

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
NÍVEL MESTRADO**

GUSTAVO LUÍS BENINI

**ANÁLISE DO FLUXO DE MASSA DE CHUMBO NO TRATAMENTO DE ESGOTO
SANITÁRIO EM REATOR UASB**

**SÃO LEOPOLDO
2019**

GUSTAVO LUÍS BENINI

**ANÁLISE DO FLUXO DE MASSA DE CHUMBO NO TRATAMENTO ESGOTO
SANITÁRIO EM REATOR UASB**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

Orientador: Prof. Dr. Luís Alcides Schiavo Miranda

São Leopoldo

2019

B467a Benini, Gustavo Luís.
Análise do fluxo de massa de chumbo no tratamento
esgoto sanitário em reator UASB / Gustavo Luís Benini. –
2019.
108 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio
dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Civil, 2019.

“Orientador: Prof. Dr. Luís Alcides Schiavo Miranda.”

1. Reator UASB. 2. Remoção de chumbo. 3. Mobilidade
de metais. I. Título.

CDU 624

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Bibliotecária: Amanda Schuster – CRB 10/2517)

GUSTAVO LUÍS BENINI

**ANÁLISE DO FLUXO DE MASSA DE CHUMBO NO TRATAMENTO ESGOTO
SANITÁRIO EM REATOR UASB**

Dissertação apresentado como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

Aprovado em __/__/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luís Alcides Schiavo Miranda – Universidade do Vale do Rio dos Sinos
(UNISINOS)

Prof. Dra. Luciana Paulo Gomes – Universidade do Vale do Rio dos Sinos
(UNISINOS)

Prof. Dr. Lademir Luiz Beal – Universidade de Caxias do Sul
(UCS)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela vida.

Agradeço ao meu orientador, Dr. Luís Alcides Schiavo Miranda, por todo o apoio dado para a conclusão deste trabalho, por meio de sua experiência e qualidade técnica.

À minha família, pelo suporte que forneceram para minha formação, assim como o apoio incondicional.

Ao meu amor, Mayara, pela paciência nos diversos momentos de estudo, e incentivos que me ajudaram a concluir esta etapa.

Aos colegas do Município de Sapiranga, pelo fomento e flexibilidade para possibilitar o meu aprendizado.

Aos colegas de laboratório de saneamento, assim como aos funcionários da ETE Unisinos, pela assistência para as atividades técnicas e experimentais.

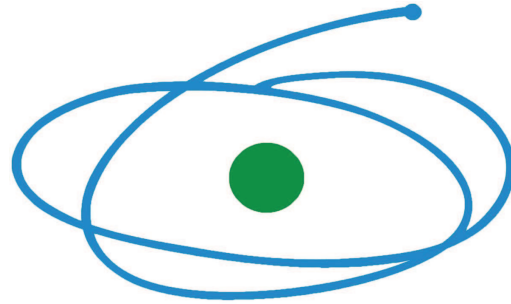
Aos meus amigos, pela descontração quando ela se fez necessária.

À CAPES-PROSUC pela concessão da bolsa de estudos.

Ao leitor, que de alguma forma espera contribuir para a evolução do saneamento no Brasil.

Muito obrigado a todos.

FONTES DE FINANCIAMENTO DE PESQUISA



C A P E S

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

A remoção de carga orgânica por meio de reatores UASB é um processo consolidado no tratamento de esgoto sanitário. Os critérios técnicos operacionais e dimensionais deste tipo de reator já estão estabelecidos na literatura, e são de amplo conhecimento no saneamento ambiental. Entretanto, o fluxo de metais potencialmente tóxicos no processo ainda necessita de maiores estudos. Entre os aspectos que ainda precisam ser estudados está o entendimento do fluxo de massa de chumbo quando se processa o tratamento de esgoto sanitário em reator UASB. O objetivo deste trabalho foi avaliar o fluxo de massa de chumbo em um reator UASB de 830L, operou-se com temperatura do afluente de 36,03 °C e TDH de 12,88 horas. O reator foi alimentado por com esgoto acrescido de $Pb(NO_3)_2$, de forma a liberar o cátion Pb^{2+} em solução. A operação do reator piloto ocorreu em um período de 16 semanas, divididos em 4 etapas: (1) operação preliminar sem chumbo, por 4 semanas; (2) Verificação do acúmulo de chumbo no lodo (Concentração afluente de 1mg Pb^{2+}/L), por 5 semanas; (3) Influência de diferentes concentrações de chumbo (Concentração afluente de 1mg Pb^{2+}/L , 3mg Pb^{2+}/L e 5mg Pb^{2+}/L); por 3 semanas e (4) nova operação sem adição de chumbo por 6 semanas. Ao longo deste período foi avaliada a qualidade do afluente e efluente, as características do lodo anaeróbio quanto a presença de chumbo, assim como o volume e qualidade do biogás produzido. Os resultados apontam para um acúmulo de chumbo no lodo atingindo a concentração de chumbo de 1933,5 mg/kg, diminuindo a capacidade de remoção de chumbo do afluente de 100% para 9%, incluindo possibilidade de acréscimo de chumbo na saída de efluente. Observou-se ainda uma tendência de diminuição de produção de biogás relacionada com o acúmulo de chumbo no lodo.

Palavras-chave: Reator UASB. Remoção de chumbo. Mobilidade de metais.

ABSTRACT

The removal of organic load by anaerobic digestion in UASB reactors is a consolidated process in the sanitary sewage treatment. The operational and dimensional technical criteria of this type of reactor are well established in the literature and are widely known in environmental sanitation. However, the flow of potentially toxic metals in the process still requires further studies. The aim of this work was to evaluate the mass flow of Lead in a 830L UASB reactor, operated with affluent temperature of 36.03 °C and HRT of 12.88 hours. The reactor was fed with sewage plus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, in order to release the Pb^{2+} cation in solution. The operation of the pilot reactor occurred in a period of 16 weeks, divided in 4 steps: (1) preliminary operation without lead, for 4 weeks; (2) Verification of lead accumulation in the sludge (1mg Pb^{2+} /L affluent concentration), for 5 weeks; (3) Influence of different concentrations of lead (affluent concentration of 1mg Pb^{2+} /L, 3mg Pb^{2+} /L and 5mg Pb^{2+} /L); for 3 weeks and (4) a new operation without lead addition for 6 weeks. During this period, the quality of the affluent and effluent, the characteristics of the anaerobic sludge including the accumulation of lead, as well as the volume and quality of the biogas produced were evaluated. The results point to an accumulation of Lead in the sludge reaching the concentration of lead of 1933.5 mg/kg, decreasing the lead removal capacity from 100% to 9%, including the possibility of adding lead at the effluent outlet. There was also a trend of decreasing biogas production related to the accumulation of lead in the sludge.

Keywords: UASB reactor. Lead removal. Mobility of metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma dos processos da DA na digestão de macromoléculas complexas	25
Figura 2 - Esquema de um reator UASB.....	38
Figura 3 - Fluxograma simplificado de trabalho.....	57
Figura 4 - Sistema de transporte e tratamento primário	58
Figura 5 - Esquema de alimentação do reator	60
Figura 6 - Modelo do reator UASB	62
Figura 7 - Etapas de estudo	63
Figura 8 - Esquema de amostragem de biogás e medição de vazão.....	67

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 - Gradeamento para remoção de sólidos grosseiros, folhas e galhos...	59
Fotografia 2 - Caixa de areia para a remoção de areia através da sedimentação	59
Fotografia 3 - Calha Parshall utilizada para medir a vazão de entrada no sistema de tratamento	59
Fotografia 4 - Sistema de reservatórios para o armazenamento de esgoto.....	61
Fotografia 5 - Bomba helicoidal utilizada no estudo	61
Fotografia 6 - Reator UASB Utilizado no estudo, fotografado pela lateral esquerda.	61
Fotografia 7 - Reator UASB Utilizado no estudo, fotografado pela lateral direita	61
Fotografia 8 - Medidor de gases Hemon, utilizado no estudo	67
Fotografia 9 - Plastic bag utilizada para a amostragem dos gases	67

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Vulnerabilidade das etapas acidogênica, acetogênica e metanogênica da DA a determinadas limitações.....	29
Quadro 2 - Energia livre de Gibbs das principais etapas da DA.....	33
Quadro 3 - Energia livre de Gibbs das reações da sulfetogênese	34
Quadro 4- Características típicas do LAS em aterros na fase ácida	42
Quadro 5 - Características típicas do LAS em aterros na fase metanogênica	43
Quadro 6 - Concentrações máximas para o lançamento de efluentes.....	48
Quadro 7 - Efeitos dos metais potencialmente tóxicos nos processos biológicos de tratamento	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análises Diárias.....	66
Tabela 2 - Análises semanais de efluentes	68
Tabela 3 - Análises mensais	70
Tabela 4 - Métodos de análise	71
Tabela 5 - Acompanhamento diário do reator	72
Tabela 6 - DQO Entrada e Saída	73
Tabela 7 - Análises de acidez e alcalinidade – Entrada do reator.....	73
Tabela 8 - Análises de acidez e alcalinidade – Saída do reator.....	73
Tabela 9 - Análise de chumbo nos pontos do reator, realizada na semana 2 – sem chumbo adicionado externamente.	74
Tabela 10 - Resultados de nitrogênio e fósforo na entrada e saída do reator.....	86
Tabela 11 - Resultados de chumbo total na entrada e saída do reator, acompanhamento diário.....	87

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGV	Ácidos graxos voláteis
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho estadual do meio Ambiente
DA	Digestão anaeróbia
DBO	Demanda biológica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
ES	Esgoto Sanitário
ETE	Estação de tratamento de efluentes
LAS	Lixiviado de Esgoto Sanitário
NBR	Normas Brasileiras de Regulação
ND	Não detectado
PPM	Partículas por milhão
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
ST	Sólidos totais
SF	Sólidos Fixos
SV	Sólidos Voláteis
UASB	Upflow anaerobic sludge blanket digestion – Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 TEMA	20
1.2 PROBLEMA	20
1.3 OBJETIVOS	21
1.3.1 Objetivo Geral	21
1.3.2 Objetivos Específicos	21
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1 DIGESTÃO ANAERÓBIA	23
2.1.1 Aspectos Gerais	24
2.1.1.1 Caminhos	24
2.1.1.1.1 Caminho Tradicional.....	24
2.1.1.1.2 Caminho Concorrente - Sulfetogênese	26
2.1.1.1.3 Bactérias redutoras de nitrato	28
2.1.1.2 Condições de Controle	28
2.1.1.2.1 Alcalinidade e pH.....	29
2.1.1.2.2 Temperatura.....	31
2.1.1.2.3 Nutrientes	32
2.1.1.2.4 Substâncias Tóxicas.....	32
2.1.1.3 Termodinâmica.....	33
2.1.1.4 Cinética microbiana	34
2.1.1.5 Transferência de massa	35
2.1.2 Reator Anaeróbio UASB	35
2.1.2.1 Princípios de Funcionamento	38
2.1.3 Lodo Anaeróbio	39
2.1.4 Biogás	40
2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES COM METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS	40
2.2.1 Fontes de metais potencialmente tóxicos	41
2.2.1.1 Lixiviado de Aterro Sanitário.....	42
2.2.1.2 Efluentes Industriais	44
2.2.1.3 Tubulações de cobre ou chumbo	44
2.2.2 Chumbo	44

2.2.2.1 Efeitos na saúde.....	45
2.2.2.2 Química do nitrato de chumbo e íon Pb ²⁺	46
2.2.3 Métodos de remoção de metais tradicionais	47
2.2.4 Metais potencialmente tóxicos na digestão anaeróbia.....	49
2.2.4.1 Especificação.....	54
3 METODOLOGIA	57
3.1 SISTEMA EXPERIMENTAL.....	57
3.2 ETAPAS	62
3.2.1 ETAPA 1 - Operação preliminar sem chumbo	64
3.2.2 ETAPA 2 - Verificação do acúmulo de chumbo no lodo	64
3.2.3 ETAPA 3 - Influência de diferentes concentrações de chumbo	65
3.2.4 ETAPA 4 - Efeitos do chumbo residual do lodo	65
3.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	65
3.3.1 Monitoramento diário.....	65
3.3.1.1 Vazão	66
3.3.1.2 Temperatura.....	68
3.3.1.3 pH.....	68
3.3.2 Análises Semanais	68
3.3.2.1 DQO	68
3.3.2.2 Alcalinidade e acidez.....	69
3.3.2.3 Série de Sólidos	69
3.3.2.4 Sulfatos	69
3.3.2.5 Caracterização dos Gases	69
3.3.2.6 Chumbo.....	70
3.2.2.6.1 Efluente	70
3.2.2.6.2 Lodo	70
3.3.3 Análises Mensais	70
3.3.4 Métodos de Análise.....	71
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1 OPERAÇÃO PRELIMINAR SEM CHUMBO.....	72
4.1.1 Monitoramento da operação com esgoto sanitário do reator	72
4.1.2.1 Verificações preliminares quanto ao Chumbo	74
4.2 - MONITORAMENTO DA OPERAÇÃO DO REATOR.....	75
4.2.1 Vazão	75

4.2.2 Temperatura.....	75
4.2.3 pH no Interior do Reator.....	76
4.3 RESULTADOS ANALÍTICOS.....	76
4.3.1 DQO	77
4.3.2 Alcalinidade e AGV.....	77
4.3.3 Série de sólidos.....	79
4.3.4 Sulfatos	83
4.3.5 Biogás: composição e vazão	83
4.4 MONITORAMENTO MENSAL	85
4.4.1 Nitrogênio e Fósforo	85
4.5 CHUMBO	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
4.5.1 Chumbo.....	86
4.5.1.1 Efluente	86
<i>4.5.1.1.1 Etapa 2.....</i>	<i>87</i>
4.5.1.2 Lodo	88
4.5.1.3 Discussão dos resultados.....	89
6 CONCLUSÃO OU CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	97
REFERÊNCIAS.....	98

1 INTRODUÇÃO

O tratamento de esgoto sanitário (ES) ainda é um desafio para o Brasil. O país tem índice médio de tratamento de apenas 44,9% do esgoto gerado (BRASIL, 2016), indicando um alto percentual de esgoto não tratado, que polui rios, lagos e o lençol freático. A utilização de métodos anaeróbios para o tratamento de esgoto é significativa no país, e possibilita a remoção de expressivo percentual de matéria orgânica, permitindo menor uso de áreas para o tratamento e menor produção de lodo residual, do que os tratamentos aeróbios. Destaca-se a utilização de reatores do tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket digestion – Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente), como principal reator anaeróbio utilizado em tratamento de esgoto sanitário, com vasta aplicação no Brasil. (CAMPOS, 1999)

O tratamento de efluentes de diferentes origens é usual em reatores UASB, tendo em vista a sua simplicidade e grande versatilidade de aplicação. Tais reatores têm sido utilizados por décadas para a remoção de matéria orgânica do ES, necessitando de um tratamento complementar para o polimento do efluente, assim atingindo as exigências mínimas determinadas pelos órgãos fiscalizadores. No interior do reator ocorre a degradação microbiológica dos compostos orgânicos complexos do ES para compostos de menor peso molecular, gerando biogás e acumulando lodo.

A utilização de reatores UASB não se resume somente ao tratamento de esgoto sanitário, sendo possível o tratamento de diversos efluentes. A composição variável dos afluentes inseridos neste reator determinam diferentes características nos efluentes gerados. A título de exemplo, utiliza-se o tratamento anaeróbio combinado de ES e lixiviado de aterro sanitário (LAS). Esta mistura possibilita o tratamento parcial de LAS, já que a solução introduzida no reator (afluente), apresenta menor concentração dos seus compostos tóxicos característicos. A utilização de misturas nos afluentes de reatores UASB é comum e objetiva auferir características compatíveis com a digestão anaeróbia, que possibilitem a remoção dos poluentes.

Esta remoção ocorre usualmente através do processo de digestão anaeróbia, seguindo o caminho da metanogênese e gerando como produtos: metano, dióxido de carbono e outros gases traço. Contudo, observa-se que existe um caminho concorrente: a sulfetogênese, a qual ocorre quando há presença de sulfatos na água residuária, porém, tal processo gera maus odores e produção de gás sulfídrico, gás corrosivo. Este caminho concorrente, visto como indesejado, é apontado pela

literatura como um potencial removedor de metais pesados, característica que se dominada pode trazer benefícios para a utilização nestes reatores.

A presença de metais pesados não é característica dos esgotos sanitários típicos, embora ocorra em situações específicas, como despejos de indústrias ou pequenas oficinas. Estima-se que em regiões metropolitanas densas, como Rio de Janeiro e São Paulo, a contribuição de despejos industriais pode atingir 30% da carga de esgotos. (JORDÃO; PESSÔA, 2005).

Dentre os metais pesados, o potencial tóxico do Chumbo é reconhecido mundialmente. Estudos quanto aos efeitos do chumbo na saúde da população brasileira são executados desde a década de 50, mostrando efeitos adversos na população em geral, e em trabalhadores expostos ao mesmo. (PAOLIELLO; DE CAPITANI, 2007).

Este estudo avaliou a remoção de Nitrato de chumbo (II), utilizando um reator UASB em escala piloto, com capacidade de 830 L. Tal reator operou com ES acrescido de $Pb(NO_3)_2$ em baixas concentrações, simulando condição de entrada indesejada de efluentes industriais, ou tratamento misto de efluente com pequena concentração de chumbo. Visou-se avaliar a remoção de chumbo por meio do reator e seu acúmulo no lodo.

1.1 TEMA

Remoção de Pb em tratamento biológico de efluentes em reatores UASB.

1.2 PROBLEMA

A utilização de reatores UASB operando com águas residuais, onde ocorra concomitantemente sulfetogênese e metanogênese, apresenta potencial de remoção de metais pesados como o chumbo, quando em pequenas concentrações. A verificação de tal fenômeno contribui para o entendimento dos efeitos de metais potencialmente tóxicos sobre a digestão anaeróbia e elaboração de modelos de remoção de metais.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Avaliar a remoção de chumbo do efluente em um reator UASB, em escala piloto.

1.3.2 Objetivos Específicos

- a) Avaliar a remoção de chumbo em reator UASB tratando esgoto sanitário;
- b) Estudar o fluxo de chumbo entre o lodo anaeróbio e o efluente tratado em reator UASB;
- c) Determinar a produção de biogás em reator anaeróbio tratando esgoto sanitário acrescido de Nitrato de Chumbo (II).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O tratamento de efluentes tem fundamental importância para a qualidade das águas subterrâneas, rios e lagos. A utilização de digestão anaeróbia (DA) para o tratamento das águas residuais data do final da década de 70, época na qual limitava-se ao tratamento de lodos ou efluentes altamente concentrados em lagoas anaeróbias ou reatores agitados. O modelo de reator proposto por McCarty (1964), chamado de filtro anaeróbio, ajudou a revolucionar a utilização da DA, devido à grande capacidade de retenção de lodo com atividade microbiana. Contudo a grande revolução da DA aconteceu por meio da criação do reator UASB pela equipe de G. Lettinga, na década de 70. (SANT'ANNA JR, 2010).

2.1 DIGESTÃO ANAERÓBIA

A DA é um processo de fermentação no qual resíduos – sejam eles municipais, industriais ou rurais – são submetidos com objetivo de produzir biogás e biofertilizantes, constituindo-se de um processo biológico sem a presença de oxigênio, transformando compostos orgânicos complexos em produtos simples como dióxido de carbono e metano. (CAMPOS, 1999; SOUZA, 1984).

A concepção de sistemas de tratamento de efluentes utilizando DA apresenta algumas vantagens em relação ao processo aeróbio: consumo de energia reduzido; produção de biogás e possível utilização do mesmo como combustível; menor produção de lodo; e possibilidade de bom funcionamento mesmo após grandes interrupções. Ademais, o sistema não necessita adição de substâncias químicas auxiliares, e promove a estabilização dos resíduos. (CAMPOS, 1999; MCCARTY, 1964).

Em contrapartida, os produtos do tratamento de efluentes com a DA apresentam baixa remoção de nutrientes (N e P) e patógenos, bem como DQO residual elevada. É importante ressaltar, também, que o relativamente baixo nível de energia fornecido pela produção de metano leva a uma menor taxa de crescimento bacteriano, necessitando assim de tempos elevados para a partida do reator, caso não seja obtido inóculo. A maior instabilidade dos reatores anaeróbios também deve

ser levada em conta quando opta-se por esta solução. (AQUINO; CHERNICHARO, 2005; MCCARTY, 1964).

Tratamentos anaeróbios são eficientes apenas na remoção de matéria orgânica biodegradável, normalmente não sendo eficazes para a remoção de fosfato, amônia, e sulfetos, necessitando comumente de pós tratamento para atingir os padrões exigidos pelas normas pertinentes. (MALINA; POHLAND, 1992).

2.1.1 Aspectos Gerais

A DA já foi extensamente estudada e seus principais processos microbiológicos e condições de operação foram descritos pela literatura. Este subcapítulo apresenta as rotas da DA, indicando as principais reações que ocorrem no interior do reator e quais as condições ambientais para que isto ocorra.

2.1.1.1 Caminhos

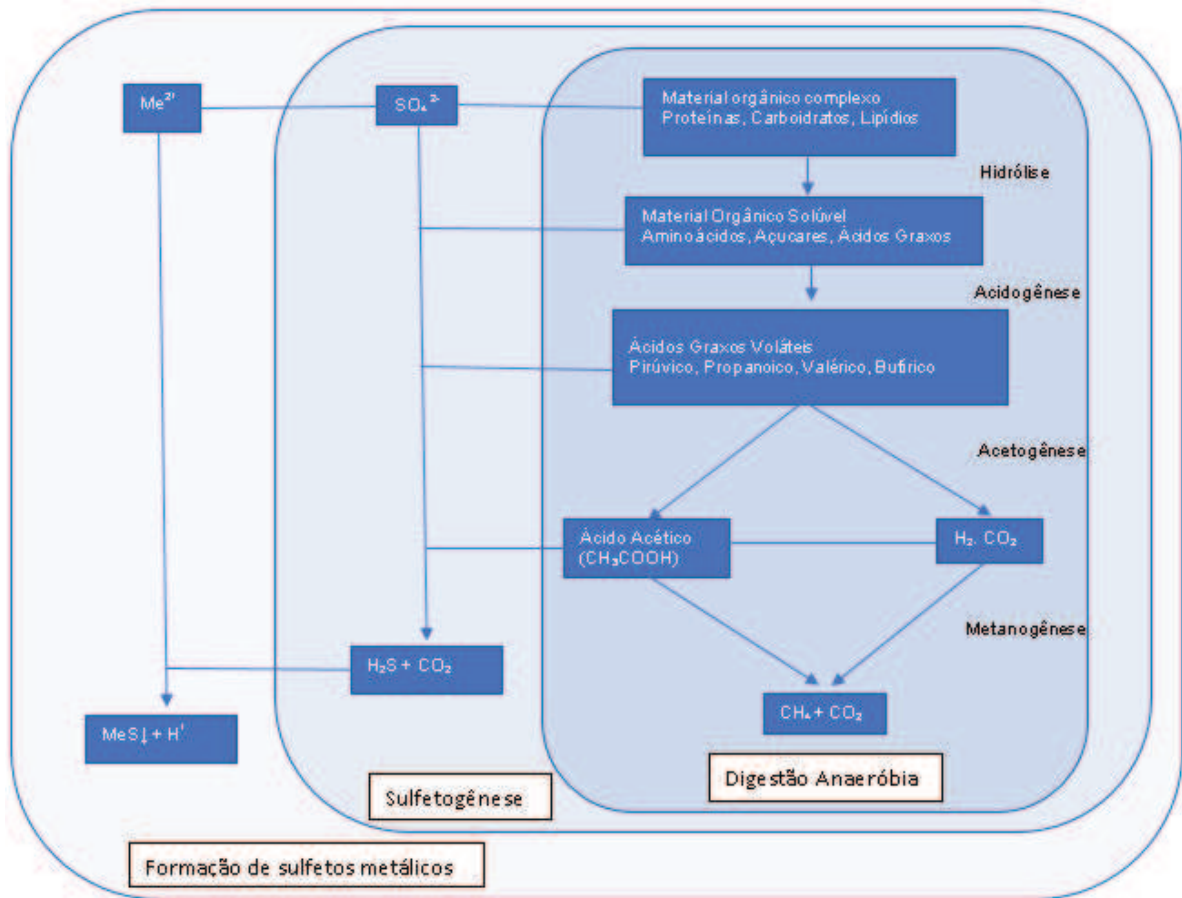
O processo de digestão anaeróbia é sequencial e concomitante, ou seja, ocorrem diversas etapas do processo ao mesmo tempo no reator, mas elas seguem a sequência descrita nos próximos subcapítulos.

2.1.1.1.1 Caminho Tradicional

Na DA cada população específica da biota é responsável por uma etapa das reações sequenciais que compõem esse processo bioquímico complexo, com atuação dos grupos de forma simbiótica. (CHERNICHARO, 2007; SANT'ANNA JR, 2010).

O processo da digestão anaeróbia é didaticamente dividido em quatro etapas, conforme apresentado na Figura 1, simplificando os processos bioquímicos que ocorrem no reator nas etapas de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Concomitantemente ocorrem os processos de sulfetogênese e formação de sulfetos metálicos, que serão abordados em capítulos posteriores. (CAMPOS, 1999; PAULO; STAMS; SOUSA, 2015; SOUZA, 1984). Ainda na Figura 1 estão apresentados os caminhos concorrentes da sulfetogênese e o caminho para a precipitação de metais, a serem explicados nos próximos subcapítulos.

Figura 1 - Fluxograma dos processos da DA na digestão de macromoléculas complexas



Fonte: Adaptado de Campos (1999), Mccarty (1964),e Paulo; Stams; Souza (2015).

O material orgânico em suspensão é fragmentado pelo processo de hidrólise em compostos dissolvidos menores. Aminoácidos são formados pela degradação das proteínas por (poli) peptídeos; mono e dissacarídeos são oriundos dos açúcares; e ácidos graxos de cadeias longas tem sua origem nos lipídeos. Desta forma os compostos de maior massa molar em suspensão são quebrados em compostos de menor massa molar solúveis, processo executado por enzimas hidrolíticas excretadas por diversos grupos microbianos. Tal processo pode ser o limitador da operação do sistema nos casos de compostos de baixa biodegradabilidade (CAMPOS, 1999; SANT'ANNA JR, 2010).

O processo de acidogênese é caracterizado pela ação de um grupo diversificado de bactérias majoritariamente anaeróbias, que absorvem os compostos gerados pela hidrólise, e excretam compostos orgânicos simples como ácidos graxos

voláteis (AGV), álcoois, ácido lático e compostos minerais. (CAMPOS, 1999; SANT'ANNA JR, 2010).

A acetogênese é responsável pela transformação dos compostos orgânicos simples nos substratos necessários para a ação das bactérias metanogênicas: acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. (CAMPOS, 1999; SANT'ANNA JR, 2010).

A metanogênese é a etapa final do processo, e tem como principais produtos CO_2 e CH_4 . A referida etapa pode ocorrer de duas formas: acetoclástica (também chamada de acetotrófica) ou hidrogenotrófica. Ambos os nomes são autoexplicativos quanto a origem dos substratos envolvidos no processo, acetato e hidrogênio, respectivamente. Embora não frequentemente sabe-se que parte da biota utilize metanoato ou ainda menos comumente álcoois ou monóxido de carbono. (CAMPOS, 1999; MALINA; POHLAND, 1992; SANT'ANNA JR, 2010). Estima-se que aproximadamente 2/3 do metano produzido seja derivado da porção metílica do ácido acético, e 1/3 é derivada da redução do dióxido de carbono. (MALINA; POHLAND, 1992).

2.1.1.1.2 Caminho Concorrente - Sulfetogênese

A corrosão de elementos metálicos e o mau-cheiro não são causados pelo caminho tradicional da digestão anaeróbia, e sim pela presença de sulfeto de hidrogênio (H_2S), gerado pela ação das Bactérias Redutoras de Sulfato, em um processo chamado sulfetogênese. (MARA; HORAN, 2003; SANT'ANNA JR, 2010).

Na DA de águas residuais contendo sulfatos, as bactérias redutoras de sulfato competem com as bactérias produtoras de metano pelos doadores de elétrons disponíveis, especialmente acetato e hidrogênio. A presença de receptores de elétrons como nitrato ou sulfato pode inclusive inibir a metanogênese, já que as bactérias redutoras de sulfato irão competir pelo substrato disponível (H_2 e acetato) podendo então predominar sobre a metanogênese. Estas bactérias são anaeróbias obrigatórias, que obtém energia utilizando como substrato os compostos orgânicos de baixo peso molecular para o seu crescimento e usando sulfatos como acceptor de elétron terminal. (MALINA; POHLAND, 1992; MARA; HORAN, 2003).

A competição entre estas bactérias é fortemente influenciada pelo substrato e inóculo utilizado, assim como pH, temperatura, imobilização, propriedades e velocidade ascendente. (GODOI, 2014; OMIL et al., 1996).

São consideradas condições ótimas para as bactérias redutoras de sulfato: temperatura entre 28°C e 32°C, ocorrendo morte das espécies a 45°C; e pH em torno de 7, ocorrendo inibição abaixo de 5,5 ou acima de 9. A adição de sais de ferro pode ser utilizada para controlar a ação destas bactérias e conseqüentemente o odor por elas gerado. (MARA; HORAN, 2003)

Diferentes espécies contendo enxofre (H_2S , HS^- e S^{2-}) coexistem em equilíbrio nas águas residuais, as condições que determinarão qual composto terá devida concentração são funções predominantemente do pH. Para o pH, cerca de 45% destes compostos de enxofre estarão na forma de H_2S_{aq} . (MARA; HORAN, 2003).

A presença de metais pesados nas águas residuais, acima de determinado nível de concentração, pode ser tóxica para os microrganismos, incluindo as bactérias redutoras de sulfato, embora metais pesados reajam prontamente com sulfetos para formar sulfetos metálicos precipitados, reduzindo a concentração de sulfetos e a toxicidade de metais. Logo, elas são capazes de minimizar a mobilidade de metais e sua toxicidade, já que que estes precipitados são insolúveis. Neste caso, a utilização de substratos que incluem enxofre em sua composição é benéfica para a remoção de metais potencialmente tóxicos para as arqueas metanogênicas. (MARA; HORAN, 2003; SÍGOLO; PINHEIRO, 2010).

A capacidade de remoção de metais pesados de efluentes, pelas bactérias redutoras de sulfato, já vem sendo utilizada em escala industrial pela Alemanha e Holanda desde os anos 90, tal técnica utiliza o princípio que os sulfetos metálicos precipitam devido aos sulfetos gerados *in situ*, pelas bactérias, responsáveis pela imobilização de metais pesados. Utilizando este princípio, reatores utilizando estas bactérias já foram aplicados para a remediação de águas subterrâneas, lixiviados de aterro sanitário e de solos contaminados e ainda de efluentes de mineração obtendo, em geral, grandes eficiências de remoção de metais. A remoção ocorre majoritariamente segundo a Equação 1, de reação de precipitação de sulfetos metálicos. (GONÇALVEZ, 1997; MARA; HORAN, 2003; PINTO;).



Estudos de Sigolo e Pinheiro (2010) mostraram que a presença de compostos de enxofre é afetada pela pluviometria da estação do ano, tanto em concentração quanto na forma, estando presente no período de esgoto forte associado à matéria orgânica, surfactantes e sulfatos de alumínio, ferro, cálcio, cromo, zinco e cobre. Em

contraponto, na época de esgoto fraco, associa-se a presença de enxofre com sulfatos insolúveis de chumbo e estrôncio, pois estes apresentam correlações mais fortes com a presença de enxofre.

2.1.1.1.3 Bactérias redutoras de nitrato

A concentração de nitritos é praticamente ausente no esgoto sanitário, já a concentração de nitratos pode variar de 0 a 1 mgNO₃⁻/L. (VON SPERLING, 2006). Já a quantidade de nitrogênio amoniacal, o qual ainda necessita ser hidrolisado, está situado na faixa de 10 a 60mg/L. (SANT'ANNA JR, 2010).

O processo de desnitrificação ocorre em situações anóxicas. As bactérias redutoras de nitrogênio promovem a degradação de nitrato aquoso à nitrogênio gasoso, tais reações envolvem NO₃⁻ como acceptor de elétrons, e uma fonte de carbono como doador de elétrons. (ROCHA, 2006).

O nitrogênio apresenta-se nos esgotos em diversas formas, entre elas nitritos, nitratos, nitrogênio orgânico, amônia ou gás nitrogênio. A nitrificação é caracterizada pela transformação de amônia em nitrito, e nitrito em nitrato. (JORDÃO; PESSÔA, 2005).

2.1.1.2 Condições de Controle

Em virtude da maior instabilidade do tratamento anaeróbio, recomenda-se o controle de determinados fatores que influenciam a DA: características de operação do reator e dos fluídos. Os principais fatores que influenciam no sistema são pH, temperatura, nutrientes e substâncias tóxicas. (CAMPOS, 1999; MALINA; POHLAND, 1992).

Como um processo bioquímico uma das etapas referidas na Figura 1 será considerado o limitante, ditando o potencial de ação do processo. Geralmente, devido à reprodução mais lenta e maior sensibilidade das arqueas metanogênicas, a geração de metano é o passo limitante. Em casos específicos as etapas acidogênicas ou de hidrolise também podem ditar o limite do processo, onde a etapa acidogênica será limitante do processo se o material a ser degradado não for facilmente hidrolisado,

embora a velocidade de hidrólise também possa ser o fator limitante. (AQUINO; CHERNICHARO, 2005; CAMPOS, 1999; SOUZA, 1984).

O Quadro 1 apresenta um resumo das possíveis limitações da DA, interligados a cada etapa do processo. A coluna “ao crescimento” refere-se à presença de compostos tóxicos, ausência de nutrientes ou alterações de pH que afetem o crescimento da biota.

Quadro 1 - Vulnerabilidade das etapas acidogênica, acetogênica e metanogênica da DA, a determinadas limitações

Etapa	Limitação			
	Cinética	Termodinâmica	De transferência de massa	Ao crescimento
Acidogênica	Pouco provável (↑ Ks, ↑ μ máx.)	Possível devido à acumulação de acetato	Pouco provável (substratos solúveis)	Menos afetada
Acetogênica	Provável (↓ Ks, ↓ μ máx)	Provável devido a acumulação de hidrogênio e acetato	Pouco provável (substratos solúveis)	Muito afetada
Metanogênica acetoclástica	Provável (↓ Ks, ↓ μ máx)	Pouco provável	Pouco provável (substrato solúvel)	Muito afetada
Metanogênica hidrogenotrófica	Pouco provável (↑ Ks, ↑ μ máx)	Pouco provável	Provável (substrato insolúvel)	Relativamente menos afetada

Fonte: Elaborado pelo autor, com base em Aquino e Chernicharo (2005).

2.1.1.2.1 Alcalinidade e pH

A maioria dos processos de DA operam melhor em pH neutro, embora seja conhecido que a metanogênese continue (com operação reduzida), tanto em ambiente ácido quanto em alcalino, sugerindo que a metanogênese não seja exclusiva do pH neutro. A sensibilidade da biota metanogênica pode levar ao desequilíbrio do sistema, quando em condições adversas. Neste cenário, em ambientes ácidos, a produção de AGV é mantida, causando uma queda no pH (se a alcalinidade no

sistema não for suficientemente elevada), e esta queda favorece ainda mais as bactérias acidogênicas (pH ótimo de 5,5 a 6,0) e desfavorece as arqueas metanogênicas (pH ótimo de 6,8 a 7,2), podendo levar a desativação do processo de digestão. Essa acumulação pode ocorrer por condições adversas cinéticas ou termodinâmicas, levando ao acúmulo de AGVs, principalmente acetato, propionato e butirato. (AQUINO; CHERNICHARO, 2005; SOUZA, 1984).

A utilização de cal para ajuste de pH quando o mesmo se encontra ácido é favorável até atingir o pH de aproximadamente 6,8; após isso, a formação (e precipitação), de carbonato de cálcio acarretará em um consumo excessivo de CO₂, resultando em pouca mudança de pH. Em virtude da não precipitação de compostos, a soda é mais adequada. A adição de bicarbonato é considerada a melhor opção, com a ressalva do custo. (SOUZA, 1984).

Apesar disto, os ácidos voláteis também fornecem alcalinidade ao sistema embora, no momento em que a alcalinidade devida aos ácidos ultrapasse a alcalinidade devida ao bicarbonato, o reator se torne instável, se tornando suscetível à quedas de pH, devido a um novo aumento de ácidos voláteis. (SOUZA, 1984). A alcalinidade total do sistema é obtida pela **Erro! Fonte de referência não encontrada.** (MCCARTY, 1964).

$$A_t = A_b + 0,85 \times 0,833 A_v \quad (2)$$

Onde A_t representa a alcalinidade total (mgCaCO₃/L); A_b é a alcalinidade devida ao bicarbonato (mgCaCO₃/L); A_v é concentração total de ácidos voláteis, em mgCH₃COOH/L. (MCCARTY, 1964).

Uma forma de regular o pH, reduzindo o acúmulo de acetato, é através da adição de lodo rico em microrganismos acetoclásticos, que aumentaria a taxa de degradação e conseqüentemente contribuiria para a estabilidade do sistema, porém a adição de lodo rico em microrganismos metanogênicos hidrogenotróficos não seria de mesma utilidade, já que por conta de limitações de transferência de massa do hidrogênio a atividade hidrogenotrófica não opera na capacidade máxima. (AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

Em contraponto, o pH elevado também pode se tornar um problema: o nitrogênio amoniacal é um nutriente essencial para o processo de digestão anaeróbia, embora em altas concentrações seja tóxico para o sistema, reduzindo a produção de biogás com o aumento do nitrogênio amoniacal, sendo este considerado o mais

significante inibidor da digestão anaeróbia. (AKINDELE, 2016; YENIGÜN; DEMIREL, 2013). A amônia é um coproduto resultante da hidrólise no processo de digestão anaeróbia de água residual, que tem em sua composição nitrogênio, majoritariamente na forma de ureia e proteínas. (AKINDELE, 2016). As principais formas de nitrogênio amoniacal inorgânico são amônia ionizada (NH_4^+) e amônia livre (NH_3), ambas têm potencial de inibição direto e indireto para o sistema de digestão anaeróbia, particularmente a amônia livre é um potente inibidor acima das concentrações limite. (YENIGÜN; DEMIREL, 2013).

O pH elevado leva ao aumento da amônia livre e conseqüente inibição do processo, tal inibição pode ser removida através da redução do pH e resultante redução da amônia livre. (YENIGÜN; DEMIREL, 2013). Em situações de $\text{pH} < 8$ praticamente toda amônia é encontrada como NH_4^+ (amônia ionizada), tal fator se reverte quanto o $\text{pH} > 11$, no qual a forma predominante é NH_3 (amônia livre). (VON SPERLING, 2006).

2.1.1.2.2 Temperatura

Os efeitos de diferentes temperaturas alteram variáveis fundamentais do processo, como a velocidade do metabolismo bacteriano (e conseqüente utilização de substrato), solubilidade de alguns compostos, e equilíbrio iônico. (CAMPOS, 1999).

Desta forma, a temperatura é um importante fator na taxa de hidrólise da digestão anaeróbia. Variações de temperatura são danosas para as bactérias metanogênicas quando executadas em períodos longos, desta forma, a temperatura deve ser mantida estável para a DA. Estudos de Santos (2010) verificaram que a queda repentina de $10\text{ }^\circ\text{C}$ afetou a remoção de matéria orgânica por um reator UASB de bancada, comprovando que as variações podem ser danosas para o meio. (SANT'ANNA JR, 2010; SEGHEZZO et al., 1998; SOUZA, 1984).

Estudos de Colares e Benneti (2005) verificaram que na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) Esmeralda – Porto Alegre/RS, a eficiência de remoção de matéria orgânica foi maior nos meses mais quentes do que nos mais frios, embora tal diferença não tenha obtido significância estatística.

A digestão anaeróbia pode ocorrer em fase mesofílica ($15\text{ a }45\text{ }^\circ\text{C}$ - temperatura ótima entre $35\text{ a }37\text{ }^\circ\text{C}$), ou termofílica ($50\text{ a }65\text{ }^\circ\text{C}$ - temperatura ótima entre $57\text{ e }62$

°C), sendo que na fase termofílica há maior velocidade de digestão e maior remoção de patogênicos. (SANT'ANNA JR, 2010; SEGHEZZO et al., 1998; SOUZA, 1984).

2.1.1.2.3 Nutrientes

O requerimento nutricional dos microrganismos anaeróbios é menor em relação aos aeróbios, fator correlato a uma menor velocidade de crescimento. As necessidades de nutrientes das bactérias anaeróbias podem ser resumidas grosseiramente por nitrogênio e fósforo. Os mesmos devem manter a relação carbono/nitrogênio ≤ 30 , e carbono/fósforo ≤ 150 , no caso de efetivamente disponíveis para a biota (exemplo: N-amoniacal e ortofosfato). A adição por componentes externos é permitida. (CAMPOS, 1999; SOUZA, 1984).

Outros elementos também são necessários para a DA, o enxofre deve se apresentar em magnitude igual ou levemente superior ao fósforo, elementos traço considerados necessários para à produção de enzimas incluem ainda ferro, níquel, magnésio, cálcio, sódio, bário, tungstênio, molibdênio, selênio e cobalto. (CAMPOS, 1999; MALINA; POHLAND, 1992).

2.1.1.2.4 Substâncias Tóxicas

A diluição do afluente pode ser utilizada em caso de compostos tóxicos que inibam a operação do sistema, caso da DA do resíduo urbano. A toxicidade de um composto tóxico para um reator anaeróbio pode ser reduzida pela aclimação gradual das bactérias ao composto. Ainda há a possibilidade de antagonismo ou sinergia pela interação entre os compostos tóxicos. (SOUZA, 1984).

Deve-se evitar uma elevada carga tóxica de entrada repentina, preferindo-se o aumento gradual da concentração para permitir aclimação e precipitação. Como consequência dessa entrada de choque, a digestão pode ser imediatamente interrompida. (SOUZA, 1984).

Referente a metais, objeto de estudo deste trabalho, o processo somente é afetado pela fração solúvel, sendo a fração precipitada não efetiva na inibição da DA. Como dado de interesse, observa-se que a adição de sulfatos precipita 1,8 a 2 mg/L

de metais potencialmente tóxicos por 1 mgS/L inseridos no sistema. (MALINA; POHLAND, 1992).

Muitas informações sobre inibição da DA são inconclusivas em termos de causa e efeito, diferenças nos sistemas e operações dos mesmos levam a contradições ou ainda possível falta de entendimento de resultados de diferentes investigadores. (MALINA; POHLAND, 1992) .

2.1.1.3 Termodinâmica

Os caminhos dos processos metabólicos envolvidos na DA só serão possíveis se, em cada reação, dispuser de energia livre liberada para o microrganismo atuante na reação, ou seja, o processo deve ser exergônico ($\Delta G < 0$). O Quadro 2 apresenta a quantidade energia livre de gibbs liberada pelas etapas da DA (CAMPOS, 1999).

A acetogênese é endergônica ($\Delta G > 0$), apesar de operar em condição próxima ao equilíbrio, é termodinamicamente desfavorável. Esta etapa não ocorre voluntariamente se o equilíbrio da reação for deslocado no sentido da formação de acetato e H_2 , sendo inibida se houver acúmulo destes produtos. (AQUINO; CHERNICHARO, 2005; CAMPOS, 1999).

Quadro 2 - Energia livre de Gibbs, das principais etapas da DA

Etapa	Reação	Estequiometria	$\Delta G_o'$ (kJ/mol)
Acidogênese	Glicose>Acetato	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + 2CO_2 + 2H^+ + 4H_2$	-206
	Glicose>Propionato	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COO^- + 2H_2O + 2H^+$	-358
	Glicose>Butirato	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COO^- + 2CO_2 + H^+ + 2H_2$	-255
Acetogênese	Propionato>Acetato	$CH_3CH_2COO^- + 3H_2O \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 3H_2$	76,1
	Propionato>Acetato	$CH_3CH_2COO^- + 2HCO_3^- \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 3HCOO^-$	72,2
	Butirato>Acetato	$CH_3CH_2CH_2COO^- + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$	48,1
Metanogênese	Acetato>Metano	$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$	-31
	Hidrogênio>Metano	$H_2 + \frac{1}{4} HCO_3^- + \frac{1}{4} H^+ \rightarrow \frac{1}{4} CH_4 + \frac{3}{4} H_2O$	-33,9
	Formiato>Metano	$HCOO^- + \frac{1}{4} H_2O + \frac{1}{4} H^+ \rightarrow \frac{1}{4} CH_4 + \frac{3}{4} HCO_3^-$	-32,6

Fonte: Elaborado pelo autor, com base em Aquino e Chernicharo (2005).

De forma análoga, o

Quadro 3 apresenta as reações utilizadas pelas bactérias sulfetogênicas, concorrentes das apresentadas no Quadro 2. Observa-se que a quantidade de energia liberada pelas reações da sulfetogênese é maior que da metanogênese, indicando maior tendência termodinâmica à ocorrência da reação em condições padrão.

Quadro 3 - Energia livre de Gibbs das reações da sulfetogênese

Fonte	Estequiometria	ΔG° (kJ/mol)
Hidrogênio	$4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-153
Acetato	$\text{H}_3\text{CCOO}^- + \text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-358

Fonte: Adaptado de Sant'anna Jr. (2010).

2.1.1.4 Cinética microbiana

A velocidade da DA é definida pela cinética bioquímica, analisando a variação da população dos microrganismos, consumo dos substratos e consequente formação de produtos. (CAMPOS, 1999).

Convém a utilização de pelo menos três parâmetros para a análise dos sistemas de tratamento: tempo de detenção hidráulica (θ_h), carga orgânica, e idade do lodo (θ_c). (CAMPOS, 1999; SOUZA, 1984). Já a velocidade da DA pode ser definida pela carga orgânica variando de 1 até 10 g sólidos voláteis/L³*d (gramas de sólidos voláteis por litro de reator por dia), já que esta leva em conta a concentração de matéria orgânica no resíduo. (SOUZA, 1984).

A Equação 3 apresenta a determinação da idade do lodo, também chamada de tempo de retenção celular. Este parâmetro é um importante indicador de uma possível lavagem das bactérias do lodo, característico de uma geração média de bactérias menor que o tempo de descarte. Nos digestores convencionais, este tempo de detenção é de aproximadamente 10 dias. Já nos não convencionais (com retorno ou retenção de lodo), o tempo de retenção pode ser reduzido a até algumas horas. (CAMPOS, 1999; SOUZA, 1984).

$$\theta_c = \frac{\text{Massa de Lodo do digestor}}{\text{Massa descartada}} \quad (3)$$

Fonte: McCarty (1964).

Outros importantes conceitos de cinética microbiana envolvem os índices K_s e $\mu_{\text{máx}}$. Os valores de K_s indicam a concentração de substrato na qual é atingida 50% da capacidade de crescimento dos microrganismos ($\mu_{\text{máx}}$). Quanto à DA, operando em esgoto sanitário, os microrganismos acidogênicos e acetogênicos operam abaixo do valor de K_s , levando à conclusão que a acumulação de ácidos graxos voláteis não teria razões cinéticas. Já os microrganismos metanogênicos acetoclásticos são saturados cineticamente com facilidade, sendo mais suscetíveis a choques de carga orgânica. (AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

2.1.1.5 Transferência de massa

O sucesso ou a falha de um sistema de DA é altamente dependente do contato entre substrato e biomassa, possibilitando a conversão do substrato pelos organismos e então provendo energia para o seu metabolismo e multiplicação. Tal preceito torna a velocidade do processo em determinados tipos de reatores dependente da mistura hidráulica para que ocorra maior contato entre as bactérias e a água residuária. Em contrapartida há indícios que a agitação excessiva favorece as bactérias acidogênicas, podendo levar a desequilíbrios no processo. (MALINA; POHLAND, 1992; SOUZA, 1984).

O potencial de transferência de massa de um substrato é influenciado pelas suas características físicas: solúvel, semi-solúvel, e particulado, assim como pelas características da população microbiana (dispersa, aglomerada, ligada). Objetiva-se obter o maior contato possível entre o substrato e a biota microbiana. No caso dos reatores UASB, a turbulência causada pela elevação das bolhas de gás irá fazer o lodo se expandir ao longo do corpo do reator, provendo um contato eficiente entre a biomassa e o lodo. (CHONG et al., 2012; MALINA; POHLAND, 1992).

2.1.2 Reator Anaeróbio UASB

O estado da matéria orgânica a ser digerida é importante fator para a escolha do tipo de reator a ser utilizado. No caso de matéria predominantemente em

suspensão, deve-se utilizar um digestor convencional, ou por processo de contato. Já no caso de altas concentrações de material dissolvido, prefere-se os reatores de fluxo ascendente (UASB) ou filtros anaeróbios. (SOUZA, 1984).

O reator UASB é considerado um reator anaeróbio de alta taxa, entre eles o sistema mais econômico, tanto em investimento, quanto em manutenção e operação. (MALINA; POHLAND, 1992).

A viabilidade técnico econômica da aplicação de reatores UASB no tratamento de águas residuais de composição majoritária de compostos solúveis já foi amplamente demonstrada em diversas escalas. No ano de 1991, pelo menos 300 reatores UASB já eram operados em escala real na Holanda, e 100 eram operados no Brasil. (MALINA; POHLAND, 1992).

Reatores de manta de lodo vem sendo utilizados para tratamento de esgoto no Brasil de forma bem-sucedida, em diversos estados, contando com reatores em operação e estudos em desenvolvimento. O reator UASB se assemelha a um filtro anaeróbio, embora não utilize nenhum material inerte como suporte. Neste reator, a biota forma flocos ou grânulos densos, suspensos por auto adesão, acumulando camadas de lodo no fundo do reator, esta configuração permite o acúmulo e desenvolvimento de grande quantidade de biomassa ativa e idade do lodo elevada. Isto permite ao reator dispor de uma elevada carga orgânica e tempo de detenção hidráulica de algumas horas. O fluxo hidráulico ascendente e os gases gerados pelas reações levam a um contato elevado entre a biomassa e o esgoto, agitação e mistura hidráulica adequada. (CAMPOS, 1999).

O clima brasileiro, predominantemente quente, favorece a utilização de reatores UASB. Neste tipo de clima, espera-se as seguintes características positivas de um reator UASB (CAMPOS, 1999; SEGHEZZO et al., 1998):

- a) Compacto: principalmente para altas cargas orgânicas;
- b) simplicidade de construção e operação;
- c) flexibilidade no tratamento de águas residuais;
- d) alta eficiência: remoção de DBO e DQO na faixa de 65 a 75%;
- e) reinício rápido, mesmo depois de longas paralizações;
- f) operação e manutenção de baixo custo;
- g) consumo de energia nulo (exceto se necessitar de estação elevatória);

- h) produção de lodo reduzida, quando comparada a outros métodos anaeróbios;
- i) lodo desidratável;
- j) baixa necessidade de compostos químicos e nutrientes.

Estes reatores também apresentam algumas desvantagens em relação a outros processos de tratamento de efluentes, destacando-se (CAMPOS, 1999; SEGHEZZO et al., 1998):

- a) Partida pode ser demorada, no caso de falta de inóculos ou se comparado a processos aeróbios;
- b) sensível a cargas tóxicas;
- c) remoção de cargas patogênicas apenas parcial;
- d) possível emissão de maus odores;
- e) pós tratamento necessário para que se cumpra os padrões exigidos.

A etapa de pós tratamento é necessária objetivando remover matéria orgânica remanescente, nutrientes e patogênicos. Esta etapa de pós tratamento pode ser realizada com sistemas convencionais aeróbios, como lagoas de estabilização, sistema de lodos ativados, entre outros. Normalmente este tipo de tratamento não é eficaz na remoção de amônia, sulfetos e fosfatos. (MALINA; POHLAND, 1992; SEGHEZZO et al., 1998).

Quanto aos materiais de construção do reator, os mesmos devem estar protegidos à corrosão. Este é um problema recorrente nestes reatores, causado principalmente pela oxidação do H_2S pelo oxigênio do ar, no topo do reator. Tal oxidação leva a um pH local muito baixo, capaz de oxidar concreto e aço. Sugere-se assim a aplicação de materiais resistentes a corrosão como aço inoxidável ou plástico. (MALINA; POHLAND, 1992).

Para a operação eficiente de um reator UASB, é necessário um controle do processo, para a manutenção das condições ambientais ótimas, os principais instrumentos de controle são (MALINA; POHLAND, 1992):

- a) A medição e registro do fluxo, temperatura e pH dos afluentes;
- b) a medição e registro do pH e temperatura do reator;

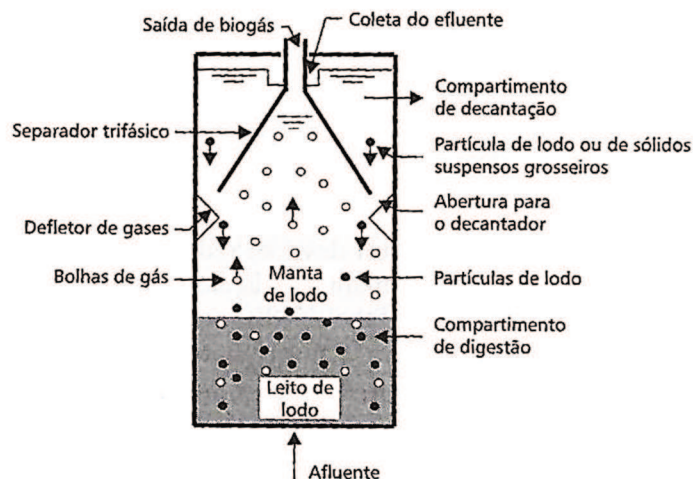
- c) a medição e registro da produção de biogás, assim como composição de CO_2 , CH_4 e H_2S .

2.1.2.1 Princípios de Funcionamento

O período de partida do sistema deve observar uma taxa de alimentação progressiva, analisando a resposta do reator as cargas orgânicas fornecidas. (CAMPOS, 1999).

O reator UASB é composto por setores interdependentes, como demonstrado na Figura 2. O afluente tem sua entrada por debaixo do leito de lodo, uma zona densa e com características de sedimentação; acima desta zona forma-se uma camada conhecida como manta de lodo, camada com concentração de 1,5 a 3% de lodo disperso no líquido, a geração de bolhas de gás colabora para a mistura do resíduo no interior do reator, embora este movimento ascendente ocasione o carregamento do lodo, necessitando da instalação de um separador trifásico, o que caracteriza o reator UASB. (CAMPOS, 1999; CHONG et al., 2012).

Figura 2 - Esquema de um reator UASB



Fonte: Retirado de Campos (1999).

A principal característica que o faz tão popular é a disponibilidade de lodo granular ou floculado, permitindo altas eficiências de remoção de DQO sem a necessidade da utilização de material de suporte. Outra característica importante é a

não necessidade de agitação, devido à turbulência natural causada pelas bolhas de gás ascendentes, a qual diminui o custo energético por conta de não ser necessário motores ou sopradores. (CHONG et al., 2012; SEGHEZZO et al., 1998).

2.1.3 Lodo Anaeróbio

A DA leva a uma baixa produção de lodo anaeróbio, com um alto grau de estabilização, tal característica minimiza o seu custo de disposição, e a necessidade de nutrientes. (MCCARTY, 1964).

O fenômeno da adesão de microrganismos em superfícies sólidas, formando facilmente flocos, é conhecido e utilizado em várias tecnologias consagradas, como biodiscos e filtros de carbono. Nos sistemas de tratamento anaeróbios de alta taxa, esta característica é o mecanismo requerido para atingir altas taxas de retenção, possibilitando maior quantidade de microrganismos e conseqüente maior contato entre eles e a matéria prima. Para tanto, o reator UASB não necessita nenhum meio de suporte, pois, no reator ocorre uma ligação entre as bactérias e as partículas inertes presentes na água residual. (HULSHOFF POL, 1989).

A matéria orgânica considerada para o saneamento básico como poluente, é para os microrganismos do lodo sua fonte de crescimento e manutenção. A presença de diversos tipos de substratos doadores e aceptadores de elétrons faz possível a presença de diferentes tipos de biomassa ativa na mesma biomassa. (GHANNOUM; O'TOOLE, 2004).

Metais traço presentes na digestão anaeróbia irão interagir com estes biofilmes através de processos biológicos, físicos ou químicos. A distribuição, imobilização e remobilização destes metais dependem das propriedades destes biofilmes, determinadas por diversos fatores como pH, Potencial Redox (eH) e concentração de ligantes. (THANH et al., 2016; VAN HULLEBUSCH et al., 2005).

A variedade de qualidade e características dos grânulos de diferentes fontes é grande. Diferentes morfologias são apresentadas, algumas incluindo pequenos agregados que parecem estar ligados um no outro, geralmente apresentando infraestrutura com pequenos e maiores poros, indicando um provável transporte de substrato e produtos, outras nas quais o lodo granular é esférico e liso. (HULSHOFF POL, 1989).

A composição química dos grânulos é ditada pela ocorrência de compostos precipitados (CaCO_3 , MgNH_4PO_4), presença de matéria inorgânica dispersa, e idade do lodo. O conteúdo mineral pode variar entre 8 a 65% dos grânulos. No geral, o lodo tem cor preta, embora possa apresentar cor amarela em misturas sintéticas. Presume-se que a coloração preta seja causada pela presença de sulfetos de ferro, níquel e cobalto. (HULSHOFF POL, 1989).

Shu et al. (2015), analisaram o DNA de amostras de lodos de 6 reatores anaeróbios em Shaanxi (China), dos quais 4 industriais e 2 municipais. O DNA foi extraído e amplificado por PCR (Reação em cadeia da polimerase). Utilizando um classificador RDP, encontrou 54 filos bacterianos, sendo os principais: Chloroflexi, Proteobacteria, Bacteroidetes e Firmicutes; além disto, três filos *archaea* estavam presentes na amostra. Os estudos de Yang (2014), analisaram o metagenoma do lodo anaeróbio de duas plantas de tratamentos de resíduos, obtendo resultado semelhante a Shu et al. (2015), com predominância dos filos Proteobacteria, Bacteroidetes e Firmicutes.

2.1.4 Biogás

Como produto da DA gera-se biogás, gás composto majoritariamente por metano, gás carbônico, gás amoníaco, gás sulfídrico, hidrogênio e nitrogênio, embora não se limite apenas a estes compostos. A participação do metano nessa composição varia de 50 a 70%, usualmente. (CAMPOS, 1999).

O biogás gerado pelo processo é uma fonte poluidora, restam como alternativas o tratamento, combustão ou reuso controlado. O reuso do biogás não é recomendado em estações de tratamento de ES de pequenas proporções, pois seu custo costumeiramente é elevado, mas, nas estações de grandes proporções, é possível a sua aplicação com viabilidade financeira, considerando que o seu poder calorífico é na ordem de 0,6 do de gás natural. (CAMPOS, 1999).

2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES COM METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

O termo metal pesado é utilizado para referenciar uma série de metais com características semelhantes, elevada densidade ($> 5 \text{ g/cm}^3$); elevada toxicidade,

mesmo em pequenas concentrações; e um tempo de permanência longo no solo. (MARA; HORAN, 2003). Tal termo encontra-se sendo substituído gradualmente pelo termo “metais potencialmente tóxicos”.

A existência de metais pesados no ambiente ocorre de forma natural, devido ao intemperismo de rochas, lixiviação, e dispersão fluvial e eólica. A presença de metais pesados em corpos d’água pode ocorrer ainda pela mobilidade e migração através das águas subterrâneas, podendo atingir as águas superficiais e conseqüentemente seus sedimentos. (BRITTES, 2017; LOUREIRO et al., 2012).

No solo, em condições naturais sua concentração é inferior àquela considerada tóxica para os seres vivos, inclusive metais como As, Co, Cr, Cu, Se e Zn são importantes nutrientes para os seres vivos. (LOUREIRO et al., 2012; VON SPERLING, 2006).

Usualmente o esgoto doméstico típico não apresenta quantidades relevantes de metais pesados, embora tais poluentes possam se apresentar em efluentes industriais ou ainda em esgotos municipais que contenham em sua constituição efluentes industriais. Estima-se que a contribuição dos despejos industriais pode chegar a 30% da carga de esgoto. Em cidades como Rio de Janeiro e São Paulo, essa parcela é contribuição de pequenas fábricas, oficinas, postos de serviços. (JORDÃO; PESSÔA, 2005; VON SPERLING, 2006).

2.2.1 Fontes de metais potencialmente tóxicos

O lançamento de efluentes contendo metais potencialmente tóxicos pode causar impacto no meio ambiente, já que são poluentes persistentes dos ecossistemas aquáticos e terrestres. (MARA; HORAN, 2003).

A natureza dos poluentes presentes no esgoto sanitário é dependente de diversos fatores, entre eles o estilo de vida dos residentes, dia da semana, e horário de amostragem, podendo apresentar padrões de comportamento sensitivos. (PANTSAR-KALLIO et al., 1999). Nos estudos de Pantsar-kallio et al. (1999), as amostras nos dias de final de semana foram caracterizadas por altos níveis de Fósforo e Nitrogênio Total, enquanto nos dias típicos de semana a característica marcante foram concentrações mais altas de metais.

Em concentrações habitualmente apresentadas nos esgotos sanitários, os mesmos não são de grande preocupação, não apresentando situações de

intoxicações crônicas devido à metais pesados. Embora na disposição de efluentes industriais e de lodos deve-se zelar com a sua toxicidade, já que são principais fontes de metais. (VON SPERLING, 2006).

Serão apresentadas nos próximos subcapítulos alguns dos compostos que são fontes de metais pesados no tratamento de esgoto sanitário.

2.2.1.1 Lixiviado de Aterro Sanitário

O tratamento combinado LAS/ES tem se mostrado uma alternativa promissora para viabilizar o tratamento de LAS em estações de tratamento de esgoto sanitário já existentes, por conta de atenuar os elevados níveis de nitrogênio amoniacal e matéria orgânica que pode conter o LAS. (MIORIM, 2018).

Makavala et al. (2016), estudaram a composição do lixiviado em um aterro sanitário na República Democrática do Congo e sua variação, de acordo com a estação. Os seus resultados apresentaram importante variação físico química de acordo com a estação (chuvosa ou seca), os resultados mostraram que a concentração dos metais Fe, Zn, Cr, Cu, Co, e Pb, na estação chuvosa, foi de 20 - 40 vezes maior que na estação seca. A concentração de Sc, Mn, Ni, As, Mo, Ag, Cd, Sn, e Sb também foi mais alta na estação chuvosa, mas menos de 20 vezes.

O LAS pode apresentar em sua composição diversos metais potencialmente tóxicos. Revisão bibliográfica realizada por Souto (2009) avaliou as características típicas do LAS no Brasil em cada fase do aterro, seus resultados estão expressos no Quadro 4 e Quadro 5, para aterros na fase ácida e metanogênica, respectivamente. As colunas “mínimo” e “máximo”, representam o menor e maior valor encontrado, respectivamente. A coluna “20%” representa que 20% dos aterros tem valores menores que este limite. A coluna “80%” representa que 80% dos aterros tem valores se encontram até aquele limite, ou seja, 20% dos valores estarão acima do mesmo. A coluna “Ref” apresenta o número de referências utilizadas para chegar neste resultado.

Quadro 4- Características típicas do LAS em aterros na fase ácida

Variável (mg/L)	Mínimo	20%	80%	Máximo	Ref
Fe total	nd.	0,004	500	1400	8
Cd total	nd.	nd.	0,09	0,1	7
Cu	nd.	nd.	0,5	0,8	7

Cr	nd.	nd.	0,6	1,2	5
Mn total	nd.	-	-	115	4
Ni	nd.	-	-	6,5	4
Zn	nd.	nd.	7	27	7
Pb total	nd.	nd.	1,3	1,5	6

Fonte: Adaptado de Souto (2009).

Quadro 5 - Características típicas do LAS em aterros na fase metanogênica

Variável (mg/L)	Mínimo	20%	80%	Máximo	Ref
Fe total	0,01	0,4	80	720	19
Cd total	nd.	nd.	0,1	0,6	19
Cu	nd.	nd.	1,1	2,9	17
Cr	nd.	0,006	0,8	1	19
Mn total	nd.	0,025	10	30	14
Ni	nd.	nd.	0,8	1,4	14
Zn	nd.	0,01	2	35	21
Pb total	nd.	nd.	1,1	6,7	18

Fonte: Adaptado de Souto (2009).

Encontrar excelentes tratamentos de lixiviado, que consigam reduzir totalmente o impacto negativo no meio ambiente, é um dos desafios dos dias atuais, embora a complexidade da composição do lixiviado crie uma dificuldade muito grande de formular recomendações gerais, já que ele varia ao longo do tempo e de local para local, significando que o tratamento mais apropriado deve ser simples, universal e adaptável. (RENOU et al., 2008).

2.2.1.2 Efluentes Industriais

Diversos processos industriais dependem de metais pesados como reagentes, assim como estes metais podem se tornar contaminantes nas matérias primas do processo, sendo a eliminação destes compostos impossível ou extremamente cara. (MARA; HORAN, 2003).

A presença de metais em efluentes industriais pode aparecer também nos coletores urbanos, devido ao despejo dos mesmos. Entre as indústrias que podem ser associadas com a presença de metais potencialmente tóxicos, destacam-se (VON SPERLING, 2006):

- a) Galvanoplastias;
- b) indústrias químicas;
- c) indústrias metálicas.

2.2.1.3 Tubulações de cobre ou chumbo

Tubulações de cobre ou chumbo podem ser fontes de metais pesados nas águas residuais domésticas, por conta da passagem constante ou intermitente de efluente nestes tubos. (MARA; HORAN, 2003).

2.2.2 Chumbo

Desde a antiguidade o chumbo foi utilizado para diversos fins pela população humana. Um aumento na concentração de chumbo na calota polar da Groelândia revela que o provável início da atividade extensiva de fundição tenha sido entre 500 a.C. e 300 d.C. Hoje, este metal está extremamente disperso no meio ambiente, com

a contaminação crescendo muito desde os anos 50, com a popularização dos automóveis, atingindo até mesmo áreas remotas. (MASON, 1996).

Destacam-se como principais fontes de chumbo, de acordo com Von Sperling (2006),

“baterias de automóveis, tintas, combustíveis, vegetais triturados com agrotóxicos, fígado bovino, alimentos enlatados, cigarros, pesticidas, tinturas para cabelo, gás contendo chumbo, papel de jornal e anúncios coloridos, fertilizantes, cosméticos, poluição do ar”.

2.2.2.1 Efeitos na saúde

Os antigos gregos já noticiavam os efeitos tóxicos do chumbo, ao perceberem que beber bebidas ácidas em copos de chumbo lhes causava enfermidade. Já os romanos não dominavam essa informação, utilizando sais de chumbo para adoçar vinho azedo. Muitos historiadores consideram este um dos motivos para o declínio do império romano, devido à lesões no sistema reprodutivo e neurológico. (BAIRD; CANN 2005).

Atualmente, grande parte do chumbo presente no meio ambiente vem da utilização de aditivos na gasolina, já proibida em diversos países (entre eles o Brasil), distribuindo chumbo no ar. (BAIRD; CANN, 2005).

Organismo algum apresenta Cádmio, Chumbo e mercúrio em condições naturais, os mesmos não servem de nutriente em condição nenhuma, logo, a presença destes metais apresenta potencial tóxico em qualquer concentração. (VON SPERLING, 2006). A exposição a níveis relativamente baixos de chumbo tem sido associada com transtornos psicológicos, anemia e diminuição de QI, com risco especial às crianças; o envenenamento crônico é noticiado em patos ou gansos atingidos por mesmo que uma única munição de chumbo, podendo se estender ainda às aves que predam estes animais. (BAIRD; CANN, 2005; MASON, 1996) .

O chumbo se acumula nos organismos, embora aparentemente não ocorra a biomagnificação ao longo da cadeia alimentar, recomenda-se que para o consumo humano o alimento não contenha uma concentração de chumbo maior que 0,3 mg/kg. (MASON, 1996).

O chumbo, quando em níveis elevados, é um veneno metabólico geral, apresentando potencial risco a crianças, ou ainda a adultos com deficiência de cálcio ou ferro. O metal é ainda perigoso para fetos em formação, por conta de atravessar

facilmente a placenta, podendo atingir o cérebro do feto em formação. (BAIRD; CANN, 2005).

O envenenamento crônico por chumbo na saúde humana é comum, intoxicando majoritariamente o sistema nervoso central, rins e sangue. Por outro lado, o envenenamento agudo é raro, embora possa ocorrer no caso de ingestão de elevado teor de chumbo, caso no qual deve-se induzir o vômito. (TEVES, 2003).

Estima-se que, na década de 70, cerca de 4% das crianças americanas apresentava mais de 300 ppb de chumbo no sangue, tal concentração poderia afetar o QI. Estudos australianos indicam que crianças com até 100 ppb de chumbo no sangue apresentam QI, em média, 5 pontos mais alto que crianças com 300 ppb. (BAIRD; CANN, 2005).

2.2.2.2 Química do nitrato de chumbo e íon Pb^{2+}

O nitrato de chumbo apresenta-se na forma de cristais brancos translúcidos, é inodoro, e demonstra solubilidade em água, de 0,5 g/ml. Compostos orgânicos como ácido húmico e outros ácidos, proteínas e amina, além de íons orgânicos contendo oxigênio são passíveis de juntar-se com o nitrato de chumbo. Indica-se, para o tratamento e disposição, a precipitação por meio de carboneto ou sulfeto. (TEVES, 2003).

O chumbo se torna um problema ambiental ao dissolver-se e assumir a forma iônica. A espécie Pb^{2+} é o íon estável do chumbo, apresentando um gosto doce, especialmente perigoso para crianças. Evidentemente a absorção do chumbo pelos organismos ocorre de forma mais intensa quando através da água, e não dos alimentos. (BAIRD; CANN 2005).

O íon Pb^{2+} tende a formar o sulfeto iônico PbS , ou ainda o carbonato $PbCO_3$ ambos altamente insolúveis em água ($K_{ps}=8,4 \times 10^{-28}$ e $1,5 \times 10^{-13}$). Tal solubilidade pode ser aumentada linearmente pela concentração de H^+ nas águas, logo, um pH ácido da água, leva a uma dissolução dos sais “insolúveis”, dissolvendo-se em uma proporção muito maior. Isto ocorre por conta da tendência dos íons sulfeto e carbonato a atuarem como bases, de forma a neutralizar a acidez da solução, liberando o chumbo. O chumbo pode ainda ser metilizado por bactérias como *pseudomas*, *alcaligenes*, *flavobacterium* para $(CH_3)_4Pb$. (BAIRD; CANN, 2005; MARA; HORAN, 2003).

2.2.3 Métodos de remoção de metais tradicionais

A seleção do método de remoção de metais pesados apropriado depende de fatores como o metal de interesse, composição do resíduo, volume, e variabilidade de volume e composição do resíduo. Os métodos de remoção de metais podem ser tanto físicos quanto químicos, incluindo troca de íons, oxidação e redução, precipitação, ultrafiltração, entre outros. (MARA; HORAN, 2003).

A poluição por metais tóxicos em águas e solos é um grande problema ambiental, e as técnicas comuns de remediação não apresentam soluções para o mesmo. (SALT et al., 1995). Infelizmente, metais pesados não podem ser degradados quimicamente, então a aplicação de biorremediação microbiana *in situ* é limitada principalmente à imobilização por precipitação ou redução dos mesmos. (SUMMERS, 1992 *apud* SALT et al., 1995). A utilização de plantas para a remediação é uma técnica que se divide em fitoextração: remoção de metais tóxicos do solo; rizofiltração: remoção de metais pesados das águas; e ainda fitoestabilização, eliminando a disponibilidade dos metais nos solos. (SALT et al., 1995).

Diversas estratégias são utilizadas no tratamento de solos contaminados com metais tóxicos, entre elas: aterro, retirada e deposição do material contaminado em um aterro para resíduos perigosos; fixação, imobilização dos metais por processo químico, seguido de tratamento do solo para evitar a penetração de água; e lixiviação, uso de soluções ácidas ou lixiviantes para server e lixiviar os metais, seguido pelo retorno do solo residual ao local de origem. (SALT et al., 1995). Estudos de Chuan, Shu e Liu (1996), apresentaram resultados indicando que o pH e o potencial de redução afetam fortemente a solubilidade de metais no solo contaminado, sendo o pH o mais crítico; genericamente, quanto mais ácidas e redutoras as condições, mais favoráveis para a solubilização dos metais. O autor propõe que tais fatos ocorrem devido à dependência de pH da reação de adsorção de metais, e à dissolução de oxi-hidróxidos de Fe-Mn em condições redutoras, como mecanismo de controle do lançamento de metais dos solos.

Estudos de Sigolo e Pinheiro (2010), afirmam que a concentração de chumbo no lodo da ETE Barueri não varia conforme a intensidade pluviométrica, embora destaque que, no período mais chuvoso, a concentração de enxofre no lodo é mais correlacionada à presença de sulfato de chumbo e estrôncio, do que no período menos chuvoso.

Já as técnicas mais utilizadas para a remoção de metais potencialmente tóxicos de efluentes, incluem: precipitação ou floculação, seguida por sedimentação e disposição do lodo resultante; troca iônica; osmose reversa; e microfiltração. (SALT et al., 1995). Tratamentos biológicos utilizando bactérias redutoras de sulfato também tem potencial para o tratamento de águas residuais contendo sulfatos e metais potencialmente tóxicos. (NAJIB et al., 2017).

No Brasil, o lançamento de efluentes em corpos d'água é regulado pela resolução 430 (CONAMA, 2011), já no estado do Rio Grande do Sul, esta norma é complementada pela Resolução 355 (CONSEMA, 2017), quanto aos padrões de lançamento de parâmetros inorgânicos, as normas expressam os limites transcritos no Quadro 6.

Quadro 6 - Concentrações máximas para o lançamento de efluentes

(continua)

Parâmetro	CONAMA 430 (mg/L)	CONSEMA 355 (mg/L)
Alumínio Total	Não cita	10,00
Arsênio total ¹	0,50	0,10
Bário total	5,00	5,00
Boro total	5,00	5,00
Cádmio total ¹	0,20	0,10
Chumbo total ¹	0,50	0,20
Cianeto livre	0,20	Não cita
Cianeto total ¹	1,00	0,20
Cobalto total	Não cita	0,50
Cobre dissolvido	1,00	Não cita
Cobre total ¹	Não cita	0,50
Cromo hexavalente ¹	0,10	0,10
Cromo trivalente	1,00	Não cita
Estanho total	4,00	4,00
Ferro dissolvido	15,00	Não cita

(conclusão)

Parâmetro	CONAMA 430 (mg/L)	CONSEMA 355 (mg/L)
Ferro Total	Não cita	10,00
Fluoreto total	10,00	10,00
Lítio total	Não cita	10,00
Manganês dissolvido	1,00	Não cita
Manganês total	Não cita	1,00
Mercúrio total ¹	0,01	0,01
Molibdênio total	Não cita	0,50
Níquel total	2,00	1,00
Nitrogênio amoniacal total	20,00	20,00
Prata total	0,10	0,10
Selênio total ¹	0,30	0,05
Sulfeto	1,00	0,20
Vanádio total	Não cita	1,00
Zinco total	5,00	2,00

¹ A CONSEMA estabelece um multiplicador de 0,8 nestes itens caso a vazão seja maior que 100 m³ por dia.

Fonte: Elaborado pelo autor, com base em CONAMA (2011) e CONSEMA (2017).

2.2.4 Metais potencialmente tóxicos na digestão anaeróbia

Metais pesados podem estar envolvidos em diversos processos físico químicos da DA, destacando-se: a precipitação como sulfeto (exceto Cr), carbonatos e hidróxidos; sorção à biomassa ou material particulado inerte; formação de complexos que serão convertidos em intermediários e, então, em produtos. (CHEN; CHENG; CREAMER, 2007).

Os metais potencialmente tóxicos apresentam efeitos nocivos quando presentes em concentrações maiores, que ocorrem naturalmente nos organismos. Geralmente tem efeitos bacteriostático, impedindo a proliferação dos microrganismos, podendo levar até à efeitos bactericidas. (MARA; HORAN, 2003).

Os metais potencialmente tóxicos podem ser danosos para biota do tratamento biológico de esgotos sanitários, é necessário observar a carga admissível, tanto para a inibição do processo quanto para qualidade de efluente e lodo. (VON SPERLING, 2006).

Estudos de Najib et al. (2017), analisaram remoção de Zn e Ni em um reator UASB, utilizando água residual contendo sulfatos e metais potencialmente tóxicos,

tais estudos chegaram a resultados máximos de remoção de 99.9% (Zn) e 96.8% (Ni). Já estudos de Jong e Parry (2003), utilizando um reator UASB de bancada com uma população utilizando bactérias redutoras de sulfato, verificaram a remoção de mais de 97,5% de Cu, Ni e Zn, além de >77,5 e >82% de As e Fe, embora a remoção de Al e Mg tenha sido considerada nula.

Estudos de Santos (2009) utilizando um reator UASB em escala piloto (33L), para o tratamento combinado de esgoto sanitário e lixiviado de aterro sanitário, não verificaram acumulação dos metais analisados (Fe, Cu, Zn e Mn). O aumento das concentrações desses íons metálicos teve relação direta com o aumento da concentração de chorume no esgoto. Tal estudo verificou ainda que não houve remoção destes metais, e justificou pela alta solubilidade e dificuldade de remoção por sistemas biológicos.

Estudos de Beal e Monteggia (2003), verificaram eficiência de remoção de cromo acima de 95% no tratamento de efluentes de curtume por meio de DA, auxiliado com membranas filtrantes, e considerou como mecanismo de retenção a adsorção de cromo pela biomassa, fundamentando que a molécula de hidróxido de cromo III é muito menor que o poro das membranas utilizadas para a filtração.

Na DA diversos metais traço são parte de enzimas que são essenciais para numerosas reações anaeróbias, necessárias para o metabolismo de organismo, embora estes mesmos metais, quando em quantidades excessivas, possam levar a inibições. Sulfetos podem servir de armazenamento e fonte para metais traço durante a digestão anaeróbia. Enquanto agentes quelantes são capazes de controlar a biodisponibilidade destes metais. (OLESZKIEWICZ; SHARMA, 1990; THANH et al., 2016). Metais traço devem estar presentes na solução, disponíveis para o crescimento bacteriano, se altas concentrações de sulfetos estiverem presentes; ou, produzidas por sulfatos, as concentrações de metais traço podem cair, devido à precipitação, a níveis que podem causar problemas. (PARKIN; OWEN, 1986).

A presença de metais potencialmente tóxicos no processo pode causar inibição ou até mesmo parada total no sistema. O

Quadro 7 apresenta revisão da bibliografia realizada por Malina e Pohland (1992), sobre este quesito. A toxicidade dos metais pesados na digestão anaeróbia diversas vezes foi relatada como causa de falha no processo, como resultado de alterações no Potencial de redução, pH e força iônica. É genericamente aceitável que metais livres tenham um limite tóxico que, quando acima, causa inibição ou até interrupção do processo. (MALINA; POHLAND, 1992). Muitos estudos enfatizam o potencial inibidor de metais pesados, principalmente aqueles na forma ionizada. (LEE et al., 2018).

Estudos de Lee et al. (2018), da digestão anaeróbia de biomassa contendo metais pesados, verificaram que nem todos os metais eram tóxicos para o processo, devido ao fato de não se encontrarem em sua forma solúvel. Observou ainda que a concentração dos metais na solução não era proporcional à taxa de biodegradação, o que os levou a concluir que outros efeitos afetam a sua concentração, como a precipitação ou a adsorção. Lee et al. (2018), ainda ressaltam que são necessários estudos mais aprofundados sobre o destino dos metais após a biodegradação da biomassa.

Estudos de Dong et al. (2013), verificaram que há uma correlação entre a forma dos metais pesados e as mudanças de diversos parâmetros operacionais, como sólidos voláteis ou totais, potencial redox, pH e concentração de ácidos graxos voláteis. Devido à química aquosa complexa e aos processos biológicos sintróficos em sistemas anaeróbios, estas mudanças podem afetar a biodisponibilidade de metais traço no sistema. No estudo, a biodisponibilidade de Cu, Zn, Ni e Cr aumentou, enquanto a de Pb diminuiu.

Em um pH alto, metais tendem a formar fosfatos e carbonatos insolúveis, logo, não afetam a digestão anaeróbia. Já em pH baixo, metais tendem a estar livres na solução, como formas iônicas ou organometais solúveis. (RENSING; MAIER, 2003). Estudos de Gonzalez-gil et al. (2012), evidenciaram que em pH baixo ocorre lixiviação dos metais do lodo, com o aumento de sua solubilidade.

O potencial redox (Eh), também afeta a especiação dos metais. Condições redutoras (Eh negativo), como as encontradas em um reator anaeróbio, podem resultar na precipitação de componentes, metais catiônicos como Fe^{2+} , Cd^{2+} , e Pb^{2+} combinam com sulfetos para formar sulfetos insolúveis. Em condições oxidantes (Eh positivo), os metais são mais propensos a existir na sua forma iônica livre, e ter mais alta solubilidade. (RENSING; MAIER, 2003).

A digestão anaeróbia é um processo utilizado para a remoção de matéria orgânica, embora possa agir na disponibilidade de metais através da solubilidade e estado de oxidação. (CESTONARO DO AMARAL et al., 2014). Para condições anaeróbias (pH neutro, Eh de aproximadamente -300), metais traço são geralmente difíceis de mobilizar, sendo favorecidas as formações de sulfetos e carbonatos (THEIS; HAYES, 1978 *apud* MARCATO et al., 2009).

A capacidade de retenção de metais é dependente da configuração do Reator, logo, também do tempo de detenção hidráulica (TDH). Estudos de Cestonaro do Amaral et al. (2014), mostraram que a capacidade de retenção de metais do reator diminuiu quando o TDH foi reduzido de 17,86 para 5,32 dias. A fração reduzível mostrou uma redução entre 3,17% e 7,84% para o Zn, e 2,52 e 11,92% para o Cu, embora a fração oxidável aumentou de 3,01% para 10,64% para o Zn, e de 4,49% para 16,71% para o Cu.

Estudos de Lin (1992), afirmam que entre Cd, Cu, Cr, Zn, Pb, Ni, Cd, Cu a toxicidade relativa do chumbo e níquel foram as menores para os organismos que degradam ácidos orgânicos voláteis.

Zhang et al. (2016) estudaram os efeitos das bactérias redutoras de sulfato na remoção de chumbo e mercúrio, através da redução de sulfeto anaeróbia, utilizando em um reator UASB. A taxas de 9,2 g/m³ de Pb(II) e 2,6 g/m³ de Hg(II) por 50 dias, seus resultados apontaram remoção de mais de 95% em ambos os metais, estando a maioria depositada no lodo na forma de PbS e HgS. A contribuição da absorção celular e ligação orgânica foi de 20 ± 0,1%. Foi observado que, em condições de baixa concentrações de metais, o reator não pareceu ser afetado pela concentração destes metais, mas quando exposto à altas concentrações, houve inibição. O Quadro 7 apresenta os efeitos dos metais potencialmente tóxicos nos processos biológicos de tratamento.

Quadro 7 - Efeitos dos metais potencialmente tóxicos nos processos biológicos de tratamento

Configuração	Metais potencialmente tóxicos		Observações
	Composto	Concentração (mg/L)	
1	Ni (NO ₃) ₂	10; 50; 250	10 mg/L inibição, 30 mg/L limite tóxico
	Cu (NO ₃) ₂	20; 100; 500	40 mg/L inibição, 70 mg/L limite tóxico
	Cd (NO ₃) ₂	20; 50; 100	Sem inibição ou limite tóxico
	Pb (NO ₃) ₂	80; 400; 2000	340 mg/L inibição, >250mg/L limite tóxico
	Zn (NO ₃) ₂	400; 2000; 15000	400 mg/L inibição, >600 mg/L limite tóxico
2	NiSO ₄	10; 40; 200	Sem inibição com 277 mg/L de Ni no lodo digerido primário
	ZnSO ₄	2,5; 20	Digestão normal de 10 a 20 mg/L de zinco
	Zn (CN) ₂	16	20 mg/L de zinco causou inibição
3	NiCl ₂	150; 250; 500; 1000	Efeitos mínimos com pulsos de até 500 mg/L de Ni, digestão muito lenta com 1000 mg/L de Ni
4	CuSO ₄	397; 794	50% de inibição com 211 mg/L
	ZnSO ₄	409; 817	50% de inibição com 136 mg/L
	NiSO ₄	367; 734	50% de inibição com 134 mg/L
	FeSO ₄	349; 698	Sem inibição

Fonte: Adaptado de Malina e Pohland (1992).

Estudos de Brittes (2017), verificaram as consequências da contaminação das águas subterrâneas marginais ao arroio João Corrêa em São Leopoldo- RS, águas ricas em Fe, Mn, Cr e Ni. Tal contaminação não refletiu em acumulação nas águas do arroio, mas sim nos sedimentos, devido às características de baixo OD do arroio, o estudo considerou os sedimentos como lodo anaeróbio.

A aclimatação (aumento gradual da concentração) permite que um importante aumento de concentração, as vezes de um grau de magnitude. Este termo genérico pode ser o resultado de variados mecanismos, como o estímulo ou ativação de genes

dormentes, mutação ou de desenvolvimento de defesa intracelular e troca gradual da população. (OLESZKIEWICZ; SHARMA, 1990)

A instrução normativa SDA nº 27 (2006), do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, limita a concentração máxima de chumbo em 150 mg/kg, como contaminante admitido em fertilizantes orgânicos e condicionadores de solo, para a utilização eventual do lodo de reator UASB. Apesar desta instrução normativa, a NBR 10004 (ABNT, 2004), considera como Resíduo Classe I, por conta do atributo toxicidade, quando o resíduo submetido a um ensaio de lixiviação apresentar até 1 mg/L de chumbo no extrato obtido no ensaio.

2.2.4.1 Especificação

Os metais pesados podem estar presentes na água em diversos estados, incluindo íons de metais livres, compostos quelados, complexos organometálicos e metal elementar. A maioria dos metais pesados são cátions em solução. Os metais pesados tendem a existir como íons livres quando em pH ácido, embora quando em pH neutro tendam a precipitar como hidróxidos ou outras espécies insolúveis. (MARA; HORAN, 2003).

Os metais potencialmente tóxicos se apresentam em pelo menos 5 fases relevantes (LOUREIRO et al., 2012; TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979):

- a) Fase trocável: diversos estudos executados nos sedimentos fluviais ou nos seus constituintes demonstraram a adsorção de metais traço, mudanças na composição iônica provavelmente afetam o processo de sorção-dessorção;
- b) Fase oxidável: metais traço podem estar ligados a diversas formas de matéria orgânica, vivendo em organismos, detritos, etc. A complexação e peptização das propriedades naturais da matéria orgânica, principalmente ácidos fúlvicos e úmicos, é conhecida, assim como o fenômeno da bioacumulação em alguns organismos. Quando em condições oxidantes em águas naturais, a matéria orgânica pode ser degradada, levando ao lançamento de metais traço solúveis;

- c) Fase carbonática: diversos estudos demonstraram que concentrações significantes de metais traço podem ser associadas com sedimentos carbonatados, essa fração é suscetível a mudanças de pH;
- d) Fase redutível: óxidos de ferro e manganês são excelentes coletores de metais traço, devido ao fato de existirem em nódulos, como uma cola entre partículas, ou simplesmente como cobertura das mesmas. Este óxidos são termodinamicamente instáveis em condições anóxicas (Potencial de redução baixo);.
- e) Residual: uma vez retiradas as 4 outras frações, os sólidos residuais devem conter minerais primários e secundários, e podem conter metais traço na sua estrutura cristalina. Estes metais não serão lançados em solução em um tempo moderado, se mantidas as condições encontradas na natureza.

A revisão bibliográfica de Oleszkiewicz e Sharma (1990), demonstrou que apenas metais solúveis, na forma livre, são tóxicos quando consumidos pelas células. A taxa de exposição (carga de choque ou adaptação gradual), influencia fortemente na toxicidade e os efeitos inibitórios são reversíveis, isto é, os processos são bacteriostáticos e não bactericidas, tendo as bactérias seu próprio sistema de desintoxicação. Objetivando diminuir a toxicidade, pode-se: aclimatar, antagonizar com outros metais, utilizar efeitos da biomassa e sólidos inertes, ou aumentar o tempo de detenção. (OLESZKIEWICZ; SHARMA, 1990).

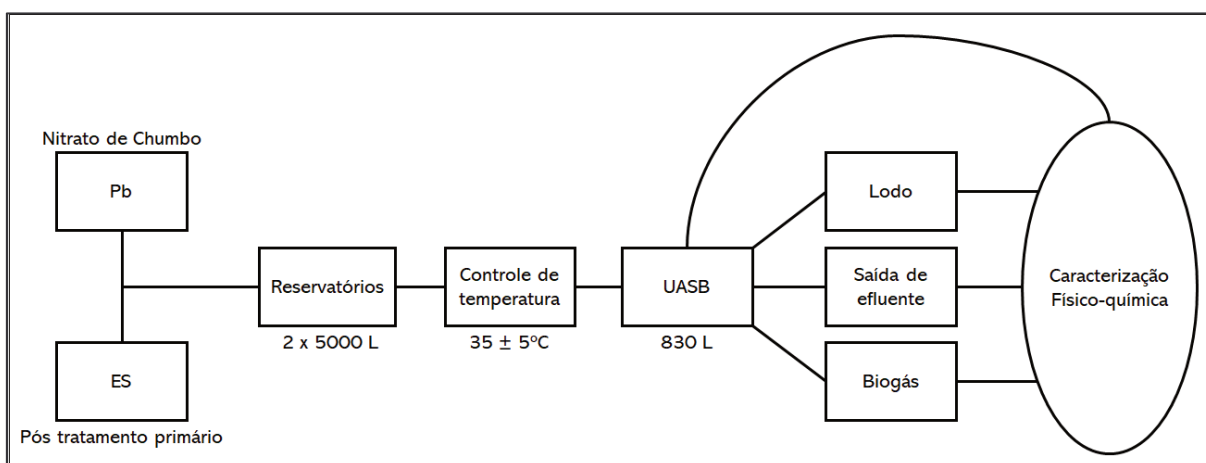
Raramente são distinguidas as formas específicas de metais no lodo, principalmente devido à falta de técnicas adequadas para a executar as interações complexas entre o metal e o lodo anaeróbio. (CHEN; CHENG; CREAMER, 2007).

Estudos de Dong et al. (2013), analisaram a mudança de formas do chumbo ao realizar a DA do lodo de uma ETE, e verificaram que a fase trocável reduziu de 5,01% até 0, assim como redução de 12,33% para 10,91%, na forma ligada a matéria orgânica. Já a fase carbonática manteve-se aproximadamente estável em relação ao início e ao fim, embora tenha ocorrido variações ao longo do tempo, ocorreu um aumento de 8,67 para 10,99 da fase redutível. Ainda ocorreu pequeno aumento na fase residual.

3 METODOLOGIA

Este estudo tem caráter experimental, e ocorreu nas dependências da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), localizada em São Leopoldo – RS. O reator UASB, em escala piloto, utilizado está instalado no Anexo 2 do Laboratório de Saneamento Ambiental, localizado na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), da universidade, mas não faz parte do sistema de tratamento de esgoto sanitário da universidade. A Figura 3 apresenta um fluxograma simplificado de como ocorreu a etapa experimental do estudo, tal fluxograma será expandido ao longo deste capítulo.

Figura 3 - Fluxograma simplificado da etapa experimental



Fonte: Elaborado pelo Autor (2018).

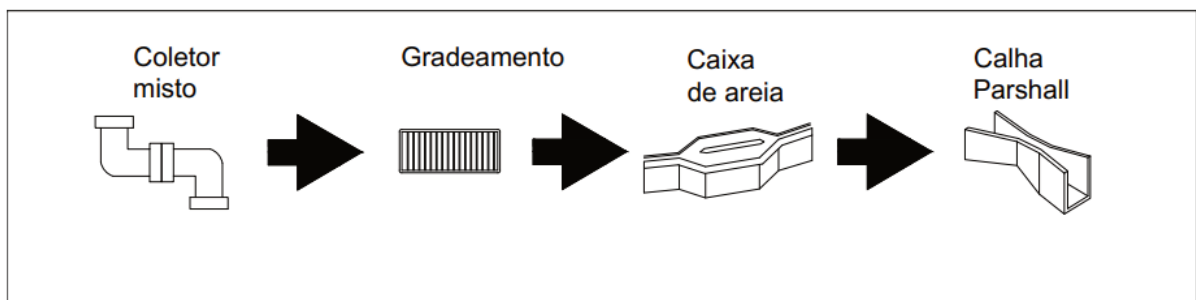
3.1 SISTEMA EXPERIMENTAL

Para a execução da pesquisa utilizou-se um reator anaeróbio do tipo UASB em escala piloto, produzido em fibra de vidro com capacidade de 0,83 m³, operando no tratamento de esgoto sanitário acrescido de Pb(NO₃)₂.

Por se tratar de esgoto sanitário da Universidade, pequenas diferenças são esperadas na composição em relação ao esgoto doméstico comumente coletado em residências, em vias do uso diferenciado da água em relação a uma residência. A

Figura 4 apresenta o sistema de transporte do esgoto da universidade e suas etapas de tratamento primário. O esgoto é recebido por meio de um sistema de coletores mistos – Pluvial/cloacal, posteriormente passando por um gradeamento para a remoção de sólidos grosseiros, em seguida percorrendo uma caixa de areia para a remoção de partículas de solo e então por uma calha Parshall, onde é medida a vazão de entrada do sistema de tratamento da universidade. Tais dispositivos são apresentados nos itens Fotografia 1, Fotografia 2 e Fotografia 3, respectivamente.

Figura 4 - Sistema de transporte e tratamento primário



Fonte: Elaborado pelo Autor (2018).

Fotografia 1 - Gradeamento para remoção de sólidos grosseiros, folhas e galhos



Fonte: Registrada pelo autor (2018).

Fotografia 2 - Caixa de areia para a remoção de areia através da sedimentação



Fonte: Registrada pelo autor (2018).

Fotografia 3 - Calha Parshall utilizada para medir a vazão de entrada no sistema de tratamento

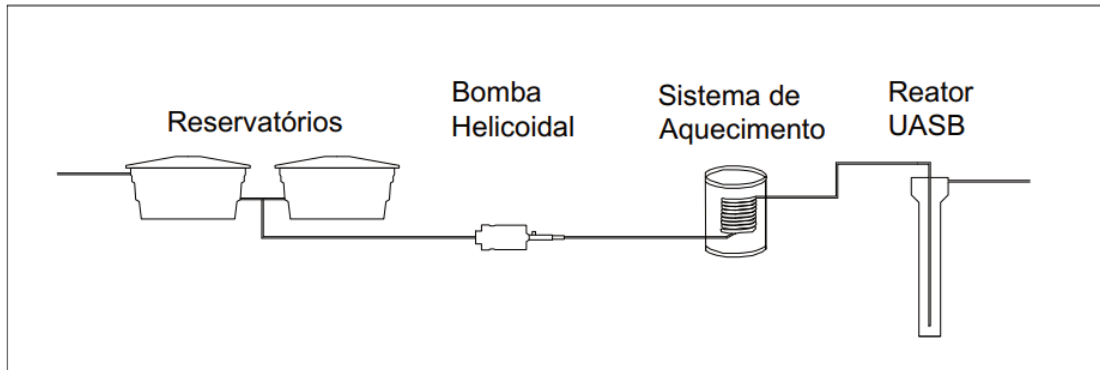


Fonte: Registrada pelo autor (2018).

O sistema relatado, conforme apresentado na Figura 4, é posteriormente bombeado para reservatórios de esgoto, a partir dos quais alimentou-se o reator UASB. A Figura 5 apresenta o esquema de alimentação do reator. Os reservatórios de esgoto consistem em duas caixas de polietileno de 5000L cada (Fotografia 4), interligadas por meio de tubulação de PVC; a bomba helicoidal (Fotografia 5), provém a pressão necessária para a passagem do esgoto por meio do sistema de aquecimento, e posterior entrada no reator UASB (Fotografia 6 e Fotografia 7).

Utilizou-se uma bomba volumétrica helicoidal com motor WEG, modelo FM89524. Utilizando bomba helicoidal modelo Nemo, o volume de esgoto bombeado foi controlado utilizando um inversor de frequência. A fim de assegurar as condições mesofílicas e diminuir o efeito da diferença de temperatura no estudo, optou-se por pré-aquecer a aproximadamente 35°C o esgoto afluente ao reator UASB. O esgoto foi pré-aquecido por meio da passagem do mesmo por uma serpentina de cobre em banho maria, com temperatura 35 ± 5 °C.

Figura 5 - Esquema de alimentação do reator



Fonte: Elaborado pelo Autor (2018).

Fotografia 4 - Sistema de reservatórios para o armazenamento de esgoto



Fonte: Registrada pelo autor (2018).

Fotografia 5 - Bomba helicoidal utilizada no estudo



Fonte: Registrada pelo autor (2018).

Fotografia 6 - Reator UASB Utilizado no estudo, fotografado pela lateral esquerda



Fonte: Registrada pelo autor (2018).

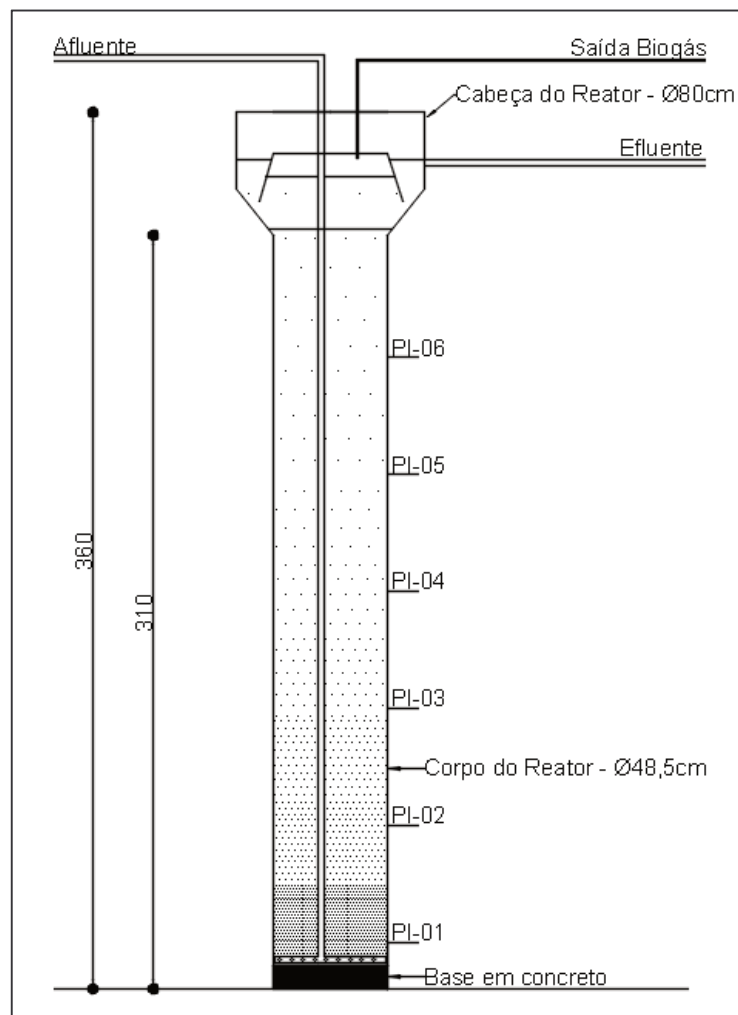
Fotografia 7 - Reator UASB Utilizado no estudo, fotografado pela lateral direita



Fonte: Registrada pelo autor (2018).

A vazão de entrada teórica do protótipo de reator UASB foi de 70L/h (1,68 m³/dia), pequenas variações deste valor serão apresentadas na seção de resultados. A alimentação do reator foi contínua. A ETE onde o reator está localizado é coberta, o que contribui para a estabilidade térmica do reator. O modelo de reator utilizado está representado em corte na Figura 6, e apresenta pontos de amostragem a cada 50cm, permitindo a elaboração de um perfil vertical das características do meio reacional.

Figura 6 - Modelo do reator UASB



Fonte: Elaborado pelo Autor (2018).

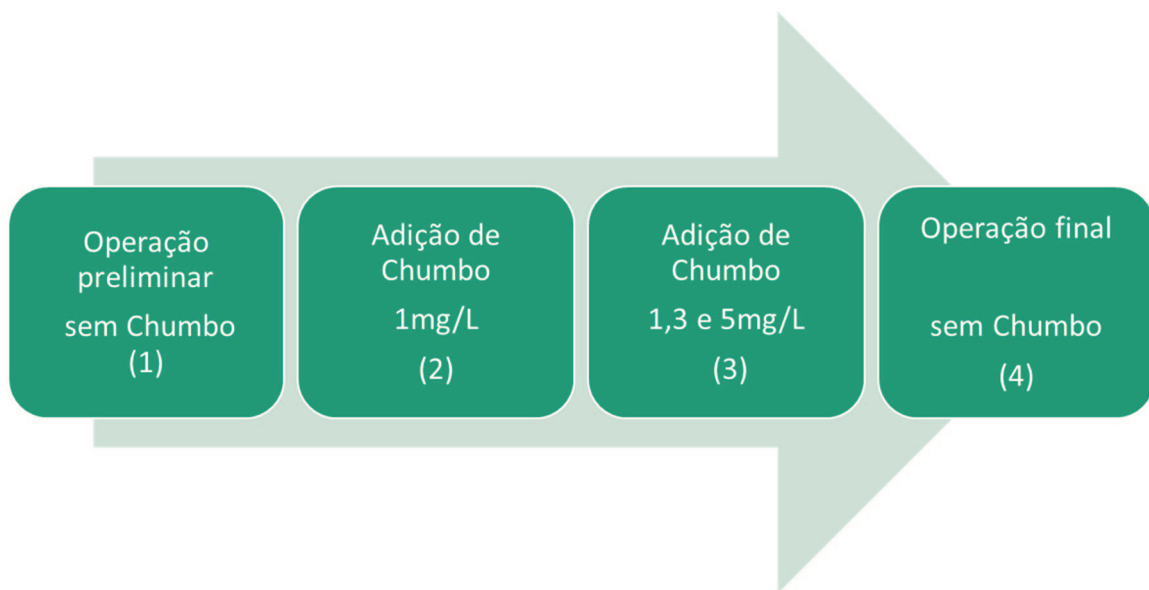
3.2 ETAPAS

Os objetivos específicos deste trabalho levaram ao desenvolvimento de etapas sequenciais quanto a concentração de chumbo e periodicidade das análises do mesmo. Após o levantamento bibliográfico, desenvolveu-se o trabalho em 3 etapas

sequenciais e uma etapa preliminar, a fim de estudar o comportamento do chumbo no meio, conforme apresentado na Figura 7.

Inicialmente, na Etapa 1, considerada como etapa preliminar, verificou-se bibliografia existente sobre a operação do reator e operou-se o reator sem chumbo de forma preliminar por 4 semanas, a fim de verificar seu funcionamento. Na Etapa 2, operou-se o reator durante 5 semanas, com a adição de 1mg/L de chumbo, a fim de se avaliar a acumulação de chumbo no lodo e consequente remoção do efluente. Na Etapa 3, durante 3 semanas, ocorreu a adição de chumbo de 1, 3 e 5mg/l, respectivamente, focando os estudos na remoção de chumbo do efluente. Na Etapa 4, operou-se o reator por 6 semanas e objetivou verificar a dessorção do chumbo ou arraste do mesmo no lodo do reator, operando apenas com esgoto sanitário.

Figura 7 - Etapas de estudo



Fonte: Elaborado pelo Autor (2018).

Em todas as etapas foram realizadas as análises referidas no item 3.3 análises fisico-químicas.

3.2.1 ETAPA 1 - Operação preliminar sem chumbo

Inicialmente operou-se o reator por 4 semanas a fim de obter-se resultados preliminares, sobre o correto funcionamento do mesmo, e ajustou-se problemas quanto a sua operação.

3.2.2 ETAPA 2 - Verificação do acúmulo de chumbo no lodo

A etapa inicial procurou verificar a acumulação de chumbo no lodo, de forma a caracterizar assim a sua remoção.

A adição de $Pb(NO_3)_2$ se deu por meio da solução de Nitrato de Chumbo II P.A., fornecido pela empresa Metaquímica, em solução de água deionizada, e posterior adição ao esgoto sanitário com agitação hidráulica, de forma a atingir a maior homogeneidade possível de distribuição da solução no reservatório de esgoto. Com um padrão esperado de entrada de 1 mg/L de Pb no reator, tal valor foi adotado por ser 100x maior que o valor mínimo de detecção do método 3111 B, do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMWW), 23^a ed., utilizado pelo laboratório, desta forma, adicionou-se 1,5984 g de nitrato de chumbo a cada 1000L de esgoto do reservatório.

Optou-se por não agitar o reator, de modo a diminuir efeitos do contato do chumbo com os sedimentos no interior do reservatório. A cada carga estimou-se o volume de esgoto que entrou no sistema, e então se acrescentou a quantidade de $Pb(NO_3)_2$ necessária. Não foram adicionados sais de maneira a aclimatar as bactérias, pois o valor adicionado está abaixo do limite de inibição proposto pela literatura. (MALINA; POHLAND, 1992).

Devido à limitação de volume imposta pelos reservatórios, optou-se por abastecê-los e ajustar a sua concentração 3 vezes por semana.

Durante esta etapa, analisou-se o chumbo tanto em efluente quanto em lodo, com periodicidade semanal, considerando tal periodicidade suficiente para verificar tal efeito.

Tais análises ocorreram da Semana 1 até a Semana 5, do estudo.

3.2.3 ETAPA 3 - Influência de diferentes concentrações de chumbo

Após a verificação da acumulação de chumbo no lodo, objetivou-se verificar se sua remoção variava por conta da concentração de chumbo na entrada do reator UASB.

Para tanto monitorou-se a remoção de chumbo do efluente do reator, por meio da entrada e saída do mesmo, 5 vezes por semana, para então adicionar $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ nas seguintes concentrações:

- Semana 6: concentração de 1 mg/L;
- Semana 7: concentração de 3 mg/L;
- Semana 8: concentração de 5 mg/L.

O monitoramento do acúmulo de chumbo no lodo ocorreu de forma semanal. Tais análises ocorreram da Semana 6 até a Semana 8.

3.2.4 ETAPA 4 - Efeitos do chumbo residual no lodo

Objetivou-se nesta etapa verificar uma possível remoção do chumbo aderido ao lodo quando ao retorno da operação com esgoto sanitário. Para tanto não se adicionou chumbo ao efluente.

Nesta etapa a análise de chumbo no efluente e no lodo ocorreu semanalmente. Tais análises ocorreram da Semana 8 até a Semana 14.

3.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

O reator UASB foi monitorado através de diversas análises físico-químicas, realizadas por meio de coletas *in loco*, para posterior análise em laboratório ou ainda por equipamentos de campo.

3.3.1 Monitoramento diário

Os parâmetros monitorados diariamente estão apresentados na Tabela 1. Estas medições são de simples execução e resultado instantâneo.

Tabela 1 - Análises Diárias

PONTO	Vazão	Temperatura	pH
Entrada		X	
Saída	X	X	
PI-04			X
Biogás	X		

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

3.3.1.1 Vazão

Considerou-se a vazão do efluente igual à vazão afluyente. A confirmação da vazão do efluente foi considerada importante para assegurar que o TDH fosse conforme o planejado.

A vazão de biogás foi medida por meio de um medidor de gases Hemon HM – 02 (Fotografia 8), conectado ao tubo de saída de biogás, registrando as medidas diariamente. A Figura 8 apresenta o sistema pelo qual o biogás foi amostrado para verificação de composição e medição de vazão. Pela figura, observa-se que pequenas variações podem ser causadas pela presença do coletor plastic bag (Fotografia 9) ou até mesmo do selo hídrico.

Fotografia 8 - Medidor de gases Hemon, utilizado no estudo



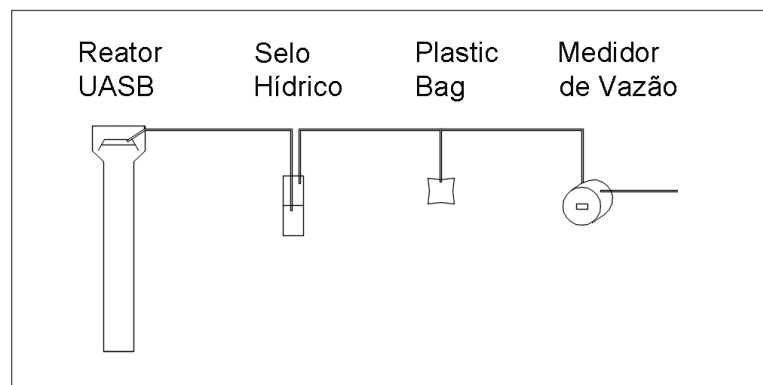
Fonte: Registrada pelo autor (2018).

Fotografia 9 - Plastic bag utilizada para a amostragem dos gases



Fonte: Registrada pelo autor (2018).

Figura 8 - Esquema de amostragem de biogás e medição de vazão



Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

3.3.1.2 Temperatura

Utilizou-se um termômetro Incoterm I002/15 para a verificação da temperatura do afluente e efluente, aferidas após a amostragem.

3.3.1.3 pH

Utilizou-se tiras medidoras de pH para medir o pH dentro do reator diariamente, após amostragem no ponto PI-04, verificando uma possível mudança repentina de pH, danosa ao meio, possibilitando uma resposta rápida caso necessário.

3.3.2 Análises Semanais

Os parâmetros analisados com periodicidade semanal estão apresentados na Tabela 2. Informações detalhadas sobre a execução de cada um destes parâmetros são fornecidas nos subcapítulos a seguir. Chernicharo (2007), recomenda o monitoramento semanal de DQO, ácidos orgânicos voláteis, alcalinidade, sólidos totais e voláteis, entre outros.

As análises de Chumbo Total, DQO, Nitrogênio amoniacal e total e fósforo foram executadas em laboratório externo, credenciado pelo IBAMA, Fepam, Conselho regional de química (5ª região) e Conselho regional de biologia (3ª região).

Tabela 2 - Análises semanais de efluentes

PONTO	DQO	Alcalinidade e Acidez	Sólidos (SV, ST, SF)	Chumbo Total	Sulfato	% Metano
Entrada	X	X	X	X	X	
Saída	X	X	X	X	X	
Lodo (PI-02)			X	X		
Biogás						X

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

3.3.2.1 DQO

A DQO foi analisada visando observar a eficiência de remoção de matéria orgânica pela DA e possível influência do chumbo. Foram amostrados os pontos de entrada e saída objetivando mostrar a variação de matéria orgânica entre estes pontos, caracterizando o principal objetivo da DA, a remoção de matéria orgânica.

A amostragem ocorreu em frascos de vidro previamente higienizados com preservação em ácido sulfúrico e refrigeração, e posterior envio para laboratório externo.

3.3.2.2 Alcalinidade e acidez

Foram analisadas a alcalinidade e acidez do reator nos pontos afluente e efluente, para verificação de um possível acúmulo de AGV ou potencial instabilidade no reator que necessitasse atenção.

3.3.2.3 Série de Sólidos

Foram analisados os sólidos no afluente, efluente e lodo, visando verificar a distribuição entre sólidos totais, voláteis e fixos.

3.3.2.4 Sulfatos

Embora não citado como essencial para o monitoramento de um reator UASB pela bibliografia tradicional (CHERNICHARO, 2007), optou-se pela realização deste ensaio por uma possível influência da sulfetogênese na especiação do chumbo.

Os sulfatos fazem parte da composição dos esgotos, levando à ocorrência de sulfetogênese nos reatores anaeróbios, gerando maus odores e a oxidação dos equipamentos. Quando reduzidos a sulfetos, se tornam tóxicos para o tratamento ao atingir 200 mg/L, inclusive, a norma brasileira vigente limita os lançamentos até 1,0 mg/L S. (CONAMA, 2011). Podem combinar-se com cátions, como metais pesados em solução, formando precipitados insolúveis quando em pH neutro. (JORDÃO; PESSÔA, 2005). A concentração de sulfatos pode variar de 20 a 50 mg/L, a depender da força do esgoto. (METCALF AND EDDY, 2003).

3.3.2.5 Caracterização dos Gases

Executou-se a caracterização do biogás com a periodicidade semanal, utilizando um medidor de gases múltiplo, modelo Eagle II da RKI Instruments. Determinando o percentual de metano e gás sulfídrico.

3.3.2.6 Chumbo

3.2.2.6.1 Efluente

A análise de chumbo possibilita um elevado tempo de preservação antes da análise, até 6 meses, desde que o nível de precisão requerido seja em mg/L e que as amostras sejam preservadas com HNO₃, até pH<2, logo que coletadas. (APHA, 2017). Após a acidificação, as mesmas foram estocadas refrigeradas, até a análise, que foi realizada por um laboratório externo.

As análises foram realizadas por meio de espectrometria de absorção atômica, seguindo os métodos 3111 B, do SMWW 23^a ed., para efluente e para o Lodo (APHA, AWWA, WEF, 2017).

3.2.2.6.2 Lodo

A amostra foi mantida resfriada sem preservação até a chegada em laboratório, onde foi seca, digerida e posteriormente analisada por espectrofotometria de absorção atômica.

3.3.3 Análises Mensais

Foram executadas mensalmente – a cada 4 semanas – as análises apresentadas na Tabela 3. Optou-se por sua análise mensal por desempenharem papel importante como nutrientes, mas não serem costumeiramente causa de problemas no reator, ou objeto de remoção pelo mesmo.

O acompanhamento dos nutrientes (N e P) necessários para a digestão anaeróbia e sua eventual remoção foi realizado através das análises de nitrogênio e fósforo.

Tabela 3 - Análises mensais

PONTO	Nitrogênio Total (Kjeldahl)	Nitrogênio Amoniacal	Fósforo Total
Entrada	X	X	X
Saída	X	X	X

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

3.3.4 Métodos de Análise

As análises não foram descritas detalhadamente neste subcapítulo, pois os métodos constam no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, AWWA, WEF, 2017), e são consagrados na química ambiental. A Tabela 4 apresenta quais os métodos que foram utilizados para as análises.

Tabela 4 - Métodos de análise

Parâmetro	Método
Alcalinidade Parcial e total	Dilallo e Albertson (1961)
Chumbo Total	SMWW 23 ^a 3111 B, EPA 3050B – efluente SMWW 23 ^a 3111 B – Lodo
DQO	SMWW 23 ^a 5220 B
Fósforo	SMWW 23 ^a 4500-P, B e E
Nitrogênio Amoniacal	SMWW 23 ^a 4500 NH ₃ B e C
Nitrogênio Total	SMWW 23 ^a 4500 N _{org} B / NH ₃ B e C
Série de sólidos	SMWW 22 ^a - 2540-B, 2540-E

Fonte: Elaborado pelo autor (2017).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 OPERAÇÃO PRELIMINAR SEM CHUMBO

Para a concepção dos resultados preliminares monitorou-se a operação do reator por um período de tempo de quatro semanas, sem adição de chumbo ao reator.

4.1.1 Monitoramento da operação do reator com esgoto sanitário

Abaixo apresentam-se as características iniciais de operação do reator, objetivando verificar as condições de operação prévias à adição de chumbo no efluente. Destaca-se que parte dos ensaios realizados nessa etapa diferem-se das partes subsequentes.

Os resultados da operação nas 4 semanas iniciais são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Acompanhamento diário do reator

Semana	TDH (h)	Temperatura entrada (°C)	Temperatura saída (°C)	Biogás (L)
1	13,53	28,83	21,50	Desativado
2	21,53	28,60	19,80	Desativado
3	12,32	35,22	26,00	5,41 (em 2 dias)
4	11,64	35,50	26,25	9,99

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

O tempo de detenção hidráulica teve variação considerável na segunda semana, causada por problemas na bomba. Configurou-se o medidor de frequência de forma que a vazão se aproximasse a 12 horas.

Salienta-se que a operação no período preliminar utilizou aquecimento do afluente apenas a partir da terceira semana de trabalho. A opção pelo pré-aquecimento veio por necessidade de diminuir o efeito da temperatura nos resultados, de modo a limitar a variação devido a fatores externos.

A medição de biogás iniciou-se apenas na terceira semana e, embora com poucas medições, logo verificou-se que estava produzindo biogás, chegando a 9,99 L em uma semana. Os resultados das medições de biogás são corroborados pelos

resultados de DQO, apresentados na Tabela 6, demonstrando a eficiência na remoção de carga orgânica.

Tabela 6 DQO de Entrada e Saída

Semana	Entrada (mg/L)	Saída (mg/L)
1	412,5	192,5
3	89	53,5

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

A fim de verificar um possível acúmulo de AGVs, assim como assegurar que o reator estava em condições estáveis antes do início da operação, realizou-se análises de acidez e alcalinidade, conforme exposto na Tabela 7 e 8. Observou-se que o pH na entrada e saída do reator obteve valores acima de 7, embora com tendência de queda nas primeiras 2 semanas. Não foi observado aumento da concentração de AGV, embora na segunda semana tenha ocorrido um consumo em potencial destes, acredita-se que tal efeito possa ter ocorrido por conta do elevado TDH, ou ainda que tenha ocorrido algum erro na amostragem, pois o resultado se encontra fora do padrão. Considerando que o lodo utilizado como inóculo para o reator é o lodo de um reator UASB da própria universidade, já adaptado ao padrão de esgoto recebido por ela, não era esperado este acúmulo. Tal fator ainda é corroborado pela operação contínua do reator, possibilitando um equilíbrio entre as fases da digestão anaeróbia, ao invés de fases quase sequenciais por um reator em batelada.

Tabela 7 - Análises de acidez e alcalinidade – Entrada do reator

Semana	Alc. total (mg CaCO ₃ /L)	AAV (mg CaCO ₃ /L)	AB (mg CaCO ₃ /L)	AGV (mg CH ₃ COOH/L)	pH
1	270,0	140,2	129,8	168,3	7,8
2	307,8	105,5	202,2	126,7	7,8
3	223,7	81,4	142,3	97,7	7,1
4	204,2	81,4	122,9	97,7	7,2

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Tabela 8 - Análises de acidez e alcalinidade – Saída do reator

Semana	Alc. total (mg CaCO ₃ /L)	AAV (mg CaCO ₃ /L)	AB (mg CaCO ₃ /L)	AGV (mg CH ₃ COOH/L)	pH
1	271,2	158,3	112,9	190,0	7,5
2	312,6	41,3	271,3	49,6	7,3

3	218,9	95,0	123,9	114,0	7,1
4	228,6	76,9	151,7	92,3	7,3

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

4.1.2.1 Verificações preliminares quanto ao Chumbo

Para verificar se não haveria presença de chumbo no esgoto misto a ser inserido no reator, bem como dentro do equipamento, em locais específicos, amostrou-se os pontos de 2 a 6 do reator para a análise como efluente, os resultados estão expressos na Tabela 9.

Observou-se no PI-03 resultado de 0,64 mg/L de chumbo no efluente, tal resultado não era esperado, e ao realizar a análise novamente da mesma amostra obteve-se o resultado de 0,57 mg/L. Observa-se que esta análise é preservada em HNO₃, e para realizar a amostragem não é executada a filtragem, podendo tal resultado ser consequência de lodo contido na amostra, pois o PI-03 está instalada antes do separador trifásico do reator, na manta de lodo.

A seção 4.5 apresenta os resultados específicos das análises de chumbo. Para fins de entendimento dos resultados preliminares adianta-se que, na semana 4, realizou-se amostragem de lodo no PI-02, obtendo o resultado de 12,2 mg/g, indicando que já havia presença de chumbo no lodo, antes da adição sintética do mesmo no esgoto.

Tabela 9 - Análise de chumbo nos pontos do reator, realizada na semana 2 – sem chumbo adicionado externamente.

Ponto	Chumbo Total (mg/L)
PI-06	0
DUP 05	0
PI-05	0
PI-04	0
PI-03	0,64 mg/L
Pi-02	0
Afluente	0
Efluente	0

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

4.2 MONITORAMENTO DA OPERAÇÃO DO REATOR

Optou-se por apresentar os resultados das etapas 2, 3 e 4 em um único gráfico para cada um dos parâmetros, a fim de facilitar a possível influência de cada uma das etapas.

4.2.1 Vazão

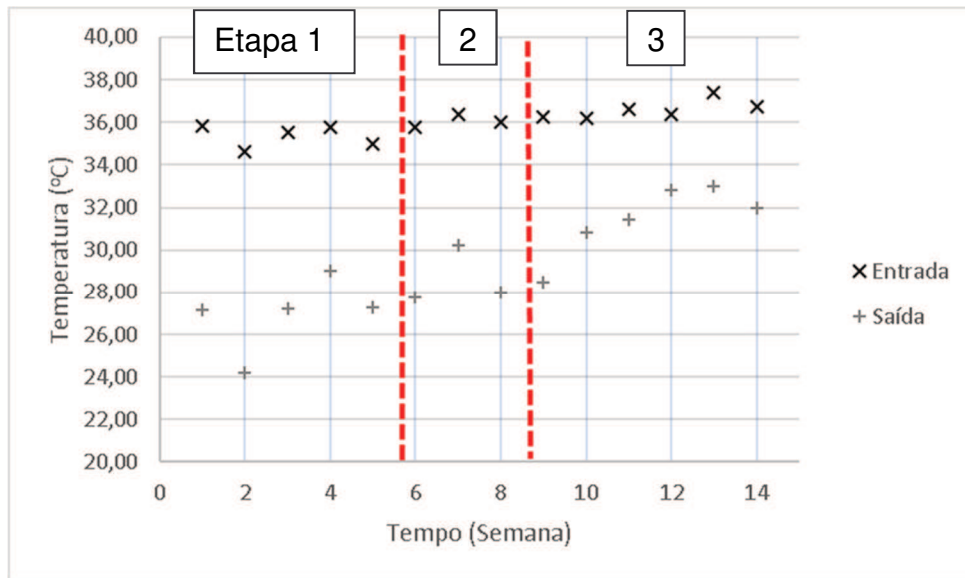
O tempo de detenção hidráulica, quando em projeto, é dependente da temperatura, considerando um esgoto de temperatura média de 20°C, o tempo de detenção hidráulica (TDH) pode variar de 6 a 16 horas. Especificamente para o caso de temperatura do esgoto maior que 25°C, considera-se para a vazão média $TDH \geq 6$ horas, e para vazão máxima $TDH \geq 4$ horas. (CHERNICHARO, 2007). A vazão do reator UASB foi mantida aproximadamente constante, com TDH médio de $12,88 \pm 0,97$ horas. A variação na vazão, apresentada no estudo, é consequente de problemas que ocorreram na bomba, variações normais de uma bomba helicoidal, ou ainda ajustes manuais para acertar estes diferentes tempos de detenção hidráulica.

4.2.2 Temperatura

O sistema operou em condições mesofílicas. Apresentam-se no Gráfico 1 as medições de temperatura na entrada e saída, exibindo as etapas divididas por uma linha tracejada em vermelho. Obtiveram-se temperaturas aproximadamente constantes na entrada, e levemente alteradas na saída. Observou-se que a variação da temperatura foi causada majoritariamente por influências externas, devido ao reator não ser isolado termicamente, e o Rio Grande do Sul estar localizado em uma região subtropical úmida. A temperatura média ficou em $36,03 \pm 0,71$ °C.

Observa-se que a temperatura do efluente manteve-se na maioria do tempo acima dos 25°C. A temperatura do efluente é a mais baixa ao longo do reator, por se encontrar mais à jusante em relação à entrada de esgoto aquecido. Mccarty (1964) apresenta como condições ótimas, para o tratamento anaeróbio, temperaturas entre 29,44 e 37,77°C.

Gráfico 1 - Temperatura na entrada e saída do reator



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

4.2.3 pH no Interior do Reator

Obteve-se pH = 7 em todas as amostragens do monitoramento do pH interno no Pi-04 do reator. Vale ressaltar que tal ensaio ficou limitado pela precisão das tiras de pH, mas indica que não houve acidificação ou aumento de pH capaz de causar a inibição total ou parcial da biota do reator, no intervalo de análise.

Considera-se valores de pH entre 6,6 e 7,6; uma condição ótima para o tratamento anaeróbio, assim como espera-se que o pH do esgoto varie entre 6,5 e 7,5, aproximadamente. (JORDÃO; PESSÔA, 2005; MCCARTY, 1964). Frisa-se que, pela característica do efluente, não foi necessária uma correção de pH ou alcalinidade.

Resultados do pH na entrada e saída do reator são apresentados em monitoramento semanal na sessão “4.3.2 Alcalinidade e AGV”.

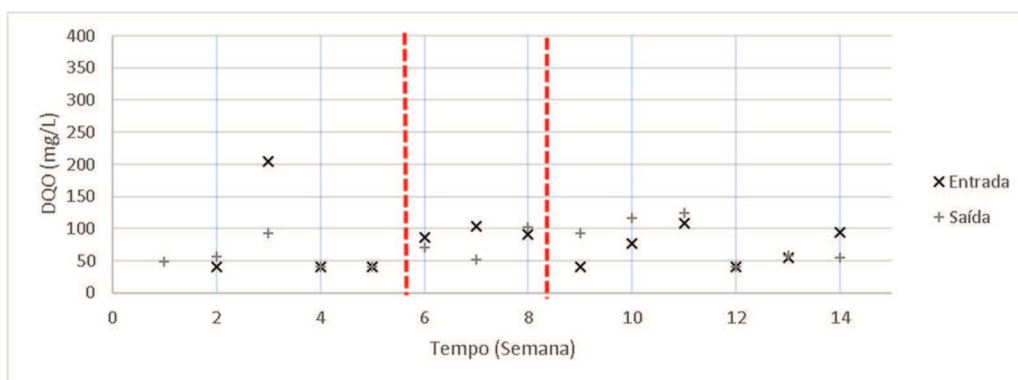
4.3 RESULTADOS ANALÍTICOS

Optou-se por apresentar os resultados das etapas 2, 3 e 4 em um único gráfico para cada um dos parâmetros, a fim de facilitar a possível influência de cada uma das etapas.

4.3.1 DQO

Os resultados apresentados pelo reator, quanto a este parâmetro, utilizado neste estudo são apresentados no Gráfico 2. O resultado da DQO de entrada, no gráfico, na primeira semana não é apresentado, pois é um *outlier* (resultado fora da curva), com DQO de 2354,4. Observa-se que o limite mínimo de detecção do método era de 40 mg/L, e tal limite foi atingido por mais de uma vez, sendo o dado computado no gráfico como este limite. Considera-se que isto ocorreu muito provavelmente pela utilização de um sistema misto de coleta de esgoto, com entrada de água da chuva.

Gráfico 2 - Resultados da Análise de DQO para Entrada e Saída



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

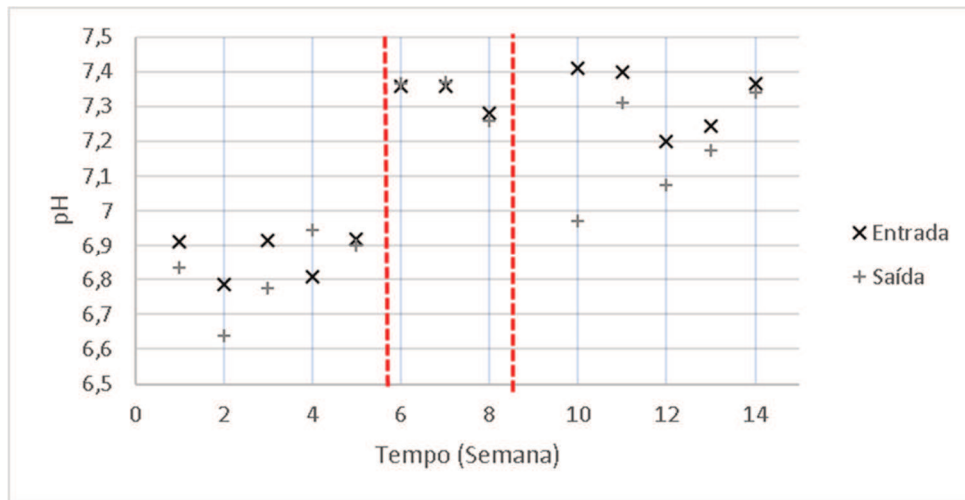
Em diversas semanas (2, 8, 9, 10 e 11) o valor da DQO de entrada foi o mesmo que a DQO de saída, tal casualidade poderia ser explicada devido ao tempo de detenção do reator, já que o efluente coletado é de um TDH após o afluente, de forma que as condições do afluente podem sim variar.

4.3.2 Alcalinidade e AGV

Nos gráficos a seguir são apresentados os resultados para as análises de pH, Alcalinidade Total (At), Alcalinidade devida à bicarbonatos (Ab), Concentração total de ácidos voláteis (AAV), e concentração de AGVs.

As medições de pH nas amostras de entrada e saída do reator são apresentadas no Gráfico 3 observa-se pequena variação entre os valores de entrada e saída.

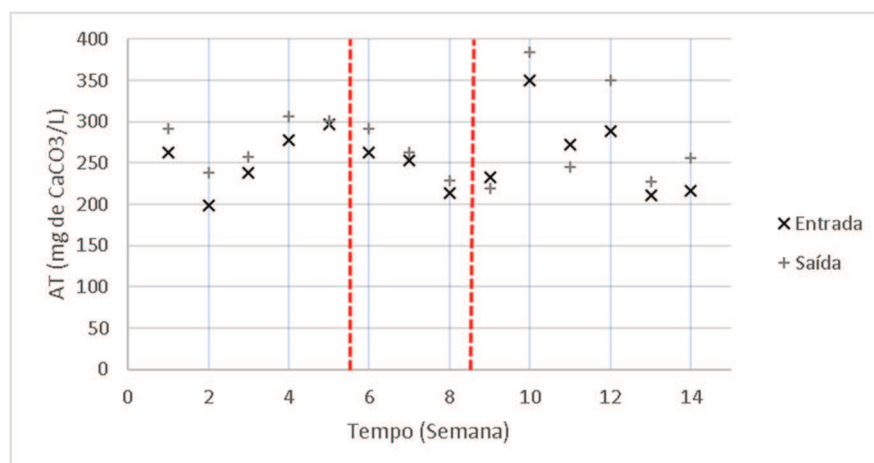
Gráfico 3 - pH na entrada e saída do reator



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

A alcalinidade total tem importante efeito tampão no processo de digestão anaeróbia, impedindo mudanças repentinas de pH. As medições de Alcalinidade total nas amostras de entrada e saída do reator são apresentadas no Gráfico 4, onde observa-se pequena superioridade nos valores apresentados na saída, indicando formação de ácidos voláteis que contribuem para a alcalinidade.

Gráfico 4 - Alcalinidade total na entrada e saída do reator

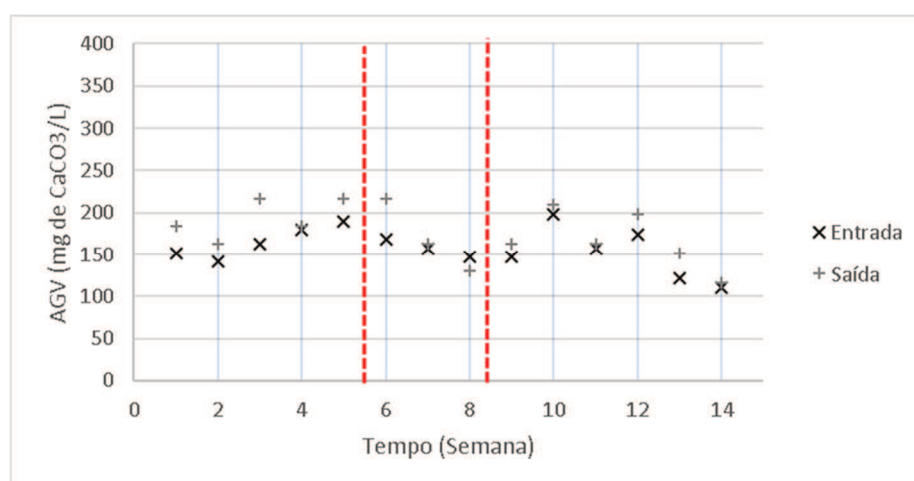


Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

A hipótese de formação de ácidos voláteis pelo processo de tratamento tem sua validade corroborada pelo Gráfico 5, nos quais são apresentados os valores de concentração de ácidos voláteis. Observa-se que os valores encontrados para a saída, usualmente foram maiores que para a entrada, porém, nas semanas 7 e 8 este evento não ocorreu.

Os resultados encontrados para a concentração de ácidos graxos voláteis são apresentados no Gráfico 5 e mostram acréscimo da quantidade de AGV na saída, em relação à entrada. Tal acréscimo não foi suficiente para causar um acúmulo de AGV no reator, o que levaria a sua acidificação.

Gráfico 5 - Concentração de ácidos graxos voláteis na entrada e saída do reator

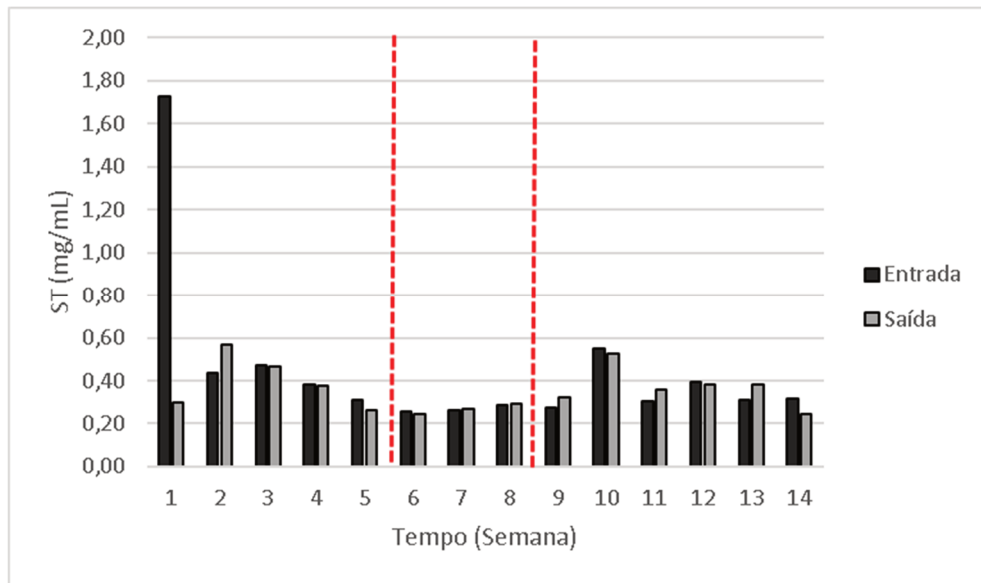


Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

4.3.3 Série de sólidos

O Gráfico 6 apresenta o resultado de sólidos totais no reator, observa-se que o mesmo não foi eficaz na remoção de sólidos, obtendo diversas vezes valores superiores na saída em comparação aos de entrada. Tal efeito pode ter sido causado por falta da retirada de lodo do reator, que havia sido pré-estabelecida em menor quantidade possível, a fim de manter o lodo com elevado teor de chumbo. Desta forma o reator encontrava-se arrastando sólidos na saída, fato já ocorrido em outros casos da literatura, como em Valdez (2016). Destaca-se que, após a amostragem da semana 11, foi retirado o volume de 60L de lodo.

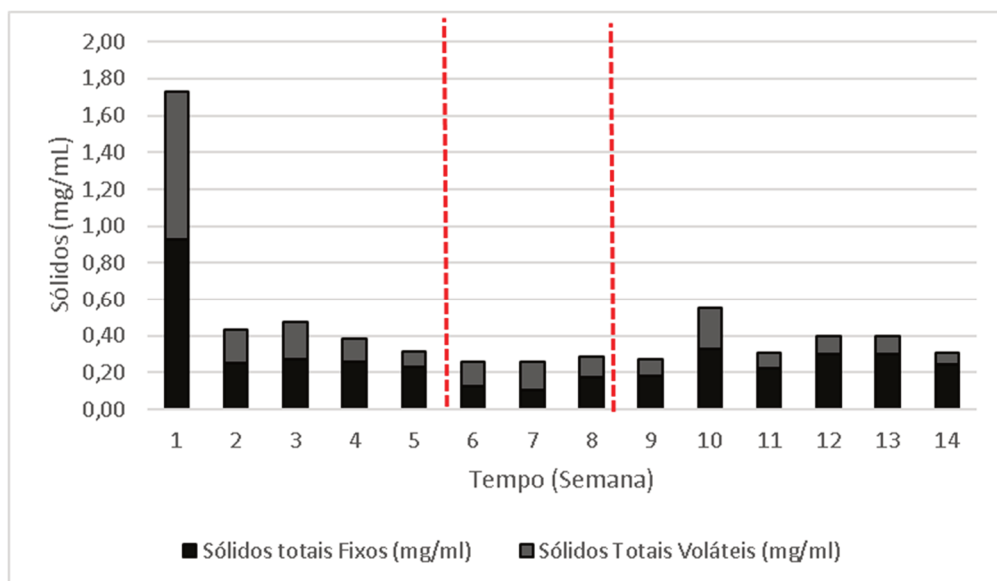
Gráfico 6 - Sólidos totais em efluente na entrada e saída do reator



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

O Gráfico 7 apresenta a distribuição de sólidos na entrada do reator. A partir dos dados amostrados, obteve-se a média de $0,45 \pm 0,38$ mg/mL para sólidos totais; $0,28 \pm 0,20$ mg/mL para sólidos fixos; e $0,17 \pm 0,18$ mg/mL para sólidos voláteis.

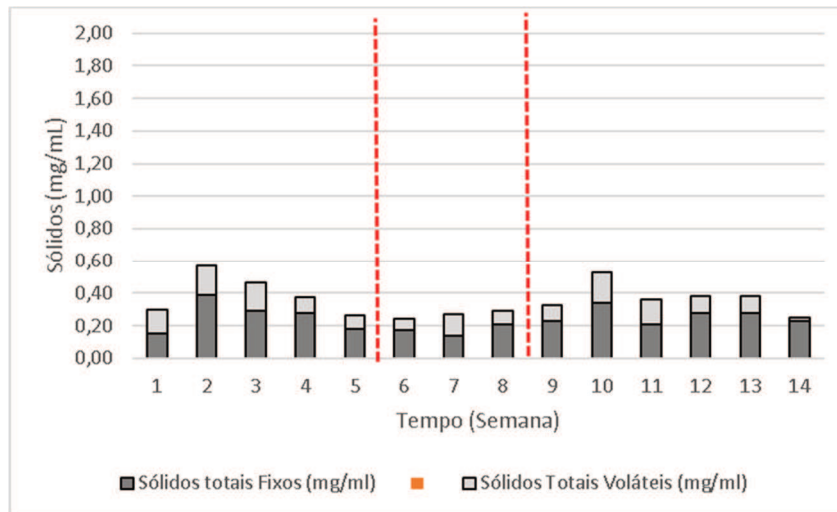
Gráfico 7 - Distribuição entre Sólidos Fixos e Voláteis em efluente na entrada do reator



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

A distribuição de sólidos totais e sólidos totais voláteis na saída do reator está apresentada no Gráfico 8. A média obtida foi de $0,35 \pm 0,10$ mg/mL para sólidos totais; $0,24 \pm 0,07$ mg/mL para sólidos fixos; e $0,11 \pm 0,05$ mg/mL para sólidos voláteis.

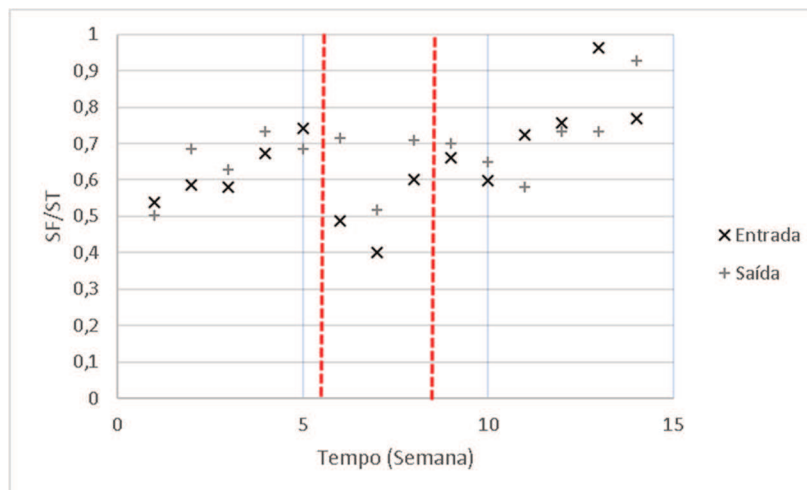
Gráfico 8 - Distribuição entre Sólidos Fixos e Voláteis em efluente na saída do reator



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Por meio do Gráfico 9 observa-se a relação SF/ST, a qual obteve média de $0,65 \pm 0,14$ na entrada do reator e $0,68 \pm 0,10$ na saída.

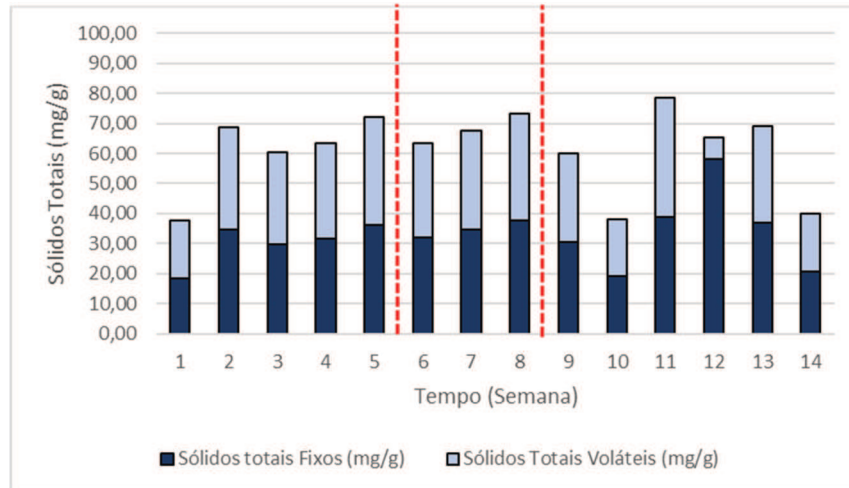
Gráfico 9 - Relação Sólidos Fixos/Sólidos voláteis na entrada e saída do reator.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

A análise de sólidos no interior do reator é apresentada no Gráfico 10. Um leito de lodo muito concentrado é formado por um reator UASB após alguns meses de operação, com valores variando de 40 a 100g ST/L. (CHERNICHARO, 2007).

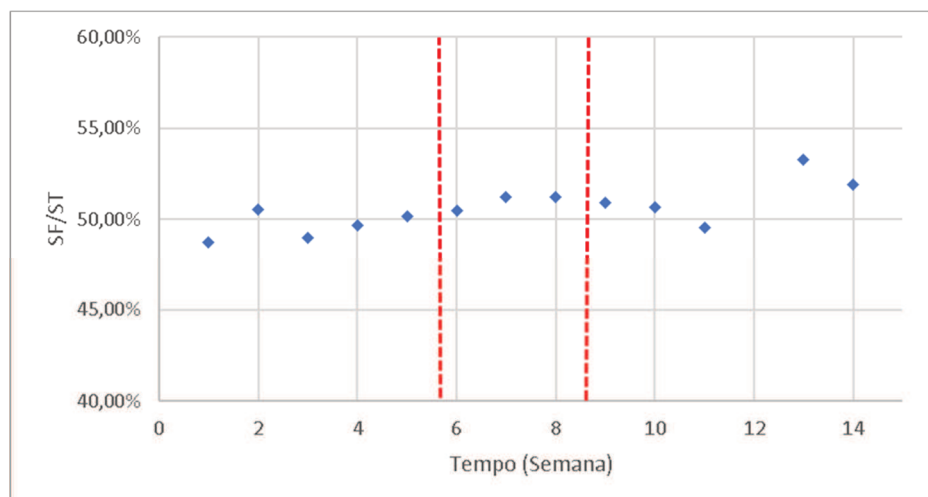
Gráfico 10 - Distribuição sólidos fixos e voláteis - Lodo



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

A relação SF/ST do lodo do reator é apresentada no Gráfico 11, o gráfico aponta que ao longo do tempo houve um pequeno aumento na relação, indicando um maior teor de sólidos fixos do que inicialmente. Observa-se que na semana 12 o resultado chegou em 89%, acredita-se que ocorreu erro na configuração da temperatura da mufla nesta semana.

Gráfico 11 - Relação SF/ST no lodo do reator

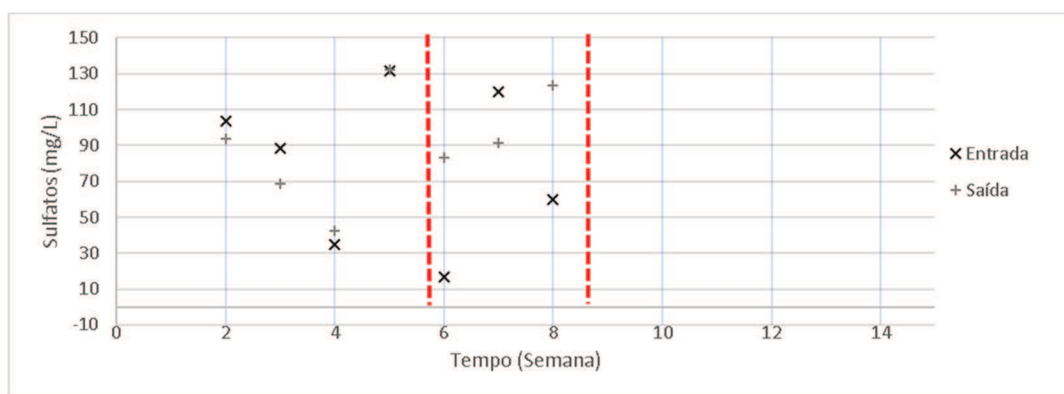


Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

4.3.4 Sulfatos

A sulfetogênese tem como característica a redução da concentração do íon sulfato após o tratamento, logo o efluente apresenta menos concentração de sulfato que o afluente, indicando a geração de íon sulfeto e atividade bacteriana. (PINTO; GONÇALVEZ, 1997) O Gráfico 12 apresenta a concentração de sulfatos na entrada e saída do reator nas etapas 1 e 2, no qual observa-se que os valores obtidos são mais altos do que referenciado pela literatura.

Gráfico 12 - Concentração de Sulfatos na entrada e saída do reator



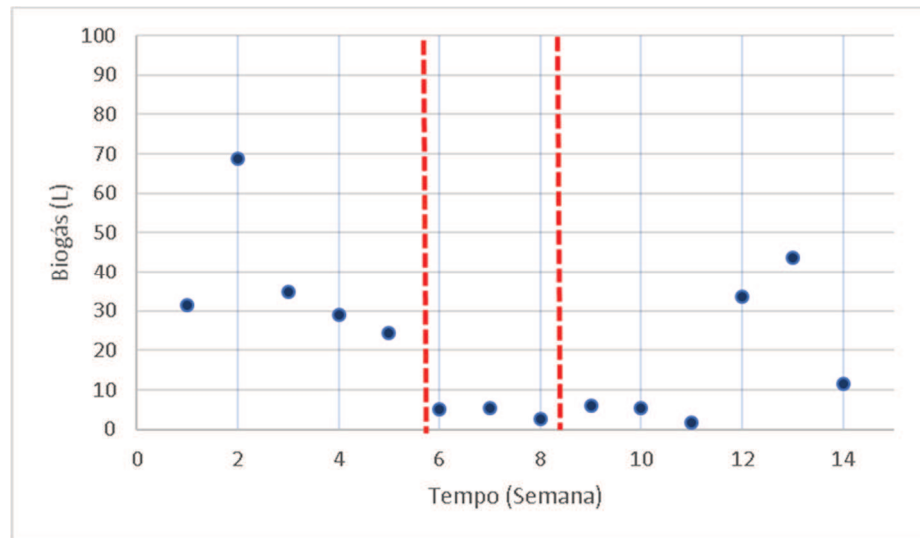
Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

A ocorrência de sulfetogênese no processo é reafirmada pelos resultados apresentados no item 4.3.5 Biogás.

4.3.5 Biogás: composição e vazão

Quanto à produção de biogás, o Gráfico 13 apresenta os resultados da geração semanal. Observa-se que em determinados dias não foi registrada geração de biogás, esta ocorrência pode ser explicada devido à entrada de água da chuva no reator, que será apresentada no item “4.3.1 DQO”. Tal fator não pôde ser evitado já que se tratava de um coletor de sistema misto, que alimentava os reservatórios do reator. Outra possível explicação para a não geração de biogás em determinados dias é a necessidade de acumular pressão suficiente para ultrapassar o selo hídrico.

Gráfico 13 - Produção de biogás semanal

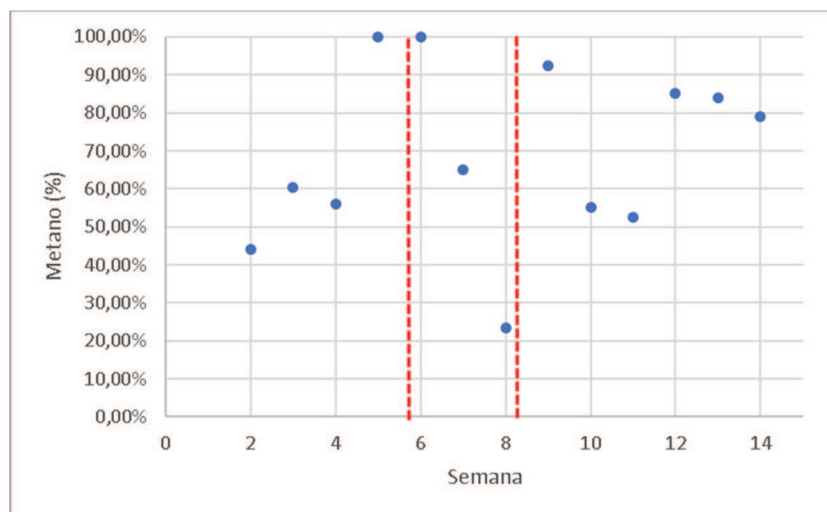


Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Foi suprimido deste gráfico a ocorrência da geração de 115 litros de biogás na décima semana, devido ao fato desta ocorrência acontecer em um momento após a queima de um estator da bomba, o que torna o valor questionável.

O Gráfico 14 apresenta o percentual de metano no biogás produzido pelo reator, observa-se que há picos nas semanas 5 e 6, nas quais o valor de metano medido chega a 100%, salienta-se que este valor é um provável erro de leitura do equipamento. O percentual de metano no biogás obteve média de $69\% \pm 23\%$

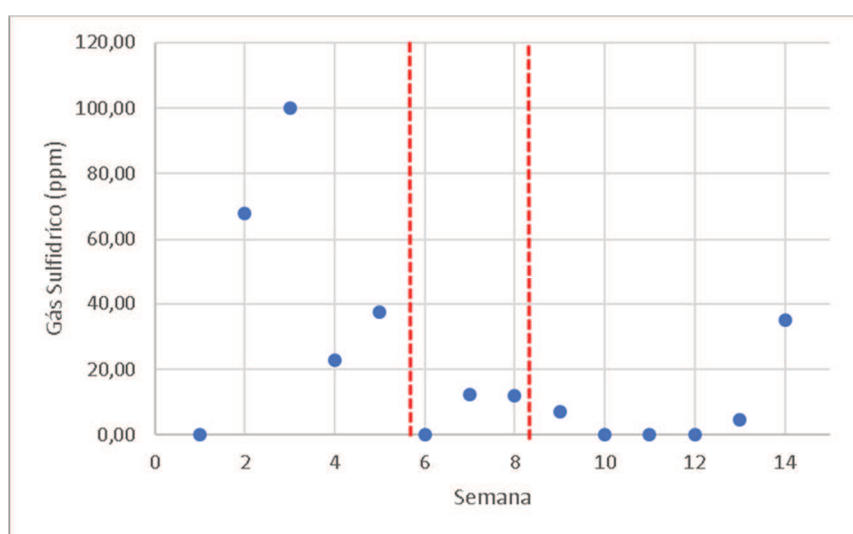
Gráfico 14 - Percentual de metano no biogás produzido pelo reator



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Já o Gráfico 15, apresenta o número de partículas por milhão de gás sulfídrico no biogás. Devido à possibilidade de uma tendência, optou-se por não apresentar a média deste dado. Embora inconclusiva, é válida a lembrança da referência de Malina e Pohland (1992), no item “2.1.1.2.4 Substâncias Tóxicas”, o qual afirma a adição de sulfatos na proporção de 1 mgS/L precipita 1,8 a 2 mg/L de metais potencialmente tóxicos. De forma análoga, a adição de metais precipitará os sulfatos; em contraponto, os dados apresentados em “4.3.4 Sulfatos”, não apresentam tal tendência.

Gráfico 15 - Concentração gás sulfídrico no biogás do reator



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

4.4 MONITORAMENTO MENSAL

4.4.1 Nitrogênio e Fósforo

É usual na entrada de estações de tratamento de esgoto a apresentação de valores entre 20 e 70 mg/L de nitrogênio Kjeldahl. Níveis mais elevados que este podem ser observados em lixiviados de aterros sanitários, efluentes de indústrias de alimentos, entre outros. (SANT'ANNA JR, 2010).

Os produtos de limpeza são fontes usuais de fósforo no ES, resultando em cerca de 50% do fósforo em forma inorgânica, apresentando-se como ortofosfatos, fosfatos e polifosfatos. A parcela orgânica de fósforo é formada majoritariamente por ésteres, polinucleotídeos, ATP, ADP e AMP. Em geral a concentração total de fósforo, usual para ES, se encontra na faixa de 5 a 25 mg/L.

Os resultados obtidos pela pesquisa são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados de nitrogênio e fósforo na entrada e saída do reator.

PARÂMETRO (mg/L)	Semana 2		Semana 6		Semana 10	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
Nitrogênio Total (Kjeldahl)	36,1	44,7	47,4	54,9	64,4	69,1
Nitrogênio amoniacal	32,6	41,7	45,5	47,7	57,1	67,7
Fósforo Total	2,1	2,3	2,3	2,9	2,5	2,4

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

4.4.2 Chumbo

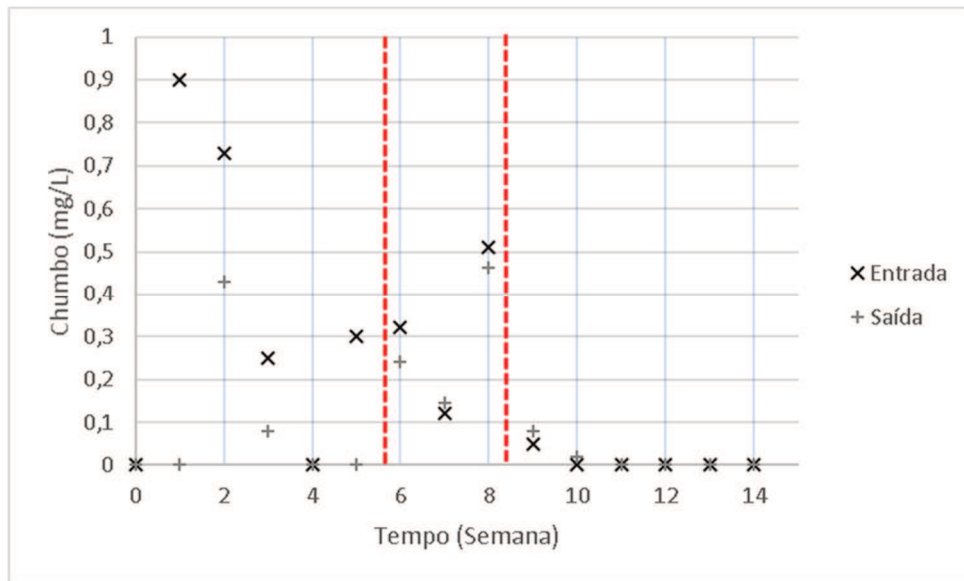
Os resultados da concentração de chumbo no efluente e lodo são apresentados a seguir.

4.4.2.1 Efluente

O método apresenta como limite de quantificação da análise o valor de 0,01 mg/L, valores menores que este são apresentados como tal nos gráficos. Relata-se que, como descrito anteriormente, nas semanas 6, 7 e 8 ocorreram amostragens diárias, então, para a elaboração dos gráficos semanais optou-se por utilizar a média dos valores.

Observa-se no Gráfico 16, a remoção do chumbo do efluente que entra no reator, em relação ao que sai, isto ocorreu em seis das 8 semanas, sendo que na semana 4 não foi identificado o chumbo em ambos os pontos. Cogita-se que nesta semana possa ter ocorrido algum problema de mistura ou outro fator externo. Apenas na semana 7 ocorreram valores maiores de chumbo na saída do que na entrada do reator, tal resultado pode ser melhor analisado ao verificar que a Tabela 11 apresenta um ponto fora da curva. Os resultados da semana 9 apresentam pequena concentração de chumbo na entrada e saída do reator, tal condição é consequente de chumbo residual nos reservatórios e sistema de abastecimento, salienta-se que a amostragem da 9ª semana foi executada aproximadamente 4 TDH após a parada de inserção de chumbo no sistema e drenagem dos reservatórios.

Gráfico 16 - Resultados de chumbo total na entrada e saída do reator



Elaborado pelo autor (2018).

4.4.2.1.1 Etapa 2

Os resultados da etapa 2, na qual variou-se a concentração de chumbo total no afluente e amostrou-se diariamente chumbo na entrada e saída do reator a fim de se verificar a remoção, são apresentados na Tabela 11. Observa-se que não foram atingidas as concentrações esperadas de chumbo na entrada do reator, apresentando inclusive resultados menores na semana 7 do que na semana 6, tal questão pode ser proveniente de problemas de mistura no reservatório afluente, ou ainda algum problema na alimentação de chumbo no reservatório. Observa-se que ao longo dos dias, dentro das semanas, a concentração de chumbo no reservatório apresentou queda, indício de que o lodo restante do esgoto no reservatório poderia estar retendo chumbo.

Tabela 11 - Resultados de chumbo total na entrada e saída do reator, acompanhamento diário.

PONTO	Semana 6	Semana 7	Semana 8
-------	----------	----------	----------

Concentração esperada (mg/L)	1		3		5	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
Dia						
1	0,43	0,25	0,18	0,36	0,61	0,56
2	0,28	0,27	0,17	0,12	0,43	0,6
3	0,32	0,19	0,12	0,07	0,8	0,82
4	0,26	0,2	0,09	0,12	0,48	0,21
5	0,25	0,47	0,05	0,05	0,23	0,13
Média	0,31	0,28	0,12	0,14	0,51	0,46
Desvio Padrão	0,07	0,11	0,05	0,12	0,21	0,29

4.4.2.2 Lodo

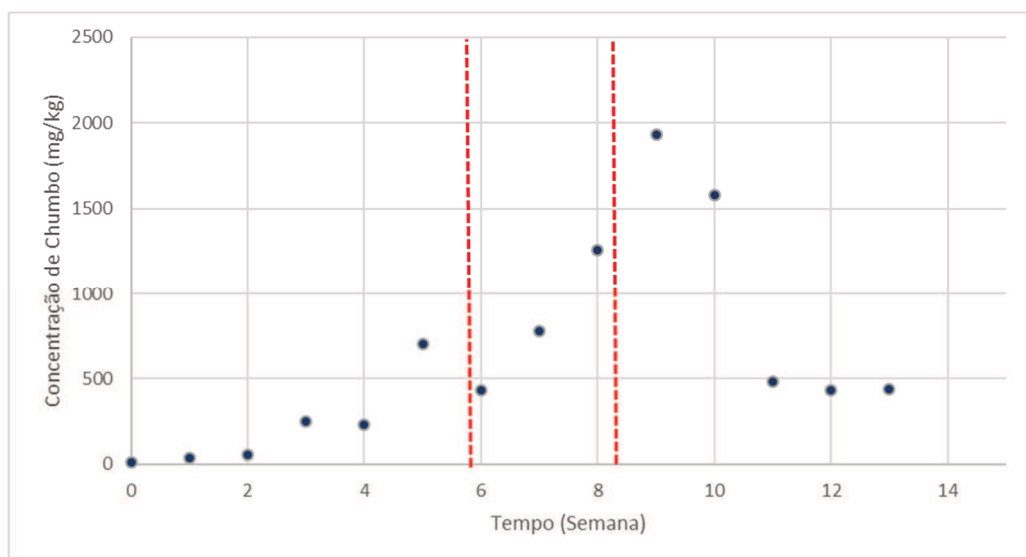
O Gráfico 17 apresenta o acúmulo de chumbo no lodo ao longo do tempo. Observa-se que é claro acúmulo ao longo das primeiras 8 semanas, período no qual o efluente de entrada tinha chumbo em sua composição. Aponta-se que na semana 10 houve entrada de lodo externo no reator, por problemas ao abastecer os reservatórios, tal concepção leva a uma análise mais cuidadosa ao que ocorreu após este período.

Verifica-se que nas semanas 6 a 8 ocorreu um aumento na quantidade de chumbo, com disparidade, em relação aos valores de remoção de chumbo encontrados no efluente na Etapa 2. Tal disparidade acredita-se que possa ter sido causada por conta da entrada de sulfeto de chumbo ou outro composto não solúvel inerte como parte das partículas sólidas na entrada do reator.

Esta teoria ainda corrobora para o fato de que o acúmulo de chumbo no lodo, apresentado no Gráfico 17, que exhibe aumento ao longo do tempo, não seja discordante de uma redução da remoção de chumbo do efluente ao longo do tempo. Na semana 14 não ocorreu ensaio de chumbo no lodo, pois o laboratório recusou-se a fazer, por conta de altos valores e necessidade de secagem do lodo, o qual causava risco ocupacional para o laboratório.

Estudos de Barros (2006), verificaram que a capacidade de biosorção em miligramas de metal (Cr, Ni, Cd, Cu e Co) por grama de lodo, referenciado neste estudo como acúmulo de metais no lodo de esgoto, aumenta ao longo do tempo, até atingir um valor estável.

Gráfico 17 - Acúmulo chumbo no lodo do reator



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Observa-se que o valor pretendido de 1mg/L no reator não foi alcançado, acredita-se os reservatórios funcionaram como um decantador primário, removendo parte do chumbo adicionado ao esgoto. Tal efeito é ilustrado pela Etapa 2, na qual não foi possível detectar o aumento da concentração de chumbo no efluente, mas ocorreu aumento da concentração de chumbo no lodo. Observa-se que no início da semana 12 ocorreu o descarte de 60 litros de lodo. Percebe-se que até a data ocorreu perda de sólidos do reator, mas quando o reator parou de perder sólidos o teor de chumbo estabilizou.

Observa-se que a capacidade de absorção de chumbo é maior que o limite proposto pela instrução normativa SDA nº 27 (2006), do Ministério da Agricultura, de 150 mg/kg.

4.2.2.3 Discussão dos resultados

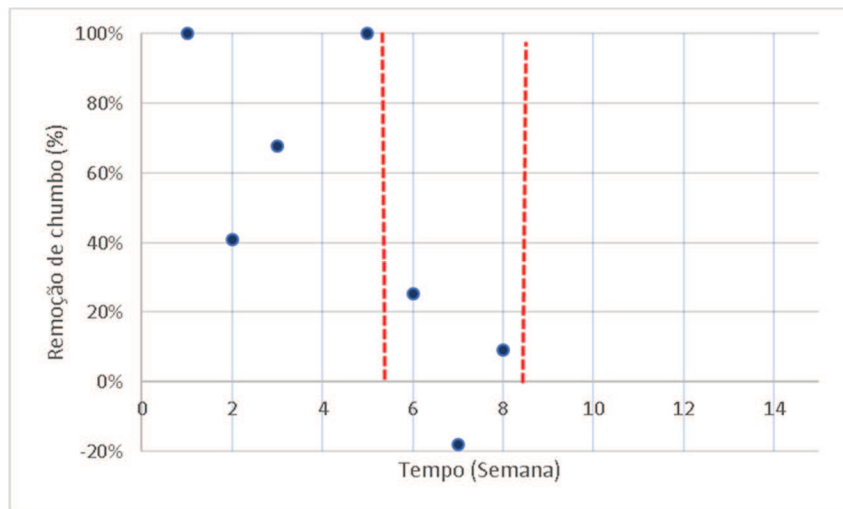
Ao confrontar a remoção de chumbo ao longo do tempo, como apresentado no Gráfico 18, observa-se a tendência de diminuição da capacidade de remoção de chumbo ao longo do tempo, indicando uma provável saturação do lodo ao metal. A reta apresentada no Gráfico 19 descreveu a tendência de menor remoção do chumbo ao longo do tempo, e obteve $R^2 = 0,7858$; para a elaboração desta reta, foi eliminado o primeiro ponto da semana 7, já referido como *outlier*, e utilizado sua média; ainda eliminou-se o ponto da semana 5, pois seu resultado obteve remoção de 100%.

Embora plausíveis para obtenções de melhores valores de R^2 , não foram eliminados os pontos 1 e 2, por conta de a curva possuir poucos pontos.

Estudos como o de Oliveira et al. (2001) verificaram que o acúmulo de cádmio em aguapé e salvinias era elevado nas primeiras horas de exposição e encontrava o ponto de saturação após 3 dias de exposição, decrescendo a capacidade de acúmulo rapidamente ao longo do tempo. O acúmulo de Cd nas plantas, elevado nas primeiras 12 h de exposição, decresceu rapidamente com o tempo de exposição, estabilizando após três dias de exposição.

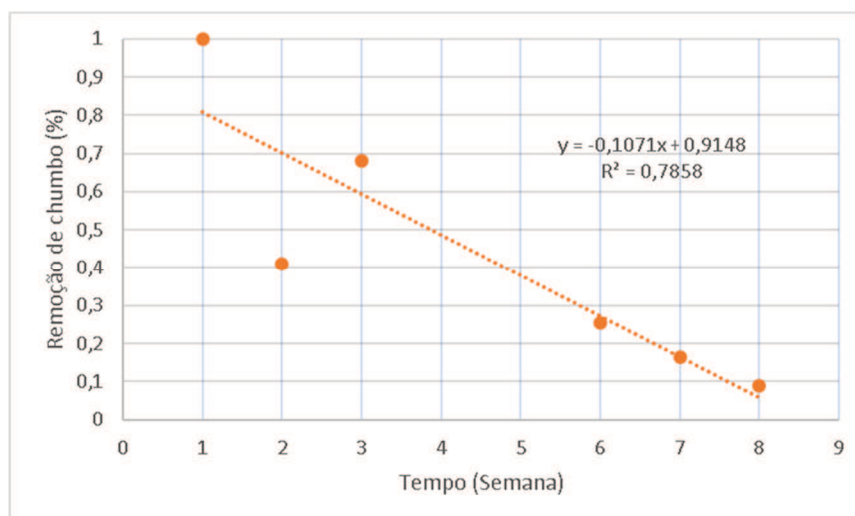
Em contraponto, estudos de Barros (2006), observaram um aumento da eficiência de remoção dos metais ao longo do tempo, embora após atingir um valor de saturação para o metal cobalto ocorreu uma liberação de cobalto ao meio. Tal valor de saturação ocorreu em 1,8 mg de cobalto por grama de lodo.

Gráfico 18 - Remoção de chumbo do efluente ao longo do tempo



Elaborado pelo autor (2018).

Gráfico 19 - Reta de tendência da remoção de chumbo ao longo do tempo



Elaborado pelo autor (2018).

Embora tal diminuição da remoção de chumbo seja evidente, cabe ponderar sobre o arraste de lodo pelo efluente do reator. Tal componente, ao ser acidificado pela preservação da amostra, pode liberar parte do chumbo contido na composição orgânica dos sólidos carregados. Observa-se que, neste estudo, foi analisado Chumbo Total, e não chumbo filtrado.

Como contraponto a este pensamento, observa-se que após a semana 9 não foi detectado chumbo no efluente, embora o mesmo ainda estivesse presente no lodo. Quanto aos sulfetos metálicos, Hayes e Theis (1978) observaram que apenas baixar o pH não troca a forma destes sulfetos metálicos para íons solúveis, exceto se a acidificação for precedida por um aumento do potencial de redução.

Aproximam-se os resultados de acumulação com os estudos de Beal (2004), que verificaram um acúmulo de cromo no lodo de um reator UASB, e verificaram ainda forte influência da carga de cromo afluente: concentração x vazão na entrada do reator.

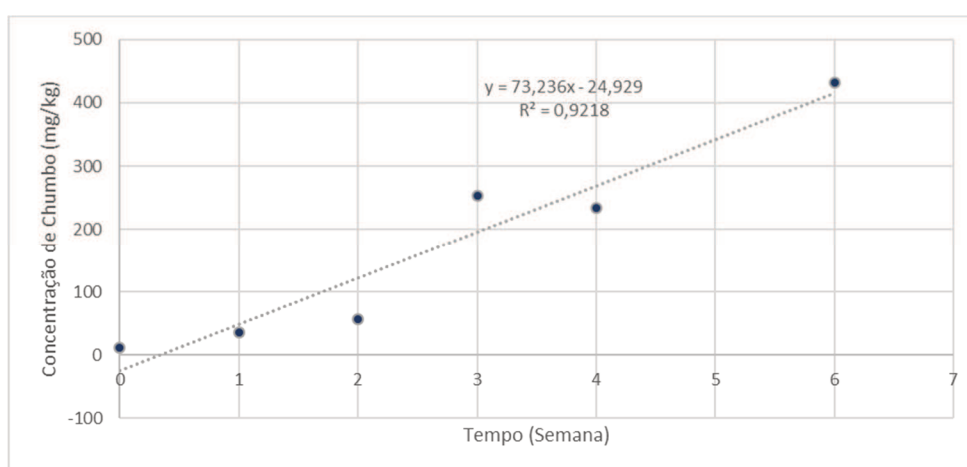
Estudos de Hayes e Theis (1978) apontaram como PbS o precipitado predominante de chumbo nas condições típicas de pH, eH, espécies ligantes em um tratamento anaeróbio em escala de bancada.

O Gráfico 20 apresenta uma projeção do acúmulo de chumbo no lodo, nas primeiras 6 semanas. Verificou-se através das etapas 1 e 2 o aumento da concentração de chumbo no lodo, descrevendo o aumento de chumbo com um $R^2 =$

0,7262; ao remover-se o ponto 5, aparentemente um *outlier*, obteve-se um $R^2 = 0,9218$.

Considerando a entrada média na etapa, conforme a amostragem de 0,3573 mg/L e 9732 L, resultou em uma entrada esperada de 3478,03 mg/semana. Já a média de saída de chumbo do reator foi de 0,1071, considerando a mesma vazão, obteve-se a saída estimada de 1042,71 mg por semana. Indicando remoção média semanal de 2435,32 mg.

Gráfico 20- Reta do acúmulo de chumbo no lodo ao longo do tempo

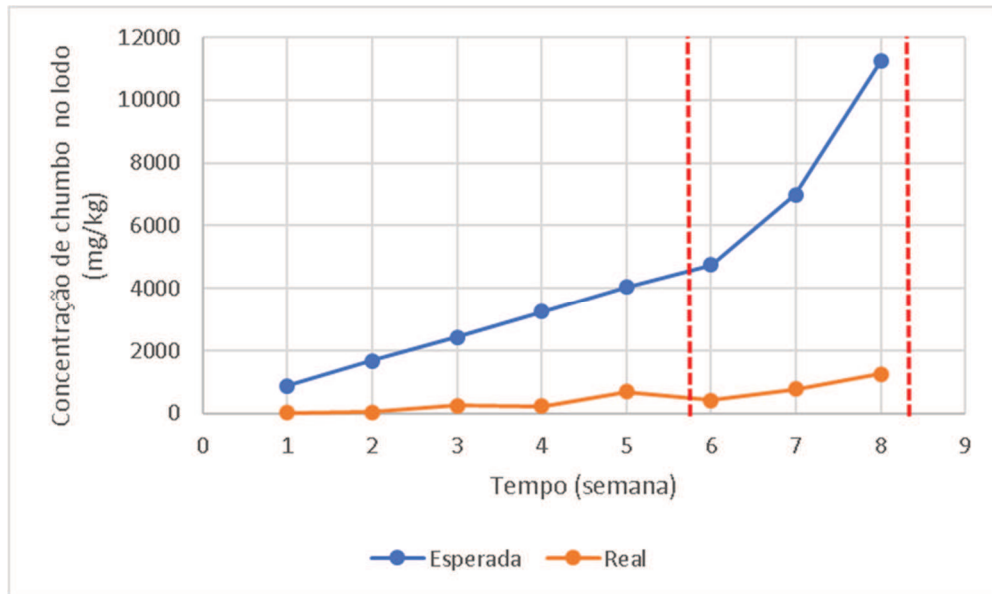


Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Comparou-se os resultados teóricos obtidos, caso ocorresse o acúmulo no lodo de todo o chumbo adicionado aos reservatórios com as concentrações de chumbo observadas no lodo (Gráfico 21), e caso ocorresse apenas o acúmulo do valor removido do efluente, com as concentrações de chumbo observadas no lodo (Gráfico 22). Para tanto optou-se por uma massa de lodo constante de 13,30 kg (6% de 1/3 da altura do reator), comparando da semana 1 até a semana 8.

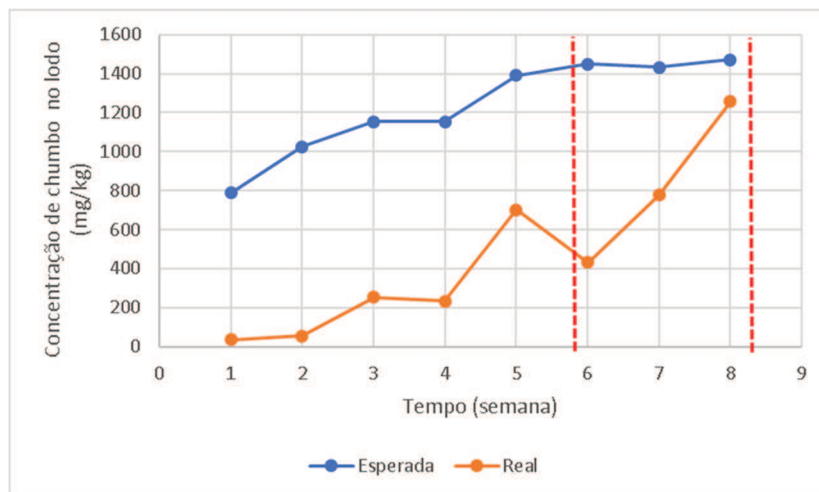
Embora os dados apresentados no Gráfico 22 se assemelhem mais em valores absolutos, os dados apresentados no Gráfico 21 tem comportamento parecido, conforme será apresentado a seguir. Ressalva-se que houve limpeza dos reservatórios a cada duas semanas, tal limpeza pode carrear parte do chumbo, pois remove-se principalmente o lodo acumulado no fundo do reservatório, apesar da ressalva o Gráfico 21 apresenta que apenas 11% do chumbo adicionado inicialmente ficou retido no reator.

Gráfico 21 - Concentração esperada caso todo Chumbo adicionado acumulasse no lodo x concentração real de chumbo no lodo



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Gráfico 22 - Concentração de chumbo no lodo caso acúmulo de unicamente de 100% do chumbo removido do efluente x concentração real de chumbo no lodo



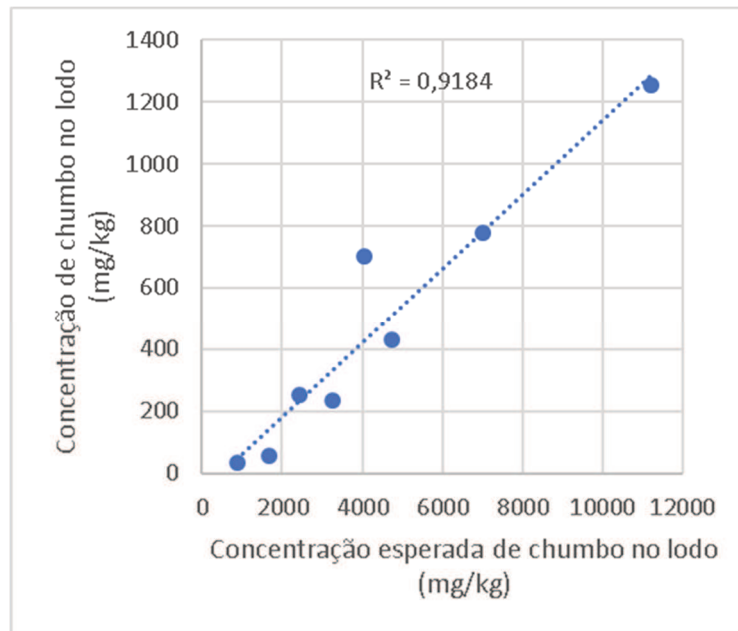
Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Com o objetivo de verificar o comportamento da concentração de chumbo no lodo, verificou-se a correlação dentre as séries de dados apresentadas nos Gráfico 21 e Gráfico 22, tais resultados são apresentados no **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Observa-se que, considerando a concentração de chumbo adicionada ao reservatório, obteve-se uma

correlação de 0,92184; maior que a correlação de 0,6755 que considerava apenas a remoção de chumbo do efluente. Tal fator corrobora para a afirmação que parte do chumbo entrou no sistema já como sulfeto de chumbo.

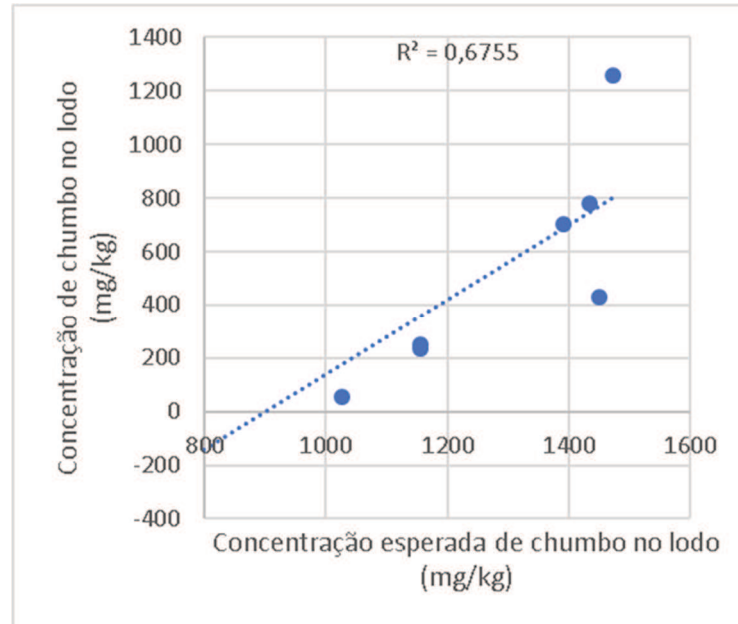
Para fins de verificação de um possível carregamento de chumbo por meio do biogás, optou-se por analisar o fecho hídrico após as etapas 1 e 2. Observa-se que não houve detecção de chumbo até 0,01mg/L no fecho hídrico, indicando que o biogás provavelmente não carregou chumbo.

Gráfico 23 - Verificação da correlação de Concentração de chumbo no lodo caso acúmulo de 100% do chumbo adicionado x concentração real de chumbo no lodo



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

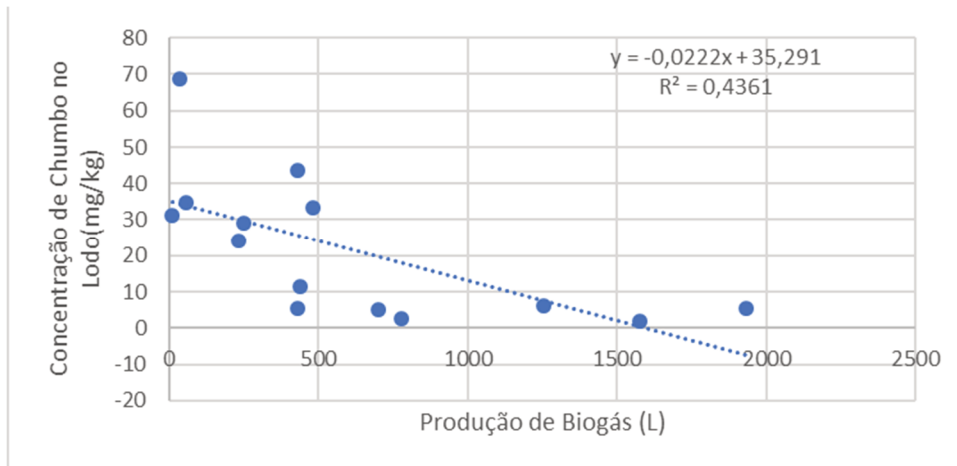
Gráfico 24 - Verificação da correlação do Concentração de chumbo no lodo caso acúmulo de unicamente de 100% do chumbo removido do efluente x concentração real de chumbo no lodo



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

O gráfico 25 apresenta a relação entre a concentração de chumbo no lodo e a produção de biogás. Observa-se uma tendência à menor produção de biogás, conforme aumento da concentração de chumbo, embora esta tendência não seja explicada por uma reta linear. Cabe ressaltar que está considerada neste gráfico apenas a concentração de chumbo no lodo, optando-se por não considerar o chumbo presente no efluente, que influí na produção de biogás.

Gráfico 25 - Relação entre a concentração de chumbo no lodo e a produção de Biogás



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo ocorrido em escala piloto é de fundamental importância para o entendimento do comportamento do chumbo em um reator UASB que, como resultado, verificou remoção parcial do chumbo do efluente.

Ocorreu remoção de Chumbo do efluente, embora apresentada diminuição da capacidade de absorção de Chumbo pelo reator ao longo do tempo. Apresentando acúmulo no lodo, o teor de Chumbo superou os teores permitidos para a aplicação na agricultura (instrução normativa SDA nº 27 (2006) do Ministério da Agricultura), salientando a importância da análise da concentração do metal no lodo quando o mesmo se encontra presente no efluente.

Verificou-se a liberação de Chumbo pelo lodo no período de operação após o fim da entrada de Chumbo.

Os resultados observados do acúmulo de chumbo no lodo indicam uma contribuição para o decréscimo na produção de biogás.

REFERÊNCIAS

AKINDELE, A. A. **The Effects of Ammonia on Anaerobic Digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes**. Dissertação (Master of Applied Science in Civil Engineering). Department of Civil Engineering, University of Ottawa. Ottawa, 2016, 150 f.

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Rice, E.W.; Baird, R.B.; Eaton, A.D. (Ed). 23rd. ed., 2017.

AQUINO, S.; CHERNICHARO, C. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 152–161, 2005.

BAIRD, C; CANN, M. C. **Environmental Chemistry**. 3ª ed. Nova Iorque: W. H. Freeman and Company, 2005.

BARROS, A. J. M. **Estudo da Formação de Complexos Pelo Processo de Biossorção**. Tese (Doutorado em Ciências), Centro de Ciências Exatas e da Natureza Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa, 2006, 165 f.

BEAL, L. L. **Tratamento anaeróbio de efluente de curtume de acabamento associado à membranas de micro e ultrafiltração**. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental), Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2004, 313 f.

BRASIL. Ministério das Cidades. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS). **Diagnóstico dos serviços de água e esgotos - 2016**. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br/diagnostico-agua-e-esgotos/diagnostico-ae-2016>>. Acesso em: 06 maio 2017.

BRITTES, B. R. **Mobilidade dos metais Fe, Mn, Cr e Ni nas águas subterrâneas e sedimentos do arroio João Correa, proveniente de área de disposição irregular de resíduos sólidos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS). São Leopoldo, 2017, 169 f.

CAMPOS, J. R. **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. 1ª ed. Rio de Janeiro: ABES, 1999.

CESTONARO DO AMARAL, A.; KUNZ, A.; RADIS STEINMETZ, R. L.; JUSTI, K. C. Zinc and copper distribution in swine wastewater treated by anaerobic digestion. **Journal of Environmental Management**, v. 1 n. 141, p. 132-137, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.03.021>>. Acesso em: 13 out. 2017.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, v.99, n. 10, p. 4044 – 4064, 2007.

CHERNICHARO, C. A. L. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. **Reatores Anaeróbios**. 2 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2017.

CHONG, S.; SEN, T. K.; KAYAALP, A.; ANG, H. M. The performance enhancements of Upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment - A State-of-the-art review. **Water Research**, v. 46 n. 11, p. 3434-3470, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135412002400?via%3Dihub>>. Acesso em: 13 out. 2017.

CHUAN, M. C.; SHU, G. Y.; LIU, J. C. Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox potential and pH. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 90, n. 3–4, p. 543–556, 1996.

COLARES, E. R. C.; BENETTI, A. D. Influência da Temperatura dos Esgotos Domésticos na Remoção de Matéria Orgânica e Sólidos Suspensos em Reator de Manta de Lodo - ETE Esmeralda - Porto Alegre/RS. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, v. 11, n. 1, 2005, Campo Grande. **Anais...** Campo Grande: ABES, 2005. p. 1–7.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 13 out 2017.

CONSELHO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE (CONSEMA). Resolução CONSEMA nº 355 de 19 de julho de 2017. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

Disponível

em:

<http://www.laboratoriogreenlab.com.br/images/pdf_gerais/Consema_355-2017.pdf>. Acesso em: 13 out. 2017.

GODOI, L. A. G. **Interferência da sulfetogênese na produção de metano a partir de águas residuárias ricas em carboidratos**. Dissertação (Mestrado em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento). Departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2014. 124 f.

TEVES, M. L. U. **Nitrato de Chumbo II**. Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico (FISPQ). p. 5–7, 2003.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O. Volatile acids by direct titration. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 33, n. 4, p. 356-365, 1961.

Dong, B.; Liu, X.; Dai, L.; Dai, X. Changes of heavy metal speciation during high-solid anaerobic digestion of sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 152-158, 2013.

GHANNOUM, M. A.; O'TOOLE, G. A. **Microbial Biofilms**. 1 ed. Washington, DC: ASM Press, 2004.

GONZALEZ-GIL, G.; LOPES, S. I.; SAIKALY, P.E.; LENS, P.N. Leaching and accumulation of trace elements in sulfate reducing granular sludge under concomitant thermophilic and low pH conditions. **Bioresource Technology**, v. 126, p. 238–246, 2012.

GUJER, W.; ZEHNDER, A. J. B. Conversion Processes in Anaerobic Digestion. **Water Science and Technology**, v. 15, n. 8–9, 1983.

HAYES, T. D.; THEIS, T. L. The Distribution of Heavy Metals in Anaerobic Digestion. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, v. 50, n. 1, p. 61-72, 1978. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/25039507>>. Acesso em: 14 ago. 2017.

HULSHOFF POL, L. **The phenomenon of granulation of anaerobic sludge**. The Netherlands Wageningen: Agricultural University of Wageningen, 1989.

JONG, T.; PARRY, D. Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale Upflow anaerobic packed bed reactor runs. **Water Research**, v. 37, n. 14, p. 3379–3389, 2003.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 4. ed. Belo Horizonte: Segrac Editora, 2005. v. 1. 906p.

LEE, J.; Park, K. Y.; Cho, J.; Kim, J.Y. Releasing characteristics and fate of heavy metals from phytoremediation crop residues during anaerobic digestion. **Chemosphere**, v. 191, p. 520–526, 2018.

LIN, C. Y. Effect of heavy metals on volatile fatty acid degradation in anaerobic digestion. **Water Research**, v. 26, n. 2, p. 177–183, 1 fev. 1992.

LOUREIRO, D.; FERNANDEZ, M.; FRIEDRICH, H.; ARAÚJO, C.; LACERDA, L. D. Distribuição dos metais pesados em sedimentos da lagoa rodrigo de freitas. **Oecologia Australis**, v. 16, n. 3, p. 353–364, 2012.

BEAL, L. L. MONTEGGIA, L. O. Anaerobic treatment of finishing-tannery wastewater in association with membranes. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 8, n. 1-2, p. 95-100, 2003.

MALINA, J. F.; POHLAND, F. G. **Design of anaerobic process for the treatment of industrial and municipal wastes**. 1 ed. Lancaster: Technomic Pub. Co., Water quality management library, v. 7, p. 214, 1992.

MARA, D.; HORAN, N. **Handbook of water and wastewater microbiology**. 1 ed. UK: Academic Press, 2003.

MARCATO, C.-E.; PINELLI, E.; CECCHI, M.; WINTERTON, P.; GUIRESSE, M. Bioavailability of Cu and Zn in raw and anaerobically digested pig slurry. **Ecotoxicology & Environmental Safety**, v. 72, p. 1538–1544, 2009.

MASON, C. F. **Biology of fresh water pollution**. 3 ed. California: Longman, 1996.

MAVAKALA, B. K.; LE FAUCHEUR, S.; MULAJI, C. K.; LAFFITE, A.; DEVARAJAN, N.; BIEY, E. M.; GIULIANI, G.; OTAMONGA, J.P.; KABATUSUILA, P.; MPIANA, P. T.; POTÉ, J. Leachates draining from controlled municipal solid waste landfill: Detailed geochemical characterization and toxicity tests. **Waste Management**, v. 55, p. 238–248, 2016.

MCCARTY, P. L. Anaerobic Waste Treatment Fundamentals. **Chemistry and microbiology**, v. 95, n. 9, p. 107–112, 1964.

METCALF AND EDDY, I. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse**. New York: McGraw-Hill Education, 2003. p. 1819.

MIORIM, M. Tratamento Combinado De Lixiviado De Aterro Sanitário E Esgoto Doméstico Por Processo Anaeróbio. [s.l: s.n.].

NAJIB, T. et al. Optimization of sulfate removal by sulfate reducing bacteria using response surface methodology and heavy metal removal in a sulfidogenic UASB

reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, n. 4, p. 3256–3265, 2017.

OLESZKIEWICZ, J. A.; SHARMA, V. K. Stimulation and inhibition of anaerobic processes by heavy metals-A review. *Biological Wastes*, v. 31, n. 1, p. 45–67, 1990.

OLIVEIRA, J. A. DE et al. Absorção e acúmulo de cádmio e seus efeitos sobre o crescimento relativo de plantas de aguapé e de salvinia. *Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal*, v. 13, n. 3, p. 329–341, 2001.

OMIL, F. et al. Effect of upward velocity and sulphide concentration on volatile fatty acid degradation in a sulphidogenic granular sludge reactor. *Process Biochemistry*, v. 31, n. 7, p. 699–710, 1 set. 1996.

PANTSAR-KALLIO, M. et al. Multivariate data analysis of key pollutants in sewage samples: A case study. *Analytica Chimica Acta. Anais...1999* Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267099002871>>. Acesso em: 3 abr. 2017

PAOLIELLO, M. M. B.; DE CAPITANI, E. M. Occupational and environmental human lead exposure in Brazil. *Environmental Research*, v. 103, p. 288–297, 2007.

PARKIN, G. F.; OWEN, W. F. Fundamentals of Anaerobic Digestion of Wastewater Sludges. *Journal of Environmental Engineering*, v. 112, n. 5, p. 867–920, 1986.

PAULO, L. M.; STAMS, A. J. M.; SOUSA, D. Z. Methanogens, sulphate and heavy metals: a complex system *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2015. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/284138298>>. Acesso em: 9 dez. 2018

PINTO, SUZANA MUNIZ DE ALMEIDA (UFRJ); GONÇALVEZ, M. M. M. Atuação das bactérias redutoras de sulfato no processo biológico de remoção de níquel de eflue, 1997.

RENSING, C.; MAIER, R. M. Issues underlying use of biosensors to measure metal bioavailability. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 56, p. 140–147, 2003.

ROCHA, S. M. S. Avaliação da utilização de nitrato por cultura mista enriquecida com bactérias redutoras de sulfato (BRS) em efluente contendo sulfato. [s.l: s.n.].

SALT, D. E. et al. Phytoremediation: A Novel Strategy for the Removal of Toxic Metals from the Environment Using Plants. *Nature BioTechnology*, v. 13, n. 5, p. 468–474, 1995.

SANT'ANNA JR, G. L. Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações. [s.l.] Editora Interciência, 2010.

SANTOS, A. F. D. M. S. TRATAMENTO ANAERÓBIO DE CHORUME EM CONJUNTO COM ESGOTO SANITÁRIO. Recife: [s.n.]. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/5182/1/arquivo2395_1.pdf>. Acesso em: 6 out. 2018.

SANTOS, M. P. Influência da temperatura na eficiência de tratamento de efluentes em reatores UASB. 2010.

SEGHEZZO, L. et al. A review: The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors *Bioresource Technology* Elsevier, , 1 set. 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852498000467>>. Acesso em: 11 out. 2017

SHU, D. et al. Microbial structures and community functions of anaerobic sludge in six full-scale wastewater treatment plants as revealed by 454 high-throughput pyrosequencing. *Bioresource Technology*, v. 186, p. 163–172, jun. 2015.

SÍGOLO, J. B.; PINHEIRO, C. H. R. Lodo de Esgoto da ETE Barueri - SP: Proveniência do Enxofre Elementar e Correlações com Metais Pesados Associados. *Revista do Instituto de Geociências - USP*- 39, v. 10, p. 39–51, 2010.

SOUTO, G. D. DE B. Lixiviado de aterros sanitários brasileiros - estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar ("stripping"). p. 371, 9 jan. 2009.

SOUZA, M. E. DE. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia. *Revista DAE*, v. 44, n. 137, p. 7, 1984.

SUMMERS, A. O. The hard stuff: Metals in bioremediation. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 3, n. 3, p. 271–276, 1 jun. 1992.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, v. 51, n. 7, p. 844–851, jun. 1979.

THANH, P. M. et al. Trace metal speciation and bioavailability in anaerobic digestion: A review. *Biotechnology Advances*, v. 34, p. 122–136, 2016.

THEIS, T. L.; HAYES, T. D. Chemistry of heavy metals in anaerobic digestion. *Chemistry of wastewater technology*, p. 403–19, 1978.

VALDEZ, F. Q. Ocorrência e remoção de cistos de *Giardia* spp. e oocistos de *Cryptosporidium* spp. em Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo (UASB) operando com esgoto sanitário e águas negras simuladas. [s.l.: s.n.].

VAN HULLEBUSCH, E. D. et al. Sorption of cobalt and nickel on anaerobic granular sludges: Isotherms and sequential extraction. *Chemosphere*, v. 58, n. 4, p. 493–505, 2005.

VON SPERLING, M. introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3. ed. [s.l.] Universidade federal de Minas Gerais, 2006.

YANG, Y. et al. Metagenomic analysis of sludge from full-scale anaerobic digesters operated in municipal wastewater treatment plants. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 98, n. 12, p. 5709–5718, 16 jun. 2014.

YENIGÜN, O.; DEMIREL, B. Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review. *Process Biochemistry*, v. 48, p. 901–911, 2013.

ZHANG, L. et al. Effects of Lead and Mercury on Sulfate-Reducing Bacterial Activity in a Biological Process for Flue Gas Desulfurization Wastewater Treatment. *Scientific Reports*, 2016.