação CECIERJ, 2004. 194p.
- RAMDANI, A.; DOLD, P.; DÉLERIS, S.; LAMARRE, D.; GADBOIS, A.; COMEAU, Y. Biodegradation of the endogenous residue of activated sludge. *Wat. Res.* No prelo 2010.
- RICKFLES, R. E. A Economia da Natureza. 3 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2003. 503p.
- RICHARD, M. Activated Sludge Microbiology. Virginia: The Water Pollution Control Federation, 1991 apud JORDÃO, E. P.; VILLAS BÔAS, D.; CONCEIÇÃO, J. R.; SILVA; MARA, T. C. R; SOBRINHO, P. R. Controle microbiológico na operação de um sistema de lodos ativados - estudo em escala piloto. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental; 19., 1997, Foz do Iguaçu. Trabalho Completo. Foz do Iguaçu: [s. n.], 1997. p. 1-12.
- SANT'ANA, C. L.; AZEVEDO, M. T. P.; AGUJARO, L. F.; CARVALHO, M. C.; CARVALHO, L. R.; SOUZA, R. C. R. Manual ilustrado para identificação e contagem de cianobactérias planctônicas de águas continentais brasileiras. Rio de Janeiro: Interciência, 2006. 58p.
- SANTOS, A. B.; SANTAELLA, S. T. Remoção de DQO de água residuária de indústria têxtil empregando o processo de lodos ativados em batelada. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, [S. l.], v. 7, n. 3, p. 151-155, jul./set. 2002.
- SILVA; MARA, S. A.; MARA, D. D. Tratamentos biológicos de águas residuárias: lagoas de estabilização. Rio de Janeiro: ABES, 1979. 140 p.

- TORRES, D. P. C. Estudo microbiológico de sistemas de lodos ativados com adição química de ácido fólico. 2005. 184f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- VALADÃO, I. R. Micronutrientes no animal: funções no metabolismo e consequências de carência e excessos. In: SIMPÓSIO SOBRE MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA, 1., Jaboticabal, 1988. Anais/ Editado por Manoel Evaristo Ferreira e Mara Cristina Pessoa da Cruz. - Piracicaba: POTAFOS/ CNPq, 1991. 734p.
- VAZOLLÉR, R. F.; GARCIA, M. A. R; GARCIA-JR, A. D.; CONCEIÇÃO NETO, J. Microbiologia de Lodos Ativados. São Paulo: CETESB, 1989. 23 p.
- VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Lodos Ativados. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997. 415p.
- WILÉN, B; BALMÉR, P. The effect of dissolved oxygen concentration on the structure, size and size distribution of activated sludge flocs. *Water Research*, Grã-Bretanha, v. 33, n. 2, p. 391-400, 1999.
- WILÉN, B.; ONUKI, M.; HERMANSSON, M.; LUMLEY, D.; MINO, T. Microbial community structure in the activated sludge floc analysed by fluorescence in situ hybridization and its relation to floc stability. *Water Research*, Grã-Bretanha, v. 42, p. 2300-2308, 2008.
- WILÉN, B.; LUMLEY, D.; MATTSON, A.; MINO, T. Relationship between floc composition and flocculation and settling properties studied at a full scale activated sludge plant. *Water Research*, Grã-Bretanha, v. 42, p. 4404-4418, 2008.
- WONG, S. H. K.; ZHAO, Y.; SCHOENE, N. W.; HAN, C.; SHIH, R.; LEI, K. Y. Zinc deficiency depresses p21 gene expression: inhibition of cell cycle progression is independent of the decrease in p21 protein levels in HepG2 cells. *Journal of Physiology - Cell Physiology*, Bethesda, v. 292, p. 2175-2184, 2007.
- WORMS, I. A. M.; SZIGETI, Z. A.; DUBASCOUX, S.; LESPE G.; TRABER, J.; SIGG, L.; SLAVEYOKA, V. I. Colloidal organic matter from wastewater

treatment plant effluents: Characterization and role in metal distribution. *Wat. Res.* No prelo 2010.

ZITA, A.; HERMANSSON, M. Effects of ionic strength on bacterial adhesion and stability of flocs in a wastewater activated sludge system. *Applied and Environmental Microbiology*, [Estados Unidos], v. 60, n. 9, p. 3401–3408, 1994.

## APÊNDICE - MOLÉCULAS ORGÂNICAS USADAS PELOS ORGANISMOS VIVOS

### CARBOIDRATOS

Apesar da maioria dos carboidratos terem fórmula definida  $(CH_2O)_n$ , alguns podem apresentar elementos como enxofre, nitrogênio e enxofre. Por isso, são classificados como poliidroxiáldeídos e poliidroxicetonas. Carboidratos com uma, duas ou várias unidades de poliidroxiáldeídos e poliidroxicetonas são denominados monossacarídeos, dissacarídeos e polissacarídeos, respectivamente (NELSON & COX, 2002).

