



**Universidade Estadual Paulista**  
**“Júlio de Mesquita Filho”**  
Programa Interunidades

**unesp** 

**Mestrado**

---

# **Engenharia Civil e Ambiental**

**MARIA BEATRIZ DE O. COELHO PEREIRA**

**TRATAMENTO DE ÁGUA NEGRA EM REATOR UASB**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. GUSTAVO HENRIQUE RIBEIRO DA SILVA**

**CO-ORIENTADORA: Dra. ADRIANA FERREIRA MALUF BRAGA**

Bauru  
2016



MARIA BEATRIZ DE OLIVEIRA COELHO PEREIRA

**TRATAMENTO DE ÁGUA NEGRA EM REATOR UASB**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Bauru, da Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Saneamento Ambiental, Engenharia Civil e Ambiental

Orientador: Prof. Dr.Gustavo H. Ribeiro da Silva

Co-orientadora: Dra.Adriana Ferreira Maluf Braga

Bauru

2016

Pereira, Maria Beatriz de Oliveira Coelho.  
Tratamento de água negra em reator UASB / Maria  
Beatriz de Oliveira Coelho Pereira, 2016  
95 f.

Orientador: Gustavo Henrique Ribeiro da Silva  
Co-orientadora: Adriana Ferreira Maluf Braga

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual  
Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2010

1. Reator UASB. 2. Água negra simulada. 3.  
Atividade metanogênica. I. Universidade Estadual  
Paulista. Faculdade de Engenharia. I. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARIA BEATRIZ DE OLIVEIRA COELHO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL, DA FACULDADE DE ENGENHARIA.**

Aos 09 dias do mês de novembro do ano de 2016, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro da Seção Técnica de Pós-graduação da FEB/videoconferência, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. GUSTAVO HENRIQUE RIBEIRO DA SILVA - Orientador(a) do(a) Departamento de Engenharia Civil e Ambiental / Faculdade de Engenharia de Bauru - UNESP, Profª Drª PAULA LOUREIRO PAULO do(a) Faculdade de Engenharias, Arquitetura e urbanismo e Geografia - FAENG / Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Prof. Dr. FERNANDO GONZALEZ FERMOSO do(a) Instituto de la Grasa, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MARIA BEATRIZ DE OLIVEIRA COELHO, intitulada **TRATAMENTO ANAERÓBIO DE ÁGUA NEGRA: EFEITO DOS METAIS TRAÇO E MONITORAMENTO EM ESCALA PILOTO**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. GUSTAVO HENRIQUE RIBEIRO DA SILVA



Profª Drª PAULA LOUREIRO PAULO



Prof. Dr. FERNANDO GONZALEZ FERMOSO





UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Campus de Bauru



### PROPOSTA DE ALTERAÇÃO DO TÍTULO

A BANCA EXAMINADORA PROPÕE A ALTERAÇÃO DO TÍTULO DO TRABALHO DA ALUNA:  
MARIA BEATRIZ DE OLIVEIRA COELHO

DE: "TRATAMENTO ANAERÓBIO DE ÁGUA NEGRA: EFEITO DOS METAIS TRAÇO E MONITORAMENTO  
EM ESCALA PILOTO"

PARA:

TRATAMENTO DE ÁGUA NEGRA EM REATOR VASO

Bauru, 09 de novembro de 2016.

  
Prof. Dr. GUSTAVO HENRIQUE RIBEIRO DA SILVA  
Orientador

## AGRADECIMENTOS

À Deus que me deu a oportunidade de vir a existir quando todos os médicos disseram que minha mãe nunca poderia ter filhos. A Ele que sempre cuidou de mim, que preparou todas as coisas para que eu pudesse estudar e hoje estar realizando mais este sonho. Que sempre esteve comigo nos momentos mais difíceis, que me ajudou, capacitou, sem Ele jamais teria conseguido chegar até aqui. E neste mês me deu ainda mais um presente, um milagre em minha vida.

Aos meus pais Marta e Edson Coelho que sempre batalharam muito, minha mãe que sempre fez questão de que estudássemos, sempre me incentivou a não parar. Meu pai que pagou meus estudos durante minha trajetória debaixo de muito suor e dedicação.

À meu esposo Daniel Orloviki Pereira pelo apoio, incentivo, amparo, meu eterno namorado e amigo. À minha irmã Marcelle Coelho, minha amiga, companheira, minha incentivadora.

Aos meus tios que sempre me incentivaram e apoiaram, Oséias, Meire, Cida, Neide, Paulo, Nicola, Emília, Miriam.

Aos meus primos sempre amigos.

Ao meu orientador professor Dr. Gustavo Ribeiro pela ajuda, orientação, incentivo, apoio. À minha co-orientadora Dra. Adriana Maluf Braga que muito me ajudou, me ensinando desde a fazer análises no laboratório, na elaboração de planilha até na discussão de resultados. Ao professor Dr. Luiz Antônio Daniel da USP de São Carlos, pelo apoio junto a pesquisa. Ao Dr. Fernando Feroso da Espanha que muito colaborou para a realização desta pesquisa como também na discussão dos resultados.

Ao LPB – Laboratório de Processos Biológicos da USP de São Carlos, que me permitiu realizar análises e experimentos que foram muito importantes ao desenvolvimento desta dissertação. As técnicas Carolina Sabatini e Maria Ângela Adorno (Janja) pelo apoio e ajuda junto as minhas análises. Ao Rodrigo Carneiro doutorando que me auxiliou e demais pesquisadores do LPB que me ajudaram direta ou indiretamente.

Ao Laboratório LATAR da USP São Carlos e a técnica Tereza pelo apoio junto as análises como também a toda a equipe de pesquisadores que trabalharam no revezamento do monitoramento do reator UASB na cidade de São Carlos.

Ao Laboratório de análise de águas residuárias da UNESP de Bauru e o Técnico Glauco Perpetuo pelo apoio junto as análises. Como também os funcionários Rafael e Elieni do DAE de Bauru que me ajudaram junto as análises.

À CAPES por ter financiado meu projeto de pesquisa, através da concessão de uma bolsa de mestrado. À FAPESP que ajudou no custeio da pesquisa. A Estação de Tratamento de Esgoto Monjolinho de São Carlos que permitiram a montagem do reator UASB e a execução da pesquisa atual.

Aos funcionários Alessandra, Fábio, Célia da Pós Graduação da UNESP de Bauru pelo auxílio e orientação com a papelada. Ao prof. Dr. Heraldo Giachetti, coordenador do curso de pós graduação da UNESP de Bauru pelo apoio e colaboração.

À Nathalie Miranda que me acolheu e ajudou ao longo das análises em Bauru.

À todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, meu muito obrigada. Que Deus os abençoe sempre.

“Nem a altura, nem a profundidade, nem alguma outra criatura nos poderá separar do amor de Deus, que está em Cristo Jesus nosso Senhor”. Rom 8:39



## RESUMO

O presente trabalho estudou o tratamento de água negra simulada (esgoto sanitário com efluente suíno) em reator UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*) mesofílico com DQO (demanda química de oxigênio) de entrada de  $958,489 \pm 489,2$ mg/L, TDH (tempo de detenção hidráulica) de  $1,8 \pm 1,8$ d e COV (carga orgânica volumétrica) de  $0,2 \pm 0,2$  KgDQO/m<sup>3</sup>d. Avaliou-se, ainda, o efeito da suplementação de metais traço (Fe, Ni, Mn, Ba, Se, Co e Cu) na AME (atividade metanogênica específica) do lodo utilizado como inóculo de partida do reator. Os ensaios com metais traços foram realizados em batelada utilizando o método Plackett Burman para planejar o experimento. Foram observados valores nitrogênio amoniacal junto a entrada do reator de  $197,37 \pm 84,3$ mgN/L, no entanto, o reator apresentou remoção de DQO de  $61,7\% \pm 15\%$ , demonstrando que não houve efeito tóxico da amônia no meio. Os resultados dos ensaios em batelada demonstraram efeito negativo estatisticamente significativo das adições de Ba e Mn sobre a AME, contudo, o Cu e o Se apresentaram efeito positivo, embora não estatisticamente significativos, indicando que a produção de metano a partir de água negra pode ser estimulada com a suplementação desses metais.

**Palavras-chave:** reator UASB, água negra simulada, metais traço, atividade metanogênica específica, planejamento Plackett-Burman.

## ABSTRACT

The present work studied the treatment of simulated black water (sewage with swine wastewater) in UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*) mesophilic with input COD (chemical oxygen demand) of  $958,489 \pm 489,2$ mg /L, HRT (hydraulic retention time) of  $1.8 \pm 1.8$ d and OLR (organic loading rate)  $0.2 \pm 0.2$  kgCOD/m<sup>3</sup>d. This work also evaluated the effect of supplementation of trace metals (Fe, Ni, Mn, Ba, Se, Co e Cu) on the SMA (specific methanogenic activity) of the seed inoculum used in reactor startup. The trace metals assay were performed in batch mode using Plackett-Burman method of the design of the experiments. Despite of the ammonia nitrogen values at the influent of  $197.37 \pm 84.3$ mgN/L reactor, the reactor presented COD removal of  $61.7\% \pm 15\%$ , indicating no toxic effect of ammonia. The results of the batch mode assays showed that a negative statistically significant effect of the addition of Ba and Mn on the SMA of the sludge, however, Cu and Se presented positive effect, although not statistically significant, which indicates that the methane production from black water might be enhanced by the supplementation of these metals.

**Key words:** UASB reactor, simulated black water, trace metals, specific methanogenic activity, Plackett-Burman design

## Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	16
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 SISTEMA URBANO DE COLETA DE ESGOTO.....	17
3.2 ESGOTO SANITÁRIO.....	17
3.2.1 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO ESGOTO SANITÁRIO.....	19
3.2.2 NUTRIENTES DO ESGOTO SANITÁRIO.....	21
3.3 TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ESGOTO SANITÁRIO.....	22
3.4 ANAEROBIOSE – PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS.....	23
3.4.1 METAIS COMO SUPLEMENTO PARA A ANAEROBIOSE.....	25
3.5 SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTO.....	26
3.5.1 REATOR ANAERÓBIO DE FLUXO ASCENDENTE – UASB.....	27
3.5.2 PARTIDA DO REATOR UASB.....	29
3.6 TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO DESCENTRALIZADO.....	30
3.6.1 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA CINZA.....	31
3.6.2 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA NEGRA.....	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1 PARTIDA DE REATOR UASB PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS NEGRAS.....	33
4.1.1 LOCALIZAÇÃO.....	33
34	
4.1.2 INSTALAÇÕES DO EXPERIMENTO.....	34
4.1.3 CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE A SER TRATADO.....	36
4.1.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS PARA MONITORAMENTO DO REATOR UASB.....	39
4.2 PROTOCOLO EXPERIMENTAL DO ENSAIO PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO DE METAIS NA PRODUÇÃO DE METANO.....	39
4.2.1 PLANEJAMENTO PLACKETT BURMAN.....	41
4.2.2 CÁLCULO DA ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA (AME) DAS BATELADAS.....	42
4.3 ANÁLISE DE METAIS NO LODO E EFLUENTE DO REATOR E NO LODO E EFLUENTE DO EXPERIMENTO EM BATELADAS.....	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1 AVALIAÇÃO DA ESTRATÉGIA DE PARTIDA DO REATOR UASB.....	45

5.1.1	PERFIL TEMPORAL DOS ÁCIDOS PRODUZIDOS NO REATOR – CROMATOGRAFIA LÍQUIDA .....	51
5.1.2	COMPORTAMENTO DO REATOR QUANTO Á CARGA DE SÓLIDOS APLICADA. ....	54
5.1.3	EFEITO DO NITROGÊNIO E FÓSFORO NO REATOR UASB .....	57
5.2	DINÂMICA DE METAIS TRAÇO NO REATOR UASB .....	61
5.2.1	EFEITO DOS METAIS TRAÇO NA PRODUÇÃO DE METANO NO EXPERIMENTO EM BATELADA.....	73
6	CONCLUSÕES .....	82
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	83

## **Lista de Siglas e Abreviaturas**

AME - Atividade metanogênica específica

AOV - Ácidos orgânicos voláteis

AV - Ácidos voláteis por titulação

ANS - Água negra simulada

AT - Alcalinidade total

AP - Alcalinidade parcial

AI - Alcalinidade intermediária

COV - Carga orgânica volumétrica

C - Fração carbonato

DQO – Demanda química de oxigênio

DBO - Demanda biológica de oxigênio

ETE – Estação de tratamento de esgoto

INT - Fração intercambiável

MO-S - Fração matéria orgânica

R - Fração residual

ST - Sólidos totais

SV - Sólidos voláteis

SSV - Sólidos suspensos voláteis

SST - Sólidos suspensos totais

SVT - Sólidos suspensos totais

TDH - Tempo de detenção hidráulica

## Lista de Figuras

Figura 1: Rota metabólica do microorganismo.....	25
Figura 2: Reator anaeróbio de manta de lodo.....	28
Figura 3: Divisões do esgoto sanitário.....	30
Figura 4: Localização do município de São Carlos.....	33
Figura 5: Estação de tratamento de esgoto de São Carlos.....	34
Figura 6: Reator UASB.....	35
Figura 7: Detalhes do reator UASB.....	35
Figura 8: Volume de efluente bruto suíno adicionado para a preparação do afluente simulado e DQO após a mistura de afluente suíno com esgoto sanitário.....	37
Figura 9: Caixa de 1600 litros com a mistura de afluente suíno com esgoto sanitário.....	38
Figura 10: Ensaio em batelada para determinação da AME.....	40
Figura 11: Câmara anaeróbia.....	44
Figura 12: Microondas.....	44
Figura 13: Alcalinidade total e ácidos orgânicos voláteis por titulação (acidez volátil AV) na entrada e saída do reator UASB nas diferentes fases.....	46
Figura 14: pH e relação de ácidos orgânicos voláteis por titulação (AV) pela alcalinidade total nas diferentes fases de operação.....	47
Figura 15: Valor de DQO na entrada e saída do reator UASB nas diferentes fases de operação.....	48
Figura 16: Eficiência da remoção de DQO ao longo das diferentes fases do monitoramento.....	49
Figura 17: Relação entre alcalinidade intermediária (AI) e alcalinidade parcial (AP) na saída do reator UASB.....	50
Figura 18: Perfil temporal dos AOV na entrada (A) e saída (B) do reator UASB.....	51
Figura 19: Sólidos no substrato do reator UASB.....	54
Figura 20: Análises dos sólidos totais nas diferentes camadas de lodo ao longo das diferentes fases do reator UASB.....	55
Figura 21: Análise dos sólidos voláteis totais nas diferentes camadas de lodo no reator.....	56

Figura 22: Variação de nitrogênio total na entrada e saída do reator UASB.....	58
Figura 23: Análise de nitrogênio amoniacal na entrada e saída do reator UASB.....	59
Figura 24: Análise de nitrito e nitrato na entrada e saída do reator UASB.....	60
Figura 25: Análise de fósforo total na entrada e saída do reator UASB.....	61
Figura 26A: Metais na entrada e saída do reator UASB – Al, Mg, K, Fe, e Zn.....	62
Figura 26B: Metais na entrada e saída do reator UASB – Ba, Mn, Se e Cu.....	62
Figura 26C: Metais na entrada e saída do reator UASB – Co, Ni, e Pb.....	63
Figura 27: Biodisponibilidade dos metais no lodo.....	66
Figura 28: Fração de Biodisponibilidade – inóculo de bateladas.....	73
Figura 29: Comportamento do Ba em relação ao Cu, Se e Mn.....	80

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Principais características do esgoto sanitário.....	20
Tabela 2: Agua negra simulada na literatura.....	32
Tabela 3: Características da partida do reator UASB.....	36
Tabela 4: Características da agua negra simulada.....	37
Tabela 5: Metodologias de análises do reator UASB.....	39
Tabela 6: Análises de metais no inoculo das bateladas.....	41
Tabela 7: Matriz Plackett-Burman de concentrações dos metais adicionados e totais nas garrafas do ensaio em batelada.....	42
Tabela 8: Condições do método de extração sequencial.....	43
Tabela 9: Condições para digestão das amostras no micro-ondas.....	44
Tabela 10: Valores de metais todas na entrada e saída do reator UASB.....	64
Tabela 11: Metais totais no lodo.....	73
Tabela 12: Metais na agua negra simulada (ANS).....	75
Tabela 13: Concentração de metais nas garrafas de batelada devido a adição do inoculo e água negra simulada.....	76
Tabela 14: Matriz de conc. total de metais adicionados pelo método Plackett-Burman.....	77
Tabela 15: Resultado da AME com o planejamento Plackett-Burman.....	77
Tabela 16: Análise estatística dos fatores para modelo linear a partir do planejamento Plackett-Burman.....	78

## 1. INTRODUÇÃO

Com a Revolução Industrial de 1760 na Inglaterra, a população que em sua maioria residia no campo, passou a viver nas cidades. No Brasil, entre os anos 1960 e 1970, houve um grande fluxo de pessoas do campo para as cidades em busca de melhores condições de vida. Com isto, tivemos a ocupação sem planejamento das cidades, aumento na produção de esgoto sanitário, uma vez que as cidades foram se desenvolvendo próximo a corpos de água. Como consequências desta ocupação sem planejamento observou-se a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, diminuição do oxigênio dissolvido na mesma, aumento da carga orgânica nas águas, aumento da mortalidade de peixes devido à poluição, eutrofização, proliferação e carreamento de patógenos, hormônios e fármacos.

De acordo com o Plano Nacional de Saneamento Básico em 2013 (SNIS, 2015) a média brasileira de cidades que eram abastecidas pela rede de distribuição de água era de 82,5%. A média de cidades que possuíam coleta de esgoto era de 48,6% enquanto a média de cidades brasileiras que possuíam tratamento de esgoto era de apenas 39% das que possuíam coleta. Sendo assim, podemos analisar que menos da metade das cidades brasileiras possuem rede coletora de esgoto.

Devido ao contato com água, solo ou ambientes contaminados com organismos patogênicos de origem entérica pode-se adquirir febre tifóide com febre contínua, mal-estar, manchas rosadas no corpo; febre paratifoide com febre contínua, manchas róseas, diarreia; cólera com diarreia, vômitos, desidratação, câimbras musculares; hepatite A com febre, mal-estar, falta de apetite, náuseas, dores abdominais; amebíase com febre, calafrios, diarreia; giardíase com diarreia, fraqueza, cólica abdominal; leptospirose que pode levar a complicações hepáticas e renais.

De acordo com Lorntz et al (2006), em publicação ao *The Pediatric Infectious Disease Journal*, crianças com diarreia durante sua infância podem ter problemas associados a imparidade física, problemas no crescimento e no desenvolvimento cognitivo. Tais problemas poderiam levar posteriormente a sociedade ter gastos com o tratamento destes indivíduos, os quais poderiam ser evitados, se houvesse uma estrutura sanitária adequada. A pesquisa realizada por Lorntz et al (2006) foi desenvolvida junto às cidades do nordeste brasileiro.

É de suma importância que se estude formas cada vez mais adequadas de se tratar o esgoto sanitário, a fim de que novas descobertas sejam realizadas e que ajudem a desenvolver tecnologias que posteriormente sejam utilizadas para a melhoria da qualidade de vida da



população. Como alternativa a vigente forma de separação e tratamento do esgoto sanitário, apresenta-se a proposta de captação e tratamento de água negra (fezes, urina), separadamente das águas cinzas (pias, máquinas de lavar, chuveiros), a fim de obter-se tratamentos com menores custos e de forma mais eficaz e possível reuso. Desta forma, o presente trabalho aborda a questão do tratamento de água negra simulada (esgoto sanitário com efluente proveniente de suinocultura), com a parceria de pesquisadores da EESC – USP de São Carlos, NIO-KNAW (Netherlands Institute of Ecology) da Holanda e Faculdade de Engenharia – Unesp em Bauru, que em seus estudos avaliaram a recuperação de nutrientes com a utilização de microalgas, a partir de água negra.

A água negra consiste na contribuição advinda dos vasos sanitários, enquanto a água cinza, na contribuição advinda de pias de banheiro, cozinha, águas descartadas de máquinas de lavar roupa e louça, chuveiros. O tratamento de ambas pode ser realizado de forma completamente diferente.

A atual proposta de tratamento de água negra simulada (mistura de esgoto sanitário com dejetos suínos) mostra-se como alternativa de tratamento para este efluente mais concentrado, visando a remoção de matéria orgânica, através da utilização de um reator UASB (reator anaeróbio de fluxo ascendente), além da recuperação de nutrientes através de utilização de microalgas em etapas posteriores, como também a desinfecção ao final do processo. Objetivando-se em etapas subsequentes fechar o ciclo de recuperação de micronutrientes, com as algas que podem ser utilizadas como fertilizante, além da possível recuperação do gás metano gerado, como fonte de energia e a possibilidade de reutilização do esgoto sanitário tratado por exemplo em águas utilizadas em vasos sanitários, dentre outros fins.

Sendo que este projeto de mestrado se restringiu a avaliação do desempenho do reator UASB em escala piloto para o tratamento de água negra simulada. Como proposta para a melhoria de desempenho do reator UASB no tratamento deste efluente concentrado, realizou-se simultaneamente testes contínuos em bateladas utilizando o mesmo lodo e efluente simulado com diferentes adições de micronutrientes (metais) a fim de se obter os resultados da atividade metanogênica do lodo utilizado no reator, com e sem a adição de micronutrientes.

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de partida de um reator UASB (reator anaeróbio de fluxo ascendente) em escala piloto para o tratamento de água negra simulada

(ANS) e estudar o efeito da suplementação de metais traço na produção de metano a partir da ANS.

## **2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Avaliação do desempenho da partida do reator UASB em escala piloto quanto ao aumento gradativo da carga orgânica no tratamento de ANS;
- Verificação de possível efeito inibitório da amônia, presente na ANS, sobre a performance do reator UASB;
- Investigação da capacidade do reator em estabilizar a carga de sólidos voláteis provenientes da ANS;
- Determinação de efeito positivo ou negativo da adição dos metais Fe, Ni, Mn, Ba, Se, Co e Cu na produção de metano a partir de ANS, utilizando o planejamento Plackett-Burman.

## **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1 SISTEMA URBANO DE COLETA DE ESGOTO**

As águas residuárias podem ter origem com esgoto doméstico, esgoto industrial, infiltrações provenientes de águas de chuva, águas pluviais, dentre outras. No Brasil, a lei 11.445 de 5 de janeiro de 2007 (BRASIL, 2015), estabeleceu diretrizes nacionais para o saneamento básico. No Estado de São Paulo o decreto 5.916/75 (BRASIL, 2016) em seu artigo 13 diz “É expressamente proibida a introdução direta ou indireta de águas pluviais nos ramais domiciliares de esgotos sanitários”, entretanto verifica-se ainda a existência de ligações clandestinas entre a rede de águas pluviais e a rede de esgoto sanitário.

### **3.2 ESGOTO SANITÁRIO**

De acordo com Metcalf e Eddy (1991) esgoto sanitário pode ser definido como a combinação de líquido ou água que transporta resíduos, lixo de residências, instituições, comércios e estabelecimentos industriais juntamente com águas subterrâneas, águas

superficiais e água de chuva que possam estar presentes. A definição encontrada na legislação brasileira de acordo com a resolução CONAMA 430/2011 (MMA,2015), esgoto sanitários “denominação genérica, para despejos líquidos residenciais, comerciais, águas de infiltração na rede coletora, os quais podem conter parcela de efluentes industriais e efluentes não domésticos.”

Se não tratado, matéria orgânica presente no esgoto acumulado poderá se decompor da, levando à produção de gases com maus odores. O esgoto doméstico e certos efluentes industriais não tratados contém, ainda, organismos patogênicos, causadores de doenças, e podem também apresentar componentes tóxicos. Além disso, os esgotos podem apresentar elevadas concentrações de nitrogênio e fósforo, levando ao crescimento exagerado de plantas aquáticas e algas, causando a eutrofização corpos receptores Metcalf e Eddy (1991). Portanto é necessário a remoção dos resíduos indesejáveis, através de tratamento e correta disposição.

A produção de esgoto sanitário pode ser estimada de acordo com o consumo de água. No Brasil, de acordo com Von Sperling (2007), cerca de 80% da água consumida retorna para as estações de tratamento em forma de esgoto. Ainda segundo Von Sperling (2007), podemos estimar a carga orgânica de contribuição específica de cada pessoa em termos de unidade de massa, por unidade de tempo como sendo, em média, igual a 54g/hab/dia (poluente – DBO).

A vazão de entrada de esgoto na estação de tratamento de esgoto (ETE) pode ser medida através da utilização de calhas Parshall junto à entrada destas estações, com a medição da altura da coluna de água por unidade de tempo. A vazão do esgoto é influenciada por fatores como o abastecimento de água na região, as questões econômicas e sociais das comunidades alcançadas pela rede. De acordo com a NBR 7229 (1993), no Brasil, deve-se considerar a produção de esgoto por residências de alto padrão como sendo de 160 L/pessoa/dia; para residências de padrão baixo o valor é 100 L/pessoa/dia; para fábricas, em geral, utiliza-se o valor de 70 L/pessoa/ dia; para edifícios públicos e comerciais e escolas deve-se adotar o valor de 50 L/pessoa/ dia.

### 3.2.1 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO ESGOTO SANITÁRIO

Uma das formas de avaliar-se a condição do esgoto sanitário é através de análises qualitativas, utilizando-se de parâmetros de odor e cor. O esgoto geralmente tem a coloração de marrom acinzentado, conforme o processo anaeróbio ocorre com o consumo de matéria orgânica, o mesmo apresenta ao longo do tempo, cor cinza mais negro e odor mais forte, devido reações de decomposição da matéria orgânica que ocorrem. Sendo que se o esgoto apresentar altas concentrações de sulfato e o sistema proporcionar condições adequadas, para os micro-organismos redutores de sulfato, pode-se ter a produção de sulfeto levando a um odor ainda mais característico (ovo podre) e a precipitação dos metais presentes.

A temperatura é uma importante característica do esgoto doméstico, podendo variar de acordo com as estações do ano. Esse parâmetro possui influência sobre a atividade microbiana, a qual possui temperatura mesofílica ótima entre 25 e 35°C. Além disso, a temperatura pode afetar a solubilidade de gases, a viscosidade dos líquidos, as reações químicas e a dinâmica das reações e também o oxigênio dissolvido na água. A temperatura do esgoto pode apresentar-se elevada se houver lançamentos na rede coletora de efluentes em temperaturas acima do permitido pela legislação brasileira. No Brasil, de acordo com Chernicharo (2001), é mais adequada a operação de reatores de manta de lodo em locais onde a temperatura do esgoto sanitário é superior a 20°C. De acordo com a legislação CONAMA 430/2011 (MMA,2015), o efluente da estação de tratamento de esgoto no Brasil não deve ser lançado com temperatura superior a 40°C.

O pH do esgoto sanitário de acordo com Von Sperling, 2007, está na faixa de 6,9 a 8,0, sendo o valor típico o de pH 7,0. Valores de pH abaixo de 6,5 para esgotos podem prejudicar a eficiência da remoção de matéria orgânica nas ETE. Sistemas anaeróbios de tratamento são especialmente sensíveis a condições acidificadas, uma vez que as arqueas metanogênicas podem ter suas atividade metabólicas diminuídas ou inibidas, enquanto que os outros micro-organismos envolvidos no processo mantêm suas atividades, levando ao acúmulo de ácidos orgânicos voláteis (AOV) e uma queda ainda maior no pH, causando a falha total do sistema. A Tabela 1 apresenta um resumo das principais características do esgoto sanitário.

Tabela 1: Principais características do Esgoto Sanitário

<b>Parâmetro</b>	<b>Descrição</b>
Temperatura	Levemente mais alta do que a água potável
	Influências da atividade microbiana
	Influências da solubilidade de gases
	Influências da viscosidade do líquido
Cor	Esgoto fresco: Cinza
	Esgoto séptico: Cinza escuro ou preto
Odor	Esgoto fresco: odor relativamente desagradável
	Esgoto séptico: odor desagradável, pela produção de sulfeto e outros sub-produtos da decomposição
Turbidez	Causada pela presença de sólidos suspensos
Sólidos em suspensão	Parte de sólidos orgânicos e inorgânicos que não são filtráveis
Sólidos Fixos	Compostos Minerais não oxidáveis pelo calor, inertes, fazem parte dos sólidos suspensos
Sólidos Voláteis	Compostos orgânicos, oxidáveis pelo calor, inertes, fazem parte dos sólidos suspensos
Sólidos Dissolvidos	Parte de sólidos orgânicos e inorgânicos que são filtráveis
Sólidos Fixos	Compostos Minerais dos sólidos dissolvidos
Sólidos Voláteis	Compostos Orgânicos dos sólidos dissolvidos
Sólidos Sedimentáveis	Parte de sólidos orgânicos e inorgânicos que sedimentam em 1 hora em cone Imhoff
DQO	Quantidade de oxigênio requerida para estabilização química da matéria orgânica, utilizando agentes oxidantes sobre condições ácidas
Nitrogênio orgânico	Nitrogênio em forma de proteínas, aminoácidos e uréia
Nitrogênio amoniacal	Primeiro a ser produzido na degradação da matéria orgânica
Nitrito	Estágio intermediário da oxidação da amônia
Nitrato	Produto final da oxidação da amônia
Fósforo Orgânico	Combinado com a matéria orgânica
Fósforo Inorgânico	Ortofosfatos e Polifosfatos
pH	Indicativo de condições ácidas ou alcalinas do esgoto sanitário
Alcalinidade	Indicador de resistência a variação de pH, causado pela presença de bicarbonato, carbonato e íons Hidroxila

Adaptado de: Qasim (1985); Metcalf e Eddy (1991); apud Von Sperling (2007)

Devido às diferentes composições dos esgotos sanitários e dos tipos de tratamento aplicados, cada país adota diferentes parâmetros e seus respectivos limites para o lançamento de efluentes e sólidos em corpos d'água Metcalf e Eddy (1991).

No Brasil, os padrões de lançamento para efluentes em Corpos d'água são definidos pela resolução CONAMA 430/2011 (MMA, 2015), segundo a qual os padrões de lançamento de esgoto sanitário pós estações de tratamento de esgoto (ETE) são, por exemplo, pH entre 7 e

9, temperatura inferior a 40°C, remoção mínima de 60% da DBO. Os valores máximos de metais nos efluentes de ETE são 5mg/L de bário (Ba), 1,0 mg/L de cobre (Cu) dissolvido, 15mg/L de ferro (Fe), 1,0 mg/L de manganês (Mn), 2,0 mg/L de níquel (Ni), 0,3 mg/L de selênio (Se), 5,0 mg/L de zinco (Zn).

Podemos encontrar os Padrões de Qualidade das Águas no Brasil na resolução CONAMA 357/2005 (MMA, 2016), onde encontraremos as diferentes Classes de Corpos d'água no Brasil, sendo que os lançamentos provenientes das ETE no Brasil, não poderão levar a alterações nas características já classificadas de cada um destes.

Para a reutilização de lodos provenientes de ETEs no Brasil deve-se obedecer aos limites de substâncias inorgânicas descritos pela resolução CONAMA 375/2006 (MMA,2016), art. 11 da seção 3. Os lotes de lodo de esgoto e de produtos derivados, para o uso agrícola, devem respeitar os seguintes limites máximos de concentração (mg/kg, base seca): Arsênio, 41; Bário, 1300; Cádmio, 39; Cobre, 1500; Mercúrio, 17; Molibdênio, 50; Níquel, 420; Selênio, 100; Zinco, 2800.

### **3.2.2 NUTRIENTES DO ESGOTO SANITÁRIO**

O nitrogênio é um dos nutrientes essenciais para os micro-organismos que realizam a degradação do esgoto doméstico. Espera-se encontrar nitrogênio orgânico e amônia no esgoto bruto. Efluentes de processo de tratamento sem nitrificação espera-se encontrar amônia enquanto para efluentes de processo de tratamento com nitrificação espera-se encontrar nitrato. Amônia é um dos principais derivados da uréia, que é rapidamente hidrolisado. Quando ocorre a nitrificação tem-se a transformação de amônia em nitrito e de nitrito para nitrato, com o consumo de oxigênio e da alcalinidade Von Sperling, (2007).

O fósforo também é um dos nutrientes essenciais para os micro-organismos que realizam a estabilização da matéria orgânica em esgoto doméstico. O fósforo no esgoto doméstico pode ser encontrado na forma de fosfatos, sendo dividido em inorgânico, polifosfatos e ortofosfatos, provenientes de detergentes e produtos químicos domésticos e em fósforo orgânico de origem fisiológica (IAWQ, 1995).

No esgoto doméstico é encontrado nitrogênio e fósforo em concentrações suficientes para que ocorra a degradação da matéria orgânica sem que haja a necessidade de adição dos mesmos, entretanto, o esgoto industrial pode necessitar de suprimento nutricional dependendo do tipo de efluente a ser tratado. A relação DQO:N:P de 500:5:1 suprirá as necessidades de

macro nutrientes caso o tratamento seja realizado utilizando-se de meio anaeróbio Chernicharo, (1997).

Além dos macro nutrientes descritos acima, os micro-organismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica necessitam de micronutrientes. Takashima e Speece (1989) demonstraram a importância dos metais traço para metabolismo dos micro-organismos anaeróbios e, conseqüentemente, para a produção de metano. Dentre os principais micronutrientes necessários destacam-se o ferro, cobalto, níquel, zinco, os quais atuam como componentes de enzimas envolvidas no processo de degradação de matéria orgânica (Foresti et al., 1999)

As origens dos metais no esgoto doméstico podem ser diversas, podendo-se citar a fonte geradora advinda de cigarros, materiais odontológicos, resíduos industriais, fertilizantes, pesticidas, agrotóxicos, resíduos de baterias de níquel-cádmio, jóias, cosméticos, olarias, indústrias metalúrgicas, entre outros, cujos lançamentos na rede coletora de esgoto, mesmo sendo proibidos, são realizados através de ligações clandestinas.

Tessier et al. (1979) analisaram metais traço em sedimentos fluviais através da extração química sequencial. Os autores sugeriram que os metais que estavam adsorvidos nos sedimentos fluviais estariam mais suscetíveis à composição iônica do meio do que os ligados a fração carbonato presente no lodo, os quais estavam sujeitos a liberação através de alterações no pH. Os metais traço associados a matéria orgânica ou sulfetos, na forma de detritos ou organismos vivos, podiam ser liberados apenas sobre condições oxidantes. E se presentes na fração residual, estavam no interior de estruturas dos minerais, sendo dificilmente liberados no meio.

### **3.3 TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ESGOTO SANITÁRIO**

De acordo Metcalf e Eddy, 2003, o tratamento primário do esgoto sanitário, consiste na remoção de sólidos grosseiros ou objetos que são prejudiciais às máquinas da estação de tratamento, se não removidos. O tratamento primário é utilizado para a sedimentação e realização da separação dos materiais flutuantes.

No tratamento secundário processos biológicos e químicos são utilizados para a remoção da matéria orgânica. No tratamento terciário ocorre a inativação de patógenos com a desinfecção do efluente, assim como a remoção de nutrientes. Em tratamentos avançados são

eliminados sólidos suspensos e demais materiais que não foram eliminados junto ao tratamento secundário.

Dentro do tratamento biológico temos a degradação da matéria orgânica através de processos aeróbios, na presença de oxigênio, ou de processos anaeróbios.

Os processos aeróbios são realizados por micro-organismos que utilizam o oxigênio como receptor final de elétrons enquanto em processos anaeróbios o oxigênio não será o receptor final de elétrons, podendo ser outros elementos. Em processos aeróbios espera-se 85 a 90% de remoção de DQO, entretanto com produção de lodo de 50 a 60%. Todavia, nos processos anaeróbios estima-se a remoção de DQO de 70 a 90%, com produção de lodo de 5 a 15% (Chernicharo, 2007). Além disso, embora os processos aeróbios permitam a remoção de nutrientes, para que isso ocorra, necessita-se controle rigoroso da injeção de oxigênio no sistema. Os processos aeróbios exigem um custo financeiro e operacional superior aos processos anaeróbios. Dentre as vantagens do sistema anaeróbio tem-se baixa produção de sólidos, cerca de 3 a 5 vezes menor que em processos aeróbios, menor consumo de energia, pode ser construído em pequenas áreas, pode ter recuperação e utilização do gás metano, possui tolerância a altas cargas orgânicas, entretanto pode necessitar de adaptação dos micro-organismos durante a partida do reator anaeróbio, pode necessitar de pós tratamento, ter a geração de maus odores e insatisfatória remoção de nitrogênio, fósforo e patógenos (Chernicharo e Campos, 1995; Von Sperling, 1995; Lettinga et al., 1996).

### **3.4 ANAEROBIOSE – PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS**

A decomposição anaeróbia é um processo natural que ocorre na ausência do gás oxigênio, com a interação entre diferentes micro-organismos cooperando para uma fermentação estável que converte matéria orgânica em produtos finais na fase gasosa, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, e compostos orgânicos em fase líquida, além de biosólidos.

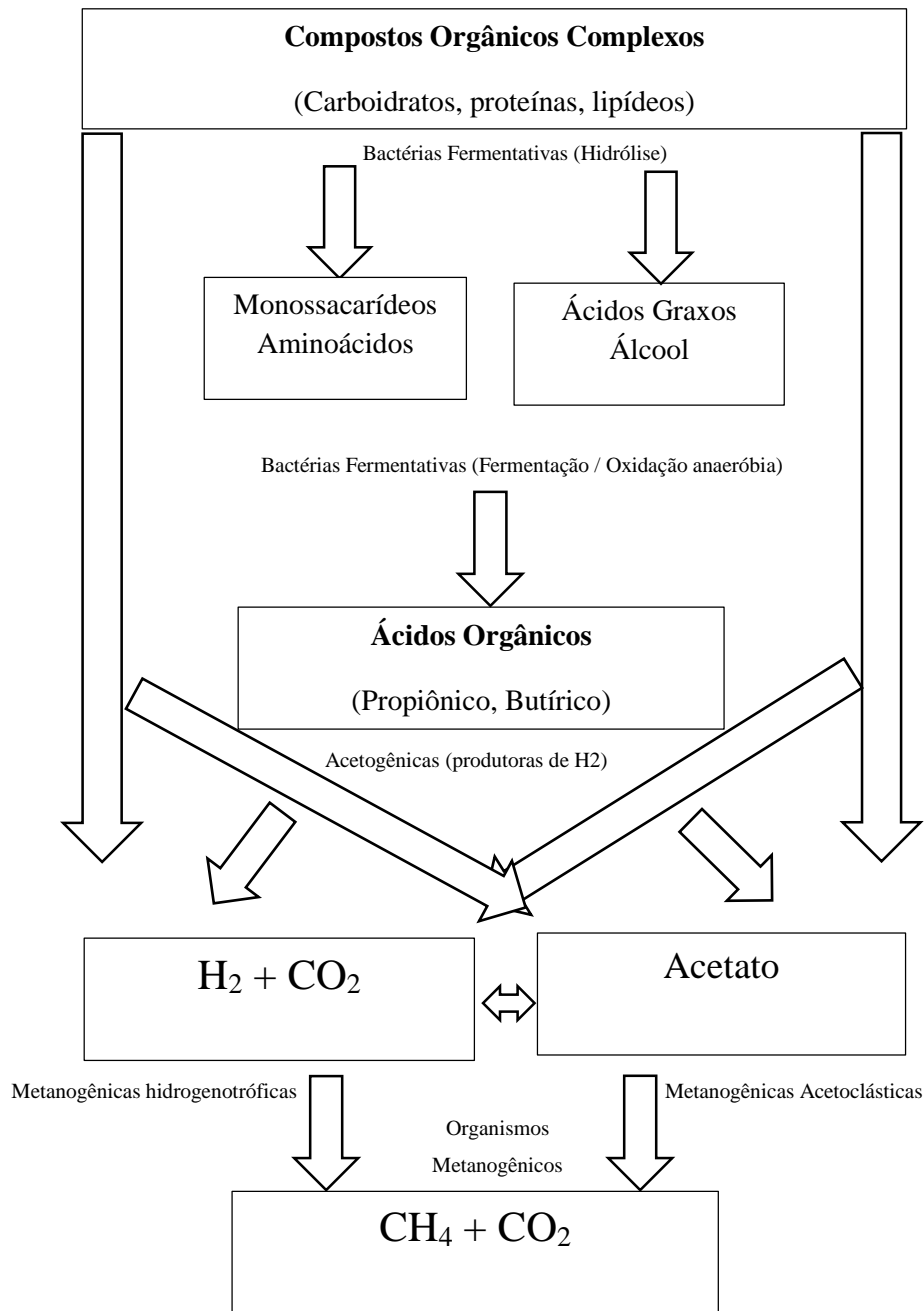
Para que este processo ocorra de forma favorável é necessário que os requisitos nutricionais dos micro-organismos sejam atendidos, além de haver equilíbrio entre a produção e consumo dos produtos. As diferentes populações de micro-organismos envolvidas no processo de degradação anaeróbia, realizam a quebra dos complexos orgânicos, primeiramente as bactérias fermentativas (bactérias fermentativas em associação com bactérias produtoras de H<sub>2</sub> ou ainda bactérias redutoras de sulfeto) transformam por hidrólise (quebra extra-celular através de lipases, proteases) e fermentação componentes orgânicos complexos como



polissacarídeos, proteínas e lipídeos em moléculas orgânicas simples tais como: monossacarídeos, aminoácidos, ácidos graxos voláteis, gás carbônico, amônia,  $S^{2-}$  e hidrogênio.

Após a quebra dos compostos orgânicos complexos em substâncias menores, as bactérias acidogênicas (fermentativas) transformam os mesmos em ácidos orgânicos voláteis (AOV) e, em determinadas condições, álcoois. Esses produtos metabólicos são utilizados pelas bactérias acetogênicas resultando na produção de acetato,  $H_2$  e  $CO_2$  quando o  $H_2$  é utilizado pelas bactérias presentes, há uma redução da produção de etanol e um aumento na produção de acetato (Pavlostathis e Giraldo-Gomes, 1991). A mudança de produtos na fermentação é explicada pela teoria de transferência  $H_2$  interespecie com eficiente redução da concentração de  $H_2$  e aumento do potencial redox de  $H^+/H_2$  (Thauer et al., 1977; Wolin, 1982). A eficiente remoção de  $H_2$  produzido durante a fermentação de carboidratos e proteínas na oxidação anaeróbia de ácidos graxos para a metanogênese, permite que as reações ocorram sobre condição natural e fisiológica (Pavlostathis e Giraldo-Gomes, 1991). Entretanto 1/3 do metano produzido em digestores municipais vem da redução de  $CO_2$  utilizando  $H_2$ , as interespecie transferem  $H_2$  e o utilizam, sendo muito importante a taxa de reações de produção de  $H_2$  pelo controle da pressão parcial de  $H_2$  (Pavlostathis e Giraldo-Gomes, 1991). Sendo que as arqueas metanogênicas acetoclásticas produzem metano à partir do acetato. O hidrogênio e o dióxido de carbono produzidos nas etapas anteriores também podem ser aproveitados para a produção de metano através da atuação das arqueas metanogênicas hidrogenotróficas (redutoras de  $CO_2$ ). Durante a partida do reator fez-se necessária a observância da produção de ácidos voláteis e da acidez do meio, a fim de permitir um ambiente favorável a degradação das arqueas anaeróbias. O resumo de diferentes partes da degradação anaeróbia se encontra na Figura 1.

Figura 1: Rota metabólica dos micro-organismos na digestão anaeróbia



Adaptado de: Gujer and Zehnder (1983) e Zinder (1984)

### 3.4.1 METAIS COMO SUPLEMENTO PARA A ANAEROBIOSE

Micronutrientes, ou metais traço, são bastante importantes para o processo anaeróbio. Gustavsson et al., (2011) verificaram efeito estimulatório do Co e Ni na performance do processo de metanogênese, sendo que sua ausência pode limitar o crescimento microbiano e sua atividade metabólica. Isso porque o íon Co está associado a coenzima metilase em catálises

na produção de metano nas metanogênicas acetoclásticas e nas bactérias hidrogenotróficas (Schonheit et al., 1979).

De acordo com Patidar e Tare, (2006) a suplementação de metais como Zn e Fe são essenciais para micro-organismos anaeróbios, pois atuam como cofatores de hidrogenases, enzimas ligadas à fase acidogênica da digestão anaeróbia.

Scherer, Lippert e Wolff (1983) analisaram os elementos presentes em 10 micro-organismos metanogênicos e o Cu foi um dos elementos encontrados nestas metanogênicas, entretanto não foram em todas as espécies e o K apresentava um importante papel fisiológico para os micro-organismos metanogênicos. Segundo Schmidt et. al., (1992) com a ausência do íon  $Mg^{2+}$  há limitações ao crescimento das *Methanosarcina barkeri*. E a respiração anaeróbia está ligada a redução oxidativa do Mn segundo Ehrlich, (2009), age como acceptor de elétrons.

Stoltz e Oremland (1999) observaram que oxianions de Se, pode ser utilizado na respiração anaeróbia de micro-organismos como acceptor final de elétrons, dependendo da concentração de oxianions presentes ou ainda da biodisponibilidade de doadores de elétrons.

Speece, 1996, afirmou que a presença de ânions de sulfato, carbonato e fosfato, podem afetar significativamente a biodisponibilidade de metais traços. Elevados níveis de ácidos voláteis no efluente (acima de 500mg/L), é um indicativo de uma possível deficiência nutricional. Barber e Stuckey, (2000), também propuseram que a precipitação de sulfeto reduz a biodisponibilidade de Fe, Co, Ni, como micronutrientes nos processos anaeróbios.

Entretanto, deve-se observar que metais traços em altas concentrações podem prejudicar processos anaeróbio, podendo causar inibição completa dos processos metanogênicos (Ram et al., 2000).

Sendo assim, ao se avaliar o rendimento de reatores, deve-se considerar que a ausência, deficiência ou excesso de micronutrientes para os micro-organismos podem interferir na performance do mesmo, ainda que os demais parâmetros de operação estejam adequados.

### **3.5 SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTO**

Dentre as principais formas de tratamento de esgoto sanitário, pode-se destacar as lagoas de estabilização como as formas mais simples de tratamento (Von Sperling, 2007). As lagoas são indicadas para países com disponibilidade de área e clima favorável, além de serem de fácil operação e não necessitarem de grandes equipamentos (Von Sperling, 2007). Os sistemas de tratamento mais comuns formados por lagoas são: lagoas facultativas, lagoas

anaeróbias seguidas de facultativas, lagoas aeradas facultativas, lagoas aeradas de mistura completa seguidas de lagoas de decantação, todos seguidos ou não por lagoas de maturação, as quais permitem a remoção de agentes patogênicos (Von Sperling, 2007).

Uma outra forma muito utilizada mundialmente para o tratamento de águas residuárias, são os sistemas aeróbios de lodo ativado, nos quais obtêm-se altas taxas de remoção de matéria orgânica e sólidos suspensos através da utilização de processos de aeração. Neste tipo de tratamento observa-se a grande produção de biomassa microbiana, através de flocos de micro-organismos, Haandel e Lubbe, (2012).

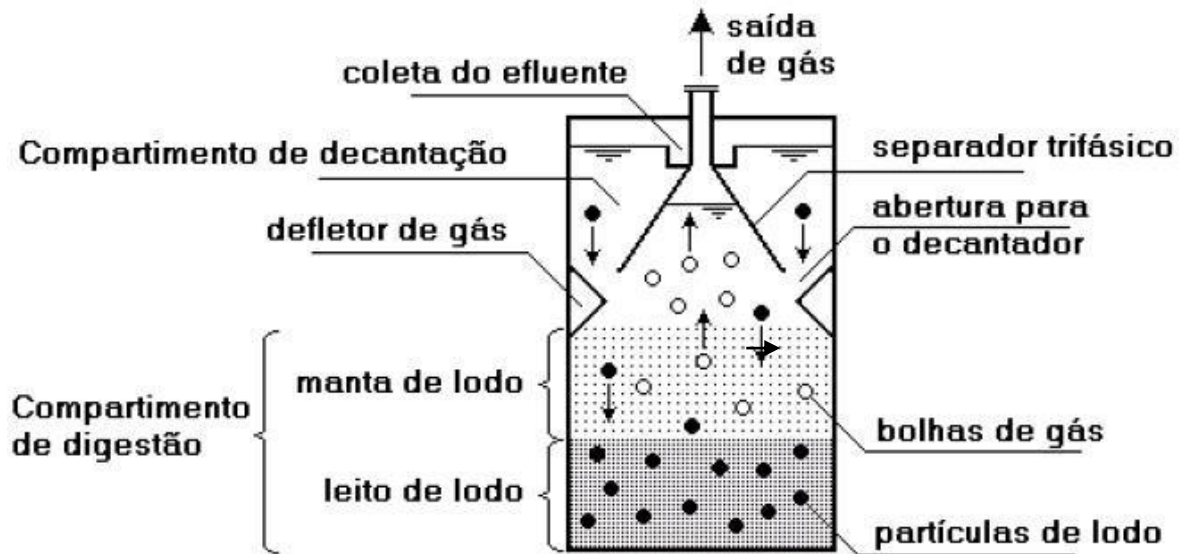
Entretanto devido as vantagens do sistema de tratamento anaeróbio de águas residuárias adotou-se o reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA) ou UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), para o estudo do presente trabalho.

### **3.5.1 REATOR ANAERÓBIO DE FLUXO ASCENDENTE – UASB**

O reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) é um reator anaeróbio de manta de lodo de fluxo ascendente que foi desenvolvido no final do século passado na Holanda por Lettinga e seus colaboradores (Metcalf e Eddy, 2003). O reator UASB não possui meio suporte para a adesão e crescimento das bactérias e arqueas, mas as características do reator permitem que os micro-organismos cresçam formado conglomerados e servindo de meio suporte para outras. Estas granulações também auxiliam na eficiência do sistema.

O afluente entra no sistema pela parte inferior e é tratado primeiramente pelo leito de lodo, que se encontra na parte inferior do reator, onde os sólidos sedimentáveis se acumulam e há a maior densidade de micro-organismos, e em seguida, pela manta de lodo, que apresenta sólidos e micro-organismos em suspensão (SSWM, 2015). Os micro-organismos presentes no lodo do reator realizam a quebra da matéria orgânica através de processos anaeróbios, transformando-a em biogás. O fluxo ascendente de substrato é auxiliado pela produção de biogás em seu interior promovendo a mistura de fases no reator (SSWM, 2015). A presença de dispositivos inclinados, chamados de defletores, e do separador trifásico permitem que o gás saia na parte superior, a fase sólida retorne a manta de lodo e a parte líquida seja coletada em um nível acima dos defletores já tratada (Figura 2). Um coletor de gás pode ser colocado no topo a fim de capturar o biogás produzido e gerar energia (SSWM, 2015).

Figura 2: Reator anaeróbio de manta de lodo



Fonte: Samae Pomerode, 2015

A concentração de biomassa nestes reatores é elevada, sendo necessária uma menor área para construção em comparação a outros sistemas de tratamento.

As bactérias redutoras de sulfato podem reduzir o sulfato a  $H_2S$ , levando ao mau cheiro, Chernicharo, (2007). Para que o reator não emita maus odores é necessário que o mesmo seja bem dimensionado e operado (Von Sperling, 1996).

A eficiência do processo anaeróbio depende da temperatura, das características e concentração dos poluentes. Em baixas temperaturas (menores que  $25^{\circ}C$ ) o processo de degradação pode ocorrer de forma mais lenta, com a necessidade de um maior tempo de retenção e de reatores com grandes volumes. Por exemplo, quando o reator UASB é operado em uma faixa de temperatura entre  $5-20^{\circ}C$ , espera-se uma remoção de 54-52% da DQO total, enquanto que em temperaturas maiores do que  $20^{\circ}$  pode-se obter valores de até 90-93% de remoção da DQO total (Lettinga et al., 1993, Bogte et al., 1993).

Assim, tem-se nos reatores UASB um avanço na tecnologia anaeróbia no tratamento de águas residuárias simples ou complexas, de alta ou baixa concentração, solúveis ou com materiais particulados (Kato et al., 1999).

O reator UASB pode apresentar construção e operação simplificada, além de ter a capacidade de receber altas cargas orgânicas e hidráulicas (Lettinga et al. 1980).

A concentração de sólidos suspensos no afluente pode afetar o desempenho do processo anaeróbio. Metcalf e Eddy, (1991) recomendaram valores de SST (sólidos em suspensão totais)

de até 6.000 mg/L. Sendo, a temperatura ideal de operação de reatores anaeróbios na faixa de 30 a 35°C, o pH deve ser mantido na faixa de 6,8 a 7,2. Os micronutrientes devem estar presentes de forma suficiente e não haver mudanças drásticas de temperatura.

### **3.5.2 PARTIDA DO REATOR UASB**

Para a partida do reator UASB é necessário que haja unidades anteriores que removam a gordura, uma vez que a acumulação excessiva de espuma no interior dos coletores de gases pode dificultar a liberação dos mesmos (Chernicharo, 2007). É de grande importância também a remoção de sólidos grosseiros os quais podem atrapalhar a distribuição do esgoto afluente, como também contribuir para a geração de lodo com características ruins, de baixa atividade.

A carga orgânica inicial a ser aplicada no sistema deve ser determinada considerando a carga biológica, obtendo-se a carga orgânica específica, expressa em kgDQO/kgSVT. O inóculo pode ser lodo já adaptado ao esgoto a ser tratado, não havendo necessidade de aclimatização do lodo; lodo de inóculo não adaptado ao esgoto a ser tratado, necessitando de um período de aclimatização e seleção microbiana (Chernicharo, 2007).

Os valores de carga biológica a serem empregados dependem do tipo de inóculo empregado e a aclimatização deste ao esgoto doméstico. Em geral, recomenda-se que a carga orgânica biológica, durante a partida do processo, esteja na faixa de 0,1 a 0,5 kg DQO/kgSVT.d, com aumento gradativo conforme a eficiência do sistema e da melhoria da atividade da biomassa (Chernicharo, 2007).

A sobrecarga hidráulica volumétrica, ou seja, o volume de esgoto aplicado diariamente ao reator, pode produzir a retirada de biomassa com sedimentação precária, levando a seleção sobre a biomassa ativa, assim, esse parâmetro possui grande influência sobre o sistema

De acordo com Lettinga et al., (1984) alguns fatores devem ser observados: não retornar o lodo perdido junto ao efluente, promover a diluição do afluente quando possuir mais que 5000mg/L, aumentar a carga orgânica progressivamente, concentrações de ácido acético abaixo de 1.000 mg/L.

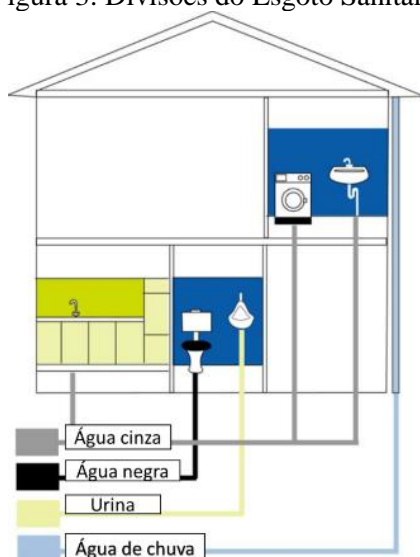
O inóculo pode ser colocado tanto com o reator cheio como vazio, sendo que o volume a ser aplicado dependerá da vazão afluente e da concentração de sólidos voláteis no lodo. Recomenda-se deixar o lodo em repouso de 12 a 24 horas, para a adaptação a temperatura ambiente. Após o término do repouso, alimentá-lo com esgoto até que o mesmo atinja metade de seu volume útil (Chernicharo, 2007), após deixar o reator sem alimentação por 24 horas e

realizar análises de temperatura, pH, alcalinidade, ácidos voláteis e DQO. Se os resultados forem adequados, continuar a preenchê-lo até seu volume total, em seguida, deixar o reator mais 24 horas sem alimentação, se os valores analisados estiverem novamente adequados, proceder com a alimentação dentro das faixas estabelecidas. Manter uma rotina de análises e monitoramento. Aumentar a vazão inicial a cada dia 15 dias conforme a resposta do sistema (Chernicharo, 2007).

### 3.6 TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO DESCENTRALIZADO

O esgoto doméstico pode ser tratado próximo ao seu local de produção e de forma separada, podendo ser dividido em água negra (água dos vasos sanitários com fezes e urina), resíduos sólidos de cozinha, água cinza (provenientes de lavatórios, banheiras, máquinas de lavar), urina (mictórios) e água das chuvas, conforme Figura 3. Muitos conceitos sobre separação de recursos sanitários e nomes tem sido propostos tais como: saneamento descentralizado e reuso, saneamento ecológico ou novo saneamento (Graff, 2010).

Figura 3: Divisões do Esgoto Sanitário



Fonte: Adaptado de Graff, 2010

Para uma eficiente recuperação de recursos à partir do esgoto doméstico é mais adequado tratá-los separadamente, recuperando, assim, os nutrientes para posterior reutilização e permitindo a produção de energia.

### **3.6.1 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA CINZA**

Cerca de 75% do esgoto sanitário é composto pela água cinza (pias, máquinas de lavar, chuveiros), a qual possui baixas concentrações de matéria orgânica e patógenos, sendo que poderia ser reutilizada como água para sanitários, irrigação (Eriksson et al., 2002). Como não há misturas torna-se fácil o tratamento da água cinza para fins de reutilização (Po et al., 2003), entretanto, no Brasil as redes de esgoto doméstico ainda não realizam a separação da água cinza e água negra (fezes, urina) com fins de seu tratamento e reuso, salvo algumas exceções da iniciativa privada.

Hernandes Leal, (2010) em sua pesquisa com o tratamento de água cinza proveniente de 32 casas na Holanda, encontrou as seguintes características:  $724 \pm 150$  mg/L de DQO,  $26,3 \pm 12$  mg/L de nitrogênio total,  $7,2 \pm 4,2$  mg/L de fósforo total. Hernandez Leal, 2010, utilizou-se de três diferentes tipos de tratamento biológico para a água cinza com um tempo de detenção hidráulico de 12-13h a temperatura de 32°C: aeróbio, anaeróbio e a combinação de aeróbio com anaeróbio. Sendo que o sistema aeróbio, reator com injeção de bolhas de ar na parte inferior e a entrada e saída da água cinza pela parte superior, com TDH de 6hs e capacidade 3,6L apresentou remoção de 90% de DQO, o sistema anaeróbio com um reator UASB de 5L e operado com TDH de 7h, apresentou eficiência de remoção de 51%. Enquanto o sistema combinado envolvendo tratamento anaeróbio e aeróbio, apresentou remoção de 89%. O tratamento aeróbio foi preferível para o tratamento de água cinza. Dos produtos de uso pessoal e doméstico, 18% estão presentes na água cinza (fragrâncias, preservativos, biocidas, surfactantes), estes estão presentes em baixas concentrações, obtendo-se uma boa eficiência de remoção dos mesmos através de tratamentos aeróbios. Adsorção em carbonos ativados e ozonização se demonstraram como alternativas eficientes de pós-tratamento para água cinza (Hernandes leal, 2010).

### **3.6.2 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA NEGRA**

As águas negra e cinza possuem características específicas e diferentes, assim, ao serem tratadas separadamente, pode-se obter um tratamento mais eficiente com recuperação mais efetiva dos nutrientes. As águas negras foram descritas por Kujawa-Roeleveld e Zeeman (2006) como sendo a mistura de fezes e urina, comumente coletada pelos vasos sanitários e, em



comparação com as águas cinzas, a água negra possui maior concentração de nitrogênio e fósforo, bem como uma maior fração de carga orgânica e patógenos (Otterpohl, 2002). Em termos de volume, juntos fezes e urina, contribuem com apenas 1% do volume total de esgoto doméstico produzido em uma residência (Kujawa-Roeleveld e Zeeman, 2006).

A comparação de características da atual água negra simulada com a água negra estudada por demais autores foi observada conforme Tabela 2.

Tabela 2: Valores característicos da água negra encontrados na literatura em comparação com a água negra simulada do atual trabalho

Características	Efluente Simulado (*)	Água Negra (GRAFF et. al, 2010)	Água Negra (Henze e Ledin, 2001)	Água Negra (Elmitwalli et. al, 2006)
DQO (mg/L)	958 ± 489	9800	900-1500	9.966
NT (mgN/L)	426 ± 168	1900	100-300	1030
P total (mgP/L)	78 ± 29	220	40-90	91
Sólidos Totais (mgST/L)	1508 ± 608	-	-	-
AOV (mgDQO/L)	200 ± 25	1500	-	1905

(\*) Valores médios com respectivo desvio padrão

Observou-se que a água negra simulada utilizada no atual trabalho possuiu características próximas a de Henze e Ledin (2001).

Uma das formas de tratamento de água negra pode ser através de sistemas anaeróbios, uma vez que apresenta altas cargas orgânica e com a decomposição anaeróbia, tem-se a geração de gás metano, o qual pode ser utilizado para a geração de energia (Chernicharo, 2007). A água negra simulada utilizada no reator UASB, foi preparada à partir da mistura de efluente de suinocultura com esgoto sanitário, pela maior disponibilidade destes em relação a água negra no Brasil. As águas residuárias provenientes da suinocultura possuem alto teor de sólidos, matéria orgânica, nitrogênio, fósforo, metais pesados e agentes patogênicos. Em vista disso, misturou-se o esgoto sanitário ao efluente de suinocultura para se obter características similares ao da água negra.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

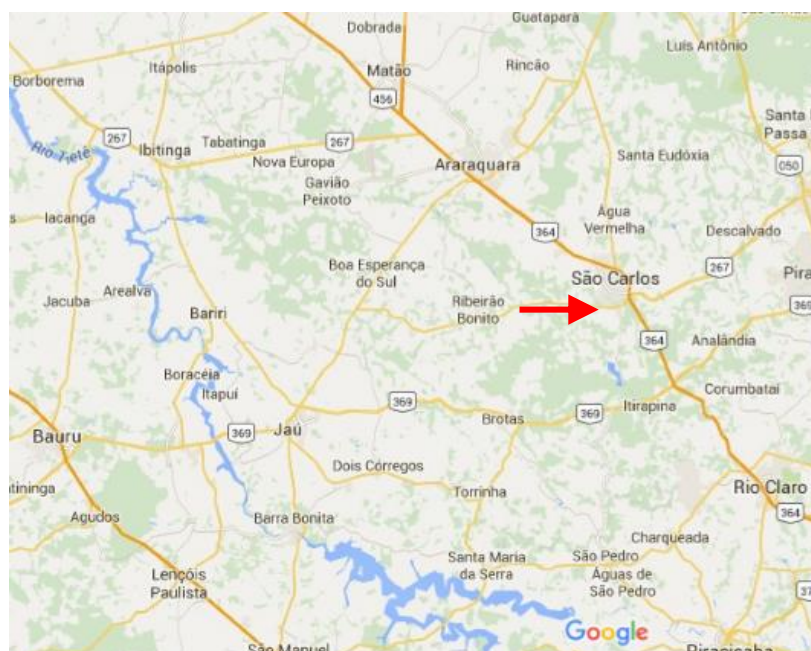
O presente trabalho foi dividido em duas etapas: monitoramento da partida de reator UASB, em escala piloto, para o tratamento de água negra simulada (ANS) e experimento em batelada para avaliar o efeito dos metais traço na atividade metanogênica do lodo a partir de ANS.

## 4.1 PARTIDA DE REATOR UASB PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS NEGRAS

### 4.1.1 LOCALIZAÇÃO

A montagem do reator UASB e o experimento em bateladas foram realizados no município de São Carlos (Figura 4) localizado no interior do Estado de São Paulo, com as seguintes coordenadas de latitude 22° 01" Sul e longitude 47° 54" Oeste, à 45km da cidade de Araraquara - São Paulo, possuindo uma população de 238.958 mil habitantes em 2014 (IBGE, 2014).

Figura 4: Localização do município de São Carlos



Fonte: Google Mapas (2016)

O experimento em escala piloto com reator UASB foi realizado na Estação de Tratamento de Esgoto de São Carlos, ETE Monjolinho, que possui vazão de 635 L/s (SAAE, 2015). A estação de tratamento de esgoto, Figura 5, localiza-se na estrada municipal Cônego Washington José Pera, s/n, no município de São Carlos, atualmente possui sistema de tratamento primário com gradeamento, caixa de areia e calha Parshall. Tratamento secundário através da utilização de reator UASB seguido de flutuadores. Ao final o lodo retirado é centrifugado e encaminhado para aterro sanitário.

O rio Monjolinho que recebe o efluente tratado da Estação de Tratamento de Esgoto é de Classe 4 de acordo com o DAAE, Decreto 10755 (DAAE,1977).

Figura 5: Estação de Tratamento de Esgoto de São Carlos – ETE Monjolinho



#### 4.1.2 INSTALAÇÕES DO EXPERIMENTO

Para a execução do Projeto, foi construído um reator anaeróbio de fluxo ascendente – UASB na estação de tratamento de esgoto de São Carlos.

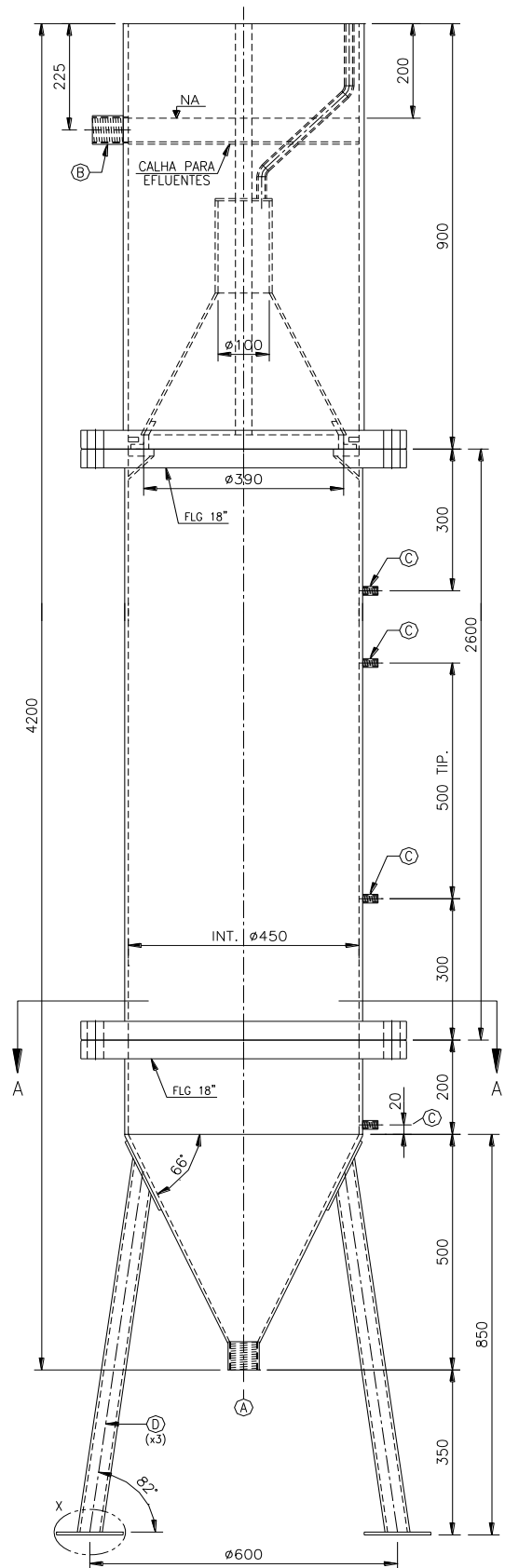
O reator UASB mesofílico funcionou como unidade de tratamento secundário. No centro do reator UASB foi instalado um agitador que operou com rotação de 3 rpm, para evitar que os sólidos mais pesados provenientes do efluente suíno se depositassem no fundo.

O reator UASB possuía volume útil igual a 640 litros (Figura 6). Na Figura 7 podem ser observados alguns detalhes do reator.

Figura 6: Reator UASB



Figura 7: Detalhes do reator UASB (mm)



Construído em fibra de vidro com diâmetro interno de 45cm e altura da base cônica invertida de 50cm, corpo central com 260cm, separador de fases com 28cm de altura. Com pontos para a coleta de lodo com: 50cm de altura em relação ao fundo do reator, 100cm, 150cm, 200cm, 250cm e 300cm de altura. Possui uma bomba que controlava o fluxo de entrada do reator em  $266 \pm 160$  ml/ min. O tempo de detenção hidráulica (TDH) no reator foi de  $1,83 \pm 1,84$  d, utilizou-se como referência para tal, o trabalho de Silva et al., (2016) que também realizou o tratamento de água negra com a utilização de reator UASB.

### 4.1.3 CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE A SER TRATADO

Adotou-se como estratégia o aumento gradativo da mistura de efluente suíno ao esgoto sanitário, sendo que realizou-se o monitoramento do reator UASB conforme Tabela 3.

Tabela 3: Características da partida do reator UASB

<b>Partida Reator UASB</b>	<b>Etapa1 0-35 dias</b>	<b>Etapa2 35-110 dias</b>	<b>Etapa3 110-150 dias</b>	<b>Geral 0-150 dias</b>
<b>Temperatura °C</b>	$24,8 \pm 1,6$	$24,3 \pm 2,2$	$26,5 \pm 1,7$	$25,0 \pm 2,0$
<b>DQO entrada mg/L</b>	$632,6 \pm 234,4$	$1079,0 \pm 597,0$	$1250,0 \pm 523,7$	$958,0 \pm 489,5$
<b>Q ml/min</b>	$440,0 \pm 251,6$	$227,0 \pm 109,0$	$181,7 \pm 35,5$	$266,0 \pm 160,0$
<b>TDH d</b>	$1,07 \pm 1,65$	$2,3 \pm 1,8$	$1,8 \pm 2,0$	$1,8 \pm 1,8$
<b>COV KgDQO/m<sup>3</sup>.d</b>	$0,15 \pm 0,19$	$0,22 \pm 0,23$	$0,22 \pm 0,26$	$0,20 \pm 0,22$

Para o preparo da água negra simulada, utilizou-se de um efluente suíno bruto proveniente da Granja Big Board que realiza a criação de suínos nos arredores do município de São Carlos, próximo ao km 160 da rodovia Luiz Augusto de Oliveira SP-215, a coleta deste efluente para a alimentação do reator foi realizada semanalmente, o qual era coletado de uma lagoa próxima a criação de porcos. O esgoto sanitário também utilizado na mistura foi proveniente da ETE (estação de tratamento de esgoto) Monjolinho – São Carlos, após passar pelo gradeamento, caixa de areia e calha Parshall, o esgoto era bombeado para a caixa de mistura que se localizava ao lado do reator UASB.

Para o preparo da água negra simulada, adotou-se como estratégia de partida o aumento gradativo da quantidade de efluente suíno misturado ao esgoto sanitário.

A partida do reator iniciou-se no mês de setembro de 2015, adicionando-se 320L de lodo do reator UASB proveniente da ETE Monjolinho, o qual possuía 46.943mg/L de sólidos

totais, 14.694 mg/L de sólidos totais fixos e 32.249 mg/L de sólidos totais voláteis. Sendo inicialmente alimentado com esgoto sanitário com sólidos totais de 561,35 mg/L, sólidos fixos 312 mg/L e sólidos voláteis de 249,35 mg/L. A DQO inicial bruta da mistura foi de 527mg/L e 215mg/L DQO filtrada. Os valores médios encontrados junto a ANS ao longo do monitoramento foram conforme Tabela 4.

Tabela 4: Características da água negra simulada

Características	ANS
DQO mg/L	958 ± 489
NT mgN/L	426,7 ± 168,3
P total mgP/L	78,04 ± 29,7
Sólidos Totais mgST/L	1508 ± 608
AOV mgDQO/L	200,9 ± 25

O preparo de ANS, deu-se através da adição de efluente suíno e esgoto sanitário conforme volume apresentado na Figura 8, sendo completado o volume de 1600L em uma caixa de mistura com esgoto sanitário proveniente da ETE Monjolinho. O efluente suíno foi misturado ao esgoto sanitário em um reservatório conforme Figura 9.

Figura 8: Volume de Efluente Bruto suíno adicionado para a preparação do afluente simulado e DQO após a mistura na entrada do reator

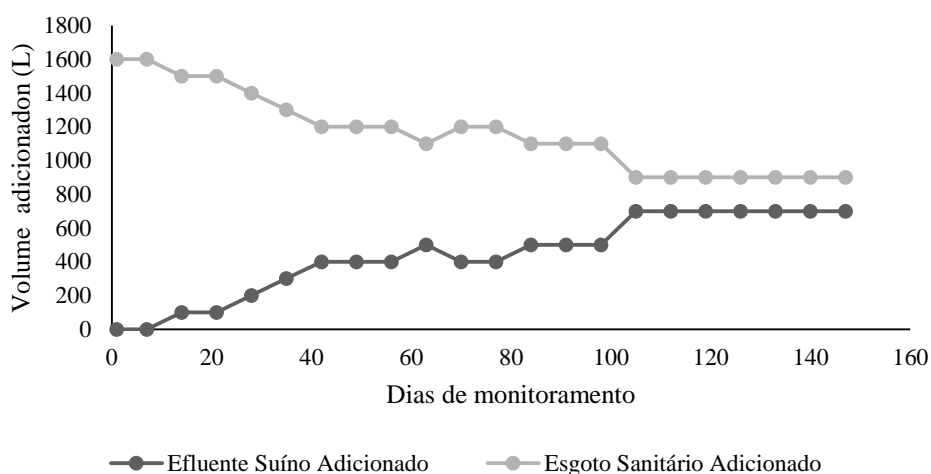




Figura 9: Caixa de 1600 litros com a mistura de efluente suíno com esgoto sanitário



O efluente misturado da caixa de mistura era bombeado para o interior do reator UASB através de uma bomba que controlava o fluxo de entrada em  $266 \pm 160$  mL/ min. O tempo de detenção hidráulica (TDH) no reator foi de  $1,83 \pm 1,84$  d, baseando-se em Silva et al., (2016) que realizou o tratamento de água negra com a utilização de reator UASB.

O monitoramento do reator e suas respectivas análises de pH, alcalinidade, DQO, acidez volátil por titulação e sólidos sedimentáveis foram realizadas semanalmente.

#### 4.1.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS PARA MONITORAMENTO DO REATOR UASB

As análises físico-químicas foram realizadas conforme as metodologias da Tabela 5.

Tabela 5: Metodologias de análises do reator UASB

Variáveis	Metodologia de análise
Sólidos sedimentáveis Sólidos voláteis totais na biomassa Sólidos suspensos voláteis	Método 2540 B, C, D, F - APHA, (2005)
Demanda química de oxigênio (DQO)	Método 5220 D - APHA, (2005) Leitura da Absorbância de DQO – comprimento de onda de 620nm espectrofotômetro HACH modelo 890
pH	Método ASTM D 1293 - APHA, (2005) pHmetro Qualxtron 8010 (Hexis Científica, Brasil)
Alcalinidade	Ripley et al (1986)
Acides volátil (titulação) - AV	Kapp (1984) apud Buchauer (1998)
Ácidos orgânicos voláteis - AOV	Adorno, Hirasawa e Varesche, (2014) Cromatógrafo GC SHIMATZU, 2010
Nitrogênio NTK, nitrito e nitrato	NTK: Método 4500C APHA (2005) Nitrato e nitrito: Método 4500 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> E APHA (2005) Amônia: APHA 4500 (2005)
Fósforo total	Método 4500 P B.5 e E APHA (2005)

#### 4.2 PROTOCOLO EXPERIMENTAL DO ENSAIO PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO DE METAIS NA PRODUÇÃO DE METANO

Os ensaios em bateladas foram realizados paralelamente ao experimento com o reator UASB, em frascos de borosilicato em duplicata com volume útil de 250ml e volume total com headspace de 350ml, mantidos em uma câmara sem agitação a temperatura mesofílica de 32°C, apresentado na Figura 10.



Figura 10: Ensaio em batelada para determinação da AME



Uma alíquota de 50mL de ANS, com DQO inicial de 1,52g/L, NTK igual a 203mgN/L e fósforo total de 45mgP/L, foi adicionada a cada garrafa. O inóculo utilizado foi o mesmo utilizado para a inoculação do reator UASB, proveniente do reator UASB da ETE Monjolinho de São Carlos, sendo adicionado em cada garrafa na concentração de  $2.94 \pm 0.52\text{gSVT/L}$ , resultando em  $4.56 \pm 0.86\text{gST/L}$ .

A água negra simulada (esgoto sanitário com efluente suíno) foi proveniente dos mesmos locais que foram realizadas as coletas para a alimentação do reator UASB, a fim de avaliar-se a atividade metanogênica com diferentes adições de metais.

As análises de metais totais presentes no inóculo utilizado no início das bateladas foram conforme a Tabela 6.

Tabela 6: Análise de metais no inóculo das bateladas

<b>Metal</b>	<b>Concentração (mg/gST)</b>
<b>Al</b>	30,443 ± 0,358
<b>As</b>	0,016 ± 0,000
<b>Ba</b>	0,051 ± 0,000
<b>Cd</b>	0,001 ± 0,000
<b>Co</b>	0,006 ± 0,000
<b>Cr</b>	0,361 ± 0,012
<b>Cu</b>	0,446 ± 0,012
<b>Fe</b>	4,305 ± 0,011
<b>K</b>	2,792 ± 0,285
<b>Mg</b>	2,743 ± 0,020
<b>Mn</b>	0,150 ± 0,001
<b>Ni</b>	0,198 ± 0,002
<b>Pb</b>	0,017 ± 0,002
<b>S</b>	29,124 ± 0,737
<b>Se</b>	0,005 ± 0,003
<b>Zn</b>	1,466 ± 0,010

Para garantir a anaerobiose, foi ainda realizada a purga com N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> por 3 min.

A produção de biogás foi cumulativa e monitorada através de medições de pressão nos frascos com o transdutor de pressão TPR-18 acoplado à interface (válvulas) BS 2200 (Desin instruments, Barcelona, ESP), esta medição foi realizado duas a três vezes por semana.

A composição do gás foi analisada utilizando Cromatógrafo gasoso (Shimadzu, GC 2014) equipado com detector térmico de condutividade (DTC) e coluna HP-PLOT/Q (30 m x 0.53 mm x 40 µm).

À partir da área encontrada obteve-se o número de mols e o volume de metano.

#### **4.2.1 PLANEJAMENTO PLACKETT BURMAN**

O método estatístico Plackett Burman de design experimental tem por finalidade obter o máximo de informações possíveis à partir de um menor número de análises. Plackett Burman pode ser utilizado quando um grande número de fatores que são examinados para identificar quais deles influenciam de forma significativa a resposta de interesse.

Para a otimização do número de testes de bateladas, utilizou-se o método Plackett-Burman através do software *Action 2.9* (EQUIPE ESTATCAMP, 2014). A matriz do planejamento experimental com 7 fatores em 2 corridas, dois níveis (inferior e superior) e ponto central é apresentado na Tabela 7. Para o nível inferior, adotou-se a não adição de metal; para

o ponto central, adotou-se concentrações 10 vezes superior às utilizadas por Worm et al., (2009) e para o nível superior, utilizou-se o dobro das concentrações do ponto central. Adotou-se valores superiores a Worm et al., (2009) por esperar-se uma concentração maior de metais na água negra simulada do que nos substratos utilizados por eles tais como propionato, hidrogênio com gás carbônico, acetato.

Tabela 7: Matriz Plackett Burman de concentrações de metais adicionados e totais nas garrafas do ensaio em batelada.

Corrida	Concentração adicionada às garrafas (mg/L)							Concentração total resultante nas garrafas (mg/L) <sup>a</sup>						
	Fe	Ni	Co	Se	Cu	Ba	Mn	Fe	Ni	Co	Se	Cu	Ba	Mn
1	0	0	0	0,79	0,64	1373,3	0	20,43	0,92	0,03	1,39	2,92	1373,5	0,89
2	0	0	0,59	0,79	0	0	0,55	20,43	0,92	0,62	1,39	2,28	0,23	1,44
3	0	0,59	0	0	0,64	0	0,55	20,43	1,51	0,03	0,60	2,92	0,23	1,44
4	0	0,59	0,59	0	0	1373,3	0	20,43	1,51	0,62	0,60	2,28	1373,5	0,89
5	2,79	0,29	0,29	0,39	0,32	686,64	0,27	23,22	1,21	0,32	0,99	2,6	686,87	1,16
6	5,58	0	0	0	0	1373,3	0,55	26,01	0,92	0,03	0,60	2,28	1373,5	1,44
7	5,58	0	0,59	0	0,64	0	0	26,01	0,92	0,62	0,60	2,92	0,23	0,89
8	5,58	0,59	0	0,79	0	0	0	26,01	1,51	0,03	1,39	2,28	0,23	0,89
9	5,58	0,59	0,59	0,79	0,64	1373,3	0,55	26,01	1,51	0,62	1,39	2,92	1373,5	1,44

<sup>a</sup>: Somatório das concentrações provenientes do inóculo e do substrato e da concentração adicionada.

#### 4.2.2 CÁLCULO DA ATIVIDADE METANOGÊNICA ESPECÍFICA (AME) DAS BATELADAS

Para a avaliação da atividade microbiana anaeróbia, utilizou-se do teste de Atividade Metanogênica Específica (AME), sendo definida como a capacidade máxima de produção de metano por um consórcio de micro-organismos anaeróbios, realizada em condições controladas de laboratório, para viabilizar a transformação máxima de substrato em metano.

Após a obtenção dos dados de produção de metano em volume por dia, ajustou-se os dados com um modelo sigmoidal de Boltzmann, através do software *OriginPro8*. Os resultados de AME foram obtidos através dos valores de derivada da curva ajustada para volume de metano produzido por g de DQO adicionada versus tempo de acordo com a Equação 1.

$$\text{AME} \left( \frac{\text{mlCH}_4}{\text{gDQO}} \cdot \text{dia} \right) = \frac{d \frac{V}{\text{DQO}_{\text{inicial}}}}{dt} \quad \text{Equação 1}$$

### 4.3 ANÁLISE DE METAIS NO LODO E EFLUENTE DO REATOR E NO LODO E EFLUENTE DO EXPERIMENTO EM BATELADAS

Para a análise da biodisponibilidade dos metais junto ao lodo tanto do reator UASB quanto o utilizado para a montagem das bateladas utilizou-se a metodologia segundo Tessier et al. modificado (Van der Veen et al., 2007). Essa técnica foi modificada para ser utilizada para a análise de processos anaeróbios, de acordo com as amostras a serem analisadas e com as alternativas disponíveis (Gustavsson et al., 2011, Van der Veen et al., 2007).

Para a extração sequencial de metais (ESM) os lodos foram centrifugados a 6000 rpm por 10 min com volume o suficiente para obtermos 1gST. Após a centrifugação o sobrenadante foi descartado para eliminar a fase líquida correspondente ao esgoto e logo após foi completado com água ultra-pura. A avaliação de metais traço foi realizada dentro de quatro etapas conforme Tabela 8.

Tabela 8: Condições do Método de Extração Sequencial

Etapa	Fração	Agente extrator	Tempo de agitação (min)	Temperatura °C
1	Intercambiável	10 ml NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO (1M, pH 7)	60	20-25
2	Carbonatos	10 ml CH <sub>3</sub> COOH (1M, pH 5,5)	60	20-25
3	Matéria orgânica e Sulfeto	5 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30% pH 2)	240	30
4	Residual	5 ml HNO <sub>3</sub> (2M) 2ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%		

Adaptado de Van der Veen et al., 2007

As frações de extração descritas na Tabela 8, possuem um declínio de solubilidade de metais e reatividade da primeira à última etapa, podendo ser utilizada esta medida como potencial de biodisponibilidade. Sendo a 1ª fração dos intercambiáveis ou adsorvidos, os mais biodisponíveis, enquanto a última fração residual, os menos biodisponíveis.

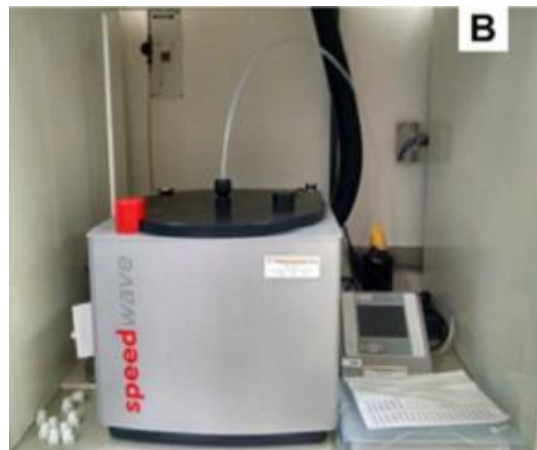
As etapas 1 e 2 de extração foram realizadas em uma câmara anaeróbica (UN IIab Plus, MBraun, Germany) no Departamento de Química da USP em São Carlos, durante a extração a fase líquida era separada por centrifugação de 6000 rpm por 10 min, pois Mn, Ni e Zn, podem

ter seu resultado afetados, se o ambiente possuir oxigênio, enquanto Fe, Co e Cu não sofrem influência da presença de oxigênio. A fase 4 foi realizada em um micro-ondas (Berghof GmbH, Germany) no Departamento de Química da USP de São Carlos, Figura 11, com o filtro e lodo residual da fase 3.

Figura 11: Câmara anaeróbia



Figura 12: Micro-ondas



Para a realização das análises no micro-ondas, Figura 12, foram utilizadas as seguintes condições, conforme Tabela 9.

Tabela 9: Condições para digestão das amostras no micro-ondas

<b>Etapa</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Pressão (psi)</b>	<b>Rampa (min)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Potência (%)</b>
<b>1</b>	150	40	5	10	70
<b>2</b>	160	40	2	10	80
<b>3</b>	180	40	2	20	90

Após a digestão, as amostras foram filtradas com filtro Whatman 589/1 (Sigma - Aldrich, USA) e diluídas em balões de 100 mL. As análises de metais totais do efluente das bateladas como também do efluente do reator UASB foram realizadas conforme a metodologia da fase 4.

Após o preparo das amostras as mesmas foram encaminhadas ao Laboratório de Hidráulica e Saneamento – Departamento de Engenharia Ambiental e Civil da Faculdade de Engenharia de Bauru - UNESP para serem analisadas junto ao ICP – OES (Optima 8000, Perkin Elmer, EUA). Os parâmetros aplicados ao espectrômetro de ICP-OES foram potência de RF: 1300 W, argônio plasma: 8 L/min, auxiliar de fluxo de argônio: 0,3 L/min, nebulizador taxa de fluxo de argônio: 0,80 L/min- e fluxo de amostra: 1,0 L/min. Um padrão interno (ítrio em 1 mg/L) foi adicionado.

Cada curva de calibração padrão foi preparada com a respectiva matriz usada no processo de extração.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 AVALIAÇÃO DA ESTRATÉGIA DE PARTIDA DO REATOR UASB**

Os valores de temperatura ao longo do monitoramento do reator UASB apresentaram como média no valor da água negra simulada (ANS) junto a entrada do reator de  $24,8^{\circ}\text{C} \pm 1,85^{\circ}\text{C}$  e os valores da temperatura junto a saída do reator UASB média de  $25^{\circ}\text{C} \pm 2,13^{\circ}\text{C}$ , sendo o reator operado na faixa mesofílica durante 150 dias. Graff et al., (2010), utilizou reator UASB para tratamento de água negra a  $25^{\circ}\text{C}$ , obtendo eficiência de remoção de DQO de 42% a 94%, durante 951 dias de operação. Observou-se ao longo do monitoramento do atual trabalho estabilidade nos valores de temperatura na entrada e saída do reator UASB, com valores próximos de temperatura de Graff et al. (2010), também observou-se no presente trabalho remoção de DQO nesta temperatura, sabendo-se que baixas temperaturas não são adequadas ao bom funcionamento do reator UASB (Luostarinen et al., 2006).

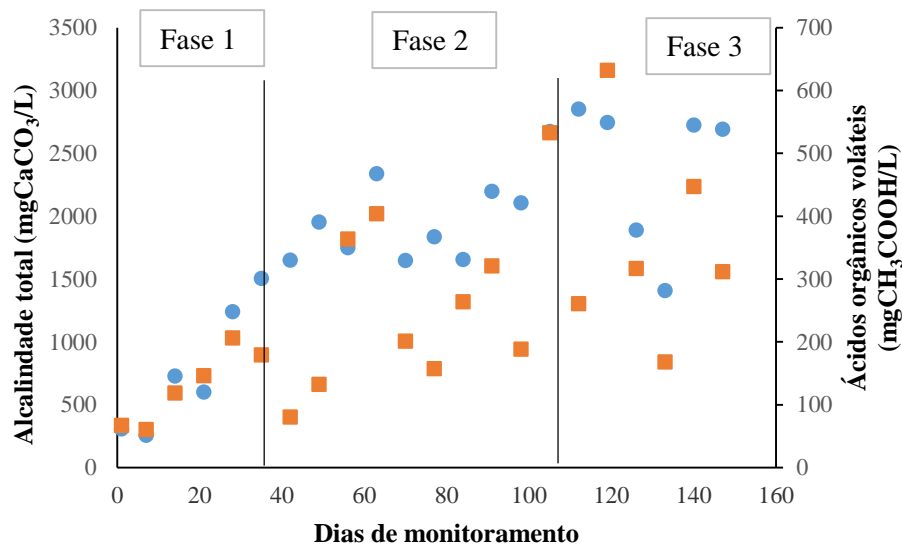
As análises de alcalinidade total do substrato de alimentação ao longo dos 150 dias de operação do reator apresentaram valores em média de  $1761,9 \pm 779 \text{ mg.CaCO}_3/\text{L}$  e a alcalinidade junto a saída do reator apresentou valores médios de  $1798,1 \pm 742 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ . Wilcox et al. (1995) analisou tratamento de esgoto com variação de DQO de  $1206\text{mg/L}$  a  $200\text{mg/L}$  em um reator UASB considerou a faixa de  $1000 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$  a  $3000 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$  de alcalinidade adequada. Obtiveram valores iniciais de  $115,2 \text{ mg.CaCO}_3/\text{L}$ , após 50 dias de operação  $700 \text{ mg.CaCO}_3/\text{L}$  e após 80 dias  $1628 \text{ mg.CaCO}_3/\text{L}$ , sendo que considerou o reator estável após 80 dias de operação com valores de alcalinidade total acima de  $1000\text{mg/L}$ .

Os valores de ácidos orgânicos voláteis ou acidez volátil por titulação (AV) foram em média na ANS na alimentação do reator  $252,75 \pm 151,6 \text{ mgCH}_3\text{COOH/L}$  sendo que para o efluente de saída do reator UASB a média foi de  $46,05 \pm 52,42 \text{ mgCH}_3\text{COOH/L}$ . Buyukkamaci e Filibeli, (2004), ao tratarem esgoto simulado (uréia, melão e fosfato de potássio) com DQO de  $10.000$  a  $15.000\text{mg/L}$ , com TDH de 1 a 2 dias, em um reator híbrido (UASB e 2/3 filtro anaeróbio) com 50 L de volume e carga orgânica volumétrica (COV) de  $1-10 \text{ KgDQOm}^3.\text{d}^{-1}$ , com manta de lodo localizada junto ao fundo do reator. Observaram uma maior produção de AV junto a parte mais profunda do reator próxima a manta de lodo, onde obteve valores de

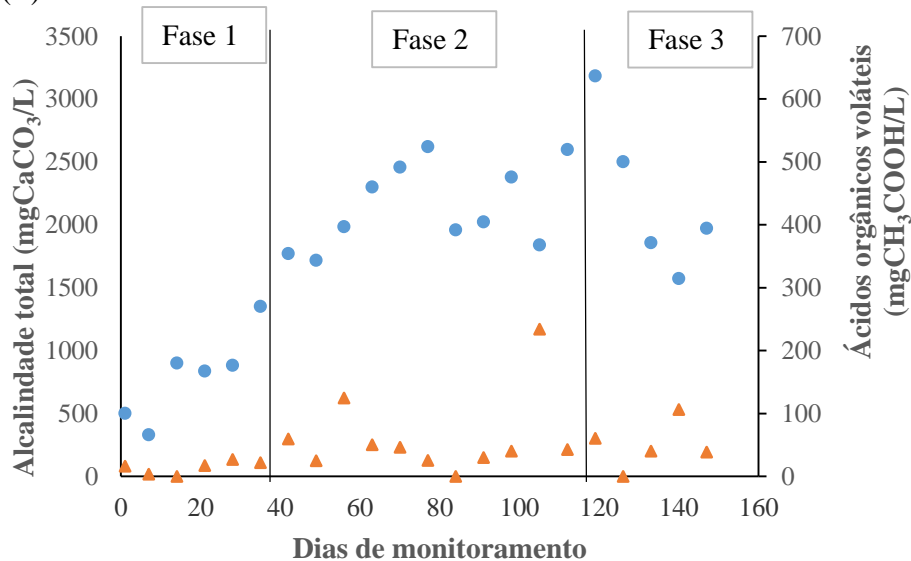
354,9 mgCH<sub>3</sub>COOH/L enquanto na porção mais próxima do topo, apresentou valores médios de 150 mgCH<sub>3</sub>COOH/L. Com isto, esperou-se menores valores de ácido acético junto a saída do reator o que observou-se ao longo do monitoramento. Sendo que isto demonstrou que os ácidos orgânicos produzidos no reator do presente trabalho, foi consumido pelas arqueas metanogênicas. A alcalinidade total e os ácidos orgânicos voláteis (acidez volátil – AV) por titulação foram observados conforme Figura 13.

Figura 13: Alcalinidade total e ácidos orgânicos voláteis por titulação (acidez volátil AV) na entrada (A) e saída (B) do reator UASB nas diferentes fases

(A)



(B)

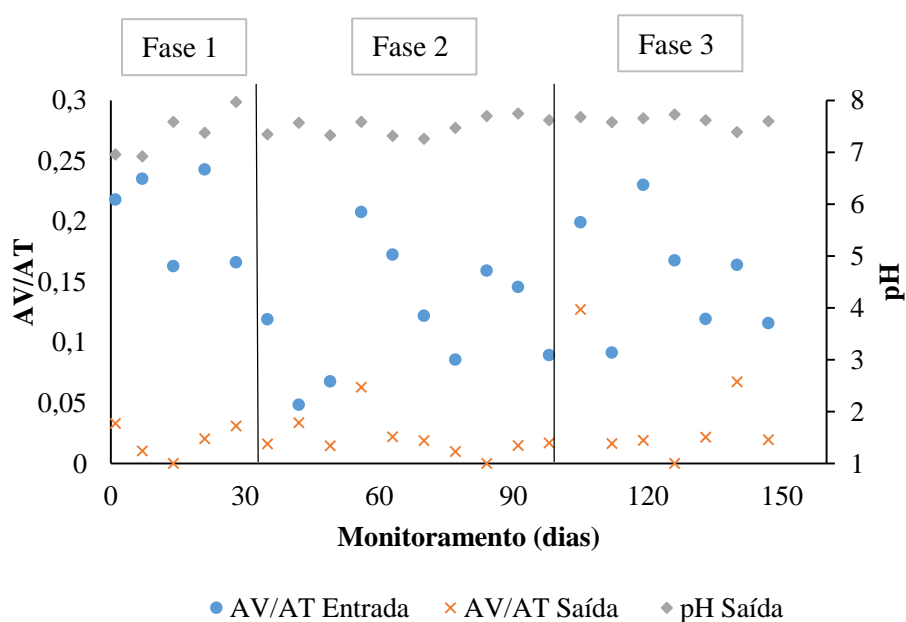


● Alcalinidade total saída    ▲ Ácidos orgânicos voláteis (AV) saída

Observou-se após a fase 1, com 30 dias de operação que o sistema apresentou valores de alcalinidade estável para sistemas anaeróbios. Observou-se um aumento dos valores de AV e da alcalinidade total no substrato de alimentação do reator durante a fase 2, do 35º ao 100º dia de operação. Na saída do reator neste mesmo período, observou-se aumento da alcalinidade com diminuição na saída de AV, os quais provavelmente foram em menor valor devido a alterações nos valores de DQO junto a alimentação do reator. Logo após os 110 primeiros dias de operação observou-se um aumento novamente na alcalinidade e AV na alimentação do reator, também relacionado a variações no substrato de entrada. Entretanto após 140 dias de operação observou-se uma pontual queda na alcalinidade e AV na entrada. Após o 100º dia observou-se aumento da alcalinidade do efluente seguido por uma queda da produção de AV, provavelmente ligado a diferente característica e composição do substrato de alimentação e a entupimentos junto ao cano de alimentação do reator neste período.

Por isso, avaliou-se ao longo dos meses a estabilidade do sistema utilizando-se além do pH, de valores de produção de ácidos orgânicos voláteis (AV) por titulação como também da alcalinidade total (AT). Sendo que para a avaliação da estabilidade do sistema, utilizou-se da relação entre os ácidos orgânicos voláteis por titulação (AV) e a alcalinidade total, sendo que previa-se obter valores menores do que 0,4 (Zickerfoose e Hayes, 1976; Switzenbaum et al., 1990) a fim de garantir-se a estabilidade do sistema. O valores de pH como também da relação entre os ácidos orgânicos voláteis por titulação (AV) e alcalinidade total foram conforme a Figura 14.

Figura 14: pH e relação de ácidos orgânicos voláteis por titulação(AV) pela alcalinidade total nas diferentes fases de operação





Observou-se que a relação AV/AT manteve-se durante todo o monitoramento menor que 0,4 demonstrando estabilidade do sistema. A relação AV/AT na entrada (substrato) sofreu maiores variações do que na saída, uma vez que o substrato apresentou características diferentes quanto a carga e composição ao longo do período de monitoramento. A relação AV/AT também apresentou maiores variações após o 35º dia na fase 2 da operação provavelmente devido a mudança na alimentação do reator, com a uma mudança na produção de AV.

Os valores de pH obtiveram como média no substrato de alimentação do reator de  $7,4 \pm 0,1$  e na saída do reator  $7,5 \pm 0,2$ . Chaggu, Sanders e Lettinga, (2007), ao tratarem água negra (fezes, urina e água de lavagem) junto a sistemas cumulativos, encontraram valores de pH junto a alimentação do sistema de 7,1 a 7,4. Graff et al., (2010) encontrou valores de pH na água negra de  $8,8 \pm 0,2$  e junto a saída do UASB  $7,6 \pm 0,1$ . Elmitwalli et al., (2006), encontraram valores de pH para água negra de 8,1 e 6,3 sendo que ao longo dos cinco meses de operação do atual reator UASB observou-se estabilidade junto aos valores de pH.

A DQO na entrada do reator UASB apresentou como média o valor  $958,1 \pm 489\text{mg/L}$  e DQO de saída de  $421 \pm 311\text{mg/L}$ , conforme apresentado na Figura 15. A porcentagem de remoção de DQO foi em média  $61,7 \pm 15\%$  conforme Figura 16.

Figura 15: Valor de DQO entrada e saída do reator UASB nas diferentes fases de operação

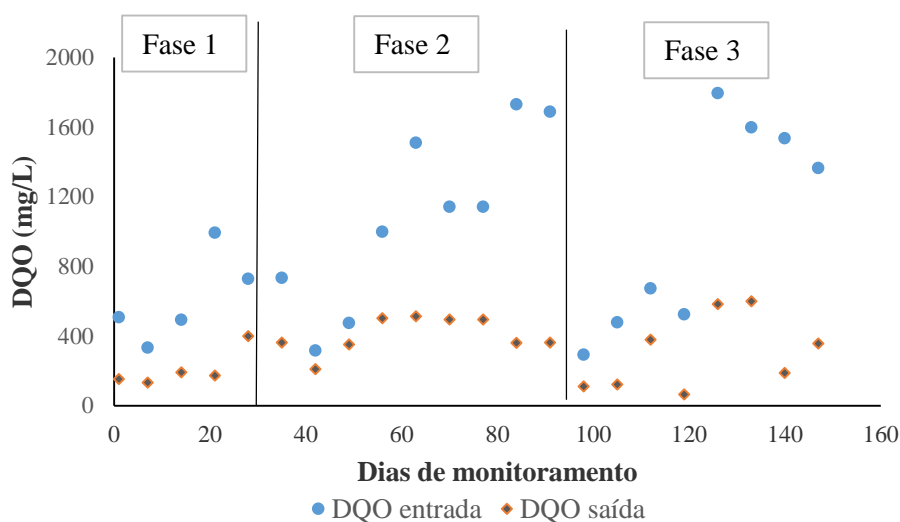
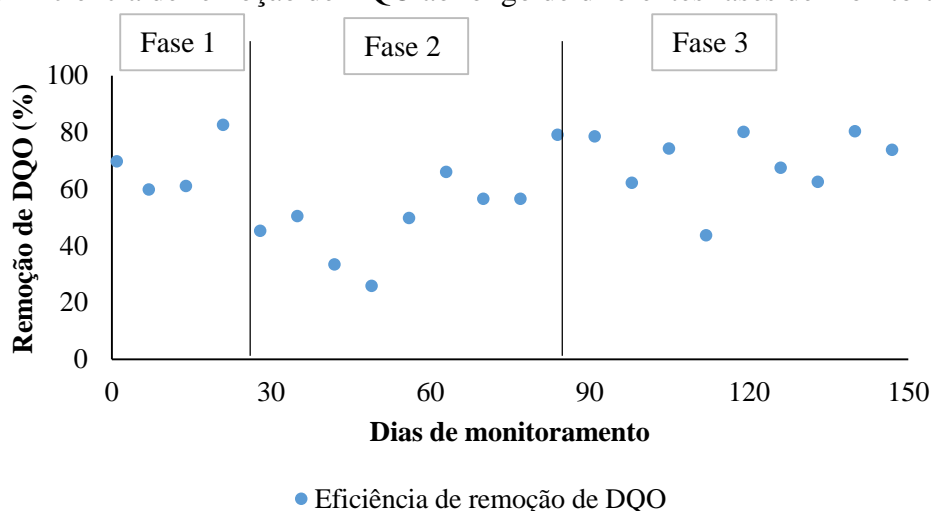


Figura 16: Eficiência de remoção de DQO ao longo de diferentes fases de monitoramento



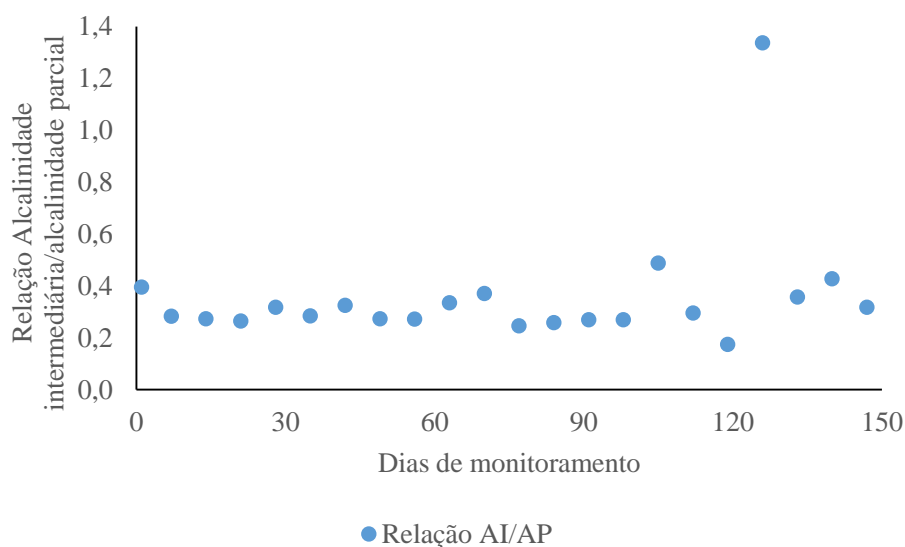
Observou-se ao longo do monitoramento do reator UASB uma diminuição no valor da DQO de entrada após 35 dias de monitoramento como também após 95 dias, por consequente detecção da diminuição da DQO na saída do reator, entretanto o efluente suíno adicionado durante este período apresentou aumento de volume adicionado. Entretanto como o efluente suíno apresentou variações de composição e concentração ao longo do tempo, pôde-se explicar tal diminuição na DQO de alimentação do reator. Nestes mesmos períodos observou-se diminuição dos AV junto ao substrato de alimentação do reator, justificando a hipótese de alterações nas características do efluente de entrada. Neste mesmo período observou-se queda na eficiência de remoção de DQO, também influenciado pela alteração nas características do substrato de alimentação e entupimentos encontrados junto o tubo que comprometiam a alimentação do reator.

O presente trabalho apresentou COV de  $0,2 \pm 0,2$  KgDQO/m<sup>3</sup>.d com um TDH de  $1,8 \pm 1,8$  dias, com DQO inicial de  $958 \pm 489$  mg/L e média de eficiência de remoção de DQO de  $61 \pm 15,6$  %. Luostarién et al., (2007) ao realizar o tratamento de água negra em reator UASB com volume de 200L com COV de  $0,42$  KgDQOm<sup>3</sup>.d<sup>-1</sup> e DQO de 12.311 mg/L a temperatura de 25°C e TDH de 29 dias, obteve taxas de remoção de DQO de 78%. Graff et al., (2010) ao tratar água negra com DQO de  $9800 \pm 2,6$  mg/L de em reator UASB com volume de 50L também com carga orgânica de  $0,42$  KgDQOm<sup>3</sup>.d<sup>-1</sup>, com TDH em média de 8,7 dias com variação de 5,8 a 13 dias, obteve remoção média de DQO de 78% variando de 42 a 94%. Elmitwalli et al., (2006) obtiveram 58% de remoção de DQO total de água negra após 105 dias de operação de um sistema cumulativo anaeróbio a 20°C. O presente trabalho apresentou diferente eficiência de remoção em relação aos demais trabalhos, uma vez que apresentou, menor DQO de entrada,

menor carga orgânica volumétrica, menor TDH, além de variações nas características do efluente de entrada, com controle de vazão comprometido devido aos entupimentos na tubulação de alimentação, mesmo assim obteve remoção de DQO em média  $61,7 \pm 15\%$ .

Ainda para a avaliação da estabilidade do sistema, utilizou-se da relação entre a alcalinidade intermediária (AI) pela alcalinidade parcial (AP). Observou-se que a relação entre a alcalinidade intermediária e a alcalinidade parcial conforme Figura 17.

Figura 17: Relação entre alcalinidade intermediária (AI) e alcalinidade parcial (AP) na saída do reator UASB

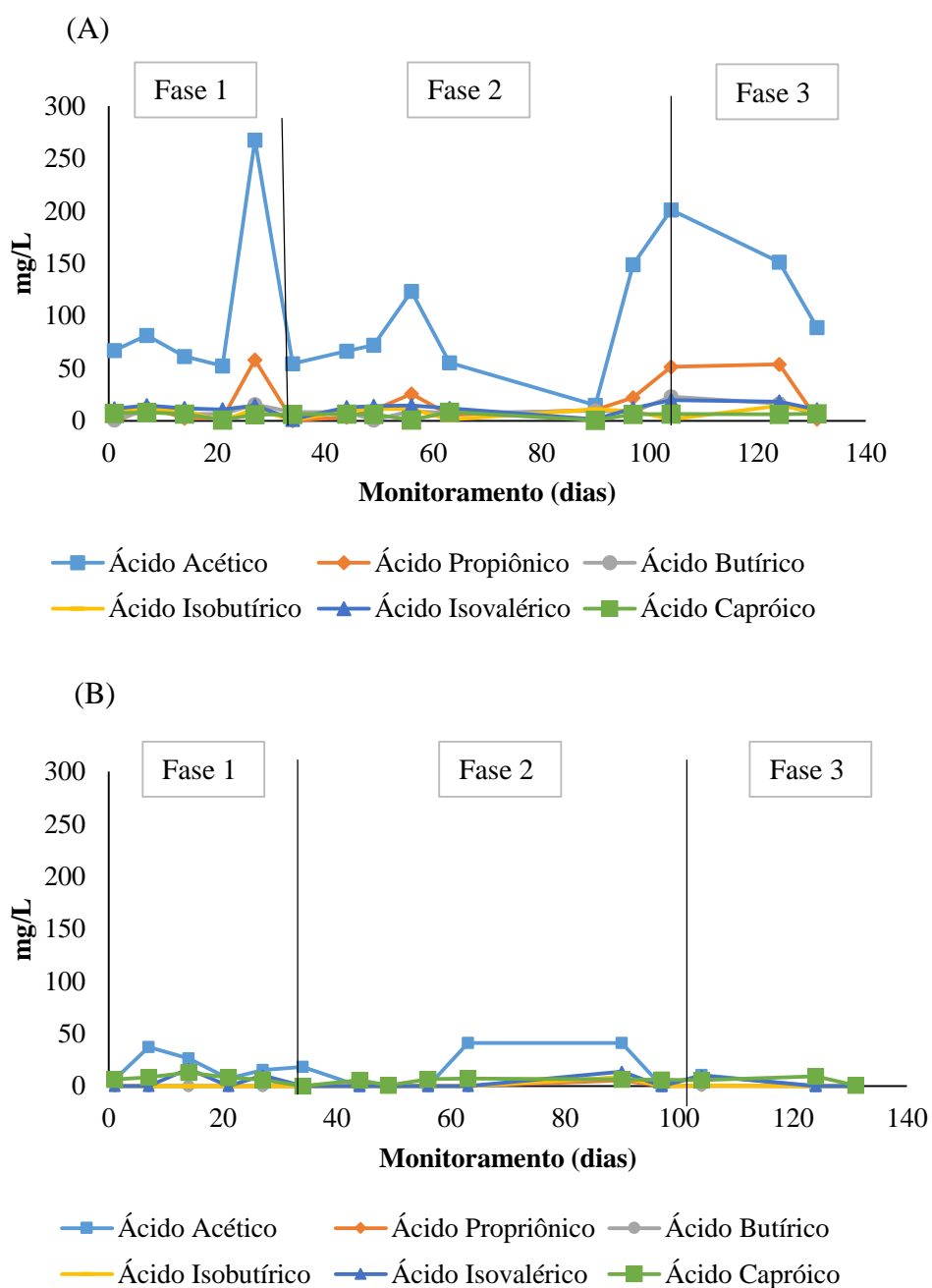


Observou-se que a relação entre a alcalinidade intermediária e a alcalinidade parcial em média foi de  $0,35 \pm 0,22$  sendo que em um dos pontos observou-se um maior valor de relação entre AI/AP devido a problemas junto a da bomba de alimentação do reator UASB, como também devido a alterações no substrato de alimentação do reator. Na maior parte do tempo, a relação manteve-se próxima de 0,3, sendo que de acordo com Foresti (1994), é possível ocorrer estabilidade no processo mesmo para valores diferentes de 0,3, apresentando pequenas variações ao longo da relação AI/AP. Observou-se pequenas variações ao longo do tempo, com estabilidade do sistema.

### 5.1.1 PERFIL TEMPORAL DOS ÁCIDOS PRODUZIDOS NO REATOR – CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

O perfil de ácidos orgânicos produzidos ao longo da operação do reator foi monitorado, através da utilização de cromatografia, para identificar se o processo completo da metanogênese estava ocorrendo (Figura 18).

Figura 18: Perfil temporal dos AOV na entrada (A) e saída (B) do reator UASB



Obteve-se como valor médio no substrato de alimentação do reator UASB  $100,4 \pm 66$  mg/L de ácido acético,  $17,2 \pm 20$  mg/L de ácido propiônico,  $7,99 \pm 4,83$  mg/L de ácido isobutírico,  $9,07 \pm 5,66$  mg/L de ácido butírico,  $11,95 \pm 5,03$  mg/L de ácido isovalérico,  $5,43 \pm 2,56$  mg/L de ácido capríco.

Enquanto na saída do reator obteve-se em média  $13,67 \pm 15,68$  mg/L de ácido acético,  $0,36 \pm 1,41$  mg/L ácido propiônico,  $1,87 \pm 3,91$  mg/L ácido isobutírico,  $0,60 \pm 2,18$  mg/L ácido butírico,  $3,39 \pm 6$  mg/L ácido isovalérico,  $6,05 \pm 3,45$  mg/L ácido capríco.

Buyukkamaci e Filibeli, (2004) analisaram os AOV produzidos durante o tratamento de esgoto simulado (uréia, melão e fosfato de potássio) com DQO de 10.000 a 15.000 mg/L, TDH 1 a 2 dias em reator híbrido UASB e filtro anaeróbio, com volume de 50L, a concentração de AOV variou do fundo ao topo do reator sendo que a maior concentração foi encontrada na parte mais profunda do reator, próximo a manta de lodo e ao longo da altura a concentração foi diminuindo. Sendo que para a parte próxima do topo obteve valores médios de ácido acético de  $37,2 \pm 30$  mg/L, ácido propiônico  $304,6 \pm 160$  mg/L, não foi encontrado ácido butírico e valérico, com alimentação de 10.00mg/L de DQO e TDH de 1 dia. Na parte central encontrou valores de  $70,6 \pm 70$  mg/L de ácido acético e  $366,3 \pm 90$  mg/L ácido propiônico, não foi encontrado ácido butírico e valérico, na parte mais profunda, próxima a manta de lodo  $197,5 \pm 173$  mg/L ácido acético,  $445,6 \pm 156$  mg/L ácido propiônico,  $19,1$  mg/L ácido valérico e  $19,1$  mg/L ácido butírico. Observou-se no presente trabalho maiores valores de ácidos orgânicos voláteis (AOV) junto ao substrato de entrada do reator UASB, entretanto constatou que ocorreu produção de AV através de medições por titulação dos ácidos. Sendo que foi observado também junto a saída valores menores uma vez que o ácido produzido foi consumido pelas arqueas metanogênicas, uma vez que detectado remoção de DQO ao longo do monitoramento.

Para o ácido propiônico e butírico se transformarem em acético a reação não é espontânea e que as arqueas acetoclásticas se utilizam de acetato para a produção de metano e gás carbônico, é necessário que o equilíbrio do meio esteja favorável a fim de que estas transformações ocorram. A transformação de ácido propiônico se tornará favorável se a pressão parcial de hidrogênio for menor que  $10^{-4}$  atm. E para oxidação do butírico menor que  $10^{-3}$  atm (Malina e Pohland, 1992). A eficiente remoção de  $H_2$  produzido durante a fermentação de carboidratos e proteínas na oxidação anaeróbia de ácidos graxos para a metonogênese permite que as reações ocorram sobre condição natural e fisiológica (Pavlostathis e Giraldo-Gomes, 1991), entretanto Buyukkamaci e Filibeli, (2004) observaram produção de ácido propiônico acima do acético, demonstrando desequilíbrio junto ao sistema anaeróbio. Enquanto no presente trabalho constatou-se produção de ácido acético superior ao ácido propiônico indicando que as reações correram de forma natural. Hill et al., (1987) propuseram que se a relação entre ácido propiônico e ácido acético for maior que 1,4 o sistema estava com falha. A relação no presente estudo entre ácido propiônico e ácido acético foi de 0,17 para o substrato de entrada e 0,02 junto ao efluente do

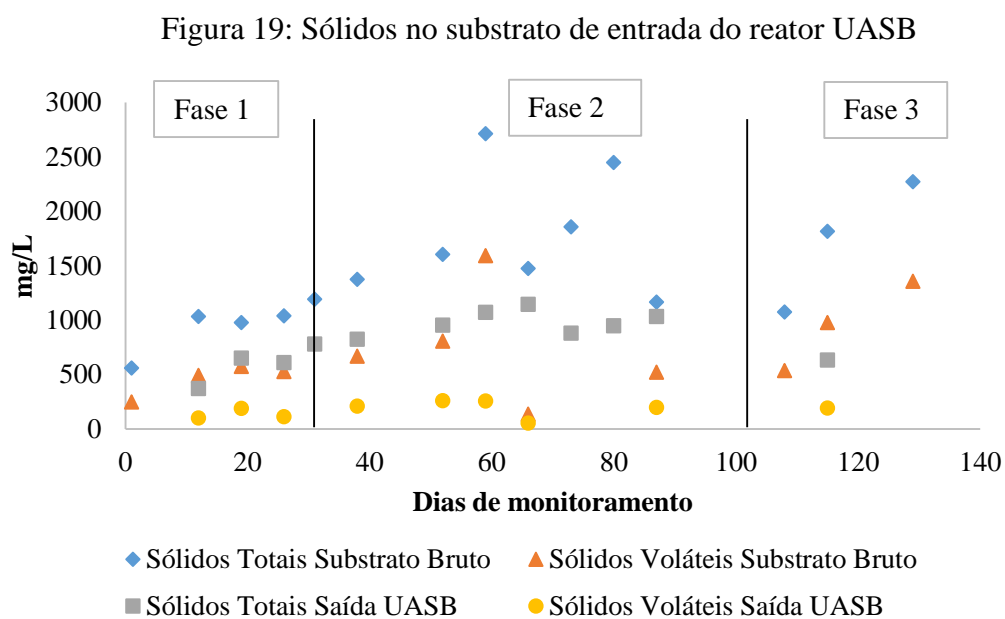
reator UASB, demonstrando que a produção de AOV no reator UASB foi adequada para a ocorrência da metanogênese.

Na somatória das médias dos valores de ácidos orgânicos voláteis encontrados pela análise no cromatógrafo líquido (ácidos acético, propiônico, isobutírico, butírico, isovalérico, capróico), encontrou-se junto ao substrato de alimentação  $200 \pm 25$  mgDQO/L e para o efluente  $39,9 \pm 9$  mgDQO/L.

Chaggu, Sanders e Lettinga, (2007) encontraram valores para água negra (fezes, urina e água de lavagem) de AOV (ácidos orgânicos voláteis) de 1500 mgDQO/L. Graff et al., (2010) também encontrou valores de  $1500 \pm 0,48$  mgDQO/L para AOV em água negra, como também Kujawa-Roeleveld et al., (2003) com valores de  $1660 \pm 0,94$  mgDQO/L. Chaggu, Sanders e Lettinga (2007) realizaram a degradação de água negra em um sistema cumulativo por 380 dias e perceberam que nos primeiros 30 dias no sistema os AOV foram acima de 1160 mgDQO/L sendo que provavelmente ocorreu uma alta produção de ácidos e uma diminuição da atividade metanogênica, com diminuição desta produção ao longo do período e ao final chegando ao valor de 100 mgDQO/L. Graff et al., (2010) com água negra em reator UASB utilizou inicialmente um TDH de 14 dias para acumulo de AOV, sendo que a partida do reator durou 200 dias e o TDH foi reduzido para 5 a 6 semanas, quando a acumulação de AOV foi observada. Para a inoculação do reator foi utilizado lodo de reator anaeróbio. Ao longo da análise Graff et al., (2010) observou a presença de espuma com o aumento da produção de AOV e um diminuição da remoção da DQO. Foi observado valores de 360 mg DQO/L de AOV no efluente durante os primeiros 518 dias de operação e 140 mgDQO/L após 519 dias de operação, sendo que o aumento de AOV provavelmente foi devido a um aumento na carga de alimentação. Kujawa-Roeleveld et al., (2003) encontrou valores na degradação de água negra em sistemas cumulativos de 2051 mgDQO/L no início a 40 mgDQO/L ao final de 80 dias, demonstrando sem a acumulação de AOV, o desequilíbrio do sistema. Os dados do atual trabalho demonstraram que ocorreu a produção de AOV junto ao reator uma vez que os valores encontrados junto a entrada do reator foram menores do que os da saída, sendo que possivelmente foram consumidos pelas arqueas metanogênicas. E os valores de AOV produzidos em relação a DQO e carga de alimentação são compatíveis aos resultados, sendo que os demais pesquisadores encontraram valores maiores de AOV devido a possuírem maiores valores de DQO e maior TDH em seus reatores.

## 5.1.2 COMPORTAMENTO DO REATOR QUANTO À CARGA DE SÓLIDOS APLICADA

O comportamento de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis totais (STV) ao longo do tempo de monitoramento pode ser observado por meio da Figura 19.



A água negra simulada utilizada no presente trabalho para a alimentação do reator ao longo dos seis meses de monitoramento apresentou médias de sólidos totais de  $1031,7 \pm 271,7$  mgST/L;  $1764,5 \pm 621,6$  mgST/L;  $1363,4 \pm 1202,7$  mgST/L, para as respectivas fases 1, 2 e 3, e médias de sólidos voláteis totais de  $419,6 \pm 248,8$  mgSVT/L;  $514,3 \pm 565,9$  mgSVT/L;  $778,8 \pm 700,6$  mgSVT/L, para as fases 1, 2 e 3, respectivamente. Esse substrato é caracterizado por valores de sólidos totais do início ao final do monitoramento de  $1414,5 \pm 698,8$  mgST/L, sólidos voláteis totais de durante todo o período de monitoramento no substrato  $528,4 \pm 481,2$  mgSVT/L, sendo que a relação entre as médias de SV/ST foi de 37,3%.

Com isto, observou-se ao longo do período de alimentação do reator que o valor de sólidos voláteis junto ao substrato foi aumentando ao longo do período, possivelmente pelo aumento no volume de efluente suíno adicionado ao esgoto. Behling et al., (1996), realizou o tratamento de esgoto doméstico com reator UASB de 55 L por 200 dias com DQO de 1206 a 200mg/L, TDH de 7,6 horas e COV de 1,21 KgDQO/m<sup>3</sup>.d, com o reator inoculado com lodo anaeróbio de uma cervejaria com 34.000mgST/L e 84% SV. A composição de sólidos na entrada do reator foi de 462 a 76 mgSST/L e 350 a 58 mgSSV/L, sendo que em média encontrou-se o valor de  $330,2 \pm 492,1$  mgSST/L no presente trabalho e  $268,6 \pm 413,9$  mgSSV/L valores estes de sólidos

próximos ou ainda superiores de sólidos suspensos com valores de DQO de alimentação próximos e com valor de COV menor no presente trabalho do que Behling et al., (1996), demonstrando a maior presença de sólidos no substrato em estudo.

Na saída do reator UASB obteve-se médias de sólidos totais de  $648,26 \pm 177,4$  mgST/L;  $862,7 \pm 390,4$  mgST/L e  $212 \pm 367,1$ mgST/L, para as respectivas fases 1, 2 e 3. Para os sólidos voláteis totais na saída encontrou-se médias de  $123,7 \pm 83,7$  mgSVT/L para a fase 1;  $110,6 \pm 124$  mgSVT/L na fase 2 e  $64,1 \pm 111$ mgSVT/L para a fase 3. Os sólidos suspensos voláteis na saída do reator UASB apresentaram as seguintes médias: fase 1 de  $69,5 \pm 94,6$  mgSSV/L,  $16,8 \pm 44,5$ SSV/L na fase 2, fase 3 apresentou a média de  $13,3 \pm 23$ mgSSV/L. Os valores de sólidos em suspensão totais foram: fase 1:  $40,6 \pm 61$  mgSST/L, na fase 2 foi de  $31,2 \pm 82,7$ mgSST/L e na fase 3 foi de  $55,9 \pm 61$  mgSST/L. Observou-se ao longo do monitoramento uma diminuição na perda de sólidos totais junto a saída do reator principalmente durante a fase 3, indicando uma possível estabilização do lodo neste período. As camadas de lodo no interior do reator UASB foram observadas conforme a Figura 20 e Figura 21. Os pontos para se avaliar a camada de lodo dentro do reator UASB estavam localizadas a 0,5; 1,0; 1,50 e 2,0m a partir do fundo do reator.

Figura 20: Análise dos sólidos totais nas diferentes camadas de lodo ao longo das diferentes fases no reator UASB

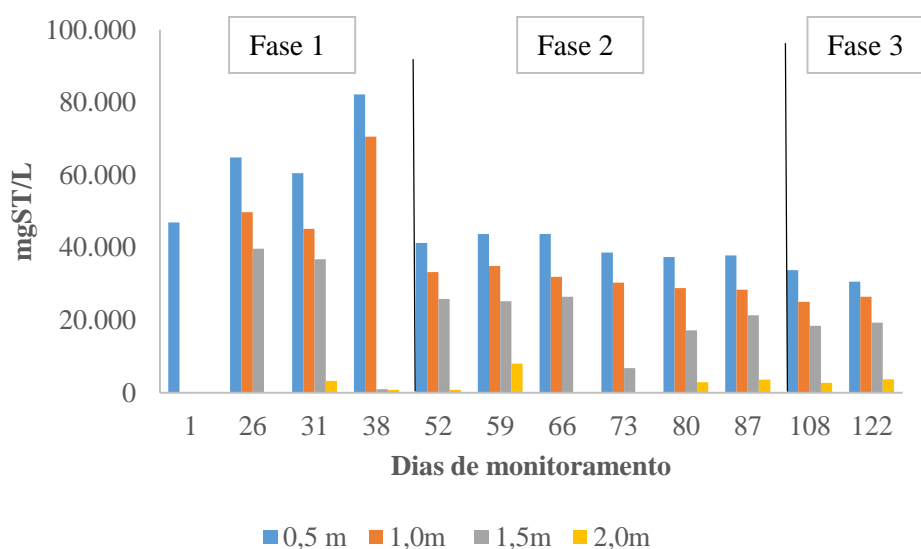
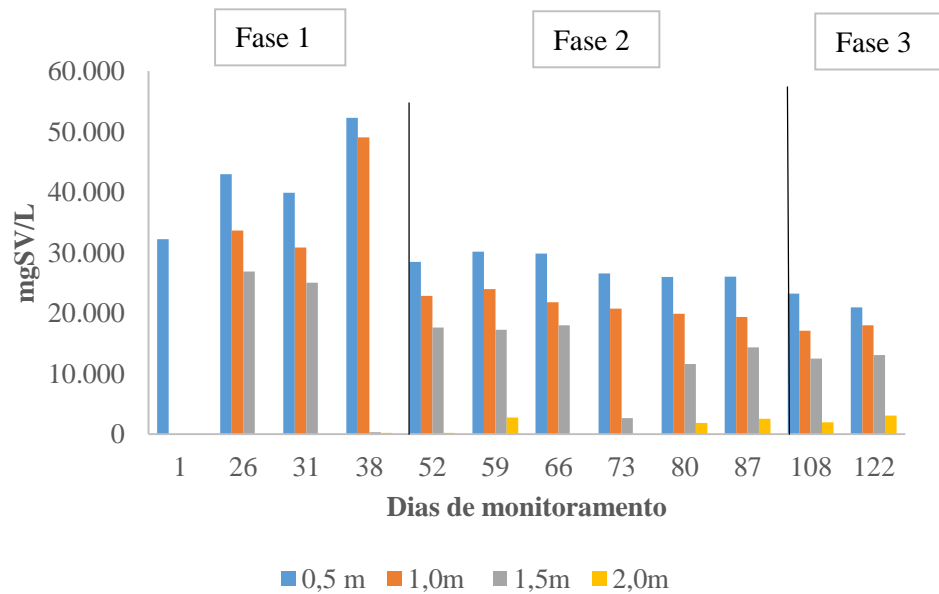




Figura 21: Análise dos sólidos voláteis totais nas diferentes camadas de lodo no reator UASB



O lodo do reator UASB no primeiro ponto de coleta de lodo (0,5m de altura) valor médio de  $46.794 \pm 15.032$  mgST/L, para o ponto de coleta localizado a 1,0m de altura  $36.771 \pm 13.560$  mgST/L, no ponto a 1,5m de altura  $21.649 \pm 11.362$  mgST/L e na coleta a 2,0m de altura  $3.222 \pm 2.241$ mgST/L. Para os sólidos voláteis no lodo foi obtido a 0,5m valores médios de  $31.573 \pm 9.100$  mgSV/L,  $25.228 \pm 9.435$  mgSV/L (1,0m),  $14.494 \pm 8.058$  mgSV/L (1,5m),  $1.824 \pm 1.164$  mgSV/L (2,0m).

Foi observado após 38 dias de operação do reator uma diminuição de sólidos totais como também de sólidos em suspensão totais junto a 0,5 m de altura e 1,0 m de altura do reator, demonstrando uma diminuição de sólidos no sistema, que pode estar ligada em parte a estabilização do lodo.

De acordo com Zeeman e Letinga (1999), o reator UASB pode acumular sólidos ao longo do tratamento, necessitando de remoção destes, entretanto isto pode afetar o volume do reator. Kujawa et al., 2005 e Kujawa et al., 2006 encontraram tempo de detenção do lodo em reator UASB com água negra maiores que 365 dias, entre 15 e 25°C, com porcentagens de remoção de DQO de 61 e 78% e TDH de 30 dias.

Graff et al., (2010) ao operar reator UASB de 50L com tratamento de água negra a 25° C por 951 dias, inoculado com 20L de lodo anaeróbico com 1,1 gSSV/L. Adotou um tempo de detenção do lodo de 254 dias, sendo que o reator apresentou em média no lodo 19g SSV/L com DQO de 34g/L e inesperadamente conseguiu suportar esta alta carga de sólidos com taxa de

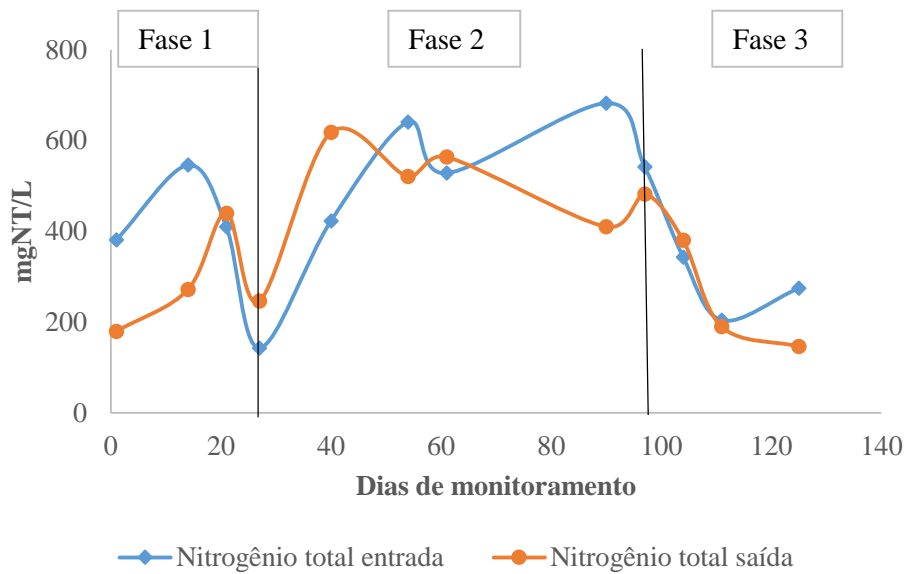
hidrólise de 53% dos sólidos suspensos, taxa alta pois a máxima biodegradabilidade de sólidos suspensos em água negra encontrada foi de 55%. Foi observado que a manta de lodo teve uma grande concentração de sólidos suspensos voláteis e após 800 dias de operação a relação entre SSV/SST foi de 0,80 para 0,68, demonstrando um maior número de material inorgânico, possivelmente devido a precipitações de carbonatos e fosfatos. Graff et al., (2010) também observou que pequenos tempos de detenção de lodo podem levar a uma menor porcentagem de hidrólise e menor estabilização do lodo. Zeeman e Letinga (1999), estimaram como tempo mínimo 75 dias de detenção do lodo para ocorrer a metanização e estabilização do lodo a 25°C. Sendo que mesmo com altos valores de sólidos, o reator UASB do presente trabalho suportou tais valores de sólidos tendo como tempo de detenção do lodo 150 dias de estudo.

Kujawa-Roeleveld et al., (2003) analisaram um sistema cumulativo de tratamento de água negra com a mistura de fezes, urina e resíduos de cozinha, caracterizaram cada um destes substratos separadamente e obtiveram 41,9 gST/L nas fezes com DQO de  $93,4 \pm 12,63$  g/L enquanto nos resíduos de cozinha obtiveram 47,7gST/L com DQO de  $65,4 \pm 5,57$ mg/L. Sendo que destes sólidos totais encontrados nas fezes 83,25% eram sólidos em suspensão voláteis e dos sólidos totais provenientes de resíduos de cozinha 93,4% eram sólidos suspensão voláteis. O lodo utilizado para a inoculação do reator do presente trabalho apresentou 46 gST/L e 32 gSVT/L, com valores de sólidos totais próximos ao utilizado na mistura realizada por Kujawa-Roeleveld et al., (2003).

### **5.1.3 EFEITO DO NITROGÊNIO E FÓSFORO NO REATOR UASB**

A amônia pode ser produzida à partir da degradação da uréia. E a amônia pode ser transformada em nitrito e de nitrito em nitrato caso tenha ocorrido a nitrificação. De acordo com os resultados Figura 22 observou-se variações no valor de nitrogênio total ao longo do tempo.

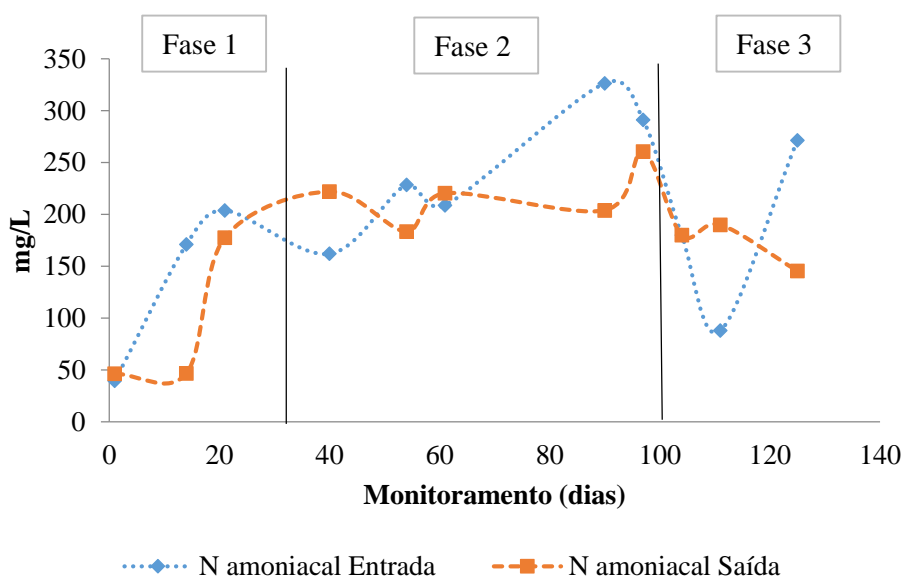
Figura 22: Variação de nitrogênio total na entrada e saída do reator UASB



Observou-se valores de nitrogênio total (NT) junto ao substrato de entrada na água negra simulada de  $370,8 \pm 160,8$  mgN/L enquanto na saída do reator obteve-se o valor médio de  $426,7 \pm 168,3$  mgN/L. Graff et al., (2010) encontrou valores de 1900 mgN/L e 1200mgN/L para o nitrogênio total de água negra com DQO de 9800mg/L e na saída do reator 1800mgN/L e 1200mg/L. Os menores valores do presente trabalho de nitrogênio total são devido ao fato de água negra simulada ter menores valores de DQO.

Foi observado nos primeiros 20 dias de operação do reator UASB maiores valores de nitrogênio junto a entrada do que na saída do reator UASB, também observado este comportamento do dia 50 a 60 e do 65 ao 100º dia. Observou-se variações de concentração de nitrogênio total no reator UASB. Analisou-se também os valores de nitrogênio amoniacal longo dos meses, conforme Figura 23.

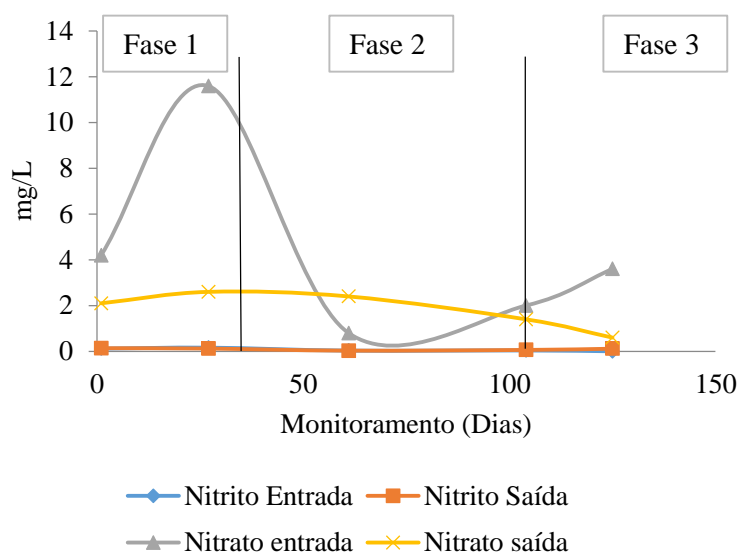
Figura 23: Análise de N amoniacal na entrada e saída do reator UASB



Os valores médios encontrados pelo atual trabalho de nitrogênio amoniacal ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) na alimentação do reator foi de  $197,37 \pm 84,3 \text{ mgNH}_4\text{-N/L}$  e na saída do reator  $170,61 \pm 69,1 \text{ mgNH}_4\text{-N/L}$ . Em média com valores inferiores na saída em relação a entrada, com preservação do nitrogênio amoniacal no reator UASB em média de 86%. Graff et al., (2010) encontrou valores de  $1500 \pm 190 \text{ mgNH}_4\text{-N/L}$ . Kujawa- Roeleveld et al., (2003), encontrou valores de  $1220 \pm 190 \text{ mg NH}_4\text{-N /L}$  para a água negra, ambos possuíam maiores valores de DQO para a água negra do que a do atual trabalho, justificando estes valores mais elevados de N amoniacal. Entretanto em águas negras concentradas, as altas concentrações de amônia ( $0,8\text{--}1,4 \text{ gNH}_4\text{-N/L}$ ) podem levar a inibição da metanogênese (Koster e Koomen,1988), sendo que Kujawa-Roeleveld et al., (2003) observou em seu sistema cumulativo com o tratamento de águas negras a amonificação das fezes e resíduos de cozinha (água negra). Entretanto com os valores de nitrogênio amoniacal encontrados no presente trabalho não foi detectado inibição da metanogênese devido a toxicidade da amônia.

O mesmo comportamento foi detectado em relação ao nitrogênio total e ao nitrogênio amoniacal com maiores valores de nitrogênio junto a entrada do que na saída do reator UASB, durante os primeiros 20 dias, do dia 50º ao 60º e do 65º ao 100º dia. Para a avaliação do comportamento do nitrogênio na entrada e saída do reator UASB também realizou-se a análise de nitrito e nitrato conforme apresentado na Figura 24.

Figura 24: Análises de nitrito e nitrato na entrada e saída do reator UASB

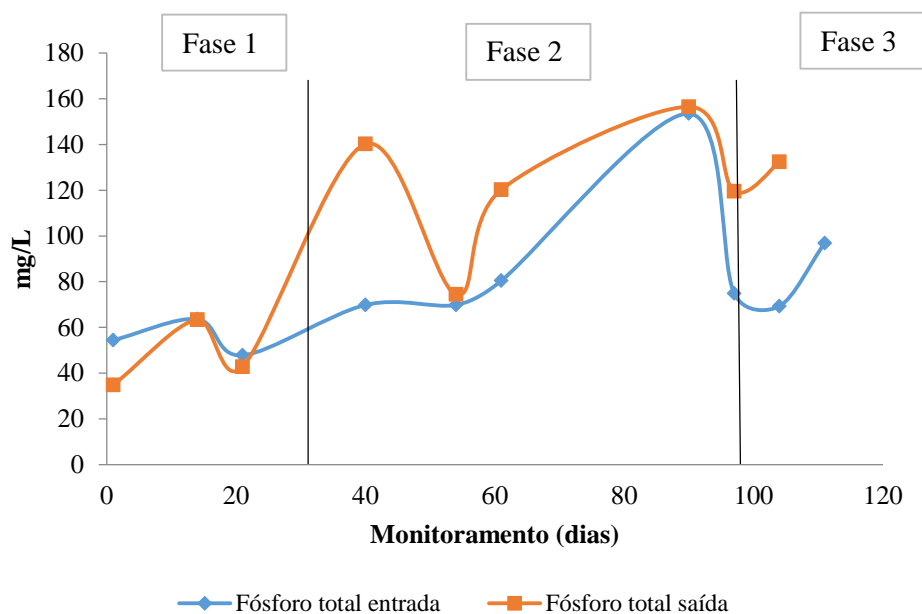


Os valores de nitrito encontrados junto a alimentação do reator foram  $0,07 \pm 0,06$   $\text{mgNO}_2^-/\text{L}$  e os valores na saída do reator foram de  $0,09 \pm 0,04$   $\text{mgNO}_2^-/\text{L}$ . Os valores de nitrato na entrada do reator foram  $6,6 \pm 6,4$   $\text{mgNO}_3^-/\text{L}$  e na saída  $1,88 \pm 0,74$   $\text{mgNO}_3^-/\text{L}$ .

Observou-se ao longo do monitoramento valores com baixas variações de nitrito. Durante os 20 primeiros dias foi observado maiores valores de nitrato junto a entrada do reator assim como do nitrogênio amoniacal com menores valores junto a saída, sendo que para a remoção de nitrogênio ter ocorrido a amônia deveria ter diminuído na saída e o nitrato aumentado na saída entretanto este comportamento não foi observado. Durante os dias 20 a 50, tem-se maiores valores de entrada de nitrogênio amoniacal do que na saída acompanhado de aumento de nitrato da saída, entretanto não tem-se maiores valores de nitrito ao longo de todo o monitoramento, portanto observou-se variações dos valores de nitrogênio ao longo do experimento, entretanto não pode-se afirmar que houve remoção pois não detectou-se maiores valores de nitrito ao longo do período.

O comportamento do fósforo total ao longo do estudo pode ser observado por meio da Figura 25.

Figura 25: Análises de fósforo total na entrada e saída do reator UASB



Os valores de fósforo total encontrados pelo presente trabalho para água negra simulada na alimentação foram  $78 \pm 29,7$  mgN/L e para a saída do reator  $98,28 \pm 44,9$  mgN/L. Graff et al. (2010) encontrou valores fósforo total de  $220 \pm 67$  mgP/L durante os primeiros 518 dias de tratamento anaeróbico de água negra, em reator UASB e  $130 \pm 15$  mgP/L no efluente do reator. Kujawa-Roeleveld et al., (2003) encontrou valores de  $256 \pm 3$  mgP/L para água negra em sistema cumulativo. Valores superiores ao do presente trabalho por terem apresentado maiores valores de DQO. Observou-se aumento nos valores de fósforo ao longo do monitoramento junto a saída do reator, podendo estar ligado a precipitação de fosfatos e perda junto aos sólidos sedimentáveis.

## 5.2 DINÂMICA DE METAIS TRAÇO NO REATOR UASB

Os metais junto a entrada e saída do reator foram encontrados conforme as figuras 26A, 26B e 26C.

Figura 26A: Metais na entrada e saída do reator UASB – Al, Mg, K, Fe e Zn

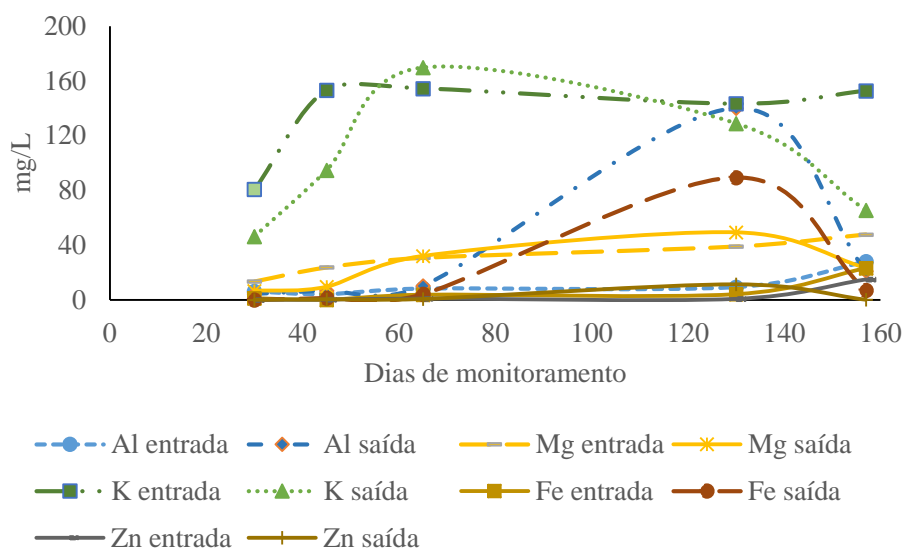


Figura 26B: Metais na entrada e saída do reator UASB – Ba, Mn, Se e Cu

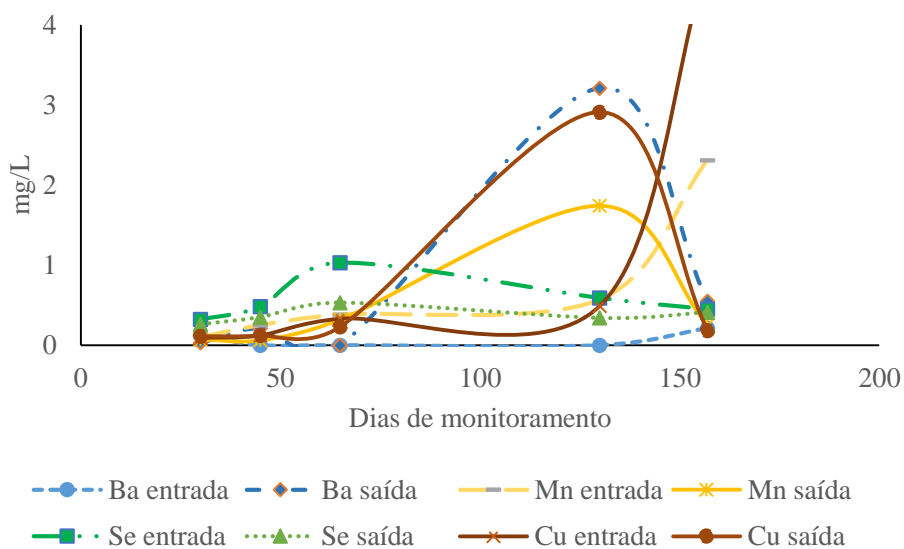
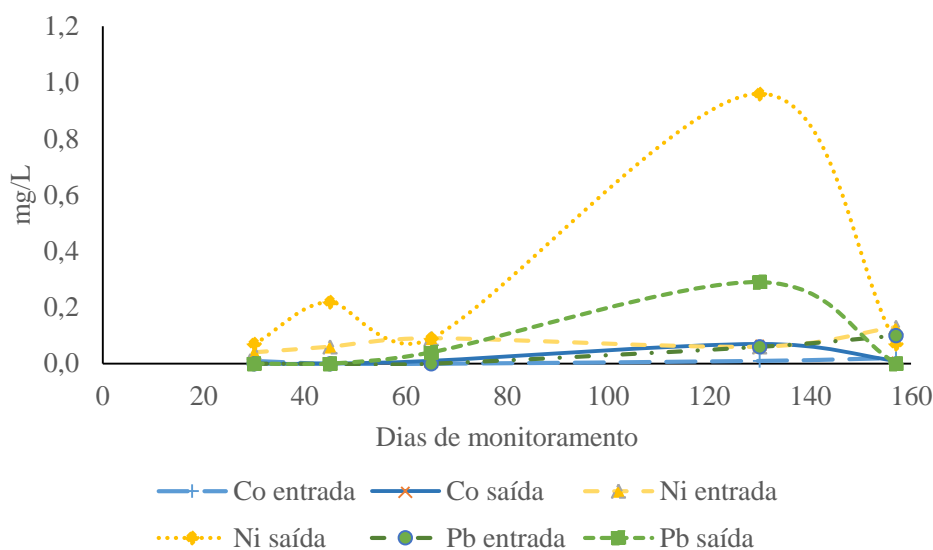


Figura 26C: Metais na entrada e saída do reator UASB – Co, Ni e Pb



Ao analisar-se as entradas e saídas de metais junto reator UASB, observou-se que no dia 130 o Co (0,07mg/L), o Pb (0,29mg/L), o Ni (0,96mg/L), o Fe (89,44mg/L), o Al (140,1mg/L), o Mn (1,74mg/L), o Cu (2,91mg/L) e o Ba (3,21mg/L) apresentaram picos de valores na saída do reator do UASB. O pico de metais no dia 130 coincide com um alto valor de perda de sólidos sedimentáveis de 90ml/L como também defeitos de operação da bomba de alimentação do reator neste período. Observou-se que os metais Se, Zn, Mg, Mn, Cu e K apresentaram taxas de remoção ao longo do monitoramento com valores de entrada superiores na maior parte do período do que os valores junto a saída.

Chanpiwat et al., (2010), encontraram valores médios de Pb de 0,01397mg/L para o esgoto sanitário na chegada de cinco estações de tratamento de esgoto sanitário com lodos ativados na Tailândia obtendo como valores no efluente 0,00483mg/L, com porcentagens de eficiência de remoção de 66,2%, fenômeno este diferente do observado no sistema estudado, pois no dia 130 de monitoramento o reator apresentou pico na saída de Pb com valor de 0,29mg/L. Contudo os valores de concentração na saída do reator foram menores que 0,5 mg/L, limite permitido para o efluente de estação de tratamento de esgoto de acordo com a resolução CONAMA 430/2011 (MMA, 2011), apresentando como valor máximo junto a saída 0,29mg/L de Pb (Tabela 10).



Tabela 10: Valores de metais totais na entrada e saída do reator UASB

Metais Reator UASB mg/L	Entrada		Saída		CONAMA 430/2011
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	
<b>Co</b>	0,01	0,01	0,02	0,03	-
<b>Pb</b>	0,03	0,05	0,07	0,13	0,50
<b>Ba</b>	0,07	0,10	0,80	1,36	5,00
<b>Ni</b>	0,08	0,04	0,28	0,38	2,00
<b>Se</b>	0,57	0,27	0,38	0,10	0,30
<b>Mn</b>	0,72	0,90	0,49	0,71	1,00
<b>Cu</b>	1,17	2,05	0,71	1,23	1,00
<b>Zn</b>	3,35	6,47	2,50	4,94	5,00
<b>Fe</b>	6,45	9,52	20,41	38,68	15,00
<b>Al</b>	11,19	9,57	36,46	58,28	-
<b>Mg</b>	30,93	13,27	24,17	17,49	-
<b>K</b>	136,85	31,85	101,09	49,51	-

Da mesma forma como observado para o Pb, o aumento de Ni junto a saída não ultrapassou o valor máximo permitido pela legislação brasileira de 2mg/L de Ni (MMA, 2011). Üstün, (2009) ao analisar os valores de metais junto a entrada de estações de tratamento de esgoto na Turquia, obteve valores de Ni em média de 0,100 mg/L e na saída após tratamento com lodos ativados de  $0,067 \pm 0,04$  mg/L e após lagoas de estabilização (anaeróbias ou facultativas)  $0,053 \pm 0,024$  mg/L.

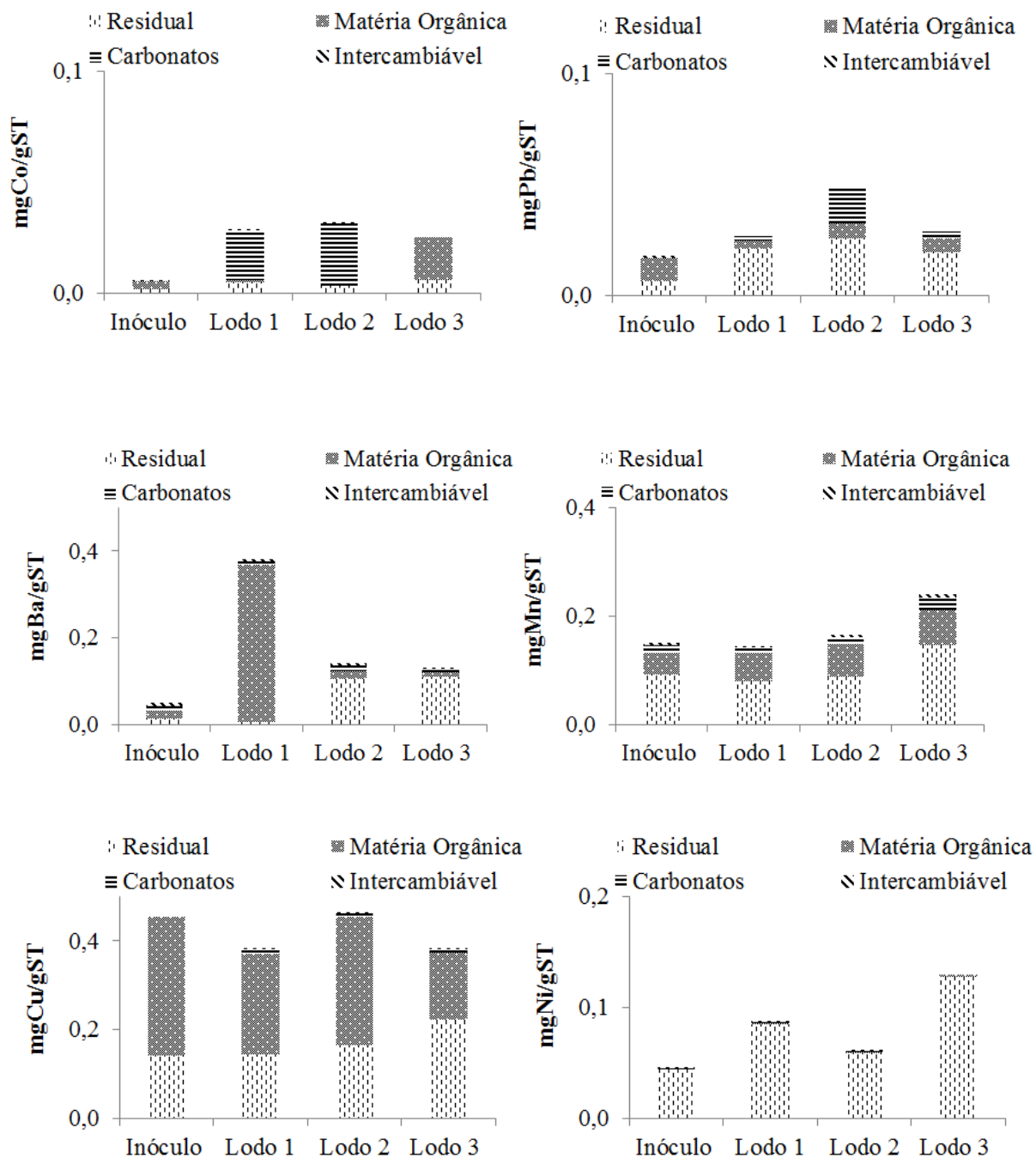
O valor médio de concentração de Fe junto a saída do reator foi de  $20,41 \pm 38,68$  mg/L extrapolando os limites estabelecidos pela CONAMA 430/2011 (MMA, 2011), de 15mg/L de Fe. Üstün, (2009) encontrou valores de Fe em esgoto sanitário de  $0,9 \pm 2,2$  mg/L e junto a saída de estações de tratamento na Turquia com a utilização de lagoas de estabilização  $0,8 \pm 0,3$  mg/L e com lodos ativados  $0,33 \pm 0,17$  mg/L, sendo recomendado neste caso a utilização de outras etapas de tratamento afim de atingir-se o valor no efluente exigido pela legislação. Da mesma maneira, o limite para Ba de 5mg/L estabelecido pelo CONAMA 430/2011 (MMA, 2011) não foi superado no dia 130.

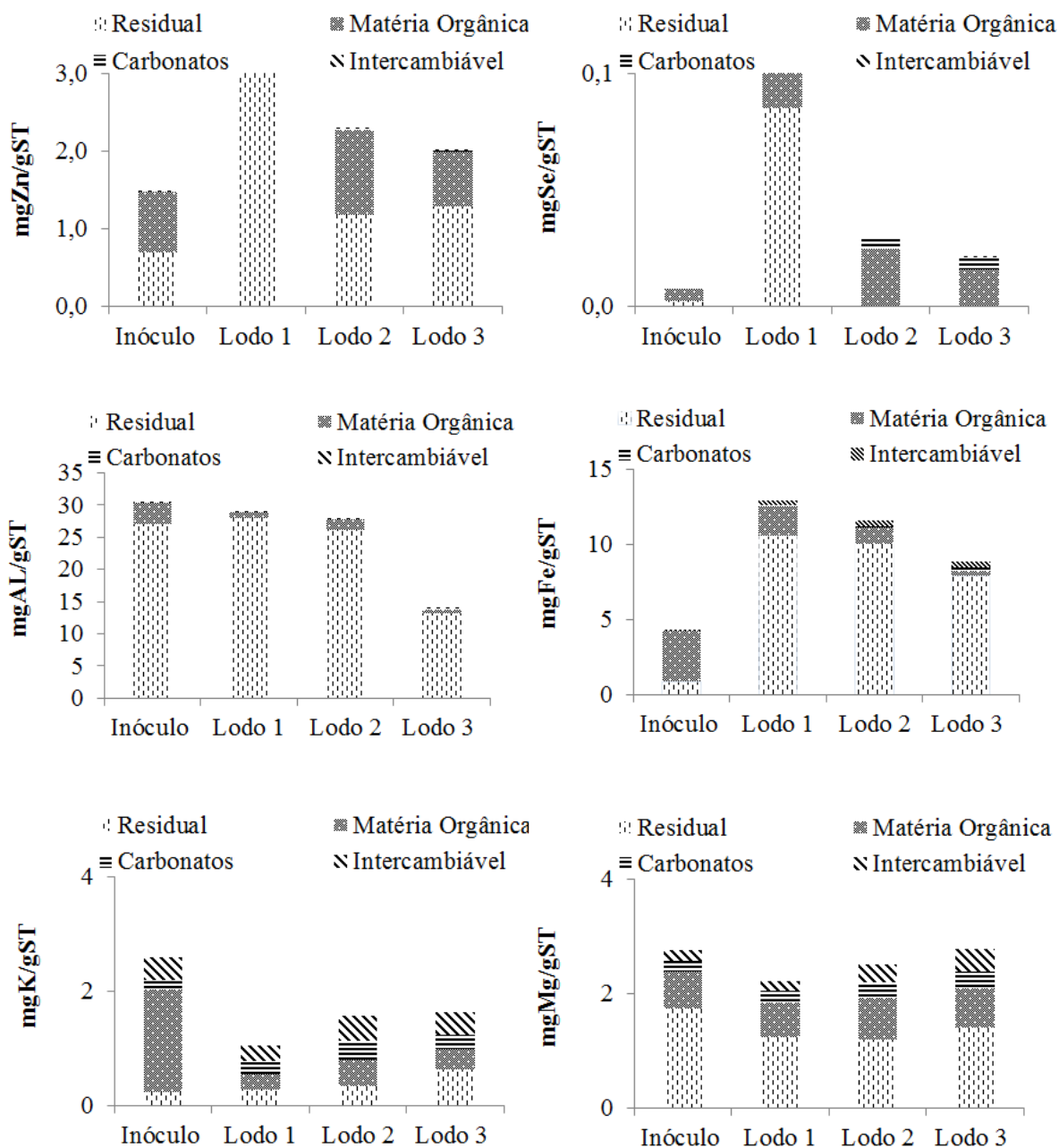
Os metais Se, Zn, Mg e K, apresentaram taxas de remoção no reator UASB ao longo de seu monitoramento, com valores de entrada superiores aos valores de saída. O Se, apresentou remoção em torno de 66%, com valor médio de saída de  $0,38 \pm 0,10$  mg/L, acima do permitido pelo estabelecidos pela resolução CONAMA 430/2011 (MMA, 2011) de 0,3mg/L de Se. De modo semelhante, o Zn apresentou valor de 11,33mg/L junto a saída do reator UASB, acima do permitido pelo estabelecidos pela resolução CONAMA 430/2011 (MMA, 2011) de 5,0mg/L. A entrada de Mn no sistema através da alimentação do reator foi progressiva, com

valores nos últimos dias de monitoramento de 2,31mg/L. Tendo como maior valor junto a saída 1,74mg/L de Mn, no 130º dia de monitoramento, valor este maior que o limite da legislação de 1,0 mg/L CONAMA 430/2011 (MMA, 2011). Chanpiwat et al., (2010) encontrou valores de Mn no esgoto doméstico de  $0,2\pm 0,1$ mg/L na entrada de estação de tratamento de esgoto na Tailândia e  $0,11\pm 0,1$ mg/L na saída do tratamento com a utilização com lodos ativados, obtendo a remoção de 47,2%. Os valores encontrados pelo presente trabalho foram  $0,7\pm 0,9$ mg/L de Mn junto a alimentação do reator e  $0,49\pm 0,7$ mg/gST na saída do reator UASB com remoção em torno de 68%, mesmo com valor de pico 1,74mg/L junto a saída do reator no 130º dia. Observou-se junto a alimentação do reator aumentos expressivos da concentração de Mg, com média de  $30,93\pm 13,27$ mg/L, sendo a saída inferior a entrada no dia 130º, com média de  $24,1 \pm 17,1$ mg/L. A concentração de Cu na alimentação do reator apresentou aumentos gradativos ao longo do monitoramento com média de  $1,17\pm 2$ mg/L e na saída média de  $0,71 \pm 0,23$ mg/L, com maior valor na saída no 130º dia de  $2,91$ mg/L, com valor maior do que o limite para saída de efluente de estações de tratamento de esgoto no Brasil de 1mg/L (MMA, 2011). O K com valores médios junto a alimentação do reator de  $136\pm 31$ mg/L e valores na saída de  $101\pm 49$ mg/L, apresentou-se como o metal mais abundante no sistema estudado.

Analisou-se os metais no lodo utilizado para a partida do reator UASB (inóculo), assim como no lodo do reator após 7 dias de operação (lodo 1), 30 dias (lodo 2) e após 130 dias de operação (lodo 3). Os resultados obtidos para cada uma das fases de extração sequencial (intercambiável, carbonatos, matéria orgânica-sulfetos e residual), são apresentados na Figura 27.

Figura 27: Biodisponibilidade dos metais no lodo





O Pb no inóculo do reator UASB (lodo) apresentou-se em maior quantidade nas frações menos biodisponíveis com 0,01mg/gST na fração MO-S e 0,007mg/gST na fração residual, tendo na fração mais biodisponível em relação as outras, a fração intercambiável apenas 0,001mg/gST. Após 7 dias de operação observou-se aumento da fração residual para 0,021mg/gST, indicando que durante esse período pode ter ocorrido a precipitação do Pb com a deposição de metal elementar junto ao lodo do reator. Üstün, (2009) ao analisar a remoção de metais junto a entrada e saída de esgoto sanitário em estações de tratamento de esgoto na Turquia, observou que a remoção de metais em lagoas anaeróbias e facultativas estava ligada a sedimentação dos metais que ficavam adsorvidos aos sólidos. Entretanto após um mês de

monitoramento foi observada mudança no comportamento do Pb, a fração carbonatos aumentou de 0,002mg/gST para 0,016mg/gST, ou seja, houve aumento no valor de chumbo na fração mais biodisponível aos micro-organismos, podendo ser devido ao processo de tratamento (Karvelas et al., 2003), o que justificaria também o aumento deste metal junto a saída do reator UASB ao longo do monitoramento.

Segundo Gustavsson et al., (2011) o Ni é essencial a atividade enzimática de microrganismos anaeróbios estando ligado ao Fator  $F_{430}$ . O Ni no lodo utilizado como inóculo do reator apresentou-se em maior concentração junto as frações menos biodisponíveis com 0,153mg/gST na fração MO-S e 0,044mg/gST na fração R (Figura 29). Após 30 dias de monitoramento observou-se aumento das frações de MO-S e R com 0,188mg/gST e 0,085mg/gST respectivamente, possivelmente devido a precipitação de Ni junto aos sólidos no reator, como ocorrido com o Pb. Sendo que após 150 dias de monitoramento a fração MO-S tem uma diminuição para 0,139 mg/gST e o um aumento na residual para 0,128mg/gST, indicando a deposição do Ni junto a partículas inertes do lodo.

Sendo que Co e o Ni estão ligados a atividade enzimática dos micro-organismos e sua ausência no meio pode levar a limitações no crescimento microbiano segundo, Gustavsson et al., (2011).

O Co no inóculo utilizado no reator, apresentou valores de 0,005 mg/gST e 0,002 mg/gST nas frações matéria orgânica-sulfetos (MO-S) e residual (R), respectivamente, não sendo observado nas frações mais biodisponíveis. Após 7 dias de operação o valor da fração carbonato (C) uma das frações mais biodisponíveis passou de 0,0mg/gST para 0,022 mg/gST, nas frações MO-S foi 0,001mg/gST e na R 0,005 mg/gST. Com isto, observou-se um aumento da fração biodisponível com pequena diminuição na fração MO-S. E após um mês de operação a fração C passou para 0,028 mg/gST com a diminuição novamente MO-S para 0,0mg/gST e 0,003mg/gST na R. Percebeu-se que o Co obteve maiores valores junto a saída do que a entrada e ao longo do monitoramento do reator os metais apresentaram maior biodisponibilidade ao longo do tempo, justificando maiores valores na saída do que na entrada, sendo este metal pode ter aumentado em fração mais biodisponível após o tratamento (Karvelas et al., 2003).

De acordo com Patidar e Tare, (2006) o Fe é essencial para micro-organismos anaeróbios, pois atua como cofatores de hidrogenases, enzimas ligadas à fase acidogênica na digestão anaeróbia, entretanto o Fe junto ao lodo utilizado como inóculo do reator apresentou os maiores valores nas frações menos biodisponíveis com 3,36mg/gST na fração MO-S e 0,86mg/gST na R. Após 7 dias de operação observou-se que a fração MO-S passou a 2mg/gST

e a R 10,55mg/gST. Sendo que após um mês a fração intercambiável (INT) passou de 0,014mg/gST para 0,036mg/gST e a fração MO-S alterou-se para 1,02mg/gST e a fração R teve diminuição para 10,07mg/gST. Após 130 dias de monitoramento, o Fe aumentou nas frações mais disponíveis do lodo com valores de 0,067mg/gST na fração INT, 0,171mg/gST na fração C, 0,374 na fração MO-S e 7,9mg/gST na R. Sendo assim observou-se nos primeiros 7 dias de operação do reator UASB uma deposição de metais no reator, com o aumento das frações MO-S e R, possivelmente devido a precipitações de Fe junto aos sólidos do reator Üstün, (2009).

O Al no lodo utilizado como inóculo apresentou valores de 0,012mg/gST na fração INT, 0,018mg/gST na fração C, 3,25mg/gST na fração MO-S e 26,9mg/gST na fração R. Observou-se que a fração residual foi a fração predominante do Al durante os primeiros 130 dias de operação. Entretanto após o 130º dia de operação observou-se uma diminuição para 13,24mg/gST na fração R, sem observar-se aumento nas demais frações. Observou-se que este valor de maior saída de Al também ocorreu no dia em que a saída de sólidos sedimentáveis foi de 90ml/L. Esta maior perda de sólidos junto a saída pode estar relacionada a uma maior perda de metais neste mesmo período.

O Ba utilizado no inóculo no reator UASB apresentou 0,009mg/gST na fração INT, 0,010mg/gST na fração carbonato, 0,018mg/gST na fração MO-S e 0,014mg/gST na fração R, sendo que após 7 dias de operação do reator UASB observou-se um aumento na fração MO-S para 0,361mg/gST e diminuição na fração residual, resultando em 0,006mg/gST. Após 30 dias de operação, observou-se uma diminuição da fração MO-S para 0,018mg/gST e aumento da fração residual para 0,105 mg/gST. Com isto observou-se que possivelmente após 7 dias de operação os metais foram adsorvidos pelos micro-organismos ou ainda precipitados pelo presença de sulfeto, com isto observou-se após 30 dias de operação um aumento na fração residual, podendo ser devido a estes metais estarem aderidos junto as estruturas dos sólidos.

No inóculo utilizado no reator, o Se apresentou 0,005mg/gST na fração MO-S e 0,002mg/gST na fração R. Após 7 dias de operação apresentou 0,005mg/gST na fração C, 0,015mg/gST na fração MO-S e 0,006 na fração R. Após 30 dias de operação a fração C manteve-se com o mesmo valor, a fração MO-S aumentou para 0,025mg/gST e a fração residual foi 0,00mg/gST. Após 130 dias a fração C manteve-se e a fração MO-S foi para 0,016. Nos primeiros 7 dias de operação observou-se um aumento da fração MO-S, indicando a possível precipitação dos elementos ou ainda absorção pelos micro-organismos. Os valores

obtidos com o monitoramento das entradas do reator demonstram um aumento à partir de 0,32mg/L de Se nos primeiros 30 dias, 0,48mg/L após 45 dias, 1,03mg/L após 65 dias, indicando que parte do metal proveniente do substrato tenha sido incorporado pela fração MO-S.

O inóculo do reator UASB apresentou valores de Zn de 0,002 mg/gST na frações INT e C; 0,775mg/gST na fração MO-S e 0,694mg/gST na fração R. Após 7 dias de operação observou-se aumento para 0,005mg/gST na fração INT, aumento para 0,013 mg/gST na fração C, aumento para 0,865mg/gST na fração MO-S e aumento para 1,068 mg/gST na fração R. Após 30 dias de operação observou-se aumento da fração INT para 0,010mg/gST, o mesmo valor da fração C, aumento para 1,095mg/gST na fração MO-S e aumento da fração R para 1,18mg/gST. Após 130 dias observou-se diminuição da fração MO-S para 0,69 mg/gST e aumento da fração R para 1,292 mg/gST. Sendo o maior valor de entrada junto a alimentação do reator próxima ao dia 65°, com 0,92mg/L de Zn, o qual justificaria o aumento da fração MO-S neste período posterior, com a possível ocorrência de precipitação devido a presença de sulfetos. Ao longo do monitoramento, observou-se o Zn em frações com menor biodisponibilidade aos microrganismo dispersos no reator, tendo sido removido do substrato de entrada e incorporado a estas frações de baixa biodisponibilidade. O Zn pode ter sido adsorvido pelos micro-organismos ou polímeros extracelulares, ou terem se precipitado durante a formação de flocos de micro-organismos com taxa de remoção de 75%.

A análise do inóculo (lodo), apresentou Mn nas concentrações de 0,005mg/gST na fração INT, 0,014mg/gST na fração C; 0,040mg/gST na fração MO-S e 0,092mg/gST na fração R. Após 7 dias, a fração INT diminuiu para 0,002mg/gST, a fração C manteve-se, a fração MO-S foi para 0,052mg/gST e a fração R para 0,08mg/gST. Após 30 dias as frações INT, foi para 0,04mg/gST, a de C foi para 0,012mg/gST, a MO-S para 0,061mg/gST e a R para 0,088mg/gST. Portanto, observou-se aumento na fração com maior biodisponibilidade (INT), como também um aumento da fração MO-S (precipitações devido ao sulfeto, ou ainda incorporação pelos micro-organismos). Após 130 dias observou-se aumento de todas as frações. Demonstrando que tanto as frações mais biodisponíveis quanto as menos biodisponíveis aumentaram ao longo do monitoramento do reator. Sendo que a fração ao final que mais aumentou foi a R, com valor de 0,147mg/gST.

O inóculo utilizado para a partida do reator UASB apresentou 0,189mg/gST de Mg na fração INT, mais 0,172mg/gST na fração C, mais 0,667mg/gST na fração MO-S e 1,729mg/gST na fração R. Sendo que após 7 dias de operação apresentou 0,184mg/gST na

fração INT, 0,194mg/gST na fração C; 0,614 mg/gST na fração MO-S e 1,235mg/gST na fração R. Após 30 dias de operação aumento para 0,311mg/gST na fração INT, aumento para 0,275mg/gST na fração C; aumento para 0,721mg/gST na fração MO-S e aumento da fração R para 1,196mg/gST. Após 130 dias de operação observou-se aumento da fração INT para 0,402mg/gST, aumento da fração C para 0,289mg/gST, diminuição da fração MO-S para 0,688mg/gST e aumento da fração residual para 1,409mg/gST. Nos primeiros 7 dias de operação observou-se uma diminuição da fração residual em relação ao inóculo, entretanto ao longo do monitoramento observou-se um aumento em todas as frações, provavelmente devido ao Mg da entrada ter sido incorporado ao sistema, com média de remoção de 78%. Segundo Schmidt et. al., (1992) com a ausência do íon  $Mg^{2+}$  há limitações ao crescimento das *Methanosarcina barkeri* enquanto que com a presença do íon há aumento.

O Cu em análise do inóculo apresentou 0,312mg/gST na fração MO-S e 0,142mg/gST na fração R. Ao longo dos primeiros 7 dias de monitoramento o Cu apresentou 0,002 mg/gST na fração INT; 0,008mg/gST na fração C; diminuição para 229mg/gST na fração MO-S e 0,143mg/gST na fração R. Após 30 dias 0,003mg/gST na fração INT; 0,008mg/gST na fração C; aumento para 0,289mg/gST na fração MO-S e aumento para 0,165mg/gST na fração R. Após 130 dias obteve-se diminuição da fração MO-S para 0,15mg/gST e aumento da fração para 0,222mg/gST na R. Sendo assim, observou-se variações junto a fração MO-S ao longo do monitoramento, com diminuição desta fração no dia 130°. Chanpiwat et al., (2010) encontrou valores junto ao esgoto sanitário de Cu de  $0,4\pm 1,2$ mg/L e na saída  $0,09\pm 0,1$ mg/L. Com eficiência de remoção para lodos ativados de 62%. O presente trabalho encontrou valores de remoção de 61% com a utilização de reator UASB. Sendo que possivelmente o Cu foi incorporado pelo reator através de frações com menor biodisponibilidade para os micro-organismos em contrapartida Chanpiwat et al., (2010) encontraram valores de Cu predominantemente na fração INT e C.

O K, em análise do inóculo, apresentou 0,395mg/gST na fração INT, 0,167mg/gST na fração C, 1,781mg/gST na fração MO-S e 0,247mg/gST na fração R. Nos primeiros 7 dias de monitoramento observou-se 0,278mg/gST de INT, 0,228mg/gST na fração C, diminuição para 0,280mg/gST na fração MO-S e 0,270mg/gST na fração R. Após 30 dias de operação a fração INT aumentou para 0,442mg/gST, a fração C aumentou para 0,328mg/gST, a fração MO-S aumentou para 0,465 e a fração R aumentou para 0,342mg/gST. Após 150 dias obteve-se para a fração INT 0,398mg/gST, na fração C diminuição para 0,258mg/gST, na fração MO-S diminuição para 0,353mg/gST e na fração R, obteve-se aumento de 0,628mg/gST.



Observou-se ao longo do monitoramento do reator, um aumento das frações INT e MO-S do 7º ao 30º dia, entretanto nos últimos 150 dias, observou-se diminuição da fração MO-S e aumento da fração R, com diminuição da biodisponibilidade neste período.

Lasheen e Ammar, (2009) ao analisarem o lodo de quatro diferentes estações de tratamento de esgoto no Cairo, Egito, observaram que o Cu predominou na fração MO-S, demonstrando preferência pela matéria orgânica, sendo que o presente trabalho constatou o Cu predominantemente nas frações MO-S e R. Observaram o Fe predominantemente na fração R, sendo que o presente trabalho também encontrou maiores valores de Fe nesta mesma fração. O Mn foi encontrado entre as 3 primeiras frações (INT, C e MO-S) por Lasheen e Ammar, (2009), no presente trabalho o Mn apresentou-se predominantemente nas frações MO-S e R. Ni também foi encontrado em maiores frações (INT, C e MO-S), entretanto o presente trabalho encontrou o Ni majoritariamente na fração R. Zn também nestas 3 frações (INT, C e MO-S), entretanto o presente trabalho encontrou majoritariamente nas frações MO-S e R.

Entretanto as diferenças entre as frações nos lodos de tratamento de esgoto sanitário, possivelmente estão ligadas a forma de tratamento, uma vez que Lasheen e Ammar, (2009), realizou a análise em sistemas com lodos ativados e o presente trabalho com reator UASB. Sendo que Üstün (2009), ao analisar o lodo de estações de tratamento de esgoto na Turquia, observou uma maior eficiência de remoção em tratamento com lodos ativados do que com lagoas de estabilização, sendo que a remoção de metais nas lagoas anaeróbias ou facultativas ocorreu através da sedimentação e adsorção dos metais nas lagoas.

Como o presente trabalho, trabalhou com reator UASB em ambiente anaeróbio, pressupõe-se que o fato de possuir frações de metais mais ligados as frações MO-S e R do que os encontrados por Lasheen e Ammar, (2009), possivelmente seja devido a precipitações e adsorções ocorridas no ambiente anaeróbio. Kock, (1980) ao analisar os metais traço de 3 digestores anaeróbios no tratamento de lixiviados, encontrou que a maioria dos metais no efluente foram encontrados associados a parte seca do lodo. Sendo que Al, Cd, Fe, Hg, Ni e Zn foram encontrados em 80% ou mais nos sólidos do lodo. Cr, Cu, Pb, Mn foram encontrados de 45% a 70% nos sólidos do lodo e Ba foi encontrado de 4% a 30% nos sólidos do lodo. Sendo o Al, Ni, Fe encontrados pelo presente trabalho predominantemente na fração R, possivelmente associada ao lodo.

O Cu apresentou variação entre a fração R e MO-S e o Pb entre R e C, sendo que nos sólidos do lodo de Kock, (1980) apresentaram faixas entre 45% a 70% no lodo. O Ba no atual

trabalho variou da fração MO-S para a R, sendo encontrado por Kock, (1980) de 4% a 30% nos sólidos do lodo, este pode ter se precipitado junto ao lodo também no atual trabalho.

Após o período de monitoramento verificou-se a possibilidade de reutilização do lodo junto a agricultura, conforme a Tabela 11.

Tabela 11: Metais totais lodo

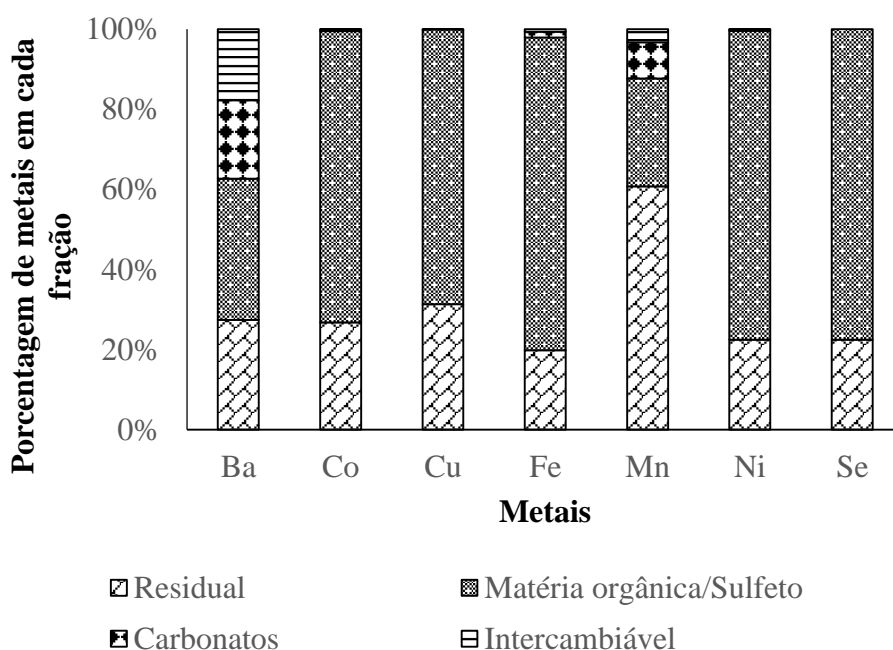
Lodo (mg/Kg)	Al	Ba	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	Pb	Se	Zn
UASB - Lodo 3	37592	435	23	768	27741	2416	4134	415	389	43	89	3570
Conama 375/06	-	1300	-	1500	-	-	-	-	420	300	100	2800

Observou-se que o lodo utilizado ao longo do monitoramento possuiu teores de Zn acima do permitido pela legislação CONAMA 375/2006 (MMA, 2006) para a utilização lodo proveniente de estação de tratamento de esgoto na agricultura.

### 5.2.1 EFEITO DOS METAIS TRAÇO NA PRODUÇÃO DE METANO NO EXPERIMENTO EM BATELADA

As análises das frações de biodisponibilidade dos metais presentes no lodo foram conforme a Figura 28.

Figura 28: Fração de biodisponibilidade – inóculo bateladas



Observou-se 35,2% de Ba na fração MO-S no inóculo, 17,7% na fração INT, 19,6% na fração C e 27,4% na fração R, sendo que as frações menos biodisponíveis somaram 62,6%, entretanto com maior número de frações biodisponíveis quando comparado aos demais metais.

O Co apresentou-se com 72,7% na fração MO-S, nas demais frações apresentou 0,1% INT; 0,4% C e 26,7% R. Sendo que a fração predominante a MO-S, fração encontrada dentre as de menor biodisponibilidade.

O Cu apresentou-se com 68,6% na fração MO-S e 31,3% na R, com predominância na fração MO-S. Lasheen e Ammar (2009) também encontraram o Cu predominantemente na fração MO-S ao analisarem lodo de 4 diferentes estações de tratamento de esgoto no Egito.

O Fe apresentou-se com 78,1% na fração MO-S e 19,8% na fração R, sendo que Chanpiwat, et al., (2010), ao analisarem lodo de 5 diferentes estações de esgoto perceberam que o Cr, Cu, Fe, Pb estavam presentes nas formas MO-S e R.

Foi observado 27% do Mn na fração MO-S e 60,7% na fração R, sendo um dos metais com menor biodisponibilidade encontrado por Chanpiwat et al., (2010), entretanto no presente trabalho foi o segundo metal com maior número de frações biodisponíveis quando comparado aos demais analisados. O Ni foi encontrado com 77,2% na fração MO-S e 22,4% na fração R, entretanto Lasheen e Ammar, (2009) encontraram o Ni predominantemente nas frações INT, C e MO-S, em estações de tratamento de esgoto com lodos ativados, sendo que esta diferença pode ser devido ao diferente tipo de tratamento do esgoto. O Se utilizado no inóculo apresentou-se com 77,6% na fração MO-S e 22,4% na fração R. Apresentando-se predominantemente em frações com pouca biodisponibilidade. A biodisponibilidade de metais no lodo seguiu a seguinte sequência Ba > Mn > Fe > Co > Ni > Cu > Se.

As análises de metais no efluente utilizado para a montagem das bateladas foram conforme a Tabela 12.

Tabela 12: Metais na água negra simulada (ANS)

<b>Elementos</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>
<b>Al</b>	6,675 ± 0,134
<b>As</b>	n/d
<b>Ba</b>	0,005 ± 0,007
<b>Cd</b>	n/d
<b>Co</b>	0,010 ± 0,000
<b>Cr</b>	n/d
<b>Cu</b>	1,245 ± 0,021
<b>Fe</b>	4,045 ± 0,205
<b>K</b>	177,20 ± 0,707
<b>Mg</b>	35,295 ± 0,247
<b>Mn</b>	1,010 ± 0,000
<b>Ni</b>	0,080 ± 0,014
<b>Pb</b>	0,070 ± 0,042
<b>S</b>	171,05 ± 30,901
<b>Se</b>	0,815 ± 0,233
<b>Zn</b>	2,860 ± 0,057

A concentração de metais na ANS seguiu a sequência de concentração de K > S > Mg > Al > Fe > Zn > Cu > Mn > Se > Ni > Pb > Co > Ba sendo que o Ba apresentou maior biodisponibilidade do que os demais, sua concentração na ANS foi a menor dentre todos os metais analisados. Levando-se em consideração a adição de lodo com a mistura, obteve-se os seguintes valores de metais dentro da batelada, conforme a Tabela 13.

Tabela 13: Concentração de metais nas garrafas de bateladas devido a adição do inóculo e água negra simulada

Metais	Concentração nas garrafas (mg/L)	
	Inóculo	ANS
Al	138,716 ± 1,630	1,335 ± 0,027
As	0,072 ± 0,001	n/a
Ba	0,233 ± 0,001	0,001 ± 0,001
Cd	0,004 ± 0,000	0,000 ± 0,000
Co	0,027 ± 0,002	0,002 ± 0,000
Cr	1,643 ± 0,053	0,000 ± 0,000
Cu	2,031 ± 0,054	0,249 ± 0,004
Fe	19,616 ± 0,049	0,809 ± 0,041
K	12,720 ± 1,299	35,440 ± 0,141
Mg	12,499 ± 0,093	7,059 ± 0,049
Mn	0,685 ± 0,004	0,202 ± 0,000
Ni	0,903 ± 0,008	0,016 ± 0,003
Pb	0,075 ± 0,008	0,014 ± 0,008
S	132,707 ± 3,357	0,163 ± 0,047
Se	0,025 ± 0,014	0,572 ± 0,011
Zn	6,680 ± 0,048	34,210 ± 6,180

Observou-se que o Fe apresentou moderada biodisponibilidade no inóculo. O Ni, apresentou baixa biodisponibilidade no inóculo e baixos valores de concentração na ANS com 0,08mg/L. O Co apresentou baixas concentrações na ANS de 0,010mg/L e moderada biodisponibilidade no inóculo. O Se apresentou baixa concentração na ANS 0,815mg/L e a menor biodisponibilidade dentre os metais no lodo. O Cu apresentou baixa biodisponibilidade e baixas concentrações na ANS de 1,245mg/L. O Ba apresentou a melhor biodisponibilidade dentre os metais analisados no inóculo e com a menor concentração na ANS de 0,005mg/L. O Mn apresentou a segunda melhor biodisponibilidade em relação aos demais metais e baixa concentração na ANS 1,01mg/L. Realizou-se análises do método Plackett Burman com diferentes combinações de adições dos 7 elementos adotados Fe, Ni, Cu, Co, Mn, Ba que também foram adicionados as bateladas foram conforme a Tabela 14.

Tabela 14: Matriz de concentração total de metais adicionados pelo método Plackett-Burman

Triplícata a	Concentração adicionada as garrafas (mg/L)							Concentração nas garrafas (mg/L) ANS + inóculo + adição de metais						
	Fe	Ni	Co	Se	Cu	Ba	Mn	Fe	Ni	Co	Se	Cu	Ba	Mn
1	0	0	0	0.7 9	0.6 4	1373. 3	0	20.4 3	0.92	0.0 3	1.3 9	2.9 2	1373. 5	0.89
2	0	0	0.59	0.7 9	0	0	0.5 5	20.4 3	0.92	0.6 2	1.3 9	2.2 8	0.23	1.44
3	0	0.5 9	0	0	0.6 4	0	0.5 5	20.4 3	1.51	0.0 3	0.6	2.9 2	0.23	1.44
4	0	0.5 9	0.59	0	0	1373. 3	0	20.4 3	1.51	0.6 2	0.6	2.2 8	1373. 5	0.89
5	2.7 9	0.2 9	0.29	0.3 9	0.3 2	686.6 4	0.2 7	23.2 2	1.21	0.3 2	0.9 9	2.6	686.8 7	1.16
6	5.5 8	0	0	0	0	1373. 3	0.5 5	26.0 1	0.92	0.0 3	0.6	2.2 8	1373. 5	1.44
7	5.5 8	0	0.59	0	0.6 4	0	0	26.0 1	0.92	0.6 2	0.6	2.9 2	0.23	0.89
8	5.5 8	0.5 9	0	0.7 9	0	0	0	26.0 1	1.51	0.0 3	1.3 9	2.2 8	0.23	0.89
9	5.5 8	0.5 9	0.59	0.7 9	0.6 4	1373. 3	0.5 5	26.0 1	1.51	0.6 2	1.3 9	2.9 2	1373. 5	1.44

Os resultados AME com o método Plackett Burman, foram conforme a Tabela 15.

Tabela 15: Resultados da AME com o planejamento Plackett-Burman.

Triplícata	Concentração total resultante nas garrafas (mg/L)							AME (mlCH <sub>4</sub> /gDQO.d)
	Fe	Ni	Co	Se	Cu	Ba	Mn	
1	20.43	0.92	0.03	1.39	2.92	1373.50	0.89	9.37 ± 1.20
2	20.43	0.92	0.62	1.39	2.28	0.23	1.44	10.41 ± 0.17
3	20.43	1.51	0.03	0.60	2.92	0.23	1.44	10.42 ± 0.87
4	20.43	1.51	0.62	0.60	2.28	1373.50	0.89	7.61 ± 0.35
5	23.22	1.21	0.32	0.99	2.60	686.87	1.16	8.09 ± 0.06
6	26.01	0.92	0.03	0.60	2.28	1373.50	1.44	7.75 ± 0.48
7	26.01	0.92	0.62	0.60	2.92	0.23	0.89	11.04 ± 0.75
8	26.01	1.51	0.03	1.39	2.28	0.23	0.89	11.24 ± 1.12
9	26.01	1.51	0.62	1.39	2.92	1373.50	1.44	7.52 ± 0.37

Os metais Co, Cu, Ba e Mn não foram adicionados as bateladas com maior AME sendo apresentaram concentrações na ANS de 0,002mg/L; 0,249mg/L; 0,001mg/L; 0,202 respectivamente e no inóculo 0,027mg/L; 2,031mg/L; 0,233mg/L e 0,685mg/L respectivamente pode ser que estas quantidades de metais presentes na ANS e inóculo fossem o suficiente para a melhor atividade metanogênica em combinação com 26.01 mg/L de Fe, 1,51mg/L de Ni, 1,39mg/L de Se, com o valor do inóculo adicionado ao da ANS e as quantidades adicionadas de Fe, Ni e Se.

Worm et al., (2009), operaram o reator UASB com diferentes substratos como acetato, propionato, adicionando os elementos Cu, Zn, Mn, Ni, Co, Mo, Se e W na concentração 0,5 µm e Fe na concentração 5 µm e analisaram os efeitos da ausência de molibdênio, tungstênio e selênio na alimentação do reator. Os autores verificaram que os testes de atividade metanogênica específica não apresentaram diferenças entre a alimentação com e sem molibdênio, tungstênio e selênio, entretanto no atual estudo verificou melhor desempenho da atividade metanogênica na batelada em que foi adicionado 0,59mg/L de Se.

Analisou-se a combinação das concentrações de metais nas bateladas em relação a AME com a análise estatística (ANOVA) do planejamento Plackett-Burman utilizando a variável AME como resposta e obteve-se como resultado a Tabela 16.

Tabela 16 – Análise estatística dos fatores ajustados para o modelo linear a partir do planejamento Plackett Burman ( $R^2$  0,82; R-adj 0,70).

<b>Fator</b>	<b>Efeito</b>	<b>p-value</b>	<b>Coefficiente</b>
<b>Intersecção</b>	9,27	0,00	9,27
<b>(1)Fe</b>	-0,07	0,86	-0,03
<b>(2)Ni</b>	-0,45	0,24	-0,22
<b>(3)Co</b>	-0,55	0,16	-0,27
<b>(4)Se</b>	0,43	0,26	0,21
<b>(5)Cu</b>	0,33	0,37	0,17
<b>(6)Ba</b>	-2,72	0,00	-1,36
<b>(7)Mn</b>	-0,79	0,05	-0,40

A análise estatística dos diferentes metais nas bateladas tendo como variável resposta a AME, constatou que o Ba e o Mn possuíram efeito negativo significativo nas bateladas. Sendo que o Bário no inóculo apresentou baixa concentração 0,05mg/L no inóculo, 0,005 na ANS e apresentou-se com 35% na fração MO-S e 27% na fração R, observou-se que a concentração de Ba no inóculo e na ANS foi baixa e com maior biodisponibilidade em relação aos demais metais adicionados, sendo que pode ser que o efeito negativo do Ba deu-se à partir da adição deste metal a batelada, uma vez que estava mais biodisponibilidade do que os metais. Sendo que o Ba, segundo Ruel et al., (2002) em excesso age precipitando o sulfato (inibidor da redução de sulfato no meio), isto ocorre através das bactérias redutoras de sulfato que removem metais através da precipitação metal-sulfato, afetando negativamente as arqueas metanogênicas, pois ao invés das bactérias redutoras de sulfato transformarem ácido propiônico em ácido acético, elas se envolvem na precipitação do Ba. Com o excesso de Ba (adição) pode-se ter ocorrido precipitação deste elemento com diminuição de sulfato, em excesso apresentou efeito negativo, possivelmente causou desequilíbrio ao sistema. O Mn apresentou 27% na fração MO-S e 60,7%

na fração R. Com baixas concentrações no inóculo de 0,150mg/L e na ANS de 1,01mg/L, entretanto dentre os metais analisados era o segundo mais biodisponível, sendo que por isto ao ser adicionado, pode ter sido prejudicial ao sistema, entretanto o Mn age como acceptor de elétrons nos processos de respiração anaeróbia Ehrlich, (2009) sendo também necessário ao sistema.

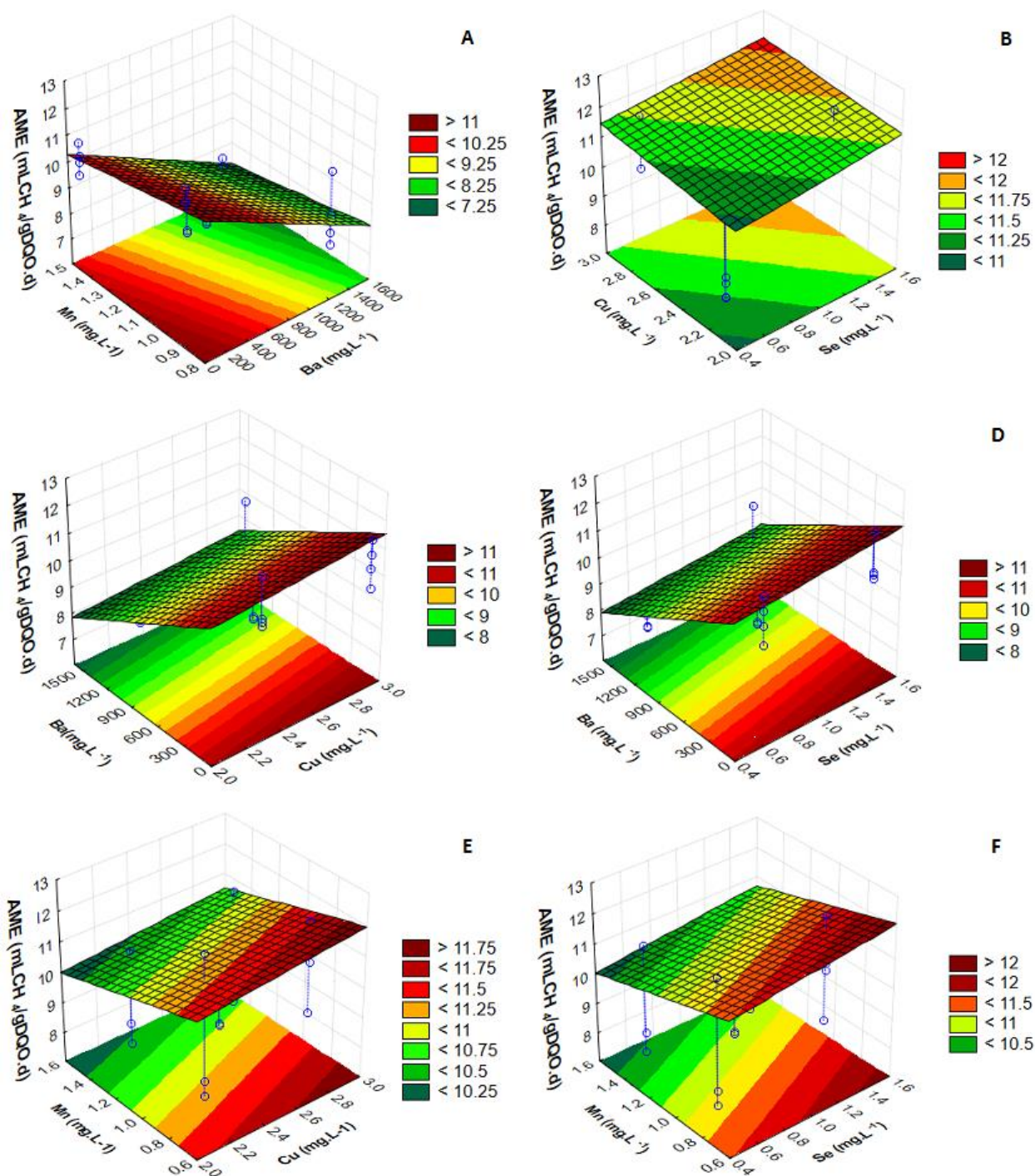
O Se e o Cu, apresentaram efeito positivo sobre o sistema embora não significativo, mas próximo a significativo em relação aos demais metais analisados. O Se apresentou baixa biodisponibilidade com 77% na fração MO-S e 22% na fração R, sendo que esta alta fração na MO-S pode ser devido a incorporação pelos micro-organismos ou pela precipitação pelo sulfato. O Se teve baixa concentração no inóculo de 0,005mg/L e 0,815mg/L na ANS, sendo que com a adição de 0,79mg/L. Worm et al., (2009) não obtiveram diferença entre a adição ou não de Se a acetato, propionato entre outros substratos, entretanto o presente trabalho apresentou melhor AME com a adição de Se ao tratamento de água negra simulada. Stoltz e Oremland (1999) observaram que oxianions de Se, podem ser utilizados na respiração anaeróbia de micro-organismos como acceptor final de elétrons, dependendo da concentração de oxianions presentes ou ainda da biodisponibilidade de doadores de elétrons. Também observaram que a oxidação de substratos poderá estar ligada a redução de selenato, variando de espécie para espécie. Sendo que os impactos de Se estão ligados a concentração nos sistemas biológicos variando de organismo para organismo. Sendo que observaram Se como micronutriente com ligação junto a respiração anaeróbia em pequenas concentrações. A adição de Se ao atual trabalho mostrou-se com resultado positivo.

O Cu também apresentou efeito positivo sobre o sistema, mesmo que não significativo. Sendo que no inóculo tinha 68% na fração MO-S e 31% na fração R, com baixa mobilidade. Apresentou concentrações no inóculo de 0,446mg/L e na ANS de 1,245mg/L. Scherer, Lippert e Wolff (1983) analisaram os elementos presentes em 10 micro-organismos metanogênicos e o Cu foi um dos elementos encontrados nestas metanogênicas, demonstrando a importância deste metal para a metanogênese. No presente estudo sua adição foi benéfica.

A partir de um modelo linear, utilizou-se da metodologia de superfície de resposta (MSR) para estimar a AME sob diferentes concentrações de Ba e Mn, avaliando o seu efeito negativo e interação (Figura 29). Apesar do Se e Cu estatisticamente em relação a todas as bateladas não terem sido significativos, p-valor igual a 0,26 e 0,37, respectivamente, seu efeito sobre a AME também foi avaliado utilizando-se do MSR, uma vez que apenas estes metais tiveram efeito positivo.



Figura 29: Comportamento do Bário em relação ao Cu, Se e Mn.



Ao analisar-se a Figura 29A, observou-se um maior efeito negativo sobre a AME com relação as maiores concentrações de Ba correlacionado ao Mn, pois a concentração de 1400mg/L a 1600mg/L de Ba correlacionado a 0,9mg/L de Mn obteve AME estimada em

menor que 8,25 mlCH<sub>4</sub>/gDQO.d. Sendo que observou-se que no experimento realizado na prática junto ao maior valor de AME observou-se 1373,5mg/L de Ba e 0,89 mg/L de Mn, obtendo-se AME de 11,24 mlCH<sub>4</sub>/gDQO.d. Sendo assim, o efeito negativo da alta concentração de Ba junto ao sistema foi potencializado quando correlacionado ao Mn, sendo que o Ba pode estar relacionado a precipitação de sulfato (Ruel et al., 2002) o que poderia beneficiar a metanogênese entretanto em altas concentrações de Ba, possivelmente ocorreu um desequilíbrio no sistema, pois observou-se junto a batelada realizada melhor resultado de AME com valores de Ba de 0,23mg/L, sendo esta concentração proveniente do inóculo e ANS.

Ao analisar-se a Figura 29B com 0,4mg/L de Se e 2,0mg/L de Cu obteve-se menores resultados de AME. Entretanto com o aumento da concentração de Cu para 3mg/L e Se 1,6mg/L estimou-se obter melhores resultados de AME como 12 mlCH<sub>4</sub>/gDQO.d. Sendo que a batelada realizada com melhor resultado de AME apresentou 2,28mg/L de Cu e 1,39mg/L de Se, ou seja, através do modelo estatístico utilizado estima-se que com maiores valores de adição de Cu, poder-se-ia obter melhores resultados da AME. O Cu foi um dos elementos encontrados no interior de micro-organismos metanogênicos (Scherer, Lippert e Wolff, 1983), sendo possivelmente um dos elementos utilizados pelos micro-organismos metanogênicos na produção de metano. O Se nas bateladas tanto no melhor quanto no pior desempenho de AME apresentou 1,39mg/L de Se, sendo que através do modelo estatístico estima-se que concentrações de até 1,6mg/L de Se para ANS poderia resultar em melhores valores de AME. Stoltz e Oremland, (1999), observaram o Se como um dos possíveis aceptores de elétrons na respiração anaeróbia, o que justifica sua importância junto ao desempenho das bateladas.

Ao analisar-se as Figuras 29C e 29D observou-se que o aumento das concentrações de Ba quando correlacionado ao aumento das concentrações de Se e separadamente esta mesma correlação de aumento de concentração de Ba com aumento de concentração de Cu, obteve valores de AME menores. Valores estimados de AME de 11mlCH<sub>4</sub>/gDQO.d foram observados com 3mg/L de Cu correlacionado a 0mg/L de Ba, como também este valor de AME foi estimado para 1,6mg/L de Se com 0mg/L de Ba. Com Ba apresentando efeito negativo quando correlacionado a diferentes concentrações de Cu e Se.

Ao analisar-se as Figuras 29E e 29F, o Mn correlacionado ao Cu, apresentou efeito negativo, com concentrações de Mn de 1,6mg/L e Cu 2,0mg/L estimou-se AME menor do que 10,25mg/L. Sendo que com a diminuição de Mn para 0,6mg/L e aumento de Cu para 3mg/L estimou-se AME em 11,75 mlCH<sub>4</sub>/gDQO.d. Com efeito negativo do Mn correlacionado ao Cu. O Se também apresentou melhor AME estimada de 12mlCH<sub>4</sub>/gDQO.d quando Mn apresentou

menor concentração 0,6mg/L e o Se maior concentração com 1,6mg/L. Este efeito negativo do Mn quando correlacionado ao Se, pode ser devido a ambos serem aceptores de elétrons na respiração anaeróbia ( Stoltz e Oremland, 1999), entretanto pode ser que neste substrato ANS o Se esteja sendo usado preferencialmente como acceptor ao invés do Mn, justificando o efeito negativo do Mn quando correlacionado ao Se.

## 6 CONCLUSÕES

Foi observado ao longo do monitoramento do reator UASB estabilidade junto aos valores de temperatura com média de  $24,8 \pm 1,8^{\circ}\text{C}$ . Valores de alcalinidade em média de  $1761,9 \pm 779\text{mg.CaCO}_3/\text{L}$  na saída do reator com estabilidade nos valores de pH na saída de  $7,5 \pm 0,2$ . Foi observado acidez volátil na entrada de  $252,75\text{ mgCH}_3\text{COOH}/\text{L}$  e saída de  $46,05\text{ mgCH}_3\text{COOH}/\text{L}$  com menores valores de ácidos na saída possivelmente devido a utilização de AV para a produção de metano por micro-organismos. Observou-se remoção de DQO no sistema de  $61,7 \pm 15\%$  com aumento da eficiência de remoção ao longo do tempo de operação do reator UASB. Apresentando baixa perda de sólidos suspensos voláteis ao longo do monitoramento do reator UASB.

Os valores de nitrogênio amoniacal na entrada foram  $197,37 \pm 84,3$  e na saída  $170,6 \pm 69,1\text{ mgN}/\text{L}$ , sendo que o nitrogênio amoniacal no interior do reator não apresentou toxicidade ao meio. O reator apresentou remoção dos metais Se, Zn, Mn, Mg, Cu e K junto ao efluente de saída em relação ao efluente de entrada. Entretanto Se, Zn, Mn, Cu e Fe apresentaram valores acima do permitido pela legislação CONAMA 430/2011, extrapolando limite de concentração para efluentes de estações de tratamento de esgoto no Brasil, entretanto isto deveu-se a uma maior perda de sólidos no 130º dia de monitoramento, com estes metais possivelmente aderidos aos mesmos. A análise de metal no lodo realizada na etapa 3 próxima ao final do monitoramento do reator UASB mostrou que o Zn estava acima do permitido pela legislação CONAMA 375/2006 para a utilização na agricultura de lodo proveniente de estações de tratamento de esgoto no Brasil.

As análises de metais no lodo utilizado como inóculo das bateladas apresentaram a biodisponibilidade dos elementos da seguinte forma  $\text{Ba} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Se}$ . Sendo que as análises de AME demonstraram que o Ba e o Mn tiveram efeito negativo significativo no sistema. O Se e o Cu tiveram efeito positivo porém não significativo sobre o sistema.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADORNO, M. A. T.; HIRASAWA, J. S.; VARESCHE, M. B. A. Development and Validation of Two Methods to Quantify Volatile Acids (C2-C6) by GC/FID: Headspace (Automatic and Manual) and Liquid-Liquid Extraction (LLE). **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 05, n. 07, p. 406–414, 2014.

ARCEIVALA, S.J. Wastewater treatment and disposal. **Engineering and ecology in pollution control**. New York, Marcel Dekker.892p. 1981

APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 18 ed. American Public Health Association, Washington, DC, 1992.

APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 20 ed. American Public Health Association, Washington, DC, 1998.

APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21ed. American Public Health Association, Washington, DC, 2005

APHA, AWWA, WEF, 2012. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater** 22 ed. American Public Association, Washington, DC.

BARBER, W.P; STUCKEY, D.C. **Metal bioavailability and trivalent chromium removal in ABR**. J. Environ. Eng., 126 (7), p.649-656, 2000.

BARNES R. O. e GOLDBERG E. D. Methane production and consumption in anoxic marine sediments. **Geology** 4, 297, 1976.

BEHLING E., DIAZ A., COLINA G., HERRERA M., GUTIERREZ E., CHACIN E., FERNANDEZ N., FORSTER D.F. Domestic wastewater treatment using a UASB reactor. **Bioresource Technology** 61, p.239-245, 1997.

BRASIL, Decreto 5916/75 | Decreto nº 5.916, de 13 de Março de 1975. Disponível em: <<http://governo-sp.jusbrasil.com.br/legislacao/216699/decreto-5916-75>>. Acessado em 26 de setembro de 2015.

BRASIL, LEI Nº 11.445, DE 5 DE JANEIRO DE 2007. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2007-2010/2007/Lei/L11445.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2007/Lei/L11445.htm)>. Acessado em: 26 de setembro de 2016.

BUYUKKAMACI N. e FILLIBELI A. Volatile fatty acid formation in an anaerobic hybrid reactor. **Process Biochemistry** 39,p. 1491–1494, 2004.

BOGTE, J.J,BREURE, A.M, ANDEL J. G., LETTINGA G. Anaerobic treatment of domestic wastewater in small scale UASB reactors. **Water Science Technology**, 27(9), p.75-82, 1993.

CAMPOS, C. M. M.; MOCHIZUKI, E. T.; DAMASCENO, L. H. S.; BOTELHO, C. G. Avaliação do potencial de produção de biogás e da eficiência de tratamento do reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) alimentado com dejetos de suínos. **Ciência e Agrotec- nologia**, v.29, n.4, p.848-856, 2005.

CAMERON R. D. e KOCH R.A. Trace metals and anaerobic digestion of leachate. *Journal Water Pollution Control Federation*, Vol. 52, No. 2, p. 282-292, 1980.

CHANPIWAT P., STHIANNOPKAO S., KYOUNG-WOONG K. Metal content variation in wastewater and biosludge from Bangkok's central wastewater treatment plants. **Microchemical Journal**, 95, p.326–332, 2010.

CHAGGU E. J., SANDERS W. e LETTINGA G. Demonstration of anaerobic stabilization of black water in accumulation systems under tropical conditions. **Bioresource Technology** (98), p.3090-3097,2007.

CHERNICHARO, C.A.L.; CAMPOS, C.M.M. **Tratamento anaeróbio de esgotos**. Depto. de Engenharia Sanitária e Ambiental da Escola de Engenharia da UFMG, Apostila,65 p.,1995.

CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores Anaeróbios**. Coleção “Princípios do tratamento biológico de águas residuárias”, volume 5. Belo Horizonte: Depto. de Eng. Sanitária e Ambiental (DESA), UFMG, 1997.

CHERNICHARO, C.A.L. (Coord.). **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: PROSAB, 2001.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. 2.ed. Belo Horizonte: DESA, UFMG, 380p.,2007.

DAAE, Departamento de Abastecimento de água e esgoto de São Paulo, **Decreto 10755, 1977**. Disponível em: <[http://www.dae.sp.gov.br/legislacao/arquivos/835/decreto\\_10755.pdf](http://www.dae.sp.gov.br/legislacao/arquivos/835/decreto_10755.pdf)> Acesso em 21 de Outubro de 2015.

DIEKERT, G.; WEBER B.; THAUER R. K. **Nickel dependence of factor F430 content in Methanobacterium thermoautotrophicum**. Arch. Microbiol. 127, p. 273-277,1980.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O.E. **Volatile acids by direct titration**. J. Water Pollut. Control Fed. 33. p. 356–365, 1961.

EHRlich H. L. Manganese oxide reduction as a form of anaerobic respiration. **Geomicrobiology Journal**. Vol. 5, p. 423-431, 1987.

ELMITWALLI T.A., van LEEUWEN M., KUJAWA-ROELEVELD K., SANDERS W. e ZEEMAN G. Anaerobic biodegradability and digestion in accumulation systems for concentrated black water and kitchen organic-wastes. **Water Science & Technology** Vol 53, No 8 p. 167–175, IWA Publishing, 2006.

ERIKSSON, E.; AUARTH, K.; HENZE M.; LEDIN, A. **Characteristics of grey wastewater**. Urban Water 4. p. 85 - 104,2002.

EQUIPE ESTATCAMP. **Software Action**. Estatcamp- Consultoria em estatística e qualidade, São Carlos - SP, Brasil, 2014. URL <http://www.portalaction.com.br/>.

FORESTI, E. **Fundamentos do processo de digestão anaeróbia**. In: Anais III Taller y Seminario Latinoamericano: tratamiento anaerobio de aguas residuales. Montevideo, Uruguay, p. 97-110, 1994.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; Van HAANDEL; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P.F.F. Fundamentos do tratamento anaeróbio. In: CAMPOS, J.R. (coord). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, Cap 2.1999.

FROELICH P. N., KLINKHAMMER G. P., BENDER M. L., LUEDTKE N. A., HEATH G. R., CULLEN D., DAUPHIN P., HAMMOND D., HARTMAN B. e MAYNARD V. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. **Geochim. Cosmochim. Acta** 43, 1075 anae, 1979.

GRAFF M.S.; TEMMINK H.; ZEEMAN G.; BUISMAN C.J.N; Anaerobic Treatment of Concentrated Black Water Reactor at a Short HRT – **Water** 2, p.101- 119, 2010.

GALBIATI, A. F. **Tratamento domiciliar de águas negras através de tanque de evapotranspiração**. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande, 2009.

GOOGLE MAPS. **Localização do município de São Carlos**, disponível em: <<https://www.google.com.br/maps/@-22.0108371,-47.9046279,9z?hl=pt-BR>>. Acessado em: 25 de fevereiro de 2016.

GUJER W. e ZEHNDER A. J. B. Conversion processes in anaerobic digestion. **Wat. Sci. Technol.** (819), p.127- 167, 1983.

GUSTAVSSON, J.; SVENSSON B.H.; KARLSSON A. The feasibility of trace element supplementation for stable operation of wheat stillage-fed biogas tank reactors. **Water Science and Technology** 64.2, 2011.

GUSTAVSSON, J.;YEKTA S. S., KARLSSON A., SKYLLBERG U., SVENSSON B.H. Potential bioavailability and chemical forms of Co and Ni in the biogas process—An evaluation based on sequential and acid volatile sulfide extractions. **Engineering in Life Science**, 13, p. 572-579, 2013.

GROSS, A.; AZULAI, N.; ORON, G.; RONEN, Z.; ARNOLD, M.; NEJIDAT, A. Environmental impact and health risks associated with greywater irrigation: a case study. **Water Sci. Technol.** 52 (8), p. 161 – 169, 2005.

HAANDEL A. e LUBBE J. Handbook of Biological Wastewater Treatment: Design and Optimization of Activated Sludge Systems. IWA Publishing, p. 770, 2012.

HENZE, M., LEDIN, A. Types, characteristics and quantities of classic, combined wastewaters. In: Lens, P., Zeeman, G., Lettinga, G. (Eds.), **Decentralised Sanitation and Reuse IWA Publishing**, UK, p. 57–72, 2001.

HERNADEZ L. L.; ZEEMAN, G.; TEMMINK, H.; BUISMAN, C. Characterisation and biological treatment of greywater. **Water Science and Technology**, 56 (5), p. 193-200, 2007.

HERNADEZ L. L; **Removal of micropollutants from grey water. Combining biological and physical/ chemical process.** Thesis Wageningen University, Wageningen, 200p, 2010.

HILL D. T., COBB S. A., BOLTE J. P. Using volatile fatty acid relationships to predict anaerobic digester failure. **Trans ASAE**, 30,496–501, 1987.

IBGE, **Pesquisa trimestral de Abate de Suínos.** Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/default.asp?t=1&z=t&o=1&u1=1&u2=1&u3=1&u4=1&u5=1&u6=1&u7=1&u8=1&u9=1&u10=1&u11=1&u12=3&u13=1&u14=26674&u15=1&u16=1>>. Acessado em 20 de Agosto de 2015.

IBGE, 2014. **IBGE Cidades.** Disponível em: <<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=354890&search=sao-paulo%7Csao-carlos>>. Acesso em 27 de Agosto de 2015.

IAWQ. Activated sludge model n<sup>o</sup>2. **Scientific and Technical Reports.** 1995.



KATO, M. T et. Al. Configurações de reatores anaeróbios. In: CAMPOS, J. R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Rio de Janeiro: ABES/PROSAB**, cap. 3, p. 53-100, p. 405, 1999.

KARVELAS M., KATSOYANNIS A., SAMARA C. Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process, **Chemosphere**, 53, p.1201–1210, 2003.

KUKAWA-ROELEVELD K., T. ELMITWALLI, GAILLARD A., van LEEUWEN M. and ZEEMAN G. Co-digestion of concentrated black water and kitchen refuse in accumulation system within the DESAR (decentralized sanitation and reuse) concept. **Water Science and Technology**, Vol 48, No 4 p. 121–128, 2003.

KUJAWA-ROELEVELD K.; ZEEMAN, G. **Anaerobic treatment in decentralised and source-separation-based sanitation concepts**. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 5, p. 115-139, 2006.

KUJAWA-ROELEVELD K., FERNANDES T., WIRYAWAN Y., TAWFIK A., VISSER M., ZEEMAN G., Performance of UASB septic tank for treatment of concentrated blackwater within DESAR concept, **Water Sci. Technol.** 52, p.307–313, 2005.

KOSTER, I.W.; KOOMEN, E. Ammonia inhibition of maximum growth rate of hydrogenotrophic methanogens at various pH-levels and temperatures. **Appl. Microbiol. Biotechnol.** 28, p.500-505, 1988.

LASHEEN M. R. e AMMAR N.S. Assessment of metals speciation in sewage sludge and stabilized sludge from different Wastewater Treatment Plants, Greater Cairo, Egypt. **Journal of Hazardous Materials** 164 , p.740–749, 2009.

LETTINGA G.; Van VELSEN, A. F. M.; HOBMA et al. Use of the upflow sludge blanket (USB) concept for biological wastewater treatment, especially anaerobic treatment. **Biotechnology and Bioengineering**, n. 22, p.699-734, 1980.

LETTINGA, G., HULSHOFF POL L. W., KOSTER I. W., WIEGANT W. M., DE ZEEUW W. J., RINZEMA A., GRIN P.C., ROERSMA R.E. AND HOBMA S.W. High rate anaerobic wastewater treatment using the UASB reactor under a wide range of temperature conditions. **Biotechnology and Genetic Engineering**, v.2, p. 253-84, 1984.

LETTINGA, G.; HULSHOFF POL L.W; ZEEMAN G. **Biological Wastewater Treatment. Part I: Anaerobic Wastewater Treatment.** Lecture Notes. Wageningen Agricultural University, ed. Janeiro,1996.

LORNTZ B.; SOARES A. M; MOORE S.R.; PINKERTON R.; GANSNEDER B.; BOVBJERG B. E.; GUYATT H.; LIMA A. M; GUERRANT R. L. **Early Childhood Diarrhea Predicts Impaired School Performance.** Pediatric Infectious Disease Journal: - pp 513-520 - Volume 25 - Issue 6 doi: 10.1097/01.inf.0000219524.64448.90 Original Studies Junho 2006, disponível em:  
<[http://journals.lww.com/pidj/Abstract/2006/06000/Early\\_Childhood\\_Diarrhea\\_Predicts\\_Impaired\\_School.9.aspx](http://journals.lww.com/pidj/Abstract/2006/06000/Early_Childhood_Diarrhea_Predicts_Impaired_School.9.aspx)>, acessado em 20 de agosto de 2014.

LUOSTARINEN S., SANDERS W., KUJAWA-ROELEVELD K., ZEEMAN G. Effect of temperature on anaerobic treatment of black water in UASB-septic tank systems. **Bioresource Technology** (98), p.980–986, 2007.

MAGALHÃES, M. A.; MATOS, A. T.; DENÍCULI, W.; TINOCO, I. F. F. Compostagem de bagaço de cana-de-açúcar triturado utilizado como material filtrante de águas residuárias da suinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.10, n.2, p.466-471, 2006.

MALINA J. F., POHLAND G.F. Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes, **Water Quality Management Library**; TECHNOMIC publication, vol. 7, 1992.

MORAES, L. M.; PAULA JÚNIOR, D. R. Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de resíduos da bovinocultura e da suinocultura. **Engenharia Agrícola**, v.24, n.2, p.445-454, 2004.

METCALF; EDDY. Inc. **“Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse”**. McGraw-Hill International Editions, 3rd ed., New York, 1991.

METCALF; EDDY. Inc. **Wastewater Engineering treatment Disposal Reuse**. 4. ed. New York, McGraw - Hill Book, 1815p., 2003

MINISTÉRIO DAS CIDADES. **Diagnóstico dos serviços de água e esgotos – 2012**. Sistema Nacional de informações sobre saneamento 2012. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br>>. Acesso em Julho de 2014.

MINISTÉRIO DAS CIDADES - SECRETARIA NACIONAL DE SANEAMENTO AMBIENTAL –**Plano Nacional de Saneamento Básico PLANSAB**, Brasília, dez. de 2013. Disponível em <[http://www.sindaguamg.com.br/plansab/plansab\\_06-12-2013.pdf](http://www.sindaguamg.com.br/plansab/plansab_06-12-2013.pdf)>. Acesso em:15 de jan. 2015

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – **CONAMA – Resolução 430, 2011** - Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em 26 de agosto de 2015.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – **CONAMA – Resolução 357, 2005** – Classificação dos Corpos de Água. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em 26 de agosto de 2016.

NORMA BRASILEIRA DE PROJETO, CONSTRUÇÃO E OPERAÇÃO DE SISTEMAS DE TANQUES SÉPTICOS. **NBR 7229, 1993**. Disponível em: <[http://www.acquasana.com.br/legislacao/nbr\\_7229.pdf](http://www.acquasana.com.br/legislacao/nbr_7229.pdf)>. Acessado em 22 de outubro de 2015.

OLIVEIRA, P. A. V. de (Coord.). **Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos**. Concórdia: EMBRAPA-CNPSA, 188 p.1993.

OLIVEIRA, R. A. de. **Efeito da concentração de sólidos suspensos do afluente no desempenho e características do lodo de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo tratando águas residuárias de suinocultura.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

OLIVEIRA, R. A.; FORESTI, E. Balanço de massa de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) tratando águas residuárias de suinocultura. **Engenharia Agrícola**, v.24, n.3, p.807-820, 2004.

OTTERPOHL R. Design of highly efficient source control sanitation and practical experiences. In: Lens, P., Zeeman, G., Lettinga, G. (Eds.), **Decentralised Sanitation and Reuse: Concepts, systems and implementation.** IWA Publishing, Wageningen. 2001

OTTERPHOL, R. Options for alternative types of sewerage and treatment systems directed to improvement of the overall performance. **Water Sci. Technol.** 45 (3), p.149-158. 2002

OSUNA M.B.; van HULLEBUSCH E.D.; ZANDVOORT, M.H.; IZA J.; LENS P.N.L. **Effect of cobalt sorption on metal fractionation in anaerobic granular sludge.** J. Environ. Qual. 33, p. 1256 –1270, 2004.

PATIDAR S. K; TARE V. **Effect of nutrientes on biomass activity in degradation of sulfate laden organics.** Process Biochem. 41, p.489-495. 2006

PAVLOSTATHIS S. G. e GIRALDO-GOMEZ E. Kinetics of anaerobic treatment. **Wal. Sci. Tech.** Vol. 24, No.8, p. 35-59, 1991.

PO M.; KAEROCHER J.; NANCARROW, B. **Literature review of factors influencing public perceptions of water reuse.** Technical report 54/03. CSIRO Land and Water, 2003.

QASIM, S.R. **Wastewater treatment plants: planning, design and operation.** Holt, Rinehart and Winston, New York, 1985.

RAM M.S.; SINGH, L.; SURYANARAYANA M.V.S; ALAM S.I. Effect of iron, nickel and cobalto on bacteria activity and dynamics during anaerobic oxidation of organic matter. **Water Air and Soil Pollution** 117 (1-4), p.305-312, 2000.

REBELO, M. M. P. S. **Caracterização de águas cinzas e negras de origem residencial e análise da eficiência de reator anaeróbio com chicanas**. Dissertação - Mestrado Em Engenharia: Recursos Hídricos E Saneamento - Universidade Federal de Alagoas - Centro de Tecnologia, Maceió, 2011.

RICE et al. **Standard methods for the examination of water and waste water 22nd Edition**. **American Public Health Association**, American Water Works Association, Water Environment Federation. 2012.

RIPLEY, L. E.; BOYLE W.C.; CONVERSE, J.C.; **Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of higt – strengt wastes**. Journal Water Polution Control Federation, Alexandria, v.8, n.5, p. 406-411, Maio 1986.

RUEL S. M., COMEAU Y., HÉDUIE A., DERONZIER G., GINESTET P., AUDIC J.M. Operating conditions for the determination of the biochemical acidogenic potential of wastewater. **Water Research** 36, p. 2337–2341,2002.

SAAE, Serviço Autônomo de Água e Esgoto de São Carlos. ETE – Estação de Tratamento de Esgoto Monjolinho. Disponível em: <<http://www.saaesaocarlos.com.br/index.php/home/412-prefeitura-e-saae-assinam-contrato-para-inicio-da-ampliacao-da-ete-monjolinho>>. Acessado em 22 de outubro de 2015.

SERAVALLI J., GU W., TAM A., STRAUSS E., BEGLEY T. P., CRAMER S. P.e RAGSDALE S. W. **Functional copper at the acetyl-CoA synthase active site**. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America – PNAS, vol. 100, nº 7, p.3689-3694, 2002.

SCHONHEIT P.; MOLL J.; THAUER R. K. Nickel, cobalt, and molybdenum requirement for growth of *Methanobacterium thermoautotrophicum*. **Arch. Microbiol.** p.105-107, 1979.

SCHERER P., LIPPERT H. e WOLFF, G. **Biological Trace Element Research** Vol. 5. p.149-163, 1983.

SCHMIDT J. E., MACARIO A. J. L., AHRING B. K. e MACARIO E. C. Effect of Magnesium on Methanogenic Subpopulations in a Thermophilic Acetate-Degrading Granular Consortium. **Applied and Environmental**, Vol. 58, No. 3, p. 862-868, 1992.

SILVA G.H.R., ANDRIENSSSEN N., HAIMES S., FERNANDES T. V. **Microalgae as the solution for nutrients recovery from black water: pilot scale study**. In: 13th IWA Specialized Conference on Small Water and Wastewater Systems (SWWS) together with the 5th IWA Specialized Conference on Resources-Oriented Sanitation (ROS), Atenas, 2016,

SPEECE, R. E. **Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters**, Archae Press, USA, 1996.

SNIS, SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES EM SANEAMENTO. Disponível em: <http://www.snis.gov.br/PaginaCarrega.php?EWRerterterTERTer=105>>. Acesso em 19 de agosto de 2015.

SSWM, Sustainable Sanitation and Water Management. **UASB Reactor**. Disponível em: <<http://www.sswm.info/category/implementation-tools/wastewater-treatment/hardware/semi-centralised-wastewater-treatments/u>>. Acessado em 11 de novembro de 2015.

SWITZENBAUM M.S., GIRALDO-GOMES E. HICKEY R. F. Monitoring on the anaerobic treatment technology. **Enzym Microb. Technol.**, 12, p.722-730, 1990.

STOLZ J. F., OREMLAND R. S. Bacterial respiration of arsenic and selenium. **FEMS Microbiology Reviews** 23, p.615-627, 1999.

TAKASHIMA M; SPEECE R. E.; **Mineral nutrient requirements for high-rate methane fermentation of acetate at low SRT**. Res. J. Wat. Poll. Cont. Fed 61 (11 –12), p.1645 –1650, 1989

TESSIER A.; CAMPBELL P. G. C.; BISSON, M. **Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals**. Anal. Chem.. v. 51, p. 844-850, 1979.

THAUER R.K., JUNGERMANN K. e DECKER K. Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. **Bacteriol. Rev.**(41), p.100-180, 1977.

ÜSTÜN G. E. Occurrence and removal of metals in urban wastewater treatment plants. **Journal of Hazardous Materials**, 172, p.833–838, 2009.

VAN der VEEN A.; FERMOSO F. G.; LENS P. N. L. Bonding Form Analysis of Metals and Sulfur Fractionation in Methanol-Grown Anaerobic Granular Sludge. **Engineering in Life Sciences**, 7(5), p.480–489, 2007. Doi:10.1002/elsc.200720208

VON SPERLING M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, Belo Horizonte, 240 p. 1995.

VON SPERLING M. – **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto** - 2 ed. - Belo Horizonte : Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

VON SPERLING M.; CHERNICHARO C.A. L. – **Biological Wastewater Treatment in Warm Climate Regions** – Vol. 1 – IWA London – Department of Sanitary and Environmental Engineering, Federal University of Minas Gerais, Brazil, 2005.

VON SPERLING M.; – **Wastewater Characteristics Treatment and Disposal** – 1º ed. – IWA – London - Department of Sanitary and Environmental Engineering, Federal University of Minas Gerais, Brazil 2007.

VON BREYMAN M. T., EMEI K.-C., SUESS E. Water depth and diagenetic constraints on the use of barium as a palaeoproductivity indicator. In **Upwelling Systems: Evolution since the Early Miocene**, vol. 64 (eds. C. P. Summerhayes, W. L. Prell and K. C. Emeis). Geological Society Special Publication, p. 273–284, 1992.

WILCOX S. J., HAWKES D.L., HAWKES F. R., GUWY A. J. A neural network, based on bicarbonate monitoring to control anaerobic digestion. *Water Res.*, 29, p.1465-1470, 1995.

WOLIN M. J. Hydrogen transfer in microbial communities. In: **Microbial Interactions in Communities**. A.T. Bull e J.H. Slater (Eds.). Vol. 1, Academic Press, Inc., Londres, 1982.

WORM P.; FERMOSO F.G.; LENS P.N.I.; PLUGGE C.M. The feasibility of trace element supplementation for stable operation of wheat stillage-fed biogas tank reactors. **Enzyme and Microbial Technology** 45, p.139-145, 2009.

ZANDVOORT M. H., van HULLEBUSH E. D., GIETELING J., LENS P. N. L. Granular sludge in full-scale anaerobic bioreactors: Trace element content and deficiencies. **Enzyme and Microbial Technology**, 39, p.337-346, 2006.

ZEEMAN G.e LETTINGA G. The role of anaerobic digestion of domestic sewage in closing the water and nutrient cycle at community level. **Water Sci. Technol.** 39 (5),p. 187–194, 1999.

ZINDER S. H. Microbiology of anaerobic conversion of organic wastes to methane: recent developments. **ASM News**, (50), p.294-298, 1984.

ZICKERFOOSE C., HAYES R. B. J. **Anaerobic sludge digestion: Operations Manual**. EPA 430/9-76-001. US National Technical Information Service, Springfield, VA, 1976.