



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL,
ARQUITETURA E URBANISMO**

**SISTEMA COMBINADO APLICADO AO TRATAMENTO DE
ESGOTO SANITÁRIO CONTENDO FORMALDEÍDO:
DESEMPENHO E AVALIAÇÃO BIOMASSA**

Vanessa Mastrodomenico Batista

**Campinas
2007**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO
DEPARTAMENTO DE SANEAMENTO E AMBIENTE**

Vanessa Mastrodomenico Batista

**SISTEMA COMBINADO APLICADO AO TRATAMENTO DE
ESGOTO SANITÁRIO CONTENDO FORMALDEÍDO:
DESEMPENHO E AVALIAÇÃO BIOMASSA**

Dissertação de Mestrado apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Engenharia Civil, na Área de Concentração de Saneamento e Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Edson Aparecido Abdul Nour

**Campinas
2007**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

B313t Batista, Vanessa Mastrodomenico
Sistema combinado aplicado ao tratamento de esgoto sanitário contendo formaldeído: desempenho e avaliação biomassa / Vanessa Mastrodomenico Batista. -- Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Edson Aparecido Abdul Nour.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.

1. Biodegradação. 2. Formaldeído. 3. Biomassa. 4. Cinética química. 5. Águas residuais - Purificação - Tratamento biológico. I. Nour, Edson Aparecido Abdul. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. III. Título.

Título em Inglês: Domestic wastewater treatment containing formaldehyde by an anaerobic filter followed by a biological aerated filter: performance and biomass valuation

Palavras-chave em Inglês: Biodegradation, Formaldehyde, Biomass, Chemical kinetics, Sewage-Purification - Biological treatment

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Mestre em Engenharia Civil

Banca examinadora: José Roberto Guimarães, Denis Miguel Roston

Data da defesa: 30/08/2007

Programa de Pós Graduação: Engenharia Civil

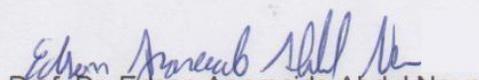
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO
DEPARTAMENTO DE SANEAMENTO E AMBIENTE

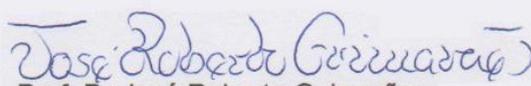
Vanessa Mastrodomenico Batista

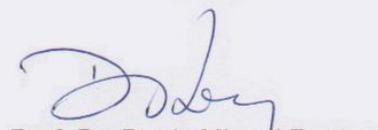
**SISTEMA COMBINADO APLICADO AO TRATAMENTO DE
ESGOTO SANITÁRIO CONTENDO FORMALDEÍDO:
DESEMPENHO E AVALIAÇÃO BIOMASSA**

Dissertação de Mestrado apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Engenharia Civil, na Área de Concentração de Saneamento e Ambiente

Aprovada pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. Edson Aparecido Abdul Nour
Presidente e Orientador/ UNICAMP


Prof. Dr. José Roberto Guimarães
UNICAMP


Prof. Dr. Denis Miguel Roston
UNICAMP

Campinas, 30 de agosto de 2007.

***À meu Deus, sem O qual nada seria possível.
Ao meu marido, Humberto, e aos meus pais,
Heloísa e Lúcio, pelo amor e incentivo.***

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo amor, fidelidade, cuidado e inspiração.

Ao meu marido Humberto, pelo amor, dedicação, compreensão, paciência, companheirismo e apoio.

À minha mãe, pelo muito amor, carinho e palavras de incentivo. Ao meu pai, pelo amor e confiança.

Ao professor Dr Edson Aparecido Abdul Nour pela valiosa orientação, incentivo, compreensão, paciência, disponibilidade em ajudar durante todo o período.

Aos meus sogros, Anita e Osvaldo, pelo incentivo, amor e compreensão.

À toda a minha família e meus amigos, pelo amor, incentivo e confiança.

À mestre Renata Castagnato, pelos ensinamentos em laboratório, companheirismo e amizade.

À mestre Lígia Domingues, pelo apoio, prontidão em ajudar, amizade e ensinamentos e auxílio na microscopia.

Aos doutorandos Enelton Fagnani e Marco Aurélio Gattamorta, pelos ensinamentos em laboratório, amizade, apoio e por carregar as incontáveis bombonas da coleta de esgoto por escadas acima do Laboratório de Saneamento.

Ao motorista Saul, pela dedicação, amizade e imensurável auxílio nas coletas de esgoto na ETE Samambaia.

Aos bolsistas Ângelo, Regina e Tâmara, pela dedicação e apoio.

Às amigas Elizete e Martina, pelo apoio e amizade.

À todos os amigos da pós-graduação em Saneamento e Ambiente e do Laboratório de Saneamento- FEC- UNICAMP, pelas trocas de experiências, apoio e companheirismo.

À CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro.

RESUMO

BATISTA, V. M. 2007. **SISTEMA COMBINADO APLICADO AO TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO CONTENDO FORMALDEÍDO: DESEMPENHO E AVALIAÇÃO BIOMASSA.** Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Civil, Urbanismo e Arquitetura, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

O presente estudo visou verificar a tratabilidade de efluente sanitário contendo formaldeído por meio do sistema combinado de fluxo contínuo composto de um filtro anaeróbio (FA) seguido de biofiltro aerado submerso (BAS), com tempo de detenção hidráulica de 12 h em cada reator. As concentrações de formaldeído adicionado ao esgoto sanitário afluente foram 57 ± 59 , 90 ± 55 , 267 ± 53 , 420 ± 137 , 533 ± 174 e 946 ± 131 mg/L, sendo que o aumento da concentração se deu após estabilização do sistema em cada etapa. A carga máxima de formaldeído aplicada ao sistema combinado foi de $1,121 \text{ kg HCHO/m}^3\text{.d}$ e a removida foi $1,116 \text{ kg HCHO/m}^3\text{.d}$. Neste período foi encontrada a máxima carga de DQO aplicada e removida no sistema de, respectivamente, $2,5 \text{ kg DQO/m}^3\text{.d}$ e de $2,2 \text{ kg DQO/m}^3\text{.d}$. Não foi atingida a carga máxima de redução da concentração de formaldeído e DQO do sistema combinado. Durante toda a operação do sistema com aplicação de formaldeído, a redução de concentração de formaldeído no sistema combinado foi de $94 \pm 2 \%$, sendo que a concentração média de formaldeído no efluente do sistema combinado foi de $5 \pm 2,4$ mg/L. No entanto, a redução de DQO do sistema combinado em relação ao seu efluente decantado, foi de $84 \pm 11 \%$. Foi constatada a importância do gerenciamento da biomassa nos reatores de modo a não interferir na qualidade dos efluentes tratados. A nitrificação no BAS atingiu seu máximo durante o período de aplicação de formaldeído de 90 ± 55 mg/L e durante este mesmo período iniciou seu declínio. Nos ensaios cinéticos, a biomassa aeróbia apresentou maiores velocidades de consumo de formaldeído e maior capacidade de redução da concentração de DQO que a biomassa anaeróbia. As reações de primeira ordem foram a que melhor representaram o consumo de formaldeído nestes ensaios, e sua taxa depende da concentração inicial de formaldeído, da localização da biomassa nos reatores, da concentração de formaldeído aplicada ao sistema e seu estágio de adaptação. A maior velocidade específica de consumo de formaldeído encontrada para a biomassa aeróbia foi de $0,457 \text{ mg HCHO/g STV.h}$, sendo sua média igual a $0,325 \pm 0,120 \text{ mg HCHO/g STV.h}$. Para a biomassa anaeróbia, estes valores foram inferiores, sendo a maior velocidade encontrada de $0,360 \text{ mg HCHO/g STV.h}$ e sua média para todos os experimentos de $0,135 \pm 0,117 \text{ mg HCHO/g STV.h}$. Foi possível verificar a adaptação da biomassa aeróbia frente ao efeito tóxico do formaldeído através de ensaio cinético com biomassa não adaptada, a qual sua velocidade de consumo de formaldeído após o período de adaptação foi de $0,42 \text{ mg HCHO/L.h}$ e sua velocidade específica de $0,404 \text{ mg HCHO/g STV.h}$.

Palavras chaves: biodegradação de formaldeído, filtro anaeróbio, biofiltro aerado submerso, sistema combinado, biomassa, cinética.

ABSTRACT

BATISTA, V. M. 2007. **Domestic wastewater treatment containing formaldehyde by an Anaerobic Filter followed by a Biological Aerated Filter: performance and biomass valuation.** Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Civil, Urbanismo e Arquitetura, Universidade de Campinas, Campinas.

This study was developed with the intent to verify the treatability of domestic wastewater containing formaldehyde in a combined system formed by an Anaerobic Filter followed by a Biological Aerated Filter, each one with 12 h of hydraulic retention time (HRT). The reactor's performance was monitored by different influent formaldehyde concentration applied in the influent domestic wastewater, ranging from 57 ± 59 , 90 ± 55 , 267 ± 53 , 420 ± 137 , 533 ± 174 until 946 ± 131 mg/L, considering that the raising concentration was given after the wastewater treatment stabilization in each stage. The maximum formaldehyde rate applied in the combined system achieved $1,121$ kg HCHO/m³.d and the maximum removed was $1,116$ kg HCHO/ m³. d. During this stage there was also the maximum applied and removed COD loading rate, represented respectively by $2,5$ kg COD/m³.d and $2,2$ kg COD/m³.d. The maximum removed formaldehyde and COD rate were not reached. The removal average of the formaldehyde concentration in the combined system was 94 ± 2 %, and the average formaldehyde concentration in combined system effluent was $5 \pm 2,4$ mg/L. However, the average COD concentration reduction was 84 ± 11 %. The importance of controlling the biomass in the reactors was noticed for the quality treated effluent. The maximum BAS nitrification reached the maximum rate during the 90 ± 55 mg/L formaldehyde concentration in the influent and, in the same formaldehyde concentration, this rate started to decrease. In the tests for kinetics parameters, the formaldehyde consumption rates and COD concentration removal obtained for the aerobic biomass was higher than anaerobic biomass. The formaldehyde consumption was the first order reaction and it's rate depends on initial formaldehyde concentration, biomass localization in the reactors, formaldehyde concentration applied in the system and biomass adaptation stage. The maximum formaldehyde consumption specific rate was $0,457$ mg HCHO/g STV.h for aerobic biomass and your formaldehyde consumption rate was $0,325 \pm 0,120$ mg HCHO/g STV.h. For the anaerobic biomass, this values is less than it was for aerobic biomass and the maximum formaldehyde consumption specific rate was the $0,360$ mg HCHO/g STV.h and the average was $0,135 \pm 0,117$ mg HCHO/g STV.h. It was possible to verify the aerobic biomass adaptation through the kinetics tests, after the adaptation its specific formaldehyde consumption specific rate was $0,404$ mg HCHO/g STV.h..

Key words: formaldehyde biodegradation, anaerobic filter, biological aerated filter, combined system, biomass and kinetics parameters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1: Sistema com pontos de amostragens (barrilete de alimentação - ponto 1, efluente FA- ponto 2-e efluente BAS- ponto 3).....	36
Figura 4.2: Esquema do sistema combinado	37
Figura 4.3: Frascos Duran com amostras na incubadora durante ensaio cinético.....	42
Figura 5.1: Variação da concentração de formaldeído nos pontos 1, 2 e 3 ao longo da operação do sistema combinado.....	46
Figura 5.2: Perfil da porcentagem de redução da concentração de formaldeído ao longo da operação do sistema combinado	47
Figura 5.3: Carga de formaldeído removida em relação a carga de formaldeído aplicada em kg HCHO/ m ³ d no: (a) FA; (b) BAS; e (c), no sistema combinado	50
Figura 5.4: Variação da concentração de DQO ao longo da operação do sistema	51
Figura 5.5: Variação temporal da redução da concentração de DQO ao longo da operação do sistema combinado.....	53
Figura 5.6: Variação de DQO das amostras filtradas ao longo da operação do sistema.....	54
Figura 5.7: Variação da redução da concentração de DQO filtrada ao longo da operação do sistema combinado.....	54
Figura 5.8: Taxa de carregamento orgânica aplicada e removida durante a operação do sistema combinado.....	55
Figura 5.9: Taxa de carregamento orgânica aplicada e removida durante a operação do FA...	56
Figura 5.10: Taxa de carregamento orgânica aplicada e removida durante a operação do BAS	56
Figura 5.11: Variação do valor de pH nos pontos 1, 2 e 3 ao longo da operação do sistema...	59
Figura 5.12: Variação da concentração da alcalinidade ao longo da operação do sistema.....	60
Figura 5.13: Variação temporal da concentração de AOV ao longo da operação do sistema ...	61
Figura 5.14: Variação da alcalinidade total ao longo da operação do sistema	62
Figura 5.15: Concentrações de sólidos totais no efluente bruto, do FA e BAS.....	63
Figura 5.16: Concentrações de sólidos suspensos totais no efluente bruto, do FA e BAS.....	64
Figura 5.17: Variação da concentração de nitrato no efluente do BAS	66
Figura 5.18: Variação da concentração de nitrito no efluente do BAS.....	66
Figura 5.19: Concentrações de nitrogênio amoniacal no efluente bruto, do FA e BAS.....	68
Figura 5.20: Frasco Duran e demais materiais utilizados nos ensaios cinéticos	70

Figura 5.21: Variação temporal da concentração média de formaldeído ao longo do primeiro ensaio cinético para as amostras: (a) 1; (b) 2; (c) 3; e, (d) 5.....	72
Figura 5.22: Variação temporal da concentração de formaldeído ao longo do segundo ensaio cinético para a amostra 1 (biomassa anaeróbia com solução de nutrientes sintética)	74
Figura 5.23: Variação temporal da concentração de formaldeído ao longo do segundo ensaio cinético para a amostra 2 (biomassa anaeróbia com esgoto)	75
Figura 5.24: Variação temporal da concentração de formaldeído ao longo do segundo ensaio cinético para a amostra 4 (biomassa aeróbia com esgoto).....	75
Figura 5.25: Variação temporal da concentração de formaldeído ao longo do terceiro ensaio cinético para a biomassa aeróbia	78
Figura 5.26: Variação temporal da concentração de formaldeído ao longo do terceiro ensaio cinético para a biomassa anaeróbia	78
Figura 5.27: Variação temporal da concentração de formaldeído ao longo do quarto ensaio cinético para a biomassa aeróbia	81
Figura 5.28: Variação temporal da concentração de formaldeído ao longo do quarto ensaio cinético para a biomassa anaeróbia	81
Figura 5.29: Variação temporal da concentração de formaldeído ao longo do quinto ensaio cinético para a biomassa anaeróbia	83
Figura 5.30: Variação temporal da concentração de formaldeído ao longo do quinto ensaio cinético para a biomassa aeróbia	84
Figura 5.31: Variação temporal da concentração de formaldeído ao longo do quinto ensaio cinético para a biomassa não adaptada (ETE Samambaia)	84
Figura 5.32: Fotos microscopia com aumento de 10X: (a) floco bacteriano com <i>Zooglea ramigera</i> ; (b) flocos filamentosos.....	90
Figura 5.33: Fotos microscopia com aumento de 25X: (a) floco bacteriano com rotífero; (b) rotíferos.....	90
Figura 5.34: Fotos microscopia com aumento, respectivamente, de 25X e 10X: (a) protozoário ciliado; (b) nematóide	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Pontos de amostragem, parâmetros das análises e frequência	38
Tabela 4.2: Solução de Nutrientes de acordo com Qu & Bhattacharya (1997).....	41
Tabela 4.3: Características de cada ensaio cinético realizado.	43
Tabela 5.1: Concentração média real de formaldeído em cada faixa de concentração aplicada	47
Tabela 5.2: Relação entre as concentrações teóricas e aplicadas de formaldeído e sua remoção em cada reator e no sistema.....	48
Tabela 5.3: Valores médios e desvio padrão das concentrações de DQO no sistema em cada concentração média de formaldeído aplicada no sistema	51
Tabela 5.4: Valores médios e desvio padrão das reduções das concentrações de DQO no sistema em cada concentração média de formaldeído aplicada no sistema	52
Tabela 5.5: Valores médios e desvio padrão das concentrações de DQO nas amostras filtradas no sistema em cada concentração média de formaldeído aplicada no sistema..	55
Tabela 5.6: Valores médios e desvio padrão dos valores de pH no efluente bruto, no efluente do FA e do BAS em cada concentração média de formaldeído aplicada no sistema	58
Tabela 5.7: Coleta de biomassa e concentração de sólidos totais	65
Tabela 5.8: Distribuição dos frascos, biomassa, meio, STV e concentrações iniciais de formaldeído aplicadas no primeiro ensaio cinético	71
Tabela 5.9: Variação da concentração de formaldeído e porcentagem de redução de formaldeído ao longo do primeiro ensaio	71
Tabela 5.10: Constante cinética K e respectivos coeficientes de correlação para o primeiro ensaio cinético	72
Tabela 5.11: Distribuição dos frascos, biomassa, meio e concentrações iniciais de formaldeído aplicadas no segundo ensaio cinético	73
Tabela 5.12: Variação da concentração de formaldeído ao longo do segundo ensaio	74
Tabela 5.13: Constante cinética K e respectivos coeficientes de correlação para o segundo ensaio cinético	76
Tabela 5.14: DQO e sólidos totais voláteis em todas as amostras, no início e término do segundo ensaio.....	76
Tabela 5.15: Distribuição dos frascos, biomassa, meio e concentrações iniciais de formaldeído aplicadas no terceiro ensaio cinético.....	77

Tabela 5.16.: Constante cinética K e respectivos coeficientes de correlação para o terceiro ensaio cinético	79
Tabela 5.17: Variação da concentração de formaldeído e DQO ao longo do terceiro ensaio	79
Tabela 5.18: Distribuição dos frascos, biomassa, meio e concentrações iniciais de formaldeído aplicadas no quarto ensaio cinético	80
Tabela 5.19: Variação da concentração de formaldeído e DQO ao longo do quarto ensaio cinético.....	82
Tabela 5.20.: Constante cinética K e respectivos coeficientes de correlação para o quarto ensaio cinético	82
Tabela 5.21: Distribuição dos frascos, biomassa, meio e concentrações iniciais de formaldeído aplicadas no quinto ensaio cinético.....	83
Tabela 5.22: Variação da concentração de formaldeído e DQO em cada frasco reator e porcentagem de redução destes parâmetros ao longo do quinto ensaio cinético	85
Tabela 5.23.: Constante cinética K e respectivos coeficientes de correlação para o quinto ensaio cinético.....	85
Tabela 5.24: Valores obtidos da constante K nos ensaios cinéticos com biomassa aeróbia.....	86
Tabela 5.25: Valores obtidos da constante K nos ensaios cinéticos com biomassa anaeróbia .	86
Tabela 5.26: Valores da constante específica K nos ensaios cinéticos com biomassa aeróbia	87
Tabela 5.27: Valores da constante específica K nos ensaios cinéticos com biomassa anaeróbia	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AI/AP	Relação entre alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial
AOV	Ácidos Orgânicos Voláteis
BAS	Biofiltro Aerado Submerso
DP	Desvio Padrão
DQO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FA	Filtro Anaeróbio
HCHO	Formaldeído
INCA	Instituto Nacional do Cancer
K	Constante Cinética da Velocidade de Reação
K'	Constante Cinética Específica da Velocidade de Reação
OD	Oxigênio Dissolvido
pH	Potencial Hidrogeniônico
R	Velocidade de Reação
r'	Velocidade de Reação Específica
SST	Sólidos em Suspensão Voláteis
ST	Sólidos Totais
STV	Sólidos Totais Voláteis
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS.....	3
	2.1 GERAL.....	3
	2.2 ESPECÍFICOS	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
	3.1 TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTES.....	5
	3.2 O PROCESSO ANAERÓBIO PARA O TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTES.....	6
	3.3 REATORES COM BIOMASSA ADERIDA.....	9
	3.3.1 <i>Reatores anaeróbios</i>	9
	3.3.2 <i>Reatores aeróbios</i>	11
	3.4 FORMALDEÍDO	13
	3.5 REMOÇÃO DE NITROGÊNIO.....	15
	3.6 CINÉTICA DA BIODEGRADAÇÃO	17
	3.7 A BIODEGRADAÇÃO DO FORMALDEÍDO	22
4	METODOLOGIA	35
	4.1 CONTROLE OPERACIONAL DO SISTEMA.....	35
	4.2 BIOMASSA ANAERÓBIA E AERÓBIA	39
	4.3 DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE FORMALDEÍDO	40
	4.4 AVALIAÇÃO MICROSCÓPICA DA BIOMASSA AERÓBIA.....	43
5	RESULTADO e DISCUSSÃO	45
	5.1 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DO SISTEMA COMBINADO.....	45
	5.1.1 <i>Avaliação da remoção de formaldeído</i>	45

	5.1.2	<i>Variação da Concentração de DQO</i>	51
	5.1.3	<i>pH, alcalinidade e AOV</i>	58
	5.1.4	<i>Série de Sólidos</i>	63
	5.1.5	<i>Série de Nitrogênio</i>	65
	5.2	ENSAIOS PARA OBTENÇÃO PARÂMETROS CINÉTICOS	70
	5.2.1	<i>Primeiro Ensaio Cinético</i>	70
	5.2.2	<i>Segundo Ensaio Cinético</i>	73
	5.2.3	<i>Terceiro Ensaio Cinético</i>	77
	5.2.4	<i>Quarto Ensaio Cinético</i>	80
	5.2.5	<i>Quinto Ensaio Cinético</i>	82
	5.2.6	<i>Parâmetros Cinéticos</i>	85
	5.3	ANÁLISE MICROSCÓPICA DA BIOMASSA AERÓBIA	89
6		CONCLUSÕES	93
7		REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

1 INTRODUÇÃO

Inicialmente os métodos de tratamento de efluentes foram baseados na saúde pública e nos efeitos adversos no meio ambiente devido à emissão de efluentes. De 1900 até 1970, os objetivos do tratamento eram baseados na remoção de sólidos suspensos ou flutuantes, no tratamento de matéria orgânica biodegradável e na remoção de organismos patogênicos. De 1970 à aproximadamente 1980, os objetivos continuavam os mesmos, mas objetivando altas eficiências e remoção de nutrientes - nitrogênio e fósforo. Após esta data, devido ao aumento do conhecimento científico e difusão de informações, o tratamento de efluentes começou a focar também as substâncias químicas tóxicas ou potencialmente tóxicas para a saúde pública presentes no lançamento de efluentes ao meio ambiente (METCALF & EDDY, 1991).

Em contra-partida, com o advento da revolução industrial aliado a busca à sobrevivência no mercado muito competitivo, houve o avanço das tecnologias e inovações industriais, aumento da variedade de produtos fornecidos e conseqüentemente das substâncias químicas empregadas. Assim, estes produtos podem fazer parte dos efluentes industriais, institucionais ou mesmo domiciliares e, de forma geral, estes compostos dificultam ou podem até impossibilitar o tratamento biológico destes efluentes.

Assim, há o desafio constante da obtenção de efluentes tratados de boa qualidade de forma a não comprometer os recursos hídricos e o solo em seu lançamento ao meio ambiente.

Somado a esta realidade, não há ainda uma preocupação consistente da maioria das indústrias e dos municípios em tratar adequadamente seus despejos sem pressão externa, como por exemplo, dos órgãos ambientais.

O formaldeído é um produto químico utilizado largamente na indústria química, processos têxteis, indústria de papel e processamento de madeira (LU & HEGEMANN, 1997). Assim, os efluentes gerados destes processos podem conter quantidades significantes de formaldeído (LOTFY & RASHED, 2002) comprometendo o tratamento biológico destes efluentes por possuir caráter inibitório dos processos biológicos de tratamento comprovado por

vários pesquisadores (LU & HEGEMANN, 1997; QU, M; BHATTACHARYA, 1997; GONZALEZ-GIL et al, 2002; OLIVEIRA, 2001; LOTFY & RASHED, 2002; CAMPOS et al, 2003; entre outros). Também segundo Gonzalez-Gil et al (2001), a literatura disponível sobre tratamento de efluentes contendo formaldeído é de difícil interpretação, ainda insuficientes para fins de projeto.

Tendo em vista a literatura existente e a preocupação com a problemática ambiental devido ao lançamento de efluentes contendo substâncias tóxicas, a proposta do presente trabalho é de fornecer subsídios para outras pesquisas, projetos e tratamento de efluentes contendo formaldeído. Tem como base o estudo de um sistema combinado filtro anaeróbio seguido por biofiltro aerado submerso, tratando um efluente sanitário de rede coletora municipal de esgotos contendo uma substância tóxica, o formaldeído. O sistema combinado teve como objetivos: aliar os benefícios do tratamento de efluentes por via anaeróbia e aeróbia, de modo que a eficiência global do sistema seja maior do que as tecnologias isoladamente, além de minimizar as deficiências individuais, a realização de ensaios cinéticos a fim de avaliar a capacidade de adaptação da biomassa anaeróbia e aeróbia presente no sistema e a determinação dos parâmetros cinéticos da biodegradação do formaldeído, possibilitando assim um melhor entendimento do comportamento da biomassa e em diferentes estágios de adaptação frente a variações na concentração de formaldeído presente no efluente.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliação do sistema combinado composto por um filtro anaeróbio seguido por biofiltro aerado submerso tratando esgoto sanitário contendo formaldeído e da biomassa anaeróbia e aeróbia presente.

2.2 Específicos

- Avaliar a tratabilidade de esgoto doméstico contendo formaldeído no sistema de estudo proposto por meio das análises de monitoramento.
- Determinar a concentração máxima admissível de formaldeído contido no esgoto sanitário de forma a não promover efeitos tóxicos ao sistema.
- Avaliar o impacto da variação da concentração de formaldeído sobre a nitrificação no biofiltro aerado submerso.
- Determinação da cinética de degradação do efluente contendo formaldeído pela biomassa anaeróbia e aeróbia adaptada ao formaldeído.
- Avaliar a biomassa anaeróbia e aeróbia presente no sistema por meio de ensaios cinéticos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tratamento biológico de efluentes

Há cinco mecanismos básicos envolvendo os poluentes em sistemas de tratamento de esgoto, são eles: volatilização, degradação, sorção no lodo, passagem direta, e, geração resultante da cloração ou como subproduto da degradação de outros produtos orgânicos (METCALF & EDDY, 1991).

O mecanismo mais importante de remoção de material orgânico em sistema de tratamento biológico de águas residuárias é o metabolismo bacteriano, onde as bactérias utilizam o material orgânico seja para fonte de energia- catabolismo- ou para síntese de material celular - anabolismo. No processo denominado catabolismo há a transformação do material orgânico em produtos estáveis, com liberação de energia, e no anabolismo este material é incorporado na massa celular, consumindo energia derivada do catabolismo (van HAANDEL & LETTINGA, 1994).

O processo de catabolismo pode ser oxidativo ou fermentativo. O primeiro pode também ser denominado de respiração e o segundo de fermentação (von SPERLING, 1996). No catabolismo oxidativo, o material orgânico é o redutor oxidado por um oxidante também presente na fase líquida. Na prática este agente oxidante pode ser o oxigênio molecular, o nitrato ou sulfato. Os organismos aeróbios obrigatórios podem usar somente o oxigênio e os organismos facultativos podem usar como oxidante tanto o oxigênio como o nitrato quando não há disponibilidade de oxigênio dissolvido. Os organismos que utilizam o sulfato se desenvolvem somente na ausência de oxigênio dissolvido (van HAANDEL & LETTINGA, 1994).

O catabolismo fermentativo se caracteriza por não haver presença de oxidante, sendo o processo baseado no rearranjo de elétrons na molécula fermentada de tal modo que se formem, no mínimo, dois produtos. Geralmente são necessárias várias fermentações seqüenciais antes que se formem os produtos estabilizados. A fermentação anaeróbia é um processo de interesse especial da engenharia sanitária e ambiental, pois se caracteriza pela produção de metano, que é o composto orgânico mais reduzido, e o dióxido de carbono (van HAANDEL & LETTINGA, 1994).

Em relação à energia liberada, no processo de catabolismo oxidativo a quantidade de energia liberada é muito maior que no processo fermentativo, pois grande parte desta permanece como energia química no metano (van HAANDEL & LETTINGA, 1994), que pode ser um útil produto final (METCALF & EDDY, 1991).

No que se refere ao tratamento de água residuária, a forma que interessa de anabolismo é o responsável pela síntese de massa bacteriana a partir do material orgânico do efluente. Este processo resulta no aumento na concentração de sólidos voláteis em suspensão. Como no processo de digestão anaeróbia a produção de energia resultante dos processos de catabolismo é bem menor que nos oxidativos, as bactérias têm que catabolizar uma maior quantidade de material orgânico para produzir a energia necessária ao anabolismo. Conseqüentemente, a massa bacteriana produzida por unidade de massa de material orgânico metabolizado será pequena nos processos anaeróbios em relação aos processos oxidativos. Por outro lado, a taxa de decaimento de bactérias geradas em ambientes aeróbios é muito maior que as bactérias anaeróbias. Esta taxa nas bactérias anaeróbias é muito lenta, especialmente a baixas temperaturas, desta forma o lodo anaeróbio permanece ativo após períodos prolongados (meses ou mesmo anos) sem disponibilidade de material orgânico (van HAANDEL & LETTINGA, 1994).

3.2 O processo anaeróbio para o tratamento biológico de efluentes

Na digestão anaeróbia da matéria orgânica pode-se distinguir quatro etapas distintas e interdependentes: hidrólise; acidogênese; acetogênese; e, metanogênese. Na hidrólise, a matéria orgânica complexa afluente é convertida em materiais mais simples, dissolvidos através da ação de exoenzimas produzidas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas. Na acidogênese,

os produtos solúveis oriundos da fase anterior são metabolizados no interior das células das bactérias fermentativas, sendo convertidos em diversos compostos mais simples, que são excretados. Como os ácidos graxos voláteis são os principais produtos das bactérias fermentativas, estas são designadas bactérias fermentativas acidogênicas. Na acetogênese, bactérias acetogênicas oxidam os produtos gerados na fase acidogênica em substratos apropriados (ácido acético) para as arqueas metanogênicas, fazendo parte, assim, de um grupo metabólico intermediário.

O último grupo de microrganismos converte o hidrogênio e o ácido acético formado pelas bactérias acidogênicas em gás metano e gás carbônico. Os microrganismos responsáveis por esta conversão são estritamente anaeróbios e são chamados de metanogênicos ou de formadores de metano. Muitos destes são similares aos encontrados nos estômagos dos animais ruminantes e em sedimentos orgânicos de lagos e rios. O principal grupo de microrganismos responsáveis pela metanogênese são aqueles que utilizam como substrato o hidrogênio e o ácido acético, mas a taxa de seu crescimento é muito lenta. Por esta razão, são considerados limitantes do processo anaeróbio. O processo anaeróbio de estabilização da matéria orgânica é finalizado quando o dióxido de carbono e metano é formado, sendo o último altamente insolúvel em água e altamente combustível podendo ser um útil produto final (METCALF & EDDY, 1991).

Para a manutenção da eficiência do tratamento anaeróbio de efluentes é necessário haver um estado de equilíbrio dinâmico entre os diferentes grupos de microrganismos envolvidos devido ao fenômeno de interdependência entre eles (METCALF & EDDY, 1991).

Segundo Speece (1983), embora haja exceções, os microrganismos formadores de metano são comumente considerados mais sensíveis à toxicidade do que os outros microrganismos presentes no consórcio de microrganismos anaeróbios. Como é muito difícil encontrar um efluente industrial completamente livre de substâncias tóxicas, há o pensamento geral que a biotecnologia anaeróbia não é apropriada para a maioria dos efluentes industriais. Esta hipótese tem atrasado e dificultado muito a aplicação deste processo para tratamento destes efluentes. Algumas substâncias tóxicas encontradas em efluentes industriais são:

- Metais pesados;
- Produtos farmacêuticos
- Detergentes e desinfetantes usados na limpeza de equipamentos;

- Solventes de operações de desengraxe;
- Inibidores formados como produtos secundários (como por exemplo, cianeto em operações com coque);
- Vazamentos/ efluentes de processos tóxicos (como por exemplo, formaldeído), e
- Inibidores químicos para preservação de alimentos .

No entanto, os microrganismos anaeróbios, como os demais microrganismos, podem tolerar uma vasta variedade de substâncias tóxicas e mesmo degradar algumas delas. Outra particularidade é o fato da adaptação e reversibilidade da toxicidade ser comumente observado (SPEECE, 1983).

As arqueas produtoras de metano têm crescimento ótimo na faixa de pH entre 6,6 e 7,4, embora se possa conseguir estabilidade na formação de metano em uma faixa mais ampla de pH, entre 6,0 e 8,0. Valores de pH abaixo de 6,0 e acima de 8,3 devem ser evitados, uma vez que estes podem inibir por completo estas bactérias. O pH ótimo depende do tipo de microrganismo envolvido no processo de digestão, como também do tipo de substrato. Com relação à estabilidade do processo, o fato de bactérias produtoras de ácido serem muito menos sensíveis ao pH do que as arqueas metanogênicas é particularmente importante, uma vez que as bactérias acidogênicas podem ainda se mostrar ativas, mesmo para valores tão baixos de pH como 4,5. Na prática isso significa que a produção de ácidos dentro do reator pode continuar livremente, apesar da produção de metano ter sido praticamente interrompida devido aos baixos valores de pH. Como resultado, ter-se-á o “azedamento” do conteúdo do reator (CHERNICHARO, 2003).

Nos processos anaeróbios, os dois principais fatores que afetam o pH são o ácido carbônico e os ácidos orgânicos voláteis. Na faixa de pH entre 6,0 e 7,5 a capacidade de tamponamento do sistema anaeróbio é quase que completamente dependente do sistema gás carbônico/ alcalinidade, o qual, em equilíbrio com a dissociação do ácido carbônico, tende a regular a concentração de íon hidrogênio (CHERNICHARO, 2003).

A interação da alcalinidade com os ácidos voláteis durante a digestão anaeróbia fundamenta-se na capacidade da alcalinidade do sistema neutralizar os ácidos formados no processo e tamponar o pH na eventualidade de acumulação de ácidos voláteis (CHERNICHARO, 2003).

As desvantagens e vantagens do tratamento anaeróbio de efluentes em relação aos processos aeróbios é devido à baixa taxa de crescimento dos microrganismos metanogênicos, que requer um maior tempo de detenção para adequada estabilização da matéria orgânica. No entanto, esta baixa taxa leva a uma pequena concentração de matéria orgânica biodegradável a ser sintetizada nas novas células resultando, assim, em pequena produção de lodo microbiológico (METCALF & EDDY, 1991).

Com relação ao crescimento e sustentação da biomassa, o tratamento biológico de esgotos se processa segundo as configurações básicas (von SPERLING, 1996):

- Crescimento disperso: a biomassa cresce de forma dispersa no meio líquido, sem nenhuma estrutura de sustentação, como por exemplo, em sistemas de lagoas de estabilização, lodos ativados e reator anaeróbio de fluxo ascendente; e,
- Crescimento aderido: a biomassa cresce aderida a um meio suporte, formando o biofilme. O meio suporte pode estar imerso no meio líquido, ou receber descargas contínuas ou intermitentes de líquido. Como exemplo pode-se citar filtro biológico, biofiltro aerado, filtro anaeróbio, etc.

Ainda que os princípios de tratamento biológico sejam os mesmos para ambas as formas de sustentação da biomassa, a cinética do tratamento é influenciada pela interveniência de parâmetros específicos a cada caso (von SPERLING, 1996).

3.3 Reatores com biomassa aderida

3.3.1 Reatores anaeróbios

O principal objetivo dos reatores anaeróbios com fluxo através do lodo ativo é propiciar maior tempo de retenção celular, para obter contato longo entre a biomassa ativa e o esgoto a ser tratado. Exploram a imobilização e retenção das bactérias, na forma de biofilme, flocos ou grânulos, em maior tempo possível e nas maiores concentrações admissíveis, mesmo para tempos de retenção hidráulicos curtos (NETO *et al*, 1999).

No biofilme, os compostos necessários para o desenvolvimento bacteriano, como matéria orgânica, oxigênio e micro-nutrientes, são adsorvidos à superfície. Após a aderência eles são transportados através do biofilme por meio de mecanismos de difusão, onde são metabolizados pelos microrganismos.

Segundo Lubberding (1995, apud von SPERLING, 1996) a diferença potencial entre a atividade da biomassa dispersa e aderida, e conseqüentemente, da taxa de remoção de substrato, pode ser explicada devido ao gradiente de concentração entre o substrato e a biomassa. A biomassa dispersa possui uma densidade próxima à do esgoto, movendo-se, na maioria das situações, praticamente na mesma direção e velocidade que a fase líquida dentro do reator. Em decorrência a biomassa permanece exposta à mesma alíquota do líquido por um maior período de tempo, fazendo com que a concentração de substrato na vizinhança da célula seja baixa. Considerando-se a dependência entre a concentração do substrato e atividade microbiana, torna-se evidente a importância representada pelo nível de mistura no reator.

Já nos sistemas com biomassa aderida, a densidade do conjunto meio suporte/biomassa é bastante diferente da densidade do líquido no reator, possibilitando a existência de gradientes de velocidade entre o líquido e a camada externa do biofilme. Como resultado, as células estão continuamente expostas a novos substratos, potencialmente aumentadas a sua atividade. No entanto, caso a espessura do biofilme seja muito elevada, o consumo do substrato ao longo do biofilme pode ser tal, que as camadas mais internas sejam deficientes de substrato, diminuindo a sua atividade. Nessas condições, a aderência com meio suporte diminui, e a biomassa pode se desalojar do meio suporte.

De acordo com van HAANDEL & LETTINGA (1994), os filtros anaeróbios são importantes historicamente porque foi o primeiro sistema anaeróbio que apresentou viabilidade técnica de se aplicar altas cargas.

Os filtros anaeróbios podem ser utilizados como única e direta forma de tratamento de esgotos, contudo são mais apropriados para o tratamento de águas residuárias com contaminantes predominantemente dissolvidos, que propiciem menores riscos de entupimentos dos interstícios do meio suporte. Certamente estarão mais bem associados quando precedidos de um reator que retenha os sólidos sedimentáveis e quando for empregado para receber

esgotos ser tratamento anterior, devem prever tratamento preliminar para remoção de sólidos grosseiros (NETO *et al*, 1999).

Comparando-se com reatores de biomassa suspensa, os reatores anaeróbios de biomassa aderida, devido à capacidade de reter a biomassa, são favorecidos em termos de volume, atividade microbiológica e desempenho. Estes reatores podem ser operados tanto com fluxo ascendente como descendente. O ascendente favorece a fixação de microrganismo e o acúmulo de biomassa no reator. Além disto, tem se mostrado que menos da metade da biomassa ativa encontra-se aderida ao biofilme, o restante encontra-se sedimentada e “presa” entre os interstícios do meio suporte. Esta ação de retenção e de acumulação da biomassa na parte inferior do reator promove uma alta concentração de lodo, conferindo alta produtividade por volume do reator (SAMSON, 1990).

3.3.2 Reatores aeróbios

Os processos aeróbios com biomassa aderida visam à remoção da matéria orgânica e também a nitrificação. Nestes processos a matéria orgânica presente no efluente é degradada pela população de microrganismos aderidos no meio suporte. A matéria orgânica do meio líquido é absorvida no filme biológico e é degradada aerobiamente. Como a população de microrganismos cresce com o tempo, esta camada torna-se mais espessa, dificultando a difusão de oxigênio, que é consumido à medida que penetra no biofilme, até atingir valores que definem condições anóxicas ou anaeróbias. Pode-se ter, portanto, uma camada externa com oxigênio e outra interna desprovida de oxigênio. A concentração de oxigênio dissolvido é o fator determinante no estabelecimento das camadas, podendo-se ter condições anóxicas – redução de nitratos - e condições anaeróbias – formação de ácidos orgânicos e a redução de sulfatos. Esta coexistência entre condições aeróbias, anóxicas e anaeróbias é uma importante característica dos sistemas com biofilme (METCALF & EDDY, 1991).

Da mesma forma, devido ao aumento da espessura do filme a matéria orgânica é consumida antes do fim do biofilme, portanto há a fase de crescimento endógeno e conseqüente perda da capacidade de fixação que leva a quebra do biofilme e seu arraste junto ao meio líquido (METCALF & EDDY, 1991).

Os biofiltros aerados submersos, também conhecidos como sistemas de aeração por contato, têm sido utilizados por mais de 50 anos. Brita, coque, ripas de madeira e material cerâmico são alguns tipos de meios suportes utilizados no passado. Ar comprimido era introduzido através de tubos perfurados sob o meio de contato. Com o desenvolvimento dos difusores de ar e do material de suporte confeccionado em plástico, os filtros continuaram atraindo o interesse de pesquisadores. Assim, os filtros submersos parecem ser uma boa alternativa a outros processos de tratamento. Os microrganismos crescem no meio suporte, eliminando a necessidade de recirculação de lodo e distúrbios resultantes do "bulking" (ressuspensão) de lodo. Nos filtros aerados as bolhas de ar "eclodem" o biofilme e previnem a colmatação do meio filtrante. A turbulência também assegura o bom contato entre o substrato e os microrganismos (Aisse & Sobrinho, 2001).

Estes sistemas, os biofiltros aerados submersos, podem se constituir uma excelente opção de pós-tratamento de reatores anaeróbios, devido sua capacidade de remover os compostos solúveis e reter partículas em suspensão no efluente anaeróbio no mesmo reator. Em contrapartida os reatores anaeróbios podem substituir com vantagens incontestáveis os decantadores primários, utilizados na maioria das estações com BAS em operação para tratamento secundário na Europa (GONÇALVES *et al*, 2000).

Segundo Stevens (apud 1986, BEWTRA & BISWAS, 1990) as informações acessíveis indicam fortemente que sistemas biológicos de filme fixo são menos sensíveis a toxicidade e possuem maior eficiência de degradação de compostos tóxicos e/ou perigosos. Estes sistemas são considerados mais estáveis que os de biomassa suspensa devido à alta concentração de biomassa e a alta resistência de transferência de massa (TODA & OHTAKE 1985 apud BEWTRA & BISWAS, 1990). A limitação desta promove uma efetiva proteção dos microrganismos a altas concentrações de compostos tóxicos durante choques por curtos períodos devido a troca no biofilme ser mais lenta que em sistemas com biomassa em suspensão. Assim, como os microrganismos são fisicamente retidos no reator, a lavagem destes é evitada. Os sistemas com biofilme aderido são bem adequados para tratamento de compostos lentamente biodegradáveis devido à alta concentração de biomassa e a habilidade de reter estes compostos por adsorção para subsequente biodegradação e desintoxicação (STEVENS 1986; TODA & OHTAKE 1985 apud BEWTRA & BISWAS, 1990).

3.4 Formaldeído

O formaldeído é um aldeído gasoso altamente reativo, também chamado de aldeído fórmico, metanal ou metil aldeído, formado pela oxidação ou combustão incompleta de hidrocarbonetos e é normalmente utilizado em solução aquosa, a cerca de 37% em massa, contendo metanol (10% em massa) como preservante contra a polimerização. Esta solução é denominada também como formol ou formalina. (Biblioteca Virtual em Saúde, 2006; OLIVEIRA, 2001).

Devido a sua reatividade, ausência de coloração, a sua estabilidade, a pureza na forma comercial e ao baixo custo, o formaldeído é utilizado em grande variedade de processos industriais (LOTFY & RASHED, 2002), tais como (PEREIRA, 2007; Biblioteca Virtual em Saúde, 2006; INCA, 2006;):

- Produção de resinas uréia-formaldeído, fenol-formaldeído e melamínica;
- Matéria-prima para diversos produtos químicos (fertilizantes, celulose, tintas e corantes, soluções de uréia, tiouréia, explosivos);
- Agente esterilizante;
- Agente preservante de produtos cosméticos e de limpeza;
- Embalsamação de peças anatômicas;
- Laboratórios; e,
- Confecção de seda artificial.

Segundo Baird (1995), o formaldeído é o mais importante e o mais controverso poluente orgânico gasoso de ambientes internos. É o mais encontrado na atmosfera porque ocorre como um intermediário estável da oxidação de metano e outros compostos orgânicos voláteis. Enquanto que a concentração em ambientes externos é normalmente menor que 0,01 mg/L nas áreas urbanas, o nível de formaldeído em ambientes internos alcança muitas vezes altas magnitudes, uma média de 0,1 mg/L, e em certos casos excedendo 1 mg/L.

Para ambientes internos, as principais fontes de emissão gasosa de formaldeído são a fumaça de cigarro e de materiais sintéticos contendo formaldeído, principalmente resinas (BAIRD, 1995).

Em quatro instituições internacionais de pesquisa foi comprovado o potencial carcinogênico do formaldeído (INCA, 2006):

- Em 1995, a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classificou este composto como sendo carcinogênico para humanos (Grupo 1, julho 2004), tumorogênico, teratogênico por produzir efeitos na reprodução para humanos. Em estudos experimentais, demonstraram ser também para algumas espécies de animais.
- Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos EUA: “O composto foi avaliado pelo grupo de avaliação de carcinogenicidade da ACGIH e foi considerado suspeito de causar câncer em humanos”.
- Associação de Saúde e Segurança Ocupacional (OSHA), dos EUA: considera que o agente é suspeito de causar câncer para humanos.
- O Programa Nacional de Toxicologia dos EUA (Fourth Annual Report on Carcinogens) de 1984 considerou que o formaldeído é um agente cancerígeno nas seguintes doses para ratos por via oral, 1170 mg/kg, por via dérmica 350 mg/kg e por via inalatória 15 mg/kg por um período de 6 horas.

Medições das concentrações de formaldeído na atmosfera de laboratórios de anatomia têm apontado níveis entre 0,07 e 2,94 ppm (partes por milhão). Uma relação entre a concentração e os sintomas podem ser (INCA 2006):

- 0,1 a 0,3 ppm: menor nível no qual tem sido reportada irritação;
- 0,8 ppm: limiar para o odor (começa a sentir o cheiro);
- 1 a 2 ppm: limiar de irritação leve;
- 2 a 3 ppm: irritação dos olhos, nariz e garganta;
- A 5 ppm: aumento da irritação de membranas mucosas e lacrimejação significativa;
- 10 a 20 ppm: lacrimejação abundante, severa sensação de queimação, tosse, podendo ser tolerada por apenas alguns minutos (15 a 16 ppm pode matar camundongos e coelhos após 10 horas de exposição); e,
- 50 a 100 ppm: causa danos severos em 5 a 10 minutos (exposição de camundongos a 700 ppm pode ser fatal em duas horas).

A percepção de formaldeído, pelo odor ou irritação dos olhos, tende a ser menos intensa à medida que o indivíduo se adapta a esta substância. Isto pode levar a uma

superexposição, pois o indivíduo pode perceber a presença tóxica do formaldeído apenas em altas concentrações (OLIVEIRA, 2001).

É na disposição após uso que pode levar a prejudicar a eficiência de sistemas de tratamento de esgoto, devido a seus efeitos biocidas (QU & BHATTACHARYA, 1997).

Segundo Eiroa et al (2005), é reconhecida a possibilidade da biodegradação em condições aeróbias do formaldeído. E também, de acordo com Qu & Bhattacharya (1997), a degradação anaeróbia é uma alternativa a degradação aeróbia para remoção do formaldeído dos efluentes, porque, em seus ensaios, o formaldeído foi totalmente convertido pelo lodo anaeróbio em estudo a ácido fórmico e metanol. No entanto, as informações na literatura sobre a degradação anaeróbia são escassas e o efeito tóxico do formaldeído depende de sua concentração e da manutenção da biomassa ativa por meio de outro substrato não tóxico.

No item 3.7 serão apresentados trabalhos e resultados quanto a degradação biológica do formaldeído.

3.5 Remoção de nitrogênio

O nitrogênio pode ocorrer em diversas formas nos sistemas de tratamento de esgotos. Os dois mecanismos principais de remoção de nitrogênio são sua assimilação e os processos de nitrificação - desnitrificação. Como o nitrogênio é nutriente, eles são incorporados a células dos microrganismos. Uma parte dele retorna a massa líquida após a morte celular e lise das células (METCALF & EDDY, 1991).

As diversas formas e os distintos estados de oxidação que o nitrogênio pode apresentar no processo de tratamento: amônia (3-); íon amônio (3-); nitrogênio gasoso (0); íon nitrito (3+) e íon nitrato (5+). Nos esgotos domésticos brutos, as formas predominantes são o nitrogênio orgânico e amônia. A amônia existe em solução tanto na forma de íon (NH_4^+) como na forma livre, não ionizada (NH_3), em um equilíbrio dinâmico de acordo com o valor de pH do meio. Isto tem importantes conseqüências ambientais, pois a amônia livre é tóxica para peixes (von SPERLING, 1997).

A biomassa ativa é aquela responsável pela degradação biológica da matéria. Em função da fonte de carbono, a biomassa pode ser dividida em heterotrófica e autotrófica. As bactérias heterotróficas utilizam o nitrogênio na forma amônia para síntese (em condições aeróbias e anóxicas) e o nitrogênio na forma nitrato como *receptor* de elétrons (em condições anóxicas). A biomassa autotrófica utiliza amônia como fonte de energia. Em condições aeróbias, estas bactérias utilizam a amônia no processo de nitrificação, em que à mesma é convertida a nitrito e depois a nitrato (von SPERLING, 1997).

Na transformação da amônia em nitrito e nitrato podem-se notar os seguintes pontos:

- Consumo de oxigênio livre, sendo que este consumo é geralmente referido como demanda nitrogenada;
- Liberação de H^+ , diminuindo a alcalinidade do meio e possivelmente reduzindo o pH.

A taxa de crescimento dos microrganismos nitrificantes é bem lenta e bastante inferior à dos microrganismos responsáveis pela estabilização da matéria carbonácea. Assim, em um sistema de tratamento biológico em que se objetiva a nitrificação, o tempo de residência celular, ou a idade de lodo, deve ser tal, que se propicie o desenvolvimento das bactérias nitrificantes, antes que os mesmos sejam varridos do sistema (von SPERLING, 1997).

Os principais nutrientes, nitrogênio e fósforo, costumam ser controlados no lançamento das águas residuárias tratadas, principalmente o esgoto sanitário. Estes nutrientes podem acelerar a eutrofização dos corpos d'água fechados, e podem estimular o crescimento de algas e plantas aquáticas com raiz em córregos pouco profundos (JORDÃO e PESSOA, 1995)

Segundo Silva (1993 apud COLETTI, 1997) vários autores vêm estudando a remoção de nitrogênio de efluentes de reatores anaeróbios por processos aeróbios. A importância destes estudos está no fato de que na degradação anaeróbia de compostos contendo nitrogênio, como por exemplo, uréia, aminoácidos, proteínas e outros, o nitrogênio é convertido em amônia, que não é degradada anaerobiamente. A amônia deve ser convertida para nitrato pelo processo de nitrificação biológica, com a finalidade de diminuir a demanda de oxigênio nas águas receptoras.

3.6 Cinética da biodegradação

Grande parte das reações que ocorrem no tratamento de esgoto é lenta, e a consideração de sua cinética é, portanto, importante (von SPERLING, 1996). O conhecimento da cinética dos processos de conversão biológica é importante para o projeto de reatores anaeróbios e também para previsão da qualidade do efluente final (CHERNICHARO, 1997).

A implementação de tecnologias anaeróbias para tratar efluentes de indústrias químicas ainda é escassa, principalmente devido à falta de conhecimento na cinética de degradação e mecanismos de toxicidade de específicos contaminantes (GONZALEZ-GIL *et al*, 2002).

Duas variáveis formam a base de todos os modelos biológicos: i) a concentração de substrato; e ii) a concentração de microrganismos. Do ponto de vista cinético, o tratamento anaeróbio pode ser descrito como um processo de três estágios, envolvendo (CHERNICHARO, 1997):

- Hidrólise de orgânicos complexos;
- Produção de ácidos;
- Produção de metano.

Em um processo complexo e de múltiplos estágios, a cinética do estágio mais lento governará a cinética geral da conversão do despejo. Na digestão anaeróbia de lodos de ETE, por exemplo, a hidrólise de sólidos orgânicos complexos constitui a etapa limitante do processo. Na degradação de compostos orgânicos simples, como os encontrados nos despejos petroquímicos, a fermentação à acetato, hidrogênio e dióxido de carbono pode ser a etapa limitante. No entanto, na maioria das situações a etapa limitante encontra-se associada à formação de metano (CHERNICHARO, 1997).

É importante reconhecer que a quantidade da população metanogênica ativa em um reator anaeróbio é um fator crítico para determinação da eficiência do tratamento de esgoto. Um longo tempo de retenção celular, como refletido na tradicional análise de sólidos suspensos voláteis não distingue a biomassa microbiológica de outros materiais orgânicos particulados

presentes no reator, e também não fornece nenhuma indicação da atividade metanogênica da biomassa (REYNOLDS, 1986 apud INCE *et al*, 1995).

Vários modelos são propostos para descrever a dinâmica de crescimento populacional limitado somente pela concentração de um único substrato. Um dos modelos mais utilizados é o de Monod, que pode ser expresso, para uma operação em batelada (SOTO *et al*, 1993):

$$r_x = \frac{dX}{dt} = \frac{\mu_{\max} \cdot X \cdot S}{(K_s + S)} \quad (\text{Equação 3.1})$$

Sendo:

r_x = taxa de crescimento (T^{-1}),
 X = concentração da biomassa (ML^{-3}),
 μ_{\max} = taxa máxima de crescimento específico (T^{-1}),
 S = concentração limitante do substrato (ML^{-3}), e
 K_s = constante de saturação (ML^{-3}).

Uma variedade de fatores como concentração de substrato, temperatura, pH, etc, influenciam a cinética de crescimento microbiano. Admitindo que as condições ambientais estejam controladas, a estabilização do resíduo pode ser garantida pelo controle da velocidade de crescimento dos microrganismos (DAMIANO, 2005).

Segundo Sancinetti (2004), as equações modificadas de Haldane são empregas nos modelos envolvendo inibição pelo substrato, embora o modelo biocinético mais utilizado seja a equação de Monod. A mesma cita Wen *et al* (1994) que demonstrou que a função de inibição foi mais bem representada pela equação de Haldane e pelas equações de Haldane modificadas:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} \cdot S}{S + K_s + \frac{S^2}{K_i}} \quad (\text{Equação 3.2})$$

$$\mu = \frac{\mu_{\max} \cdot S}{1 + \left(\frac{K_s}{S}\right) + \left(\frac{S}{K_i}\right)^n} \quad (\text{Equação 3.3})$$

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \left[\text{Exp} \left(\frac{-S}{K_i} \right) - \text{Exp} \left(\frac{-S}{K_s} \right) \right] \quad (\text{Equa\c{c}\~{a}o 3.4)}$$

Sendo:

μ = velocidade espec\u00edfica de crescimento (T^{-1});

S = concentra\u00e7\u00e3o de substrato (ML^{-3});

$\mu_{m\acute{a}x}$ = velocidade espec\u00edfica m\u00e1xima de crescimento (T^{-1});

n = ordem de inibi\u00e7\u00e3o

K_i = constante de inibi\u00e7\u00e3o (ML^{-3})

K_s = constante de satura\u00e7\u00e3o ou meia-velocidade, ou concentra\u00e7\u00e3o de substrato limitante na qual $\mu = 0,5 \mu_{m\acute{a}x}$ (ML^{-3})

Quando se usa o material org\u00e2nico do esgoto como substrato, a situa\u00e7\u00e3o se torna mais complexa porque h\u00e1 v\u00e1rios outros fatores que interferem (van HAANDEL & LETTINGA, 1994):

- O lodo ter\u00e1 uma fra\u00e7\u00e3o de material inorg\u00e2nico devido a floccula\u00e7\u00e3o de s\u00f3lidos minerais suspensos, presentes no efluente ou \u00e0 gera\u00e7\u00e3o de sais insol\u00faveis no reator;
- O lodo tamb\u00e9m ter\u00e1 uma fra\u00e7\u00e3o org\u00e2nica inerte que se origina da floccula\u00e7\u00e3o do material org\u00e2nico n\u00e3o biodegrad\u00e1vel e particulado no efluente; e,
- As bact\u00e9rias poder\u00e3o permanecer num per\u00edodo prolongado no sistema de tratamento de modo a poder haver um decaimento significativo e uma conseq\u00fcente acumula\u00e7\u00e3o de res\u00edduo end\u00f3geno no sistema.

A combina\u00e7\u00e3o destes tr\u00eas fatores far\u00e1 com que se forme um lodo com taxa espec\u00edfica de utiliza\u00e7\u00e3o de substrato muito abaixo daquela de culturas puras (van HAANDEL & LETTINGA, 1994).

As pesquisas realizadas por muitos cientistas mostram que a degrada\u00e7\u00e3o de muitas subst\u00e2ncias org\u00e2nicas pelas bact\u00e9rias em diferentes sistemas de tratamento anaer\u00f3bio de \u00e1guas residu\u00e1rias pode ser descrita pela equa\u00e7\u00e3o de MONOD ou alguma variedade da mesma. Todavia, no caso de degrada\u00e7\u00e3o de material org\u00e2nico de esgoto por via anaer\u00f3bia, a situa\u00e7\u00e3o \u00e9 muito diferente daquela pesquisada por Monod: os microrganismos est\u00e3o dentro de uma massa de s\u00f3lidos que tamb\u00e9m tem fra\u00e7\u00f5es (desconhecidas) de material mineral e de material org\u00e2nico biodegrad\u00e1vel e n\u00e3o biodegrad\u00e1vel. A distin\u00e7\u00e3o experimental entre a massa bacteriana e a fra\u00e7\u00e3o org\u00e2nica compreendendo o material sem atividade biol\u00f3gica \u00e9 extremamente dif\u00edcil, e a determina\u00e7\u00e3o da concentra\u00e7\u00e3o dos diferentes tipos de bact\u00e9rias individualmente \u00e9 praticamente

impossível em muitos casos. Uma dificuldade adicional é que os diferentes tipos de bactérias podem ser ativados na decomposição de um mesmo substrato.

Outro problema é o parâmetro S, indicando a concentração de substrato, não pode ser definido com clareza: há muitos compostos orgânicos em esgoto e todos têm, em princípio, um mecanismo metabólico diferente. O parâmetro relevante S é a concentração de material orgânico na superfície das bactérias, mas, devido à adsorção e a retenção de material orgânico particulado, esta concentração será bem diferente da concentração no seio da solução - onde se pode determiná-la experimentalmente (van HAANDEL & LETTINGA, 1994).

Uma outra forma de se avaliar a cinética das reações é através da taxa de consumo de consumo de substrato, que relaciona a concentração do reagente e a ordem da reação (von SPERLING, 1997):

$$r = K \times C^n \quad \text{(Equação 3.5)}$$

Sendo:

r= taxa da reação

K= constante da reação

C= concentração do reagente

n= ordem de reação

Para valores diferentes de n, temos a ordem das reações. Para uma reação de ordem zero, a taxa de utilização do substrato é constante, independente da concentração inicial do reagente e é igual a constante da reação, K. Para reações de primeira ordem, a taxa de consumo do substrato é proporcional à concentração do mesmo. E para as reações de segunda ordem, esta taxa é proporcional ao quadrado da concentração do substrato (von SPERLING, 1997; DAMIANO, 2005).

Para tratamento de esgoto sanitário, as ordens de reação freqüentemente encontradas são as de ordem zero e de primeira ordem (VON SPERLING, 1997).

A taxa de reação para ordem zero é dada pela Equação 3.6.

$$r = K \times C^0 \quad \text{(Equação 3.6)}$$

O sinal negativo no termo da direita indica a remoção do substrato, ao passo que o sinal positivo indicaria produção de substrato (DAMIANO, 2005). Integrando a equação 6 e considerando que no início da reação o tempo de reação é igual a zero e a concentração C é igual a concentração inicial (C_0), tem-se a Equação 3.7 (von SPERLING, 1997).

$$C = C_0 - K \times t \quad \text{(Equação 3.7)}$$

Sendo:

C= concentração do reagente para o tempo igual a t
 C_0 = concentração do reagente para tempo igual a zero
K= constante da reação

No tratamento de esgoto sanitário, várias reações são de ordem zero em função da baixa concentração do reagente (VON SPERLING, 1997).

A obtenção da equação para as reações de primeira ordem tem-se substituindo o coeficiente n por 1 da Equação 3.5 e admitindo que o reagente esteja sendo removido, o sinal do termo da direita é negativo.

$$r = -k \times C \quad \text{(Equação 3.8)}$$

Integrando a Equação 3.8 e considerando que no início da reação o tempo de reação é igual a zero e a concentração C é igual a concentração inicial (C_0), tem-se a Equação 3.9 (VON SPERLING, 1997).

$$\ln C = \ln C_0 - K \times t \quad \text{(Equação 3.9)}$$

Sendo:

C= concentração do reagente para o tempo igual a t
 C_0 = concentração do reagente para tempo igual a zero
K= constante da reação

3.7 A biodegradação do formaldeído

QU e Bhattacharya (1997), estudaram a toxicidade do formaldeído em 3 etapas: na primeira o efeito tóxico do formaldeído e sua degradação em culturas acetoclásticas não adaptadas; na segunda, o potencial da produção bioquímica de metano; e, no último, a toxicidade e degradação do formaldeído por culturas acetoclásticas após adaptação. Nos dois primeiros foram em ensaios de bateladas e no de culturas adaptadas o ensaio foi com alimentação contínua.

Nos estudos de toxicidade e degradação do formaldeído, foram utilizadas duas culturas diferentes: uma com alta concentração de biomassa (aproximadamente 1000 mg SSV/L) e outra com baixa (220 a 360 mg SSV/L). Nos frascos reatores contendo estas biomassas, foi alimentado ácido acético (500 mg/L) por 4 à 7 dias até que a variação da produção de gás fosse mantida menor que 10 % antes da aplicação do formaldeído. Após, foram analisadas as concentrações de formaldeído, de ácido acético e de biomassa. Todos os testes foram conduzidos em duplicatas e as alíquotas retiradas de tempos em tempos pré-selecionados.

QU e Bhattacharya (1997) notaram que mesmo em concentrações baixas (10 mg/L), o formaldeído inibiu a utilização de acetato e também que quanto mais alto o teor de formaldeído, maior foi a inibição de sua utilização. Embora houvesse esta inibição, a degradação de formaldeído iniciou-se sem *lag* fase. Seguindo a velocidade de degradação segundo modelo de MONOD descrita na equação (1), onde a S é a concentração de formaldeído e X a concentração de biomassa, foi encontrado a taxa máxima de crescimento específico de 0,35 a 0,46 dia⁻¹ e a constante de saturação de 2,1 a 2,4 mg/L.

Este estudo mostrou ainda que a degradação de acetato foi inibida neste sistema quando a concentração de formaldeído nesta cultura excedeu aproximadamente 5 mg/L e que a capacidade de recuperação da biomassa não foi totalmente estabelecida em um curto espaço de tempo. Também foi constatado que até a concentração inicial de formaldeído de 27 mg/L, ocorreu a degradação completa do mesmo e que em concentrações iniciais de até 62 mg/L de formaldeído, sua velocidade de degradação foi reduzida. Então, segundo os autores, a fim de evitar a inibição da degradação do formaldeído, é necessário manter a concentração de formaldeído menor que 30 mg/L nos frascos dos ensaios. QU e Bhattacharya (1997) mostraram

também que esta biomassa é capaz de remover totalmente o formaldeído mesmo em maiores quantidades se o mesmo foi repetidamente adicionado em baixas concentrações.

Com esta mesma metodologia, os pesquisadores conduziram testes abióticos para determinar a extensão da remoção do formaldeído por sorção, volatilização ou reação química. Neste estudo, estas formas de remoção representaram apenas 10 % da concentração de formaldeído removido.

Para os ensaios da produção de metano a partir da degradação do formaldeído, QU e Bhattacharya (1997) incubaram as amostras a 35 °C e no primeiro dia deixou-se que todo o residual de acetato fosse consumido antes de iniciar aplicação de formaldeído. Para baixas concentrações de formaldeído, houve aumento da produção de metano em comparação com a amostra sem formaldeído onde os autores atribuíram a presença de metanol presente na solução de formaldeído. Além disto, foram alternados nos testes os valores da concentração inicial de formaldeído e da concentração inicial de biomassa, sendo que os resultados indicaram que ambas as concentrações podem ser críticas para a degradação anaeróbia de altas concentrações de formaldeído. Outra constatação interessante foi que para uma concentração inicial de formaldeído maior que 60 mg/L a relação entre sua concentração inicial e biomassa (S_0/X_0) pode predizer a porcentagem de degradação do formaldeído.

Para os ensaios contínuos de adaptação, foram utilizados três reatores anaeróbios de biomassa suspensa, chamados de quimiostatos I, II e III pelos autores, com alimentação contínua de acetato, formaldeído e nutrientes, mantendo-se o valor de pH entre $7,0 \pm 0,2$ e tempo de detenção hidráulica de 14 dias.

Os resultados encontrados mostraram que o formaldeído ainda causa severa inibição mesmo após um período de adaptação. Como observado nos testes anteriores, nas culturas acetoclásticas não adaptadas, o formaldeído é degradado enquanto que a degradação de acetato é inibida. Somente após degradação completa do primeiro é que a degradação do acetato é iniciada. Novamente, como nos testes antes da adaptação, uma maior concentração inicial do formaldeído causa decréscimo de sua degradação.

Os resultados também mostraram que para concentração de formaldeído aproximadamente de 400 mg/L foram semelhantes nos quimiostatos I e II, embora que no

quimiostato II não tenha ocorrido um período de adaptação. Em ambos, QU e Bhattacharya (1997) notaram que a degradação do formaldeído foi quase completa em ambos e também o aumento significativo de biomassa, somados à produção de metano, são fortes indicações da degradação do formaldeído.

No quimiostato III, 30 mg/L de formaldeído foram suficientes para inibição imediata do consumo de acetato, que após 24 horas sua completa degradação cessou a inibição da degradação do acetato. Quando foram adicionados 60 mg/L de formaldeído, este período de inibição foi maior (6,5 dias). Os autores concluíram que o efeito da razão entre a concentração inicial de formaldeído e biomassa (S_0/X_0) após o período de adaptação são bastante semelhantes naquelas anteriores com cultura acetoclástica não adaptada.

Enfim, Qu & Bhattacharya (1997) concluíram que a degradação anaeróbia é uma alternativa a degradação aeróbia para remoção do formaldeído dos efluentes, porque, em seus ensaios, o formaldeído foi totalmente mineralizado pelo lodo anaeróbio em estudo a ácido fórmico e metanol. No entanto, as informações na literatura sobre a degradação anaeróbia são escassas e o efeito tóxico do formaldeído depende de sua concentração e da manutenção da biomassa ativa por meio de outro substrato não tóxico.

Os estudos de GONZALEZ-GIL *et al* (2002) basearam-se em lodo anaeróbio não adaptado ao formaldeído. Dois foram os testes: o primeiro sobre a capacidade de degradação do formaldeído como única fonte de carbono; e, o segundo sobre a toxicidade do formaldeído.

Para o primeiro, foram utilizados frascos reatores com capacidade de 300 mL dos quais foram preenchidos por líquido até a metade de seu volume (150 mL), a cultura foi incubada à 30°C (com agitação) sendo acrescentado inicialmente 1 g de acetato DQO/L a fim de ativar o lodo (3,5 g SSV/ L). A produção de gás metano foi medida por meio de análises cromatográficas dos gases contidos no "headspace". Depois que o acetato foi totalmente consumido, fluxionou-se com uma mistura de gases nitrogênio e gás carbônico na proporção 70:30 e após adicionou-se formaldeído na concentração de 1000 mg/L em três situações diferentes: com lodo anaeróbio não-adaptado, com lodo anaeróbio não-adaptado autoclavado e sem lodo (apenas com solução mineral).

No primeiro os autores observaram a conversão do formaldeído em ácido fórmico e em metanol na proporção 1:1 sem fase "lag" (fase de adaptação). Para eles, este fato sugere a presença de enzimas conversoras de formaldeído presentes na biomassa e não foi possível detectar quais grupos de microrganismos presentes foram responsáveis pela degradação do formaldeído. Dos compostos resultantes da conversão, apenas o metanol ficou acumulado até ao final do experimento (aproximadamente 12 horas), enquanto que o ácido fórmico foi rapidamente consumido. Somente após 100 horas do início da incubação notou-se formação de metano a partir da degradação de metanol, fato que os pesquisadores atribuíram à pequena quantidade de biomassa presente inicialmente com capacidade de degradação deste composto.

Baseados nestes dados os autores sugeriram as seguintes reações para conversão de formaldeído:



GONZALEZ-GIL *et al* (2002) conduziram os experimentos com lodo autoclavado para avaliar a capacidade de adsorção ou reação química do formaldeído com a biomassa presente. Ocorreu a redução de que cerca de 10 a 15 % da concentração de formaldeído inicialmente presente e não houve detecção de presença nem de ácido fórmico nem de metanol. Assim, concluíram que a remoção do formaldeído nos experimentos deu-se

Por fim, na presença somente de solução de minerais, não ocorreu nenhuma conversão do formaldeído.

Oliveira (2001) estudou a degradação de formaldeído utilizando reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF), sendo as concentrações médias de estudo de formaldeído (única fonte de carbono) foram: 26,2; 85,3; 175,9; 394,0; 597,7; 808; 989,2; 1.158,6; e, 1.416,8 mg/L. A relação de comprimento/ diâmetro (L/D) deste reator era de, aproximadamente, 20 e com 4 pontos para coleta de amostras. Além disso, o reator operou sob temperatura controlada ($35 \pm 1^\circ \text{C}$) e tempo de detenção hidráulica de $12,0 \pm 0,5$ h. Os resultados encontrados na degradação de formaldeído indicaram que o sistema apresentou comportamento estável para as concentrações estudadas, alcançando resultados importantes:

eficiência de remoção de DQO média de 92 %, eficiência de remoção de formaldeído maior que 95% para todos os experimentos.

Segundo Oliveira (2001), o sucesso do tratamento pode ser devido a imobilização da biomassa e respectiva conformação espacial dos organismos no meio suporte, além da proteção oferecida por este meio.

Também neste trabalho houve a investigação de formação de ácidos ao longo do reator, muito propícia a ausência de metanol. Chegou-se a encontrar ácidos com cinco carbonos e não foi possível a detecção de metanol (composto conservante de formaldeído e de fácil degradação). Como a única fonte de carbono foi o formaldeído com metanol como preservante, a presença de ácidos orgânicos com cinco carbonos pode ser uma indicação da polimerização do formaldeído.

Quanto aos aspectos cinéticos, o modelo cinético de MONOD foi o que melhor representou os dados experimentais. Os parâmetros cinéticos encontrados são aparentes, pois englobam a influência dos fenômenos de transferência de massa, isto é, não são parâmetros que expressam diretamente consumo de substrato.

Estes parâmetros cinéticos aparentes da expressão cinética de MONOD, r_{Max}^{app} (velocidade específica máxima de consumo de substrato- aparente) e K_s^{app} (constante de saturação de substrato- aparente) obtidos por Oliveira (2001) para degradação anaeróbia de formaldeído foram, respectivamente, $2,79 \times 10^{-3} (\pm 3,7 \times 10^{-4})$ mg HCHO/mg SSV.h e $242,8 (\pm 114,1)$ mg HCHO/L

O principal objetivo dos estudos de Lotfy & Rashed (2002), foi a avaliação do pré-tratamento com sulfito de sódio em efluentes com alta concentração de formaldeído a fim de aumentar a sua biodegradabilidade. Para esta avaliação, os pesquisadores utilizaram a análise de DBO à 25 °C e a concentração dos substratos utilizados, portanto quanto maior a DBO encontrada nas amostras, maior a biodegradabilidade das mesmas. Estes resultados de DBO foram comparados com os brancos e DBO teórica. Os estudos de biodegradação incluíram duas fases. Na primeira foi utilizado efluente sintético semeado com 10 % de esgoto municipal e contendo fenol ou formaldeído ou uma combinação de ambos. Na segunda, foi investigada a

biodegradabilidade de um efluente industrial que apresentava em seu processo produtivo fenol e formaldeído como principais matérias-primas.

Na primeira fase, foi adicionado fenol em diferentes concentrações (de 11,8 a 146,7 mg/L) sendo totalmente degradado em 9 dias. Também foram realizados testes com maior concentração de esgoto municipal que apresentou uma maior velocidade de degradação. Este fato indicou, segundo os autores, que a biodegradabilidade é altamente dependente da concentração de microrganismos presentes.

No caso dos ensaios utilizando formaldeído como único substrato (de 31,5 a 125 mg/L), Lotfy & Rashed (2002) observaram uma baixa atividade biológica, que em poucos dias foi recuperada. Além disto, observou-se também uma inconsistência dos resultados em relação a DBO teórica devido os efeitos de tóxicos do formaldeído. Ao final dos testes foi detectada uma concentração residual de formaldeído. Para altas concentrações de formaldeído (acima de 300 mg/L) o percentual de degradação diminui com o aumento da concentração de formaldeído.

Para o fenol, em altas concentrações como único substrato (de 930 a 1.140 mg/L), ocorreu uma temporária inibição na atividade biológica por um período de 3 a 5 dias. Utilizando as mesmas condições destes testes, foi adicionado também formaldeído (415 e 207 mg/L), ocorrendo a inibição quase completa da biodegradabilidade, portanto foram obtidos valores baixos de DBO.

Após, Lotfy & Rashed (2002) avaliaram o efluente sintético contendo 300 mg/L de formaldeído antes e depois tratamento com sulfito de sódio. Antes do tratamento, a atividade microbiológica obteve longos períodos de *lag* fase (3 a 7 dias) enquanto que com as amostras tratadas a atividade microbiológica iniciou-se imediatamente. Foi observado também aumento significativo da biodegradabilidade: DBO < 200 mg/L nas amostras não tratadas e DBO = 700 mg/L nas amostras pré-tratadas com sulfito de sódio (5 mg/L).

Duas diferentes amostras de efluente industrial foram examinadas antes e depois tratamento com sulfito de sódio, onde os pesquisadores obtiveram atividade microbiológica muito mais alta nas amostras tratadas. Para concentração inicial de 203 mg/L obtiveram, sem tratamento, valores de DBO menores que 100 mg/L e após tratamento com sulfito de sódio

(3,5 mg/L) valores de DBO quase de 800 mg/L. E para concentrações de formaldeído de 250 mg/L, obteve, respectivamente, valores de DBO menores que 50 mg/L e maiores que 600 mg/L.

Em relação à inibição da nitrificação e desnitrificação pela ação tóxica do formaldeído, Campos *et al* (2003) realizaram ensaios avaliando também a ação inibitória da uréia nestas reações bioquímicas. Para esta avaliação, os pesquisadores utilizaram um sistema consistindo de um reator aerado de biomassa suspensa (nitrificação) e por um reator anóxico de manta de lodo (desnitrificação).

O primeiro passo foi a avaliação individual do efeito destes compostos, formaldeído e uréia, sobre a biomassa nitrificante e denitrificante. A concentração inicial da biomassa no reator aerado foi de 12 g SSV/L e a do reator anaeróbio foi de 8 g SSV/L e a temperatura de operação foi de 23 °C e 37 °C, respectivamente.

Para avaliação da nitrificação, o reator aerado foi alimentado com esgoto sintético não contendo nenhuma fonte de carbono. Primeiramente foi adicionada uréia nas concentrações de 100, 200 e 300 mg/L, sendo as duas últimas na forma de dosagem de choque, onde nenhuma das concentrações apresentou efeito inibitório na nitrificação e 100 % da amônia alimentada foi convertida à nitrato. Após, foram os ensaios com dosagem de choque de formaldeído, durante 3 horas, nas concentrações de 40, 80 e 120 mg/L. Estes choques causaram o aparecimento de amônia no efluente tratado deste reator, onde se observou o efeito inibitório do formaldeído sobre a nitrificação. Campos *et al* (2003) observaram também que quanto maior a concentração de formaldeído no afluente, menor era a taxa de conversão da amônia em nitrato. Também foi notada a redução da concentração do formaldeído no efluente em relação ao afluente, fato que os autores atribuíram ao consumo deste composto no reator ou sua remoção por arraste pela aeração.

Para avaliação da desnitrificação, o reator anóxico foi alimentado com uma solução de nitrato e com uma mistura de formaldeído e acetato, sendo o último adicionado apenas nos 10 primeiros dias de operação para adaptação da biomassa a uma nova fonte de carbono. Neste período inicial a concentração de formaldeído foi de 100 mg/L e após de 200 mg/L. A concentração de nitrato nesta fase foi aumentada para 200 mg/L de forma a manter a relação C/N de 1:1. Durante este período não houve inibição da desnitrificação. No décimo sexto dia

iniciou-se o acréscimo da uréia na composição do afluente ao reator onde se observou aumento da porcentagem de desnitrificação. No trigésimo primeiro dia, os pesquisadores aumentaram a vazão do efluente e conseqüentemente a carga de formaldeído aplicada diariamente (de 0,23 para 0,75 g formaldeído/d.L). Desta feita, foi observado o decréscimo do consumo de nitrato e uréia, que foi totalmente restaurado após retorno das condições de carga. No final do experimento, no 62º dia, a carga de 0,94 g formaldeído/d.L estava sendo removida enquanto que a mesma carga aplicada de uréia estava sendo hidrolizada.

Houve três períodos distintos nos ensaios de Campos *et al* (2003) com sistema acoplado, reator aerado seguido de reator anóxico. O primeiro foi de estabilização do sistema (razão de recirculação igual a 1) e no segundo e terceiro foi caracterizado pelos reciclos, na taxa de 3 e 9, respectivamente.

A alimentação do efluente sintético bruto (formaldeído mais uréia e ambos na concentração) ocorreu no reciclo, que alimenta o reator anóxico e em seguida alimenta o reator BAS de onde uma parte saía tratada e outra, ao fundo, recirculava. A relação C/N, para ambas as taxas de recirculação, foram 0,58, 1,0 e 1,5 g HCHO/ g N-NH₄⁺. E também para ambos o percentual máximo de remoção de formaldeído deu-se quando a relação C/ N era de 1,0 g HCHO/g N-NH₄⁺. Quando os pesquisadores utilizaram a maior taxa de C/N prevista (1,5 g HCHO/g N-NH₄⁺), houve uma queda de eficiência do sistema devido a formação de uma camada de bactérias heterotróficas ocorrida pela presença de formaldeído (100 a 120 mg HCHO/L) no reator aerado, que inibiu a nitrificação.

Baseando-se nestes ensaios, Campos *et al* (2003) concluíram, entre outras coisas, que o formaldeído causa inibição da nitrificação, hidrólise da uréia e desnitrificação.

Lu & Hegemann (1998) estudaram a degradação anaeróbia do formaldeído em um sistema alimentado com esgoto sintético e com efluente real (originado de um processo de fabricação de cola de madeira) em ensaios de bateladas. Para os testes com efluente sintético, foram utilizadas diversas concentrações de formaldeído (de 0 a 3000 mg/L) na presença de glucose, e com efluente real de cola de madeira com concentração de formaldeído variando de 100 a 600 mg/L. Também foram utilizadas duas diferentes biomassas, uma adaptada ao formaldeído e outra não, derivada de uma estação de tratamento de esgoto doméstico. Para os ensaios de toxicidade as amostras foram incubadas em frascos de vidro, à 35 ° C, contendo

cada frasco 100 mg de lodo e 300 mL de efluente, sem alimentação, durante 20 dias. Destes frascos foram analisados DQO, formaldeído, ácidos graxos e produção/composição do biogás.

Nos ensaios com efluente sintético, para uma concentração de formaldeído de 0 a 200 mg/L, a produção de gás foi imediata e intensa. Com 200 mg/L, notaram uma fase de adaptação e à 400 mg/L, praticamente não houve produção de gás para o efluente sintético. Para o efluente real e para uma concentração de formaldeído de 100 mg/L houve uma fase de adaptação de 7 dias e com concentrações de 200 e 400 mg/L, os resultados foram muito próximos aos dos obtidos com efluente sintético.

Em relação a DQO, de forma geral, Lu & Hegemann (1998) notaram que quanto maior a concentração de formaldeído, menor a sua redução, sendo este declínio foi mais acentuado para concentrações de formaldeído maiores que 200 mg/L para o efluente sintético e 100 mg/L para o efluente real. Para o primeiro, foi encontrada uma redução de DQO de 70 % para uma concentração de formaldeído igual a 10 mg/L e para concentrações maiores que 400 mg HCHO/ L, foram encontradas porcentagens de redução menores que 21,4 %. Para o efluente real, uma redução de DQO de 92,4 % foi encontrada para uma concentração de formaldeído igual a 100 mg/L. No entanto, para o dobro da concentração de formaldeído (200 mgHCHO/ L), a redução de DQO encontrada foi de apenas 22,8 %.

Já em relação a remoção de formaldeído, os pesquisadores encontraram para o efluente sintético uma redução acima de 90 % para concentrações iniciais de formaldeído abaixo de 400 mg/L e somente 14 % de redução quando a concentração de formaldeído foi de 3000 mg/L Para o efluente real, esta porcentagem de redução excedeu 98 % para concentrações iniciais de formaldeído de até 200 mg/L, caindo para 28 % para concentrações maiores que 400 mg HCHO/ L.

Os valores de ácidos orgânicos voláteis foram bem elevados até quando a concentração de formaldeído foi de 400 mg/L em ambos os efluentes, sintético e real, sendo que esses valores foram relativamente maiores no efluente sintético.

Os autores, LU & Hegemann (1998), concluíram que o formaldeído é tóxico para a digestão anaeróbia e sua toxicidade não depende apenas de sua concentração, mas do tipo de substrato e do tempo de ensaio também. Com os resultados de ácidos graxos voláteis e de produção/composição do gás gerado, indicam que o formaldeído é tóxico para metanogênicas e para a fase acidogênica em altas concentrações.

Eiroa *et al* (2006) estudaram simultaneamente a biodegradação do formaldeído e do metanol e também a nitrificação em ensaios em batelada e em reatores contínuos em escala piloto. Para os ensaios em batelada, os pesquisadores utilizaram frascos de 300 mL preenchido com 250 mL de meio, sendo o mesmo constituído de lodo, solução de nutrientes e com diferentes concentrações de formaldeído e metanol a fim de estudar a biodegradação do formaldeído na presença de um co-substrato, o metanol. Para remoção de oxigênio, o “*headspace*” foi fluxionado com gás nitrogênio por 5 minutos antes da incubação a 20 °C e com 200 rpm de agitação.

Nestes ensaios, as concentrações iniciais de formaldeído e metanol foram, respectivamente, de 1360 à 160 mg/L e de 270 à 160 mg/L. Em todos os testes o formaldeído foi completamente biodegradado em poucos dias. Estes dados mostraram que altas concentrações de formaldeído podem ser removidas em condições anóxicas na presença de metanol.

Além disto, Eiroa *et al* (2006) puderam comprovar os dados obtidos com outros pesquisadores sobre a formação de metanol e ácido fórmico com a biodegradação do formaldeído. A degradação dos mesmos iniciou-se somente após exaustão do formaldeído no meio. Apesar de o metanol como única fonte de carbono ser removido em poucos dias, sua biodegradação torna-se mais lenta na presença de formaldeído. Este fato pode ser atribuído, segundo os pesquisadores, à inibição microbiológica pelo formaldeído. No entanto, esta inibição pode ser causada pela presença de ácido fórmico devido ao caráter inibitório remanescente após remoção do formaldeído no meio.

Nas mesmas condições acima, os autores também estudaram a desnitrificação biológica na presença de diferentes concentrações de formaldeído e metanol. Em nenhum experimento a desnitrificação foi completa. Também foi notado que ocorreu o decréscimo da concentração de nitrato simultaneamente ao decréscimo das concentrações do metanol e ácido fórmico. No entanto, Eiroa *et al* (2006) concluíram que ambos foram utilizados como fonte de carbono para a desnitrificação.

Em todos os ensaios, exceto com metanol como única fonte de carbono, houve acumulação de nitrito proporcionalmente ao aumento da concentração inicial do formaldeído. No mesmo raciocínio da degradação de metanol, os pesquisadores atribuíram esta ocorrência a inibição microbiológica pelo formaldeído e também pela presença de ácido fórmico, pois o acúmulo de nitrito continuou após o formaldeído ser totalmente removido.

Para os ensaios contínuos, Eiroa *et al* (2006) utilizaram concentrações iniciais de formaldeído e metanol, respectivamente, de 1500 à 275 mg/L e de 153 à 871 mg/L e um reator anóxico de manta de lodo com tempo de detenção hidráulica de 1,9 dias. Nestas concentrações, os pesquisadores obtiveram alta eficiência de remoção de formaldeído (>99,8 %) e não houve detecção de metanol no efluente do reator. Segundo os pesquisadores, estes resultados indicaram que o metanol não possui efeito inibitório da degradação anóxica do formaldeído nas concentrações dos ensaios. A eficiência de remoção da concentração de DQO foi de 96,7 %.

Como indicado nos ensaios em batelada, nos ensaios contínuos houve o aparecimento de metanol e ácido fórmico no meio com a remoção do formaldeído. Mesmo assim, em contraste com os ensaios em batelada, não houve detecção de metanol e ácido fórmico no efluente ao reator.

Quanto à desnitrificação, Eiroa *et al* (2006) a avaliaram também nos ensaios contínuos. Os pesquisadores puderam observar que quanto maior a concentração de metanol, maior foi à inibição da desnitrificação, mas que a mesma foi recuperada em poucos dias após a fase de adaptação.

Eiroa *et al* (2005) também avaliaram simultaneamente a remoção de formaldeído e a nitrificação em uma unidade de lodo ativado alimentado com efluente sintético contendo formaldeído e amônia, sendo mantida a concentração de amônia constante em todo o experimento (350 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/L}$) e a de formaldeído de 26 a 3168 mg/L. A variação da taxa de carregamento orgânico foi de 0,01 a 1,4 g DQO/ L.d, correspondendo apenas ao aumento da concentração inicial de formaldeído. O tempo mínimo para cada taxa aplicada correspondeu a três vezes o tempo de detenção hidráulica.

Durante todo o monitoramento de Eiroa *et al* (2005), a eficiência de redução de formaldeído manteve-se alta, por volta de 99,5 %. Entretanto, cerca de 18 % da DQO afluente ainda encontrou-se remanescente, fato que os autores atribuíram a possível presença de produtos da degradação do formaldeído.

Quanto a amônia, sua redução também manteve-se alta em todo o experimento (99 %). No entanto, a nitrificação foi de 74 a 99 % até a taxa de carregamento orgânico de 0,48 g DQO/ L.d. e, após, a nitrificação foi gradativamente decrescendo. Os pesquisadores atribuíram esta ocorrência ao desenvolvimento de microrganismos heterotróficos do que a

toxicidade do formaldeído.

Vidal *et al* (1999) estudaram a toxicidade do formaldeído em testes em bateladas, utilizando ácidos graxos voláteis como substrato, e a tratamento de efluentes contendo formaldeído em ensaios contínuos em um UASB. Em ambos os experimentos, os pesquisadores utilizaram biomassa anaeróbia não adaptada.

Para os ensaios contínuos, Vidal *et al* (1999) utilizaram dois efluentes sintéticos: um contendo glucose e formaldeído e outro simulando um efluente de uma fábrica de adesivos industriais contendo formaldeído e uréia. Para o primeiro efluente, a concentração de glucose foi praticamente constante e de formaldeído variou de 50 a 2000 mg/L. Para o segundo efluente, a concentração de formaldeído aplicada foi 95 a 950 mg/L. Os autores conseguiram obter uma condição operacional estável para os dois efluentes, com alta eficiência de redução da concentração de formaldeído e de DQO.

4 METODOLOGIA

4.1 Controle operacional do sistema

Neste estudo utilizou-se um sistema composto de um Filtro Anaeróbio (FA) seguido de um Biofiltro Aerado Submerso (BAS), ambos em escala de bancada, localizado no Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, da UNICAMP previamente montando para o trabalho de mestrado de Castagnato (2006).

Castagnato (2006) operou este sistema durante 148 dias apenas com esgoto sanitário. Após, a pesquisadora iniciou a aplicação de formaldeído em denominadas 4 fases: 50 mg/L; 100 mg/L; 200 mg/L; e, 400 mg/L. Esta etapa com aplicação de formaldeído durou cerca de 162 dias, ocorrendo após esse período um choque ácido no sistema, onde o pH do esgoto bruto atingiu valor de 2,0. Durante 40 dias o sistema foi então alimentado novamente apenas com esgoto sanitário até a sua estabilização e recuperação. A partir deste momento iniciou-se a aplicação de formaldeído e a coleta de dados para o presente trabalho.

O sistema foi operado e monitorado, por 420 dias. Em um primeiro momento o sistema foi operado sem a aplicação de formaldeído de forma a otimizar as condições de operação. Posteriormente, deu-se início a adição de formaldeído segundo concentrações previamente estipuladas: 100; 200; 400; 600; 800; e, 1.000 mg/L. A primeira dosagem de formaldeído, 100 mg/L, ocorreu ao 43º dia de operação após a ocorrência de um choque ácido (diminuição do pH no efluente bruto a valores abaixo de 2,0), e as demais concentrações, respectivamente, nos dias 116º, 176º, 232º, 297º e última (1.000 mg/L) ao 371º dia de operação do sistema.

O esgoto sanitário utilizado durante todo o período experimental era proveniente da ETE Samambaia, estação de tratamento de esgotos localizada no município de Campinas, sob responsabilidade da SANASA, empresa municipal de saneamento básico.

O sistema foi operado em temperatura ambiente do Laboratório de Saneamento e durante todo o período de monitoramento a temperatura média do efluente bruto no barrilete de alimentação foi de 23 °C, sendo a temperatura máxima de 29 °C e a mínima de 21 °C.

Nas Figuras 4.1 e 4.2 é apresentado o sistema de tratamento de estudo, com seus reatores constituintes. Nesta figura, o ponto de amostragem 1 refere-se a alimentação do sistema, ou seja, o efluente bruto que alimenta o filtro anaeróbico contido no barrilete de alimentação. O efluente do filtro anaeróbico e correspondente afluente ao biofiltro aerado submerso, é o ponto 2 e o ponto de amostragem 3 corresponde ao efluente do biofiltro aerado submerso (efluente tratado do sistema).

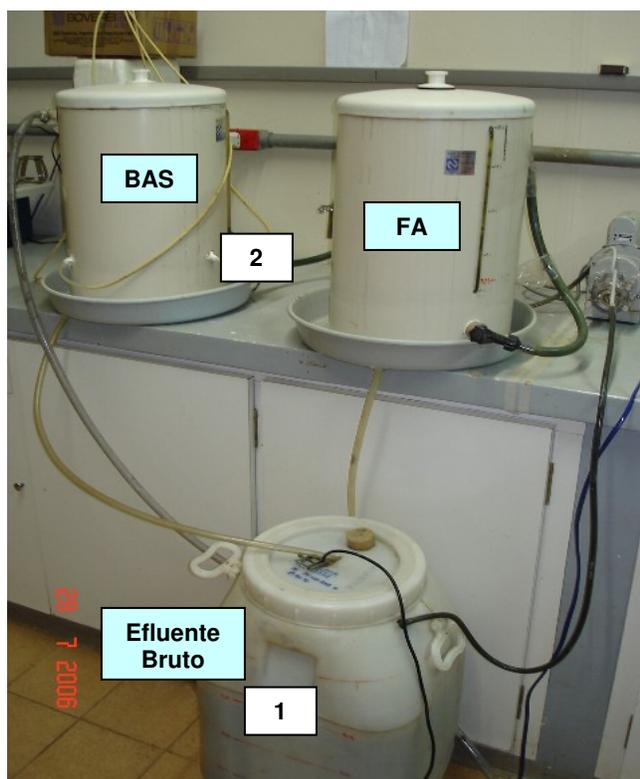


Figura 4.1: Sistema de tratamento utilizado com pontos de amostragens: barrilete de alimentação - ponto 1, efluente FA - ponto 2-e efluente BAS - ponto 3)

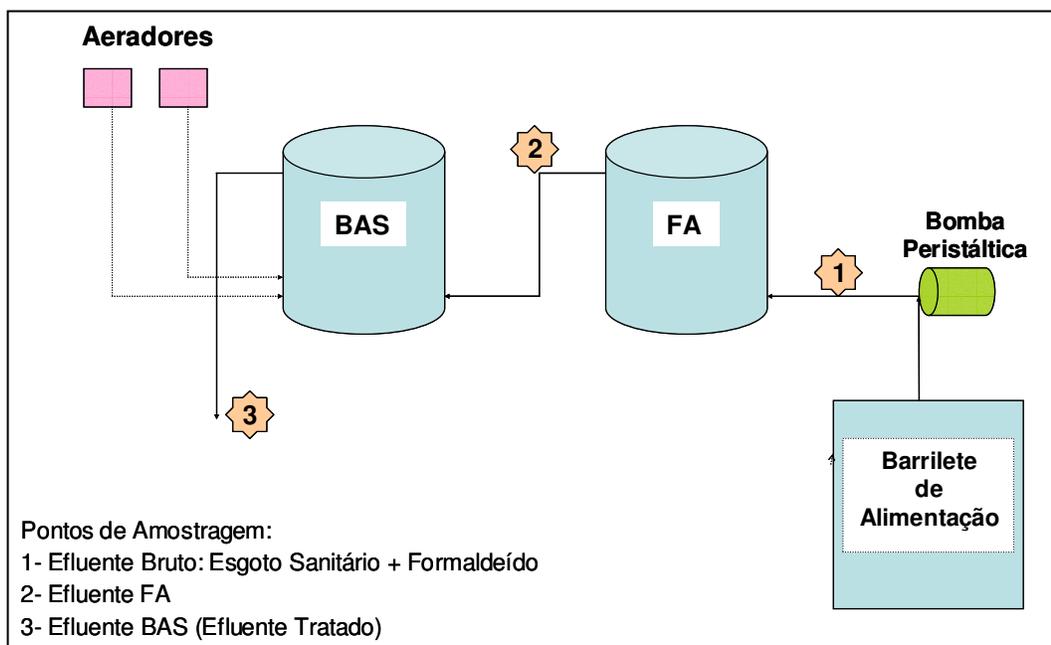


Figura 4.2: Esquema do sistema combinado

O efluente bruto era conduzido ao FA por meio de uma bomba peristáltica para a FA e a alimentação do BAS era realizada por gravidade. A alimentação era realizada na parte inferior de cada reator, de forma a produzir o fluxo ascendente desejado.

Ambos os reatores possuem volume total de 20 L e volume útil de 17,6 L, portanto o tempo de detenção hidráulica (TDH) estudado em ambos também será igual, de 12 horas, sendo o TDH total do sistema combinado de 24 horas. Foram utilizados anéis de Rashing como material suporte, de 1,5 cm de altura e 1,5 cm de diâmetro, com um volume de 0,10 mL (Castagnato, 2006).

Diariamente era realizada a reposição do efluente sanitário que alimentava o sistema, por meio da colocação do esgoto sanitário no barrilete de alimentação (ponto1). Quando se iniciou a dosagem de formaldeído, esta era feita diariamente no mesmo barrilete de alimentação, no momento da reposição do esgoto sanitário.

Para o bombeamento do esgoto bruto ao FA foi utilizada uma bomba peristáltica da marca Coler Parmer Instrument Co. No entanto, este modelo não possui regulagem de vazão e esta ultrapassa as necessidades do projeto, por isso a vazão foi ajustada por meio de um temporizador que controla o funcionamento da bomba ao longo do dia. O efluente bruto no

barrilete de alimentação foi continuamente agitado através de uma bomba submersa utilizada em aquários, da marca Sarlo, modelo nº 360.

O formaldeído foi dosado a partir da solução de Formaldeído P. A. (marca Synth) no ponto 1, nas seguintes concentrações: 0, 200, 400, 600, 800 e 1000 mg HCHO/L.. Esta solução de Formaldeído PA, também denominada de Formalina PA, apresenta aproximadamente 38% de formaldeído e 10% de metanol. A duração de cada etapa foi definida pelo desempenho do sistema, ou seja, quando este estiver estabilizado, mantendo um desempenho igual ou semelhante à etapa anterior.

Foi analisada também, além da concentração de formaldeído, a demanda química de oxigênio (DQO) total e filtrada, os sólidos totais e suspensos, fixos e voláteis, pH, alcalinidade, ácidos orgânicos voláteis, nitrogênio amoniacal, nitrogênio orgânico, nitrato e O₂ conforme a Tabela 4.1. As análises de DQO, da série de sólidos, nitrogênio amoniacal e orgânico foram realizadas de acordo com procedimentos contidos no STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER & WASTEWATER (APHA, 1998). Para a análise de sólidos suspensos (não filtráveis), de DQO filtrada, de nitrato e de nitrito foi utilizado filtro GF de 1,2 µm. Na tabela abaixo a freqüência é para orientação, uma vez que a mesma dependeu da evolução do sistema, sendo aumentada ou diminuída durante sua operação.

Tabela 4.1: Pontos de amostragem, parâmetros das análises e freqüência

Parâmetro	Ponto de amostragem	Freqüência
DQO	1 – 2 – 3	Semanal
pH	1 – 2 – 3	2 x/ semana
Série de Sólidos	1 – 2 – 3	Semanal
Quantificação de HCHO	1 – 2 – 3	4x/concentração
Alcalinidade	1 – 2 – 3	Semanal
Ácidos orgânicos voláteis	1 – 2	Semanal
Série de nitrogênio	1 – 2 – 3	Semanal
O ₂	3	Ocasionalmente

Para quantificação da concentração de DQO, também foi analisada o valor da concentração de DQO na amostra do ponto 3 após 10 minutos de decantação. Esta amostra foi denominada como decantada e teve como finalidade minimizar a interferência do arraste de biomassa no efluente tratado, simulando a ação de um decantador para retenção dos sólidos

arrastados. As análises de DQO filtrada tiveram como objetivo a avaliação da carga orgânica solúvel do sistema sem intervenção da carga orgânica dos sólidos em suspensão presentes.

Para quantificar o formaldeído, foi utilizado o método do ácido cromotrópico conforme Castagnato (2006). Este método apresenta uma desvantagem relacionada ao presente trabalho: nitratos e nitritos interferem na análise, pois reagem com o ácido cromotrópico em meio ácido. A pesquisadora desenvolveu o pré-tratamento da amostra de efluente após o BAS com coluna de zinco ativada com solução 0,01 M de sulfato de cobre a fim de eliminar a interferência de nitrato e nitrito.

As análises de alcalinidade foram realizadas de acordo com a metodologia descrita por Ripley *et al* (1986), onde os pesquisadores sugerem a utilização da relação entre alcalinidade (titulação até pH igual a 5,75) e alcalinidade intermediária (titulação até pH igual de 5,75 à 4,3) como parâmetro de controle de processo de degradação anaeróbia (OLIVEIRA, 2001).

As análises de nitrito e nitrato foram realizadas segundo métodos colorimétricos NitiVer3-HACH e NitraVer5-HACH, respectivamente.

4.2 Biomassa anaeróbia e aeróbia

Para os ensaios de avaliação da biomassa (lodo), foram retirados ao longo da operação do sistema o lodo anaeróbio e aeróbio contidos na parte inferior de cada sistema, que foram conservadas em geladeira. Além disto, estas retiradas contribuíram para o gerenciamento da biomassa no sistema combinado. Na amostragem foram medidos o volume de lodo coletado e a concentração de sólidos suspensos totais, fixos e voláteis. Foi anotada a concentração de formaldeído aplicado no sistema na ocasião.

Ocasionalmente, também a biomassa dispersa do interior do reator foram coletadas, bem como a aderida ao meio suporte. Como o sistema é de bancada, de pequeno volume, não houve a possibilidade de se utilizar apenas a biomassa aderida ao meio suporte, e sim juntamente com o lodo disperso contido no interior de cada reator.

4.3 Determinação da cinética de degradação de formaldeído

Os ensaios foram realizados com lodos coletados ao longo da operação do sistema, no qual foram adicionadas diversas concentrações de formaldeído, de forma a avaliar assim os parâmetros cinéticos para a velocidade de degradação e capacidade de adaptação de sua biomassa anaeróbia e aeróbia frente ao efeito tóxico do formaldeído.

Foram utilizados frascos de Duran de 250 mL como frascos reatores. Foi adicionada uma solução contendo amostra do lodo (biomassa) coletada do sistema e solução fornecedora de nutrientes, de forma a ocupar no mínimo 50% de seu volume. A quantidade de lodo a ser adicionada em cada ensaio foi calculada a partir da concentração de sólidos totais voláteis da biomassa anaeróbia ou aeróbia com a finalidade de se manter uma concentração de microrganismos adequada a biodegradação. A solução fornecedora de nutrientes foi adicionada para suprir as necessidades de nutrientes, de forma a não limitar as atividades biológicas existentes.

A solução fornecedora de nutrientes aplicadas está descrita na Tabela 4.2, a mesma utilizada com êxito por Qu & Bhattacharya (1997) em seus estudos de biodegradação de formaldeído. Podemos considerar que o próprio efluente sanitário coletado periodicamente na ETE Samambaia utilizado para alimentar o sistema em estudo também foi um fornecedor não controlado de nutrientes.

Para determinação dos parâmetros cinéticos, as amostras foram colocadas na incubadora com agitação orbital da marca MARCONI, modelo MA-420, com as seguintes condições de operação: agitação a 150 rpm e temperatura controlada de 30°C, de onde eram retiradas alíquotas para as análises de formaldeído e, ocasionalmente, de DQO para verificação da degradação biológica da matéria orgânica.

Em todos os ensaios com biomassa anaeróbia foi fluxionado gás nitrogênio (99,999% de pureza) por 1 minuto nos frascos de Duran a fim de manter a atmosfera anaeróbia. Imediatamente após, os frascos foram fechados com tampa de borracha de butila e tampa perfurada especial para frasco de Duran de forma a possibilitar a amostragem com agulha e

seringa ao longo do teste sem necessidade de abrir o frasco e o meio ter contato com o oxigênio do ar ambiente do laboratório.

Tabela 4.2: Solução de Nutrientes de acordo com Qu & Bhattacharya (1997)

Nutrientes	Concentração (mg/L)
NH ₄ Cl	1200
MgCl ₂	500
KCl	400
CaCl ₂ .H ₂ O	25
(NH ₄) ₂ HPO ₄	80
FeCl ₂ .4H ₂ O	40
CoCl ₂ .6H ₂ O	2,5
KI	2,5
(NaPO ₃) ₆	10
MnCl ₂ .4H ₂ O	0,5
NH ₄ VO ₃	0,5
ZnCl ₂	0,5
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,5
H ₃ BO ₃	0,5
NiCl ₂ .6H ₂ O	0,5
Cisteína	10
NaHCO ₃	6000

Para a realização deste ensaio foram seguidos os seguintes passos (adaptado de Araújo, 1995 e Sancinetti, 2004):

1. Preparação das amostras: Adicionar o volume de lodo calculado proveniente do reator anaeróbico e ou aeróbico em cada frasco Duran de 250 mL e a solução fornecedora de nutrientes a ser testada. Realizar o ensaio em duplicata - portanto ter-se-á dois frascos para cada fonte, mais um frasco sem adição de formaldeído (branco);
2. Determinar o pH da solução formada pelo lodo e a solução fornecedora de nutrientes;
3. Para os ensaios com lodo anaeróbico, fluxionar nitrogênio de alta pureza (99,999%) por 1 minuto no espaço livre de cada frasco reator. Fechar os frascos com tampa de borracha de butila e tampa plástica vazada;
4. Para os ensaios com lodo aeróbico, os frascos deverão ser fechados com tampa plástica própria do frasco Duran;

5. Determinar a concentração de sólidos totais voláteis (STV) em cada frasco reator ao início de cada experimento;
6. Incubar as amostras na incubadora shaker da marca MARCONI, modelo MA- 420 com agitação orbital (150 rpm) e temperatura controlada (30°C), por um período médio de 12 horas para adaptação da biomassa;
7. Após, adicionar volumes previamente calculados de formaldeído com seringa plástica e agulha de forma a se obter as concentrações iniciais desejadas de formaldeído;
8. Coletar alíquotas com seringa e filtrar as amostras com filtro seringa (0,45 μm) para análise de formaldeído e de demanda química de oxigênio;
9. Incubar as amostras nas mesmas condições descritas na etapa 6;
10. Coletar alíquotas e filtrar com filtro seringa (0,45 μm) ao longo do ensaio para análises de formaldeído;
11. Coletar alíquotas e filtrar com filtro seringa (0,45 μm) para análises de demanda química de oxigênio;
12. Determinar a concentração de sólidos totais voláteis (STV) em cada frasco reator ao final de cada experimento; e,
13. Determinar o pH final em cada frasco reator.



Figura 4.3: Frascos Duran com amostras na incubadora durante ensaio cinético

As concentrações iniciais de formaldeído, lodo ou mesmo a escolha de nutrientes foram ajustadas ao longo dos ensaios de acordo com os resultados obtidos nos ensaios antecessores de acordo com a Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Características de cada ensaio cinético realizado.

Ensaio	Biomassa	Meio	Concentração Inicial de HCOH (mg/L)	Ponto de coleta biomassa	Concentração aplicada de HCHO (mg/L) no sistema combinado
1º	Anaeróbia	Nutrientes	400; 600; 800	Inferior FA	600
1º	Aeróbia	Nutrientes	200	Inferior BAS	600
2º	Anaeróbia	Nutrientes e Esgoto	400	Inferior FA	600
2º	Aeróbia	Esgoto	200	Inferior BAS	600
3º	Anaeróbia	Esgoto	200	Inferior FA	800
3º	Aeróbia	Esgoto	400	Inferior BAS	800
4º	Anaeróbia	Esgoto	200	Superior FA	800
4º	Aeróbia	Esgoto	200	Superior BAS	800
5º	Anaeróbia	Esgoto	200	Superior FA	1000
5º	Aeróbia	Esgoto	200	Superior BAS	1000
5º	Aeróbia	Esgoto	200	ETE Samambaia	----

As análises de sólidos totais voláteis foram realizadas para verificação do comportamento da concentração de biomassa com a biodegradação do formaldeído e da matéria orgânica presente no esgoto sanitário.

A partir dos dados da variação temporal das médias da concentração do formaldeído durante o ensaio, foram obtidos os valores da constante K da velocidade de reação para reações de ordem zero e de primeira ordem segundo gráficos originados de planilha Excel do software Windows XP Home, versão 2003. Esta determinação foi feita através de cálculos de regressão linear das concentrações de formaldeído em função do tempo, cujo coeficiente angular da equação da reta ajustada corresponde ao K (SANCINETTI, 2004).

4.4 Avaliação microscópica da biomassa aeróbia

A qualidade da biomassa aeróbia foi avaliada por meio de microscopia utilizando para tanto um microscópio óptico e fotografias. Esta ferramenta serviu para uma avaliação da

qualidade do lodo formado no BAS, indicando não só a variabilidade da população microbiana existente, mas também se as condições de operação estavam adequadas aos objetivos propostos. Esta avaliação foi realizada nas dependências do Laboratório de Saneamento da FEC/UNICAMP.

5 RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação de desempenho do sistema combinado

Conforme o item 4.1, foram realizadas várias análises ao longo da operação do sistema combinado a fim de avaliar seu desempenho frente a diferentes estágios de adaptação da biomassa e a diferentes concentrações aplicadas de formaldeído.

5.1.1 Avaliação da remoção de formaldeído

O sistema foi alimentado com esgoto sanitário contendo formaldeído nas concentrações de 100, 200, 400, 600, 800 e 1000 mg HCHO /L. A dosagem de formaldeído deu-se início ao 43º dia de operação após o choque ácido, e as demais concentrações, respectivamente, nos dias 116º, 176º, 232º, 297º e última (1000 mg/L) ao 371º dia de operação do sistema.

Conforme Castagnato (2006), as concentrações iniciais de formaldeído que foram amostradas no ponto 1, sofreram interferência do tempo de permanência no barrilete de alimentação. Portanto, durante o período que intercala uma alimentação e outra houve variação significativa desta concentração afluente ao sistema combinado. Para aproximação da concentração realmente aplicada ao sistema e em cada reator, foram medidas as concentrações de formaldeído em horários diferentes e destes resultados foram utilizadas as médias reais e correspondentes desvios padrões. Assim, as concentrações de formaldeído dosadas foram chamadas de teóricas e as concentrações obtidas de reais.

Na figura 5.1 são mostradas as evoluções das concentrações reais de formaldeído no efluente bruto e no efluente do FA e BAS.

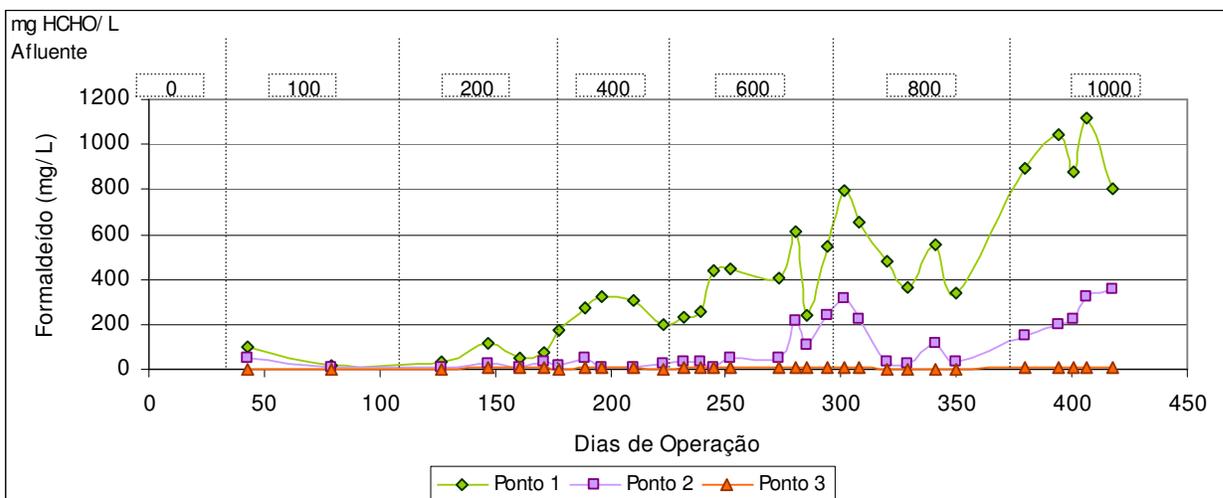


Figura 5.1: Variação da concentração de formaldeído nos pontos 1, 2 e 3 ao longo da operação do sistema combinado

As concentrações reais de formaldeído no ponto 1 variaram bastante, mas esta oscilação foi bem assimilada pelo sistema como um todo ao longo do período de operação, como observado na Figura 5.1 e na Tabela 5.1. Durante toda a aplicação de formaldeído, a média da concentração no ponto 3, o efluente do BAS e do sistema combinado, foi de $5,1 \pm 2,4$ mg HCHO/L. A concentração máxima de formaldeído encontrada no efluente do sistema combinado foi de 11 mg/L, que ocorreu quando a concentração teórica de formaldeído era de 1000 mg/L.

O comportamento praticamente constante do sistema de tratamento biológico, independente da concentração de formaldeído, produzindo um efluente tratado com baixos valores da concentração de formaldeído também foi observado por vários pesquisadores em ensaios contínuos (CASTAGNATO, 2006; OLIVEIRA, 2001; QU & BHATTACHARYA, 1997; Vidal et al, 1999). Oliveira (2001) obteve em seus estudos uma concentração média de formaldeído de $3,8 \pm 0,3$ mg/L no efluente de um RAHLF quando sua concentração afluente era de $1158 \pm 29,8$ mg/L.

Na Tabela 5.1 são mostrados os valores médios reais de concentração de formaldeído e respectivos desvios padrão, dos pontos 1, 2 e 3 em cada faixa de concentração aplicada.

Tabela 5.1: Concentração média real de formaldeído em cada faixa de concentração aplicada

Dias de Operação do Sistema Combinado*	Duração de cada Etapa (dia)	HCHO Afluente Teórica (mg/L)	Efluente Bruto (mg/L)		Efluente FA (mg/L)		Efluente BAS (mg/L)	
			Média	DP	Média	DP	Média	DP
43	73	100	56,6	58,6	32,3	29,3	2,2	0,3
116	60	200	90,8	55,9	17,3	11,7	3,7	1,8
176	56	400	267,5	53,3	23,2	16,9	4,9	1,4
232	65	600	420,1	137,0	101,4	92,4	6,7	1,3
297	74	800	533,6	174,2	124,0	121,0	4,2	3,1
371	49	1000	946,6	131,5	252,4	87,0	6,6	2,5

* Início de cada faixa de aplicação de concentração de formaldeído

Em relação a redução da concentração de formaldeído do sistema combinado, esta se manteve estável e acima de 95 %, exceto durante o primeiro período de aplicação de formaldeído. Nos reatores isoladamente, esta alta redução foi intercalada entre os dois reatores, ou seja, enquanto que para o FA a porcentagem de redução da concentração de formaldeído estava alta, no BAS esta esteve mais baixa, e vice-versa, conforme perfil na Figura 5.2.

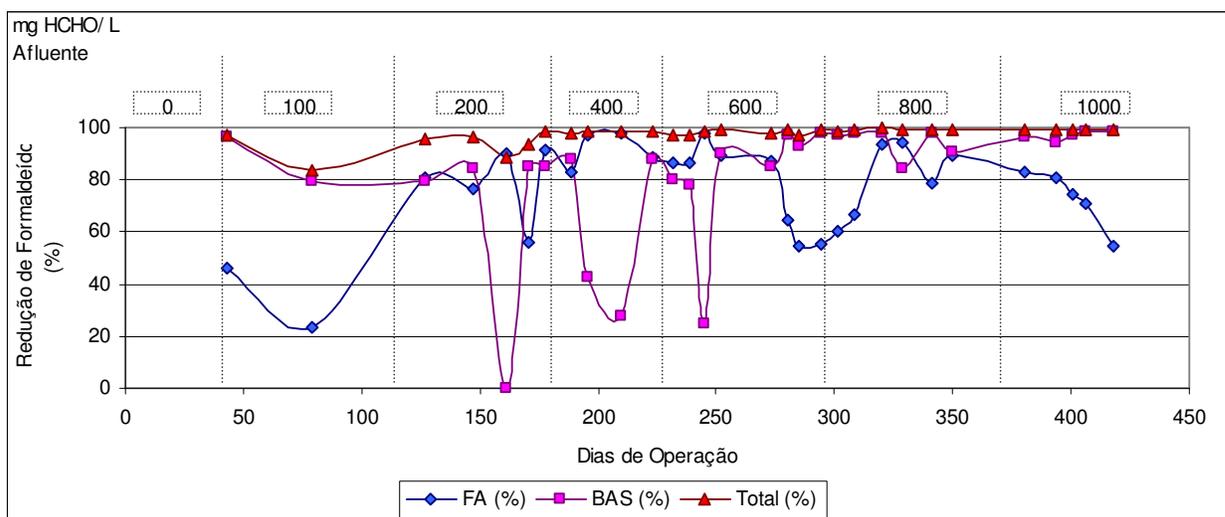


Figura 5.2: Perfil da porcentagem de redução da concentração de formaldeído ao longo da operação do sistema combinado

Na Tabela 5.2, são mostradas as porcentagens médias e desvios padrão da redução da concentração de formaldeído durante as seis etapas de sua aplicação.

Tabela 5.2: Relação entre as concentrações teóricas e aplicadas de formaldeído e sua remoção em cada reator e no sistema

Dias de Operação do Sistema Combinado *	Duração de cada Etapa (dia)	HCHO Afluente Teórica (mg/L)	HCHO Afluente Média (mg/L)	Remoção FA (%)		Remoção BAS (%)		Remoção Sistema combinado (%)	
				Média	DP	Média	DP	Média	DP
43	73	100	57 ± 59	28,1	16,0	60,0	49,0	66,6	42,1
116	60	200	90 ± 55	78,8	14,1	65,2	40,9	94,7	3,7
176	56	400	267 ± 53	90,7	6,7	65,2	28,3	98,2	0,6
232	65	600	420 ± 137	76,5	17,9	80,9	25,6	98,2	0,9
297	74	800	533 ± 174	80,4	14,5	94,2	5,5	99,2	0,4
371	49	1000	946 ± 131	72,8	11,1	97,0	1,6	99,3	0,2

* Início de cada faixa de aplicação de concentração de formaldeído

Castagnato (2006) operando este sistema combinado também conseguiu alta eficiência de redução da concentração de formaldeído, sendo que esta redução aumentou à medida que a concentração de formaldeído aumentou, ficando acima do 95 % quando a concentração de formaldeído afluente era igual ou maior que 100 mg/L.

Oliveira (2001) obteve eficiência de redução de formaldeído superior a 90 % em seus estudos em ensaios contínuos com reator anaeróbio RAHLF, exceto quando a concentração de formaldeído afluente era abaixo de 175,9 mg/L. A temperatura de operação era mantida em 35 ± 1 °C e com valor de TDH igual a $12,0 \pm 0,5$ horas.

Nos estudos em sistemas contínuos, Vidal et al (1999) conseguiram manter a estabilidade e alta remoção de formaldeído para concentração de formaldeído de até 2.000 mg/L.

Qu & Bhattacharya (1997) obtiveram 99 % de redução da concentração do formaldeído para concentrações iniciais de até 1110 HCHO mg/L em seus ensaios contínuos, com TDH de 14 dias, apesar de notar severa inibição da utilização do acetato quando iniciou a dosagem do formaldeído.

Eiroa *et al* (2005) também obtiveram alta porcentagem de redução da concentração de formaldeído em ensaios contínuos, cerca de $99,5 \pm 0,38$ %, mesmo para altas concentrações afluentes deste, variando de 26 a 3168 mg HCHO mg/L.

O trabalho de Gonzalez-Gil *et al* (2002) em ensaios de batelada, foi conseguida a degradação do formaldeído sem fase de adaptação para uma concentração inicial igual a 1000 HCHO mg/L. Notaram também que a medida que o formaldeído era consumido havia a formação de ácido fórmico e metanol na proporção 1:1. O primeiro foi totalmente consumido em poucas horas enquanto que o metanol permaneceu no sistema.

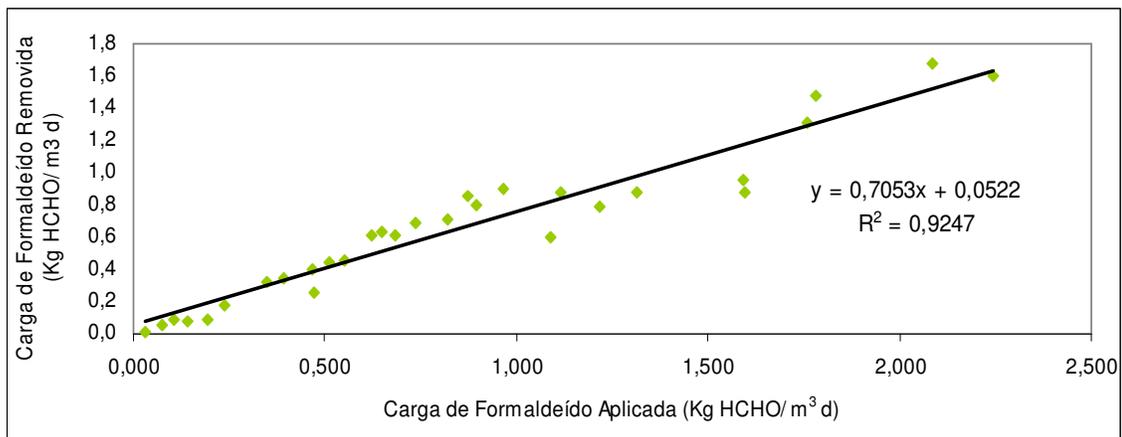
Eiroa *et al* (2006) também puderam comprovar em seus estudos a formação de metanol e ácido fórmico com a degradação de formaldeído.

Tanto Qu & Bhattacharya (1997) como Gonzalez-Gil *et al* (2002) e Omil *et al* (1999) obtiveram a redução da concentração de formaldeído de, no máximo, 15 % em testes abióticos. Então se pode constatar que a redução da concentração de formaldeído obtida no presente estudo deve-se predominantemente a degradação biológica do mesmo devido a alta porcentagem de redução de formaldeído obtida.

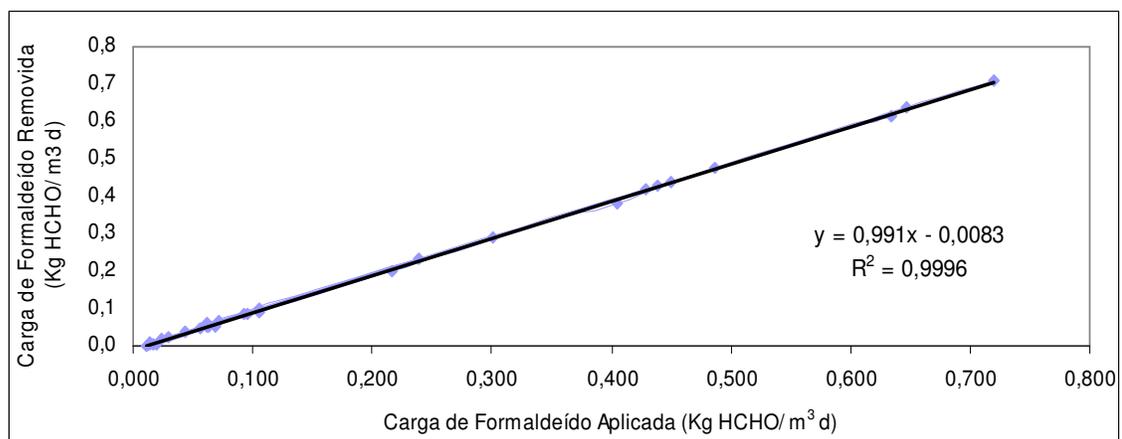
Quanto a relação entre a carga de formaldeído removida e a aplicada, esta se manteve com tendência linear, tanto nos reatores isoladamente como no sistema como um todo com altos coeficientes de correlação (R^2), conforme Figura 5.3.

A máxima carga de formaldeído aplicada no sistema foi de 1,121 kg HCHO/ m³ d e a removida foi 1,116 kg HCHO/ m³ d. Analisando os reatores individualmente, a carga máxima aplicada e a removida no FA foi, respectivamente, de 2,243 e 1,68 kg HCHO/ m³ d. Já para o BAS, a carga máxima aplicada e a removida foi, respectivamente, de 0,720 e 0,710 kg HCHO/ m³ d. Portanto, praticamente toda a carga de formaldeído aplicada ao sistema foi removida.

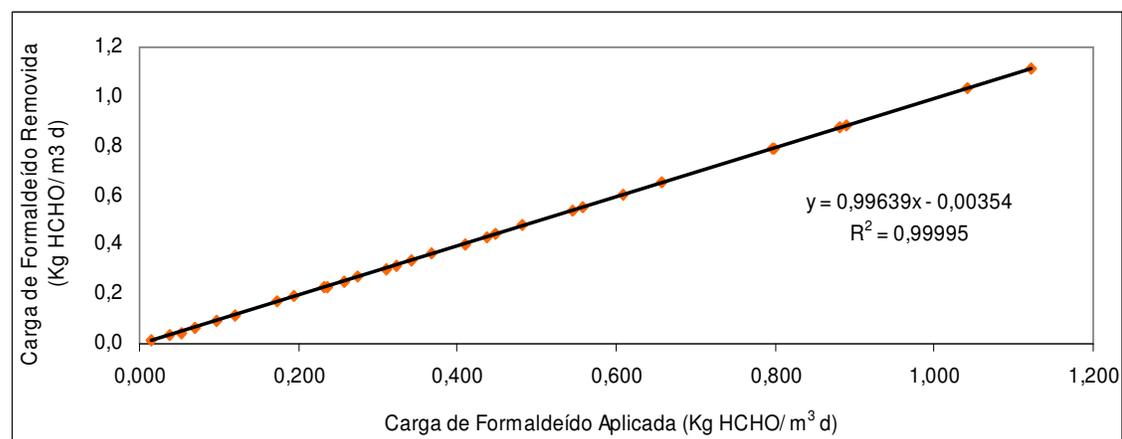
Estas cargas de formaldeído aplicadas e removidas foram muito superiores das encontradas por Castagnato (2006), que também obteve uma tendência linear. A carga máxima aplicada pela pesquisadora foi de 0,41 kg HCHO/ m³ d no sistema combinado e de 0,8 e 0,25 kg HCHO/ m³ d no FA e BAS, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.3: Carga de formaldeído removida em relação a carga de formaldeído aplicada em kg HCHO/ m³ d no: (a) FA; (b) BAS; e (c), no sistema combinado

5.1.2 Variação da Concentração de DQO

Na Figura 5.4 são mostradas as variações das concentrações de DQO e de redução desta ao longo do monitoramento do sistema combinado durante as 6 etapas de aplicação de formaldeído, de acordo com suas concentrações teóricas.

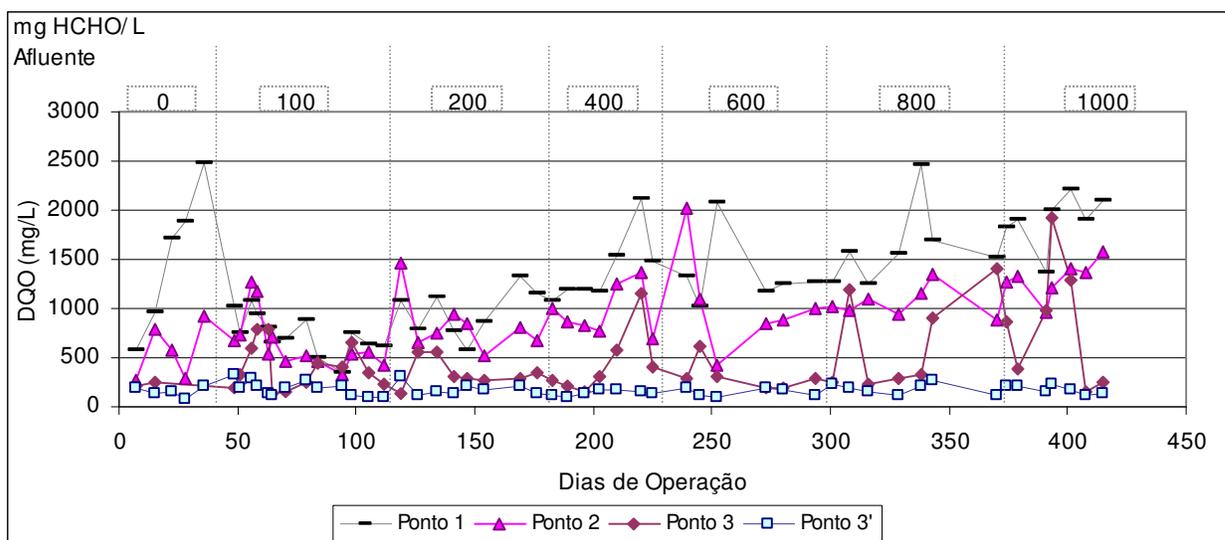


Figura 5.4: Variação da concentração de DQO ao longo da operação do sistema

De modo geral, a concentração média de DQO no esgoto bruto, no efluente do FA e do BAS não decantado foi proporcional ao aumento da concentração de formaldeído aplicada. Também pode ser observado na Tabela 5.3 que nas amostras decantadas (efluente BAS) o valor da concentração de DQO manteve-se mais constante do que nas amostras não decantadas, como observado nos resultados de desvio padrão para cada etapa de operação.

Tabela 5.3: Valores médios e desvio padrão das concentrações de DQO no sistema em cada concentração média de formaldeído aplicada no sistema

HCHO Afluente Médio (mg/L)	DQO Afluente (mg/L)	DQO Efluente FA (mg/L)	DQO Efluente BAS (mg/L)	DQO* Efluente BAS (mg/L)
---	1523 ± 758	570 ± 291	153 ± 56	220 ± 32
57 ± 59	741 ± 207	643 ± 278	404 ± 236	186 ± 75
90 ± 55	957 ± 246	830 ± 287	360 ± 127	176 ± 66
267 ± 53	1394 ± 359	969 ± 253	446 ± 343	139 ± 30
420 ± 137	1351 ± 373	1048 ± 531	304 ± 159	144 ± 42
533 ± 174	1621 ± 407	1057 ± 159	661 ± 495	183 ± 63
946 ± 131	1902 ± 266	1303 ± 188	835 ± 634	178 ± 46

*: valor de DQO da amostra decantada

Para os cálculos de porcentagem de redução de DQO no BAS e no sistema combinado foi utilizado o valor de concentração da amostra decantada para o efluente do BAS, pois a mesma minimiza a interferência do arraste de biomassa no efluente tratado.

Tabela 5.4: Valores médios e desvio padrão das reduções das concentrações de DQO no sistema em cada concentração média de formaldeído aplicada no sistema

HCHO Afluente M ± DP (mg/L)	Remoção FA (%)		Remoção BAS* (%)		Remoção Sistema combinado*(%)	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP
---	57,2	24,2	62,6	22,1	84,4	11,4
57 ± 59	17,4	16,0	67,9	16,2	59,5	15,9
90 ± 55	21,3	19,4	78,3	6,0	80,6	8,6
267 ± 53	29,3	15,0	84,9	5,0	89,7	2,6
420 ± 137	26,1	29,2	84,4	5,7	88,5	4,2
533 ± 174	32,4	14,9	82,9	4,2	88,4	4,3
946 ± 131	31,3	5,1	85,9	4,3	90,5	2,6

*: relativo a DQO da amostra decantada

A redução da concentração de DQO da amostra decantada do efluente do BAS foi aumentando ao longo da operação do sistema, como observado nos valores médio de redução de DQO, e mantendo uma maior estabilidade como demonstrado nos valores de desvio padrão. Por outro lado, analisando-se os reatores separadamente conforme Tabela 5.4, o responsável por esta alta eficiência de redução deve-se ao BAS. Estes resultados demonstram que mesmo para altas concentrações de DQO (1303 ± 188 mg/L) e de formaldeído (252 ± 87 mg/L) o BAS mantém sua capacidade de remoção da matéria orgânica aqui representada pela redução da concentração de DQO.

Apesar de não contribuir de maneira expressiva para a porcentagem de redução da concentração de DQO conforme eficiência de esperada entre 68 e 79 % (CHERNICHARO, 1997) para tratamento de efluentes exclusivamente sanitários, o mesmo sofreu menores variações para uma alta concentração afluente de DQO (1902 ± 266 mg/L) e de formaldeído (946 ± 131 mg/L) durante a operação do sistema. Contudo, se observamos os outros intervalos de amostragens na Figura 5.5, é mostrado que houve uma grande variação nos dados obtidos.

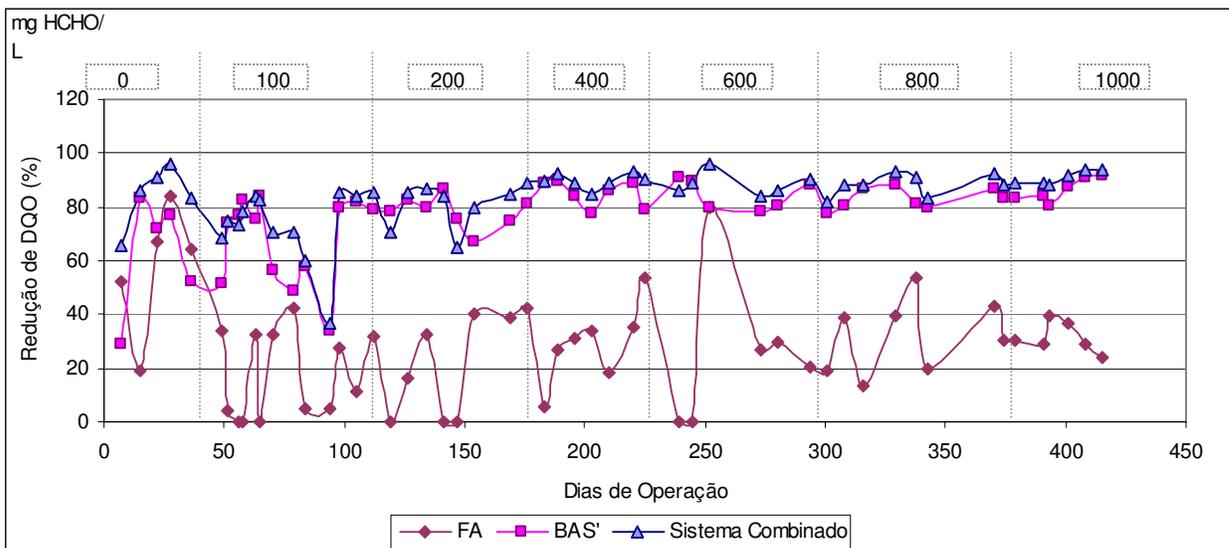


Figura 5.5: Variação temporal da redução da concentração de DQO ao longo da operação do sistema combinado

Além disto, pode ser notado que em relação a redução da concentração de DQO, que ambos os reatores sofreram uma maior variação de sua eficiência nas duas primeiras concentrações de formaldeído. Após o 169º dia de operação, a eficiência global do sistema combinado manteve-se mais constante e acima de 80 % em todas as amostragens.

Não foi possível estabelecer uma relação entre a porcentagem de redução da concentração de DQO no FA e a relação entre alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial (AI/ AP) encontrada nos ensaios de acordo com o estabelecido por Ripley *et al* (1986), para estabilidade dos processos anaeróbios de degradação.

Uma outra forma de se minimizar a interferência dos sólidos arrastados da biomassa de ambos os reatores, foi análise de DQO também com as amostras filtradas (filtro GF com diâmetro de poro igual a 1,2 µm) conforme Figuras 5.6 e 5.7.

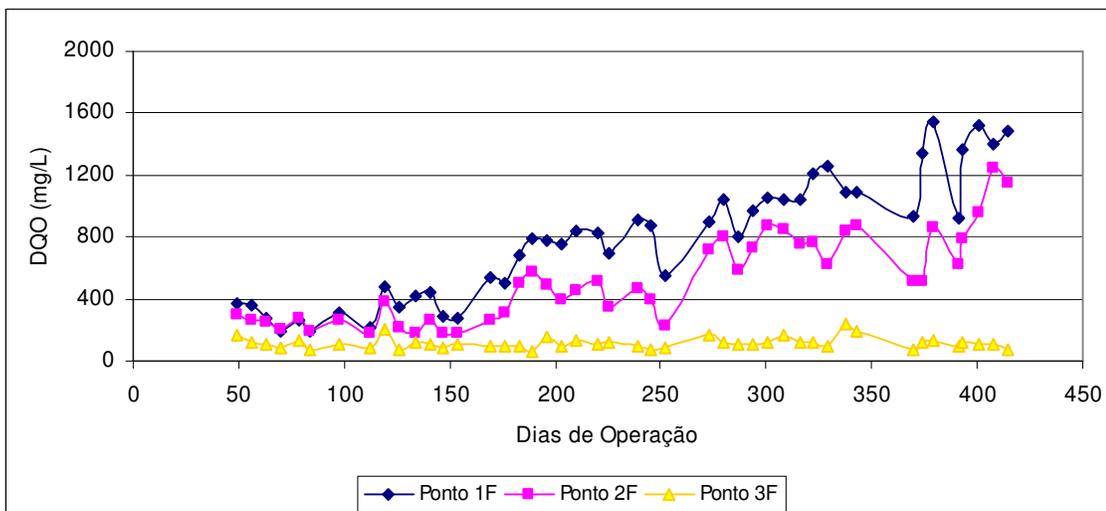


Figura 5.6: Variação da DQO das amostras filtradas ao longo da operação do sistema

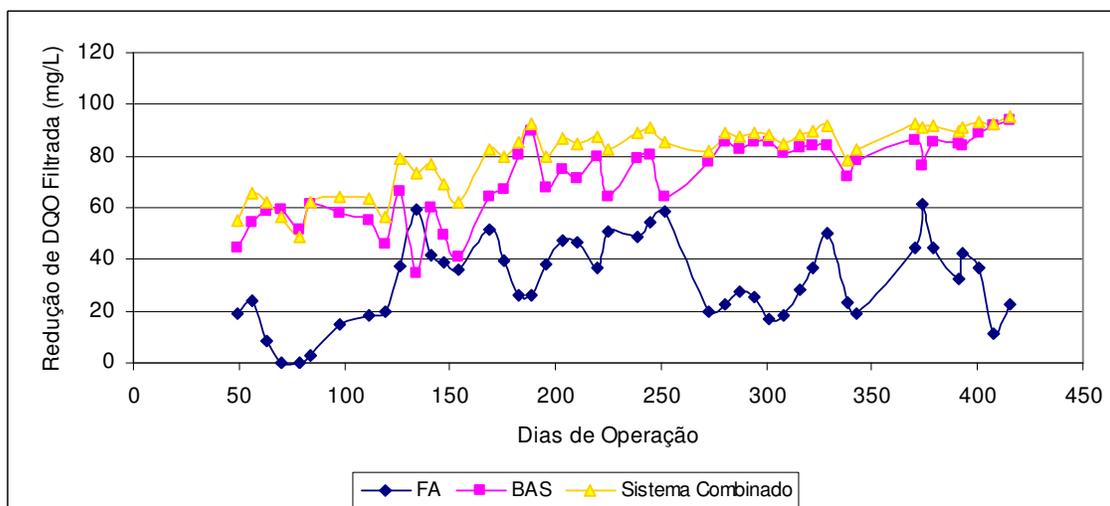


Figura 5.7: Variação da redução da concentração de DQO filtrada ao longo da operação do sistema combinado

Pelos resultados encontrados, pode-se notar a contribuição da presença sólidos suspensos, provavelmente originados do arraste de biomassa dos reatores, nos efluentes de ambos os reatores. Estes valores confirmam também que o valor da concentração de DQO no efluente do BAS manteve-se praticamente constante ao longo da operação do sistema, independente da taxa de carregamento orgânico e de formaldeído que este reator recebeu.

Tabela 5.5: Valores médios e desvio padrão das concentrações de DQO nas amostras filtradas no sistema em cada concentração média de formaldeído aplicada no sistema

HCHO Afluente M ± DP (mg/L)	Efluente Bruto Filtrado (mg/L)		Efluente FA Filtrado (mg/L)		Efluente BAS Filtrado (mg/L)	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP
57 ± 59	272	69	243	45	110	32
90 ± 55	414	99	245	74	111	40
267 ± 53	767	60	469	80	111	31
420 ± 137	865	156	562	206	107	28
533 ± 174	1091	100	799	130	151	52
946 ± 131	1367	213	876	265	107	21

A estabilidade e alta eficiência de redução da concentração de DQO no reator BAS e a instabilidade do reator FA também foram obtidos nos experimentos de Castagnato (2006), que utilizou este mesmo sistema para tratar esgoto sanitário contendo formaldeído, com a concentração deste último variando de 50 a 400 mg/L.

Quanto à taxa de carregamento orgânico, não foi atingida a carga máxima de aplicação, pois houve uma linearidade entre a carga aplicada e a removida do sistema, conforme demonstrado na Figura 5.8. A carga máxima aplicada foi de 2,5 kg DQO/ m³.d e a removida de 2,2 kg DQO/ m³.d.

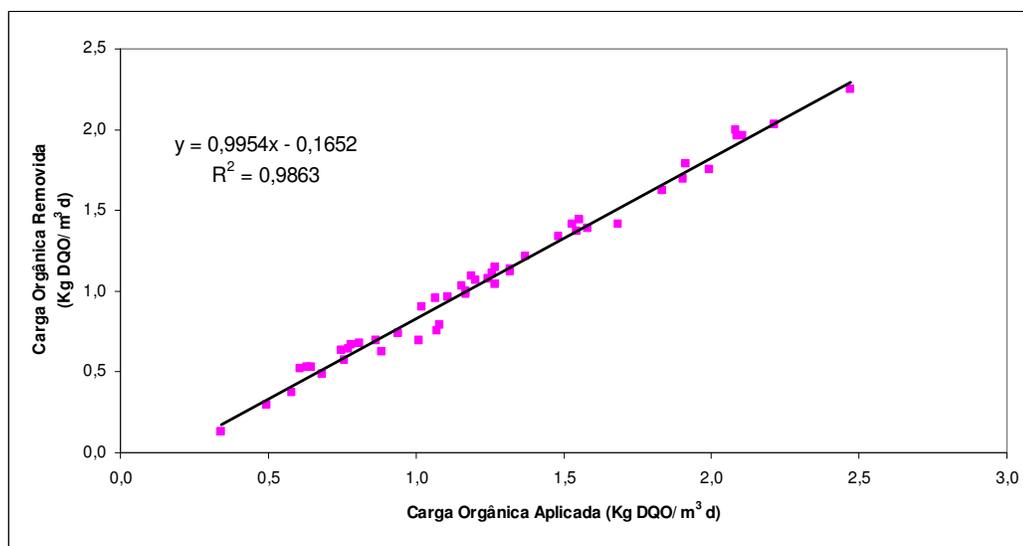


Figura 5.8: Taxa de carregamento orgânica aplicada e removida durante a operação do sistema combinado

Avaliando-se os reatores individualmente, pode-se notar uma maior instabilidade FA em relação ao BAS, mas para ambos a tendência apresentou-se linear conforme Figuras 5.9 e 5.10. Para o FA, a máxima taxa de carregamento orgânica aplicada foi de 4,4 kg DQO/ m³.d. e para o BAS de 4,1 kg DQO/ m³.d.. Para o FA esta carga máxima encontrada foi na última fase do sistema e para o BAS, quando o sistema estava operando com 600 mg/L.

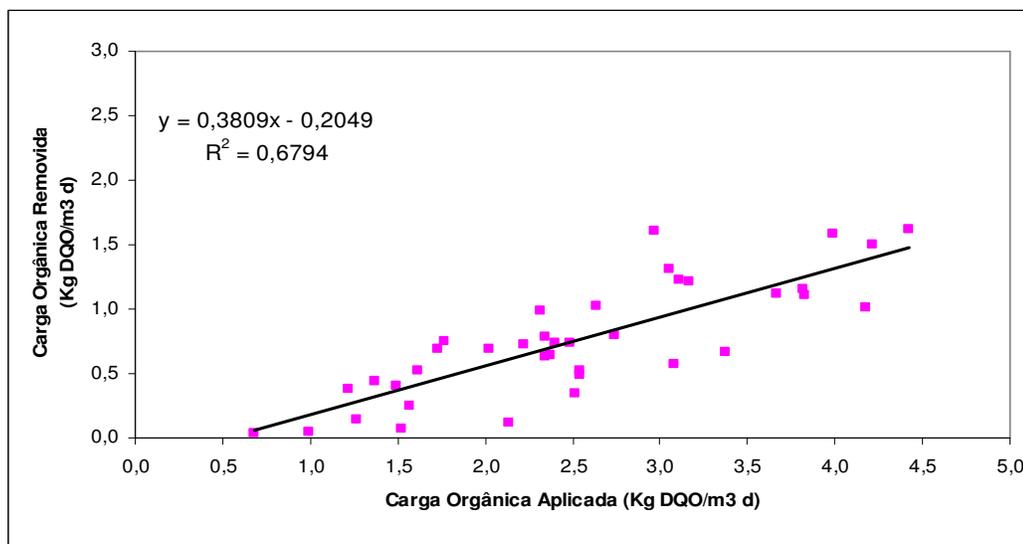


Figura 5.9: Taxa de carregamento orgânica aplicada e removida durante a operação do FA

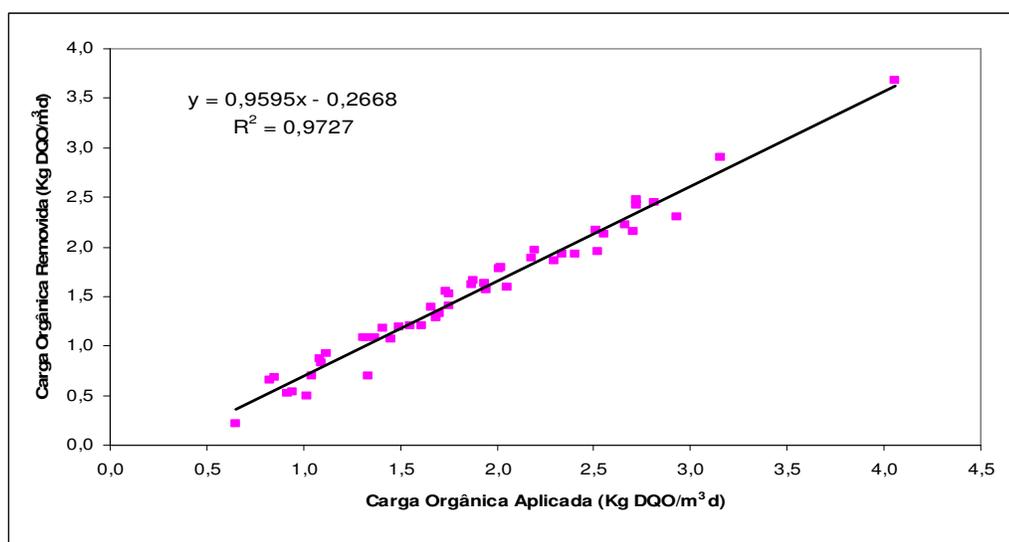


Figura 5.10: Taxa de carregamento orgânica aplicada e removida durante a operação do BAS

Para comparação entre os valores obtidos neste estudo com outros pesquisadores, foram considerados trabalhos de biodegradação de formaldeído em sistemas contínuos de tratamento de esgotos.

Castagnato (2006) obteve uma média de $84,4 \pm 7,3$ % na redução da concentração de DQO no sistema combinado filtro anaeróbio seguido por biofiltro aerado submerso, que também não atingiu a taxa máxima de carregamento orgânico. Foi obtida uma máxima carga máxima de $0,411 \text{ kg DQO/m}^3\text{.d}$ e removida de $0,407 \text{ kg DQO/m}^3\text{.d}$.

Já a eficiência média de redução de DQO obtida por Oliveira (2001) na degradação de formaldeído (de 26,2 à 1416,8 mg/L) utilizando reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF), operando sob temperatura controlada ($35 \pm 1^\circ \text{C}$) e tempo de detenção hidráulica de $12,0 \pm 0,5$ h, foi de 92 %. A máxima carga orgânica aplicada neste estudo foi de $3,67 \text{ kg DQO/m}^3\text{.d}$ e a removida de $3,45 \text{ kg DQO/m}^3\text{.d}$.

Vidal et al (1999) também estudaram a degradação anaeróbia do formaldeído em um reator contínuo obtendo acima de 93 % de redução da concentração de DQO. Em apenas um momento esta redução decresceu para 70 %, foi quando alterou a concentração de formaldeído para 200 mg/L, mas após correção da alcalinidade, o sistema recuperou-se rapidamente. Por isto, os autores atribuíram esta oscilação mais ao aumento da carga orgânica do que a toxicidade do formaldeído. A máxima carga orgânica aplicada foi de $6,0 \text{ kg DQO/m}^3\text{.d}$

Eiroa *et al* (2006), em seus ensaios contínuos de degradação anóxica de formaldeído e metanol, respectivamente, de 1500 a 275 mg/L e de 153 a 871 mg/L, com tempo de detenção hidráulica de 1,9 dias, conseguiram eficiência de redução da concentração de DQO de 96,7 %. Contudo, a máxima carga orgânica aplicada foi de apenas $0,84 \text{ kg DQO/m}^3\text{.d}$

Nos estudos de Eiroa et al (2005) em uma unidade de lodo ativado alimentado com efluente sintético contendo formaldeído (de 26 a 3.168 mg/L) e amônia ($350 \text{ mg NH}_4^+-\text{N/L}$), obtiveram uma eficiência de redução de DQO por cerca de 92%. A taxa de carregamento orgânica aplicada foi de 0,01 a 1,4 g DQO/L.d, correspondendo apenas ao aumento da concentração inicial de formaldeído.

5.1.3 pH, alcalinidade e AOV

De modo geral, valor de pH no efluente bruto, do efluente do FA e do BAS encontram-se na faixa aceitável para tratamento biológico de efluentes ao longo da operação do sistema, onde se obteve um valor médio e desvio padrão, respectivamente de: $7,0 \pm 0,67$; $6,8 \pm 0,67$; e, $7,5 \pm 0,86$.

Na Tabela 5.6 são mostrados os valores médios de pH e respectivos desvios padrões, para o efluente bruto e do efluente do FA e BAS para cada concentração de formaldeído aplicada.

Tabela 5.6: Valores médios e desvio padrão dos valores de pH no efluente bruto, no efluente do FA e do BAS em cada concentração média de formaldeído aplicada no sistema

HCHO Teórica Efluente Bruto (mg/L)	HCHO no Efluente Bruto (mg/L)	Efluente Bruto (mg/L)		Efluente FA (mg/L)		Efluente BAS (mg/L)	
		Média	DP	Média	DP	Média	DP
0	0	7,3	0,3	7,0	0,8	7,4	1,2
100	57 ± 59	7,3	0,2	7,2	0,1	7,7	0,4
200	90 ± 55	7,1	0,3	6,9	0,2	7,1	0,4
400	267 ± 53	6,8	0,3	6,4	0,2	7,5	0,1
600	420 ± 137	6,3	0,8	6,5	0,2	7,5	0,2
800	533 ± 174	6,6	0,5	6,8	0,3	7,9	0,2
1000	946 ± 131	7,1	0,6	6,7	0,4	7,9	0,3

Na Figura 5.11, pode-se observar que nos primeiros 181^o dias de operação, o valor de pH no efluente do FA manteve-se em uma faixa mais próxima da ótima para biodegradação anaeróbia, de 6,5 a 7,5 (van HAANDEL & LETTINGA, 1994), durante a concentração aplicada teórica de formaldeído de 200 mg/L. Já a estabilidade do processo anaeróbio, refletida na relação da alcalinidade intermediária sobre a alcalinidade parcial, aumentou de 0,37 para 0,78 no 160^o dia de operação. Após, esta relação se manteve instável por todo o período de operação.

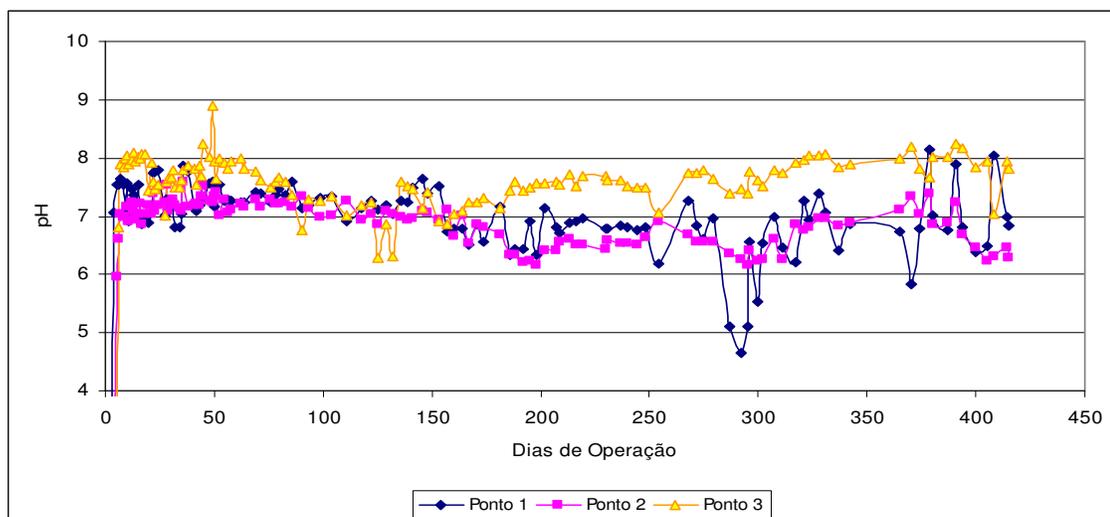


Figura 5.11: Variação do valor de pH nos pontos 1, 2 e 3 ao longo da operação do sistema

No 287º dia, iniciou-se a queda da concentração de pH no ponto 1, quando a concentração teórica de formaldeído aplicada no sistema era de 600 mg/L. No 292º dia, o valor do pH chegou a 4,4. Então, a partir do dia 295, iniciou-se a dosagem de solução de NaOH 1,52 N na proporção 4,4 mL para cada 5 litros de efluente alimentado. Esta proporção foi conseguida através de testes em batelada. Como ainda o pH no esgoto bruto continuava baixo, esta proporção foi aumentada para 80 mL do alcalinizante para cada 50 litros de esgoto alimentado. A fim de evitar a elevação acentuada da alcalinidade e do valor de pH no sistema pelo acréscimo de uma solução de hidróxido de sódio, que é uma base forte, optou-se por alcalinizar o efluente bruto com uma solução de NaHCO_3 80 g/L a partir do 301º dia de operação.

Apesar desta queda acentuada do pH no efluente bruto, o FA conseguiu manter o pH de seu efluente dentro da faixa de operação, no entanto, se considerarmos a relação AI/AP, que já estava elevada, sua estabilidade diminuiu, chegando o valor desta relação a 2,26 conforme Figura 5.12. Logo após a padronização da correção do pH do ponto 1 com alcalinizante, a relação AI /AP voltou a valores menores, que corresponde a maior estabilidade no FA apesar das oscilações do ponto 1 durante o mesmo período. A partir do 387º dia, quando a concentração teórica aplicada de formaldeído era de 1.000 mg/L esta relação começou novamente a desestabilizar-se, juntamente com queda do valor de pH.

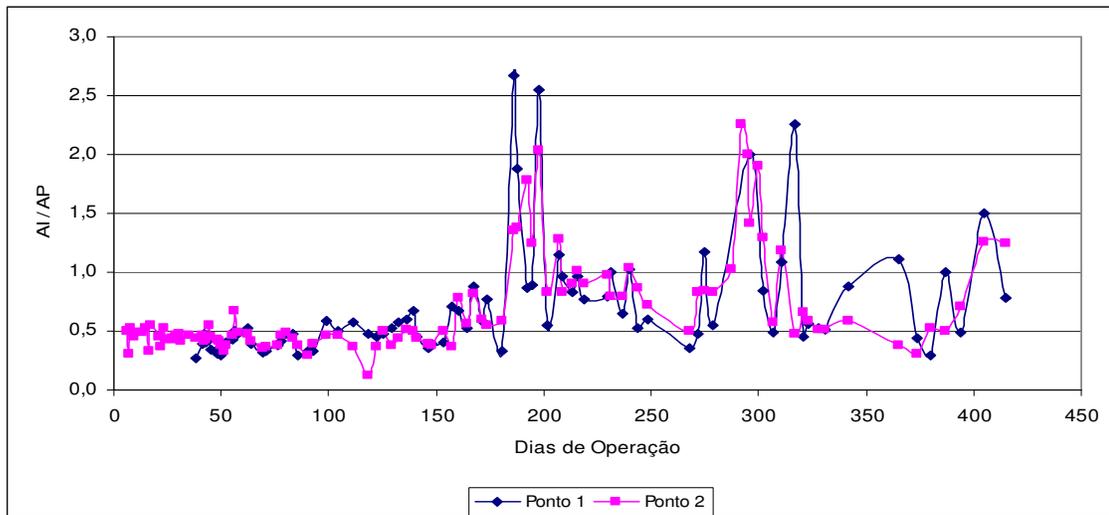


Figura 5.12: Variação da concentração da alcalinidade ao longo da operação do sistema

Esta queda de pH pode ser atribuída à formação de ácidos no barrilete do efluente bruto devido aos subprodutos ácidos da biodegradação de formaldeído. Pereira (2007) em seus ensaios de biodegradação de formaldeído como única fonte de carbono em batelada, a partir da concentração inicial de formaldeído de 248 mg/L, notou o acúmulo de ácidos após 2,5 h de contato, sendo que este acúmulo aumentou com o aumento da concentração de formaldeído aplicada.

Não é possível estabelecer na figura 5.12, uma relação entre o aumento da concentração de formaldeído aplicada e o aumento da relação Al/AP. Pode-se perceber que a variação desta relação está mais relacionada com as características do efluente bruto do que o desempenho do FA. Mesmo assim, de modo geral, a relação Al/AP do efluente do FA foi menor que a encontrada do efluente bruto, onde sugere a estabilidade do FA.

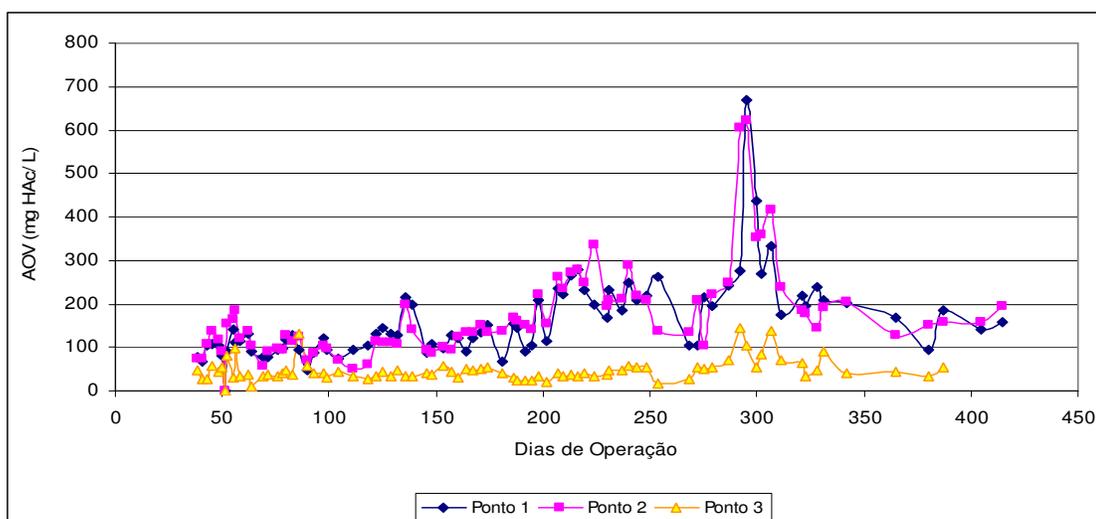


Figura 5.13: Variação temporal da concentração de AOV ao longo da operação do sistema

Em relação ao consumo e produção dos ácidos graxos voláteis, em praticamente todas as amostragens, o consumo foi proporcional a produção, pois conforme mostrado na Figura 5.13, a concentração dos ácidos graxos no ponto 2 foi igual ou menor que no ponto 1. Apesar disto, a média da concentração de cada período de aplicação de formaldeído, mostrou que a mesma aumentou, atingindo valores superiores ao ideal, máximo de 200 mg HAc/L (DOMINGUES, 2005). Suas médias em relação as etapas de aplicação de formaldeído foram: 104 ± 39 ; 119 ± 31 ; 212 ± 60 ; 268 ± 169 ; 240 ± 100 ; e, 165 ± 20 mg HAc/L. Seria necessário mais tempo de operação para confirmar esta maior tendência de estabilização apresentada quando a concentração teórica aplicada de formaldeído era de 1.000 mg/L.

No BAS, houve a tendência da diminuição do valor de pH com o aumento da nitrificação, conforme discutido no item 5.1.5, que correspondeu ao período de 63 ao 161^o dia, mas esta variação foi bem menor da encontrada por Castagnato (2006) e Domingues (2003). Logo a partir do 161^o dia, com a diminuição a nitrificação e até a mesma cessar completamente, foram encontrados valores de pH superiores ao do efluente bruto e do efluente do FA. Castagnato (2006) também observou este mesmo comportamento após a fase 3 de seu monitoramento, quando a aplicação teórica de formaldeído era de 200 mg/L.

Os valores de alcalinidade total acompanharam a tendência de diminuição e crescimento da alcalinidade total de acordo com a nitrificação no BAS, atingindo um valor mínimo de 21,4 CaCO₃/L e um máximo de 710,4 mg CaCO₃/L.

Em ambos os reatores, exceto durante o período de nitrificação observado, pode-se observar na Figura 5.14, que os valores encontrados para a concentração de alcalinidade total seguiram a tendência de aumento ou queda do efluente bruto. Já para o FA, esta tendência ocorreu durante toda a operação do sistema.

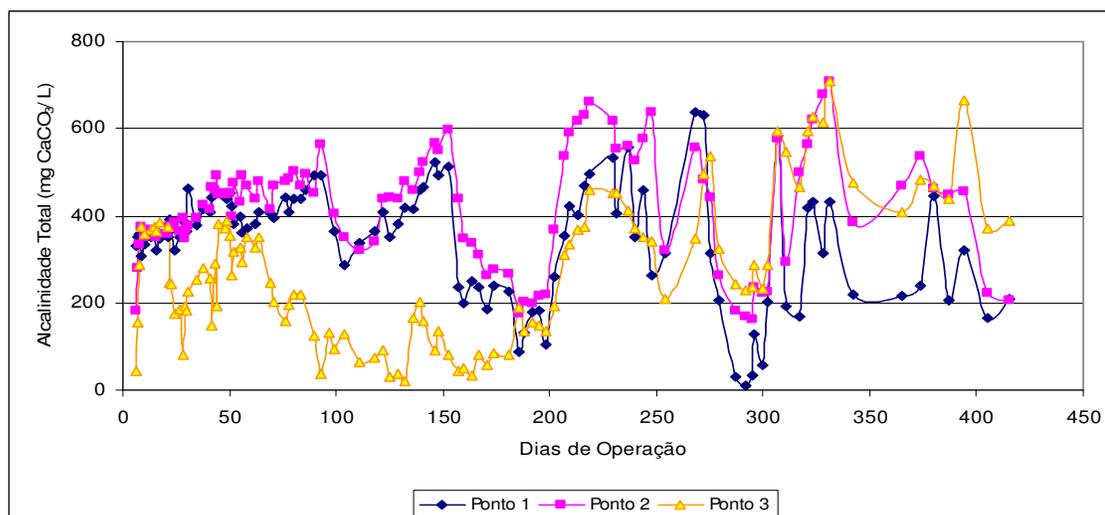


Figura 5.14: Variação da alcalinidade total ao longo da operação do sistema

Também pode ser observado na Figura 5.14, que em praticamente em todas as amostragens, o valor da concentração de alcalinidade no efluente do FA foi maior que a do efluente bruto. Este fato associado aos valores de pH encontrados durante todo o monitoramento do sistema, sugere que a produção de íons promotores da capacidade tampão foi maior que o seu consumo no FA, indicando que o mesmo foi capaz de neutralizar os ácidos formados durante a biodegradação anaeróbia (CHERNICHARO, 2003), mantendo sua estabilidade mesmo na presença de concentrações afluentes de formaldeído tão altas como 1.121 mg/L.

No estudo de Oliveira (2001), o valor de pH e alcalinidade não sofreu variação significativa com o tempo, pois desde o início da operação foi utilizado como tampão o bicarbonato de sódio. A alcalinidade total do seu efluente se manteve sempre acima de 1.000 mg/L e de seu efluente, acima de 750 mg/L. Além disto, a relação AI/AP sempre foi abaixo de 0,35, exceto em apenas uma amostragem.

Já Vidal et al (1999), quando a concentração de formaldeído afluente atingiu 2.000 mg/L, a concentração de alcalinidade decresceu e a relação AI/ AP cresceu de uma faixa

de 0,3 para 0,6. Com a adição de uma solução bicarbonato de sódio, os autores conseguiram novamente a estabilidade do sistema.

Contudo vale ressaltar que nos momentos que ocorreram breves problemas operacionais no sistema combinado como, por exemplo, falta de alimentação de efluente bruto, não houve dano e variação significativa nos valores de pH, alcalinidade e AOV. Desta forma, o sistema combinado mostrou-se robusto e estável durante o período de operação.

5.1.4 Série de Sólidos

Conforme já apresentado e discutido no item 5.1.2, a quantificação dos sólidos presentes no efluente bruto, no do FA e BAS é importante no estudo de avaliação deste sistema, pois a mesma interfere diretamente na carga de matéria orgânica e representa o comportamento da biomassa.

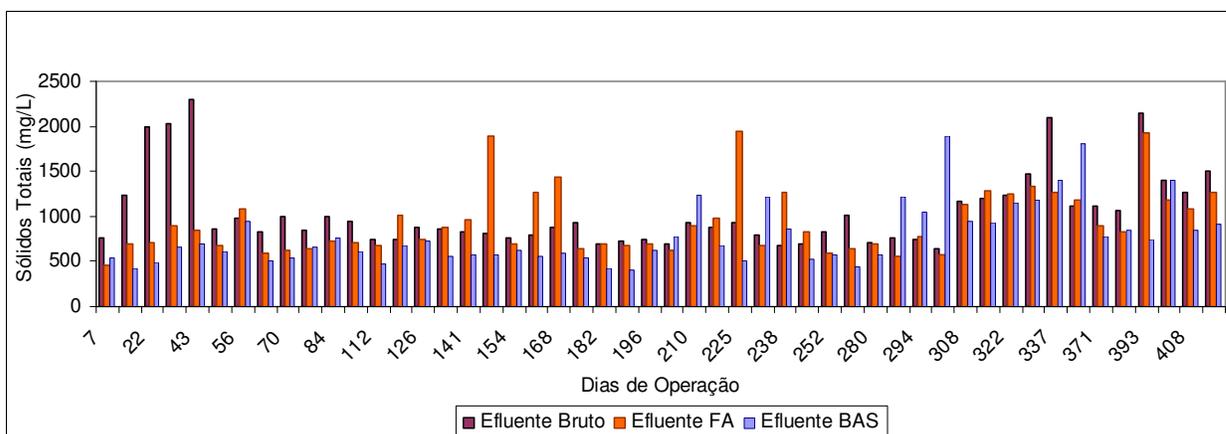


Figura 5.15: Concentrações de sólidos totais no efluente bruto, do FA e BAS

Durante a operação do sistema, a concentração de sólidos, representados pela concentração de sólidos totais e sólidos totais em suspensão (não filtráveis) dos efluentes de ambos os reatores, sofreu bastante variação conforme mostrado nas Figuras 5.15 e 5.16. As setas na Figura 5.16 representam as retiradas de lodo durante a operação do sistema para facilitar a visualização do impacto entre esta e os sólidos totais suspensos.

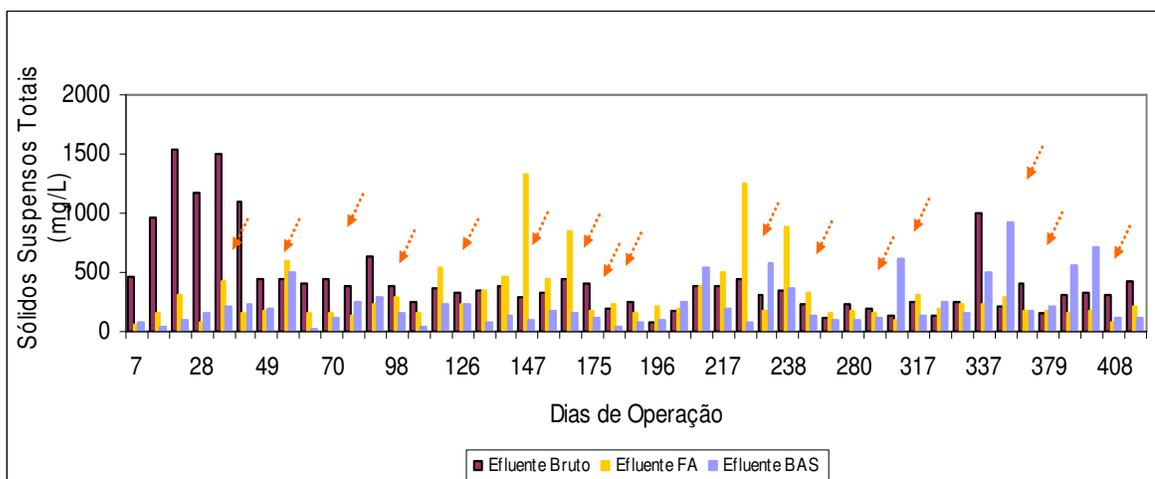


Figura 5.16: Concentrações de sólidos suspensos totais no efluente bruto, do FA e BAS

De modo geral, com a remoção do lodo anaeróbico e aeróbico diminuiu-se a concentração de sólidos totais efluente aos reatores. Também pode ser notado que a partir do 202º dia houve vários períodos em que a concentração de sólidos no efluente do BAS foi maior que nos períodos anteriores. Este fato pode ser reflexo de uma maior produção celular devido ao aumento da concentração de matéria orgânica, quantificada em termos de DQO, e da concentração de formaldeído no efluente bruto, ou seja, uma maior disponibilidade de substrato possibilitou um aumento na produção celular, aumento este que não foi plenamente removido nos descartes de lodo efetuados. Este acúmulo ocasionou um aumento na concentração de sólidos no efluente do sistema, como pode ser observado nas Figuras 5.15 e 5.16.

Castagnato (2006) também identificou a necessidade de gerenciamento dos sólidos nos reatores de forma a minimizar seus impactos nos efluentes dos reatores. No presente estudo, foram realizadas retiradas mais freqüentes das efetuadas por Castagnato (2006). Mas mesmo assim, o gerenciamento dos sólidos ainda não foi o ideal, pois em vários momentos o arraste de sólidos ocasionou uma concentração de sólidos totais nos efluentes dos reatores, interferindo em sua qualidade.

A relação de retirada de biomassa dos reatores é mostrada na Tabela 5.7. Estas coletas foram da biomassa suspensa na parte inferior de cada reator através de uma válvula. Este mesmo ponto de amostragem corresponde a entrada do afluente de cada reator. Antes de cada amostragem, a bomba peristáltica de alimentação do sistema foi desligada de 1 a 2 horas e os aeradores, de forma que houvesse a sedimentação deste lodo.

Tabela 5.7: Coleta de biomassa e concentração de sólidos totais

Dias de Operação	Reator	ST (g/L)	Volume (mL)	ST descartado (g)	Dias de Operação	Reator	ST (g/L)	Volume (mL)	ST descartado (g)
43	FA	14,2	840	11,9	210	BAS	2,6	470	1,2
	FA*	13,4	200	2,7	227	FA	21,8	1390	30,3
	BAS	2,2	1000	2,2		BAS	2,2	400	0,9
59	FA	28,7	500	14,4	239	FA	23,4	1240	29,0
	BAS	1,3	620	0,8		BAS	0,9	1140	1,0
79	FA	19,1	650	12,4	283	FA	23,5	1160	27,3
	BAS	1,2	550	0,7		BAS	0,9	780	0,7
108	FA	15,0	1050	15,8	296	FA	22,6	---	---
	BAS	1,0	750	0,8		BAS	1,4	---	---
132	FA	18,6	960	17,9	340	FA	16,6	1340	22,2
	BAS	1,0	680	0,7		BAS	3,5	810	2,8
153	FA	21,5	1160	24,9	365	FA	18,6	940	17,5
	BAS	1,1	430	0,5		BAS	2,5	640	1,6
171	FA	11,8	---	---	403	FA	16,9	1370	23,2
178	BAS	2,3	320	0,7		BAS	5,3	1040	5,5
186	FA	---	1390	---		FA*	15,7	369	5,8
210	FA	20,8	1050	21,8		BAS*	2,3	240	0,6

*: amostras retiradas do interior do reator

Como podem ser observadas na Tabela 5.7, as concentrações de sólidos totais na biomassa presente no FA foram muito superiores das encontradas na do BAS. Em relação a especiação do teor de sólidos, a concentração de sólidos totais voláteis, em todas as amostragens, foram superiores em relação aos sólidos fixos, denotando a formação de biomassa no sistema.

5.1.5 Série de Nitrogênio

Nas Figuras 5.17 e 5.18, são apresentados, respectivamente, o perfil de evolução do parâmetro nitrato e nitrito no efluente do BAS.

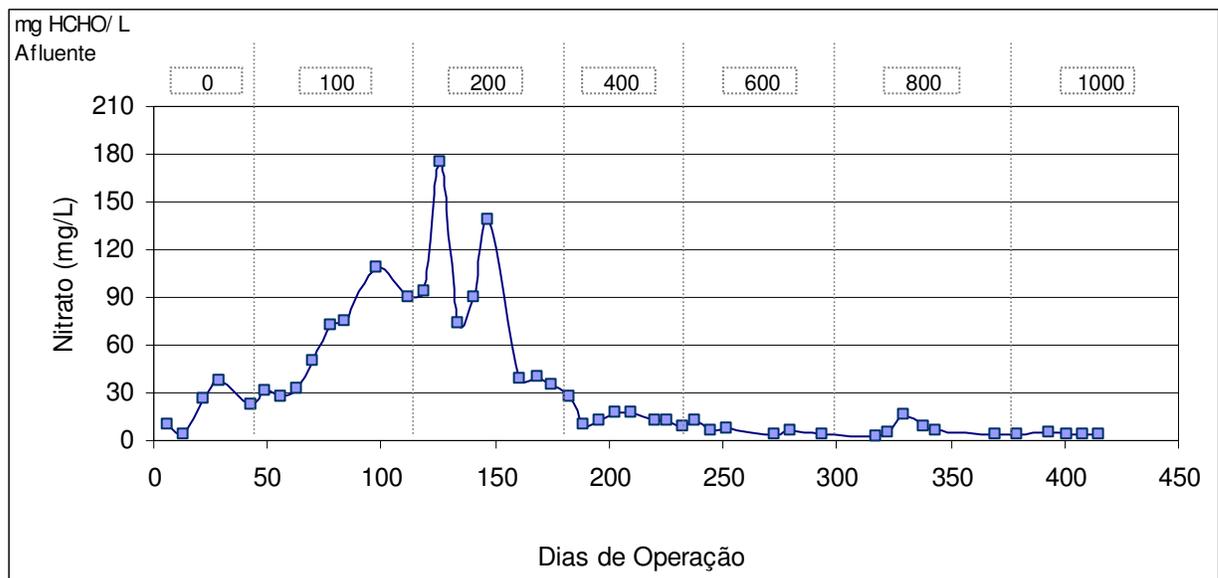


Figura 5.17: Variação da concentração de nitrato no efluente do BAS

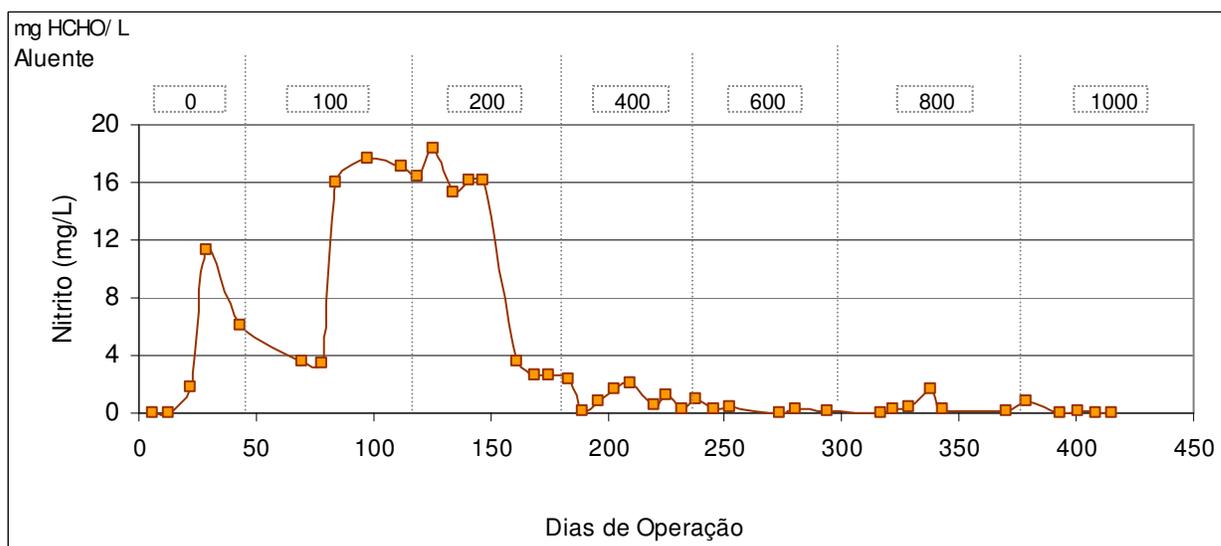


Figura 5.18: Variação da concentração de nitrito no efluente do BAS

A concentração máxima de nitrato encontrada no efluente do BAS foi 175 mg/L, que ocorreu no 126º dia de operação, quando a concentração de formaldeído no afluente ao FA era de $90,8 \pm 55,9$ mg/L e afluente ao BAS era $17,3 \pm 11,7$ mg/L. Esta concentração de nitrato foi muito superior a concentração média de 62 ± 9 mg/L encontrada por Castagnato (2006) na operação deste mesmo sistema antes da aplicação de formaldeído e de Domingues (2005), que

obteve a média máxima de 27 ± 11 mg/L. Após aplicação de formaldeído, Castagnato (2006) obteve a mesma tendência de redução acentuada da nitrificação após a concentração de formaldeído de 400 mg/L.

Durante este mesmo período de aplicação de formaldeído (200 mg HCHO/L), a concentração de nitrato começou a decrescer até o 189º dia, sendo o período de aplicação teórica de formaldeído era de 400 mg/L, onde sua concentração estabilizou-se em 8 ± 5 mg/L.

O perfil de concentração de nitrito seguiu o obtido para o nitrato, então o aumento e o decréscimo de sua concentração puderam ser percebidos nas mesmas amostragens de obtenção de valores máximos e estabilização do parâmetro nitrato. Assim, a concentração máxima de nitrito obtida foi de 18 mg/L, no 126º dia de operação e também sua estabilização ocorreu a partir do 189º dia de operação do sistema, onde sua concentração estabilizou em $0,53 \pm 0,58$ mg/L.

Pode ser observado que oxidação da amônia em nitrito foi em maior proporção da que a oxidação do nitrito em nitrato. Na pesquisa de Domingues (2005), houve acúmulo de nitrito no BAS em uma maior proporção que no presente estudo. A pesquisadora atribuiu este fato a camada heterotrófica formada no sistema que poderia dificultar o acesso dos microrganismos oxidantes ao oxigênio no meio líquido.

Eiroa *et al* (2005), estudaram o efeito do formaldeído sobre a nitrificação em um sistema piloto de lodo ativado. Neste estudo, a nitrificação foi de 74 a 99 % até a taxa de carregamento orgânico de 0,48 g DQO/L.d. e, após, a nitrificação foi gradativamente decrescendo. Os pesquisadores atribuíram esta ocorrência ao desenvolvimento de microrganismos heterotróficos devido ao aumento da taxa de carregamento orgânico do que a toxicidade do formaldeído, pois em todo o experimento, até a concentração de formaldeído de 3168 mg/L, a redução da concentração da amônia manteve-se alta ($99 \pm 0,01$ %).

No presente estudo, não houve grandes variações da taxa de carregamento orgânico no BAS durante este período de aplicação de $17,3 \pm 11,7$ mg/L de formaldeído, sendo de $1,040 \pm 0,575$ kg DQO/m³.d, que foi muito superior ao encontrado por Eiroa *et al* (2005) para inibição da nitrificação.

Os valores da concentração de oxigênio dissolvido encontrados na saída do BAS durante cada período de aplicação de formaldeído foram: $7,0 \pm 0,5$; $7,3 \pm 0,2$; $5,0 \pm 1,0$; $4,6 \pm 1,6$; $4,8 \pm 0,3$; e, $2,9 \pm 0,3$ mg O₂/L. Assim, no segundo período de aplicação de formaldeído onde foram registradas a máxima concentração de nitrato e seu posterior declínio, a concentração de oxigênio no meio líquido não pode ser considerada limitante ao processo de nitrificação. Por outro lado, se consideramos o crescimento celular, a espessura do biofilme pode dificultar a difusão do mesmo.

No presente estudo também foram analisados, ocasionalmente, a concentração de nitrato e nitrito nos pontos 1 e 2, ambos filtrados, a fim de verificar se as concentrações obtidas no ponto 3 eram resultantes do processo de nitrificação ou devido a carga destes compostos no efluente bruto. A máxima concentração de nitrato no afluente bruto foi 10,5 mg/L, sendo que a concentração média de nitrato por todo o período de monitoramento igual a $6,5 \pm 2$ mg/L. Em relação ao nitrito, a concentração máxima obtida no esgoto bruto foi de 0,0081 mg/L, e sua concentração média igual a $0,0075 \pm 0,0012$ mg/L. Então, as altas concentrações de nitrato e nitrito encontradas no efluente do BAS ocorreram devido ao processo biológico de nitrificação.

Na Figura 5.19, são apresentados os perfis de concentração do oxigênio amoniacal nos pontos 1, 2 e 3.

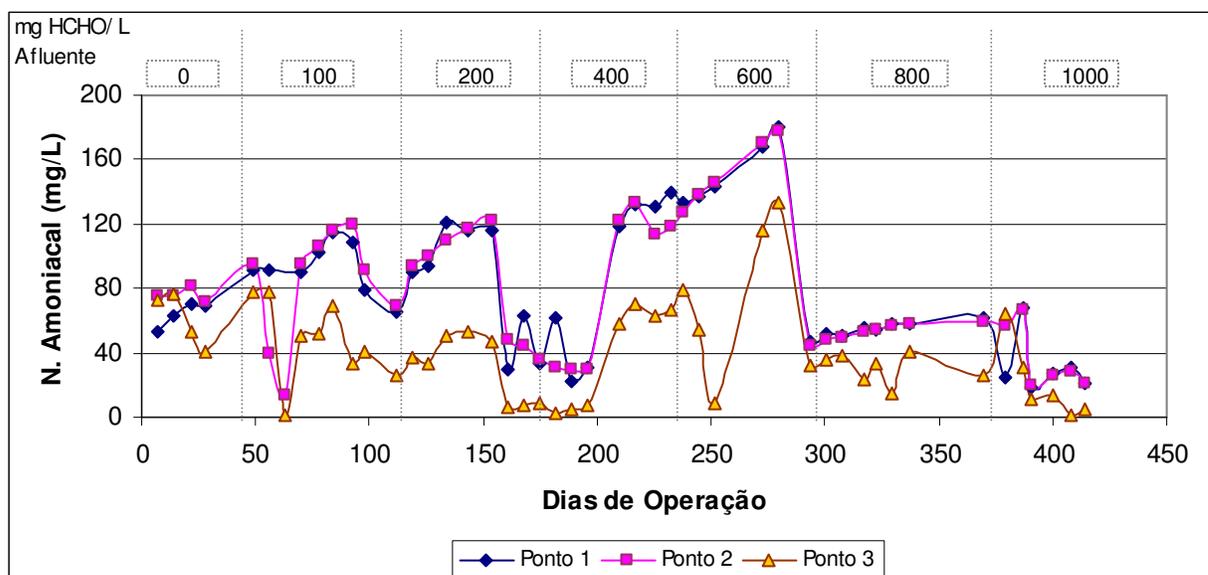


Figura 5.19: Concentrações de nitrogênio amoniacal no efluente bruto, do FA e BAS

Como Domingues (2005) e Castagnato (2006), que também armazenaram o esgoto bruto em bombonas plásticas fechadas, quase não houve formação de amônia no FA, pois quase todo o nitrogênio orgânico era convertido em amoniacal durante o período de estocagem. Em todo o período do experimento, a média da concentração de nitrogênio orgânico no ponto 1 foi $5,5 \pm 4$ mg/L, enquanto que a de nitrogênio amoniacal foi 82 ± 43 mg/L. No ponto 2, a concentração média de nitrogênio amoniacal foi de 79 ± 43 mg/L.

Nos estudos de Vidal *et al* (1999) de tratamento de efluente contendo formaldeído e uréia em um UASB, a uréia foi completamente hidrolisada mesmo quando o efluente continha 600 mg HCHO/L. Portanto, até esta concentração de formaldeído, os pesquisadores concluíram que este não afetava a amonificação do nitrogênio orgânico.

A concentração de nitrogênio amoniacal no ponto 2 acompanhou a da ponto 1. Em relação a sua redução no BAS, esta oscilou bastante, sendo a sua redução média de 57 ± 21 %. Não se pode estabelecer uma relação entre a redução da concentração de nitrogênio amoniacal e a toxicidade do formaldeído, que pode estar relacionada ao equilíbrio entre amônia e o íon amônio e a carga orgânica aplicada:

- quando ocorria o processo de nitrificação, o qual é o processo biológico em que se obtém uma maior conversão da amônia, os valores de pH estavam mais baixos que poderiam deslocar o equilíbrio entre a amônia e íon amônio, reduzindo a contribuição da redução da concentração do nitrogênio amoniacal por volatilização;
- por outro lado, quando o processo de nitrificação foi inibido, os valores de pH foram aumentados, deslocando este equilíbrio, potencializando a volatilização do nitrogênio amoniacal. Além disto, neste mesmo período, aumentou-se a taxa de carregamento orgânico, o qual se pode relacionar o aumento de produção celular, e o nitrogênio amoniacal pode ter sido incorporado em maiores taxas ao material celular em formação.

5.2 Ensaio para obtenção parâmetros cinéticos

Foram realizados 5 ensaios cinéticos para obtenção dos parâmetros cinéticos da biomassa anaeróbia e aeróbia presentes, respectivamente, no FA e BAS.

Para avaliação destes parâmetros, foram utilizadas as médias das concentrações das duplicadas. Não houve detecção de formaldeído nas amostras dos “brancos” utilizados nos ensaios cinéticos de acordo com a diluição empregada no início de cada ensaio de 1: 10.

Na Figura 5.20 estão representados os frascos Duran com tampa vazada, seringa para amostragem e filtro seringa utilizados nos ensaios cinéticos.



Figura 5.20: Frasco Duran e demais materiais utilizados nos ensaios cinéticos

5.2.1 Primeiro Ensaio Cinético

O primeiro ensaio serviu mais para estabelecer condições adequadas, tais como, concentrações iniciais aplicadas, tempo de duração dos ensaios, etc. do que fornecer dados para obtenção dos parâmetros cinéticos. Para estes ensaios foram utilizados 10 frascos Duran, distribuídos conforme Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Distribuição dos frascos, biomassa, meio, STV e concentrações iniciais de formaldeído aplicadas no primeiro ensaio cinético

Frascos	Biomassa	Nutrientes	Concentração Inicial de Formaldeído (mg/L)	STV (g/L) Inicial	STV (g/L) Final
1A	Anaeróbia	Solução de Nutrientes de acordo com Qu & Bhattacharya (1997)	400	1,95	2,6
1B	Anaeróbia		400	1,9	2,55
2A	Anaeróbia		600	2	2,45
2B	Anaeróbia		600	1,9	2,5
3A	Anaeróbia		800	2	2,75
3B	Anaeróbia		800	1,95	2,45
4A	Anaeróbia		Branco	2,2	2,6
4B	Aeróbia		Branco	0,46	0,56
5A	Aeróbia		200	0,56	0,64
5B	Aeróbia		200	0,50	0,6

Obs: Biomassas coletadas quando a concentração teórica de formaldeído aplicada no sistema era 600 mg/L

Tanto o lodo anaeróbio como o aeróbio foi coletado da parte inferior de cada reator e quando a dosagem inicial de formaldeído no sistema combinado (ponto 1) era de 600 mg/L. Para formar as soluções dos frascos de Duran de 250 mL para a biomassa anaeróbia, foi adicionado 10 % de lodo e o restante de solução de nutriente de acordo com Qu & Bhattacharya (1997) . Para os ensaios com biomassa aeróbia, foi adicionado, aproximadamente, 20% de lodo e 80% de solução de nutrientes. O volume total de líquido, lodo mais nutrientes, em cada frasco reator foi de aproximadamente 190 mL.

A duração deste primeiro ensaio foi de 1734 minutos, sendo que não houve alteração significativa da concentração de formaldeído em nenhum dos frascos reatores entre 721 e 1.743 minutos. Na Tabela 5.9 são apresentados os valores de concentração de formaldeído ao longo do teste e porcentagem de remoção de formaldeído entre o 120 minutos e o tempo final do teste. Não foram utilizadas as concentrações iniciais (tempo igual a 0 minuto) pois deve ter ocorrido erro na primeira amostragem- em todos os frascos reatores a concentração obtida no tempo igual a 120 minutos foi maior que para o tempo igual a 0 minuto.

Tabela 5.9: Variação da concentração de formaldeído e porcentagem de redução de formaldeído ao longo do primeiro ensaio

Tempo (min)	1A	1B	2A	2B	3A	3B	5A	5B
120	465,7	498,7	714,5	714,5	917,7	1011,1	215,4	217,4
383	460,8	484,4	666,9	690,5	901,9	912,8	212,2	218,8
551	365,9	390,5	415,6	457,4	683,6	767,2	156,9	156,4
721	350,2	353,1	437,7	474,6	656,5	585,2	144,6	156,9
1734	363,9	378,7	528,7	536,0	616,0	687,3	163,8	167,7
Remoção (%)	21,9	24,1	26,0	25,0	32,9	32,0	24,0	22,9

Obs: Biomassas coletadas quando a concentração teórica de formaldeído aplicada no sistema