A D - glicose é o principal combustível da maioria dos organismos e ocupa uma posição central no metabolismo. Ela é relativamente rica em energia potencial (sua oxidação completa libera até -2840 KJ/mol). É também um precursor versátil, que supre uma vasta gama de intermediários metabólicos, através de seus esqueletos carbônicos (NELSON & COX, 2002; STRYER, 2002). Apesar de uma vasta gama de tipos de monossacarídeos existentes (carboidratos como a glicose), a glicose tornou-se a molécula de uso predominante, devido a diversos fatores, tais como: é o único monossacarídeo capaz de ser obtido do formaldeído em condições probióticas, o que provavelmente remete seu uso nas condições de vida primitivas; tem uma baixa tendência a glicolisar não enzimaticamente proteínas, pois encontra-se principalmente na forma de anel, o que lhe confere baixa reatividade com proteínas e alta estabilidade (STRYER, 2002).

Outros monossacarídeos, além da glicose, também podem participar da via glicolítica. Frutose pode ser fosforilada em frutose 6-fosfato pela enzima hexoquinase e a galactose pode ser transformada em glicose 6-fosfato através de quatro reações (STRYER, 2002).

### PROTEÍNAS

As proteínas são formadas por unidades monoméricas denominadas aminoácidos. Todo aminoácido é formado por um carbono central, com quatro ligantes: um grupo amina; um grupo carboxílico; um hidrogênio e um radical variável e que diferencia os 20 aminoácidos existentes na natureza. Apesar de apenas 20 aminoácidos para os milhares tipos proteínas ocorrentes, as proteínas variam

quanto ao seu tamanho (nº de aminoácidos), à composição de aminoácidos e na seqüência em que estes aminoácidos estão dispostos (NELSON & COX, 2002; STRYER, 2002).

A proporção de energia metabólica derivada de aminoácidos é variável conforme a espécie e a circunstância metabólica na qual ela se encontra. Grande parte dos microorganismos pode retirar aminoácidos de seu ambiente e oxidá-los, dependendo de suas condições metabólicas. As vias de degradação de aminoácidos são muito parecidas em grande parte dos organismos (NELSON & COX, 2002).

A maioria das bactérias e vegetais é capaz de sintetizar todos os vinte aminoácidos. Outros seres vivos só sintetizam alguns deles. Os mamíferos sintetizam por volta da metade deles (NELSON & COX, 2002).

## LIPÍDEOS

Lipídeos não apresentam um grupamento químico comum, entanto a não solubilidade em água e apolaridade são características comuns a todo o grupo e que definem seus componentes (NELSON & COX, 2002).

Um ácido graxo é um tipo de lipídio formado por uma longa cadeia de hidrocarbonetos e um grupo terminal de carboxilato (STRYER, 2002). A importância dos lipídios para os organismos é vasta. Lipídios fazem parte da estrutura celular de todos os organismos (todas as membranas biológicas são formadas por lipídios). Lipídios também são polímeros de reserva energética e importantes sinalizadores intracelulares em muitos organismos (NELSON & COX, 2002; STRYER, 2002). O tipo oxidação mais comum de ácidos graxos é quebra de uma longa cadeia de ácidos graxos em unidades de acetil-CoA, com dois carbonos (NELSON & COX, 2002; STRYER, 2002). Este tipo de oxidação é considerada uma via metabólica central na liberação de energia por muitas espécies, como animais, protistas e algumas bactérias (NELSON & COX, 2002). As unidades de acetil-CoA restantes podem ingressar no ciclo de Krebs e serem oxidadas até CO<sub>2</sub> (NELSON & COX, 2002; STRYER, 2002). Além disso, muitos elétrons são removidos nesta via por aceptores temporários, como NAD e são transferidos para a cadeia respiratória mitocondrial, participando da síntese de ATP.

Ácidos graxos podem ser obtidos pelas células através de três fontes: através da ingestão de gorduras pela alimentação; de gotículas gordurosas armazenadas

nas células; da síntese de gorduras em um órgão/organela, que as exportará para outro. Os protistas obtêm gorduras através da ingestão de outros organismos situados em níveis inferiores da cadeia alimentar e, além disso, podem também armazenar gordura na forma de gotículas lipídicas no citossol (NELSON & COX, 2002).

## ÁCIDOS NUCLÉICOS

Os nucleotídeos são precursores de ácidos nucleicos, adenosinas de fosfato, de co-fatores, como NAD, FAD, S-adenosilmetionina e coenzima A e de intermediários biossintéticos, como UDP-glicose e CDP-diacilglicerol. Um nucleotídeo é formado por uma ribose ou desoxirribose, ligada a um fosfato e a uma base nitrogenada (que pode ser adenina, citosina, timina, guanina ou uracila). As bases nitrogenadas são formadas por anéis purínicos e pirimidínicos (NELSON & COX, 2002).

Um nucleotídeo é formado por um carboidrato de cinco carbonos (ribose ou desoxirribose), ligada a um fosfato e a uma base nitrogenada (que pode ser adenina, citosina, timina, guanina ou uracila). As bases nitrogenadas são formadas por anéis purínicos e pirimidínicos. O nucleotídeo que possui ribose e as bases nitrogenadas uracila, adenina, citosina ou guanina é típico do ácido ribonucleico (RNA), enquanto que o nucleotídeo que possui desoxirribose e as bases nitrogenadas timina, adenina, citosina ou guanina é típico do ácido desoxirribonucleico (DNA). Na escala evolutiva dos seres vivos, o primeiro tipo de material genético a surgir foi o RNA. Por isso, todas as vias biossintéticas de nucleotídeos produzem inicialmente ribonucleotídeos. O desoxirribonucleotídeo é gerado pela redução da ribose de um ribonucleotídeo formado. Da mesma maneira, a base nitrogenada timina, apenas presente nos ácidos desoxirribonucleicos (DNA), é formada pela adição de um grupo metil à base nitrogenada uracila. Por questões de nomenclatura, um nucleosídeo é formado por uma base nitrogenada e um açúcar (ribose ou desoxirribose), enquanto que um nucleotídeo é formado pela ligação éster entre um fosfato e um nucleosídeo (NELSON; COX, 2002; BERG; TIMOCZKO; STRYER, 2002).

O DNA é uma das macromoléculas mais importantes, pois é repositório da informação genética e possui seqüências nucleotídicas que codificam todos os RNAs (ácidos ribonucleicos) e proteínas celulares. Como proteínas são enzimas, o

DNA pode afetar indiretamente a síntese de todos os constituintes celulares (NELSON & COX, 2002).

O DNA é formado duas “fitas”, que são seqüências de desoxirribonucléicos ligadas uma a outra pelos seus fosfatos à hidroxila do carbono 3 da ribose. Estas duas fitas são antiparalelas e estão ligadas uma à outra por pontes de hidrogênio entre as bases purínicas e pirimidínicas: a adenosina pareia-se com a timina e a citosina com a guanina. Esse pareamento, através das pontes de hidrogênio, leva a uma torção da molécula, que adquire a forma de  $\alpha$ -hélice (NELSON & COX, 2002).

Enquanto o metabolismo do DNA, relacionado essencialmente à sua replicação, é próprio para a reprodução e hereditariedade de uma espécie, restringindo-se apenas a um único evento em algumas espécies, o metabolismo do RNA é o tempo todo atuante, pois envolve a expressão das informações contidas nas seqüências de DNA e que regem o funcionamento do organismo (NELSON & COX, 2002).

O RNA exerce um papel intermediário na expressão das características genéticas, pois faz a ponte entre o DNA (que armazena a informação genética) e uma determinada proteína (que executa a informação genética) (NELSON & COX, 2002).

Todas as moléculas de RNA, exceto as que representam genomas virais, são derivadas da informação contida no DNA. Durante a transcrição, um sistema de enzimas converte a informação genética de um segmento de DNA em uma fita de RNA com uma seqüência de bases complementares a uma das fitas de DNA (NELSON & COX, 2002).

## TIPOS DE METABOLISMO DE SÍNTESE

### GLICONEOGÊNESE

A gliconeogênese corresponde à biossíntese da glicose a partir de precursores diferentes das hexoses, principalmente piruvato. É também uma via universal, encontrada em todos os seres vivos e composta de 10 reações (sendo 10 delas inversas a da glicólise).

## BIOSSÍNTESE DE GLICOGÊNIO (GLICOGÊNIO)

O ponto de início da síntese de glicogênio é a glicose 6-fosfato, que é convertida em glicose-1-fosfato. A proteína glicogenina age como molde e cada uma de suas subunidades catalisa a adição de mais oito resíduos de glicose ao dímero de glicogenina. Adiante, a enzima glicogênio sintase pode promover a transferência de resíduos de UDP-glicose e estender a cadeia de glicogênio.

## BIOSSÍNTESE DE LIPÍDIOS

Difere muito pouco entre organismos procariontes e eucariontes. A biossíntese de ácidos graxos começa malonil-CoA, formado a partir de acetil-CoA. A partir do malonil-CoA, as longas cadeias de ácidos graxos são montadas em repetitivas reações de quatro passos. A cada seqüência de reações deste tipo, a cadeia de acil graxo é aumentada em dois carbonos.

## BIOSSÍNTESE DE TRIACILGLICERÓIS

Na biossíntese de triacilgliceróis, que correspondem a uma molécula de glicerol esterificada com três cadeias de ácidos graxos, o glicerol 3-fosfato, um intermediário da glicólise, é transformado em ácido fosfatídico. O ácido fosfatídico é, em seguida, transformado em triacilglicerol:

O primeiro estágio de síntese de TAGs é a acilação dos grupos hidroxila livres do L-glicerol-3-fosfato por duas moléculas de acil-CoA para formar um diacilglicerol-3-fosfato (ácido fosfatídico). O ácido fosfatídico pode ser transformado em TAGs ou glicerofosfolipídios.

## BIOSSÍNTESE DE FOSFOLIPÍDIOS DE MEMBRANAS

A montagem de fosfolipídios, geralmente, inclui: síntese de uma molécula esqueleto de glicerol ou esfingosina; ligação de ácidos graxos ao esqueleto, por meio de ligações éster ou amida; adição de um grupo cabeça hidrofílico por uma ligação fosfodiéster e, alguns casos, alteração ou mudança do grupo cabeça para liberar o produto fosfolipídico final.

## BIOSSÍNTESE DE COLESTEROL

O colesterol é construído com moléculas de acetil-CoA e seu processo de construção ocorre em 4 estágios.

## BIOSSÍNTESE DE AMINOÁCIDOS

O nitrogênio reduzido na forma de íon amônio é precursor do grupo amina de todos os aminoácidos. Este é assimilado primeiramente na formação dos aminoácidos glutamato e glutamina, cujos grupos amina serão posteriormente precursores de todos os outros aminoácidos por reações de transaminação. Os esqueletos carbônicos dos aminoácidos provêm da via glicolítica, da via das pentoses fosfato e do ciclo de Krebs.

## BIOSSÍNTESE DE PORFIRINAS

Na biossíntese de porfirinas, a glicina é um grande precursor. As porfirinas são construídas com quatro moléculas do derivado monopirrólico profobilinogênio. Depois, o átomo de ferro é incorporado.

## BIOSSÍNTESE DE GLUTATIONA

É um tripeptídeo formado por resíduos de glicina, glutamato e cisteína.

## BIOSSÍNTESE DE PEPTIDEOGLICANOS

Os peptidoglicanos das bactérias contêm D-alanina e D-glutamato. O D-aminoácidos surgem de isômeros L pela ação da enzima rancemase.

## BIOSSÍNTESE DE NUCLEOTÍDEOS

As vias “de novo” dos nucleotídeos começam com seus precursores metabólicos: aminoácidos, riboses 5-fosfato, CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>. As vias de recuperação reciclam bases livres e nucleosídeos liberados na quebra de ácidos nucléicos.

## TIPOS DE METABOLISMO DE CATÁLISE

### GLICÓLISE

É uma via quase universal de degradação de glicose, que difere entre os organismos mais simples e complexos nos detalhes de sua regulação. Consiste de dez reações, catalisadas por dez enzimas diferentes, que transformam uma molécula de glicose em duas moléculas de piruvato.

### CICLO DE KREBS

Pode ocorrer em organismos eucariontes e procariontes. O Ciclo de Krebs inclui uma série de reações de oxidação e redução - no total de oito - que levam à oxidação de um grupo acetil em duas moléculas de gás carbônico, além disso, intermediários do seu ciclo são precursores biossintéticos de uma grande variedade de substâncias, como aminoácidos, nucleotídeos, colesterol e porfirinas.

### FOSFORILAÇÃO OXIDATIVA

Todas as etapas de oxidação no metabolismo de macromoléculas acabam por convergir-se nessa fase. O NADH e o FADH<sub>2</sub> gerados na glicólise, na oxidação de ácidos graxos e no ciclo de Krebs transferem elétrons. Estes fluem por uma cadeia de proteínas membranares, gerando uma energia livre na forma de um gradiente de prótons entre membranas e gera uma energia motriz que leva à síntese de ATP.

### OXIDAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

É uma via universal, cujo tipo oxidação mais comum de ácidos graxos é quebra de uma longa cadeia de ácidos graxos em unidades de acetil-CoA, com dois carbonos. Há diferenças na oxidação de cadeias insaturadas, que devem ser saturadas por enzimas do tipo dessaturase e na oxidação de cadeias ímpares, cujo produto final é a malonil-CoA.

A oxidação de lipídios na forma de ácidos graxos pode ser feita de três maneiras, dependendo se a cadeia de ácidos graxos for par ou ímpar, ou se possui insaturações, ou seja, duplas ligações entre átomos de carbono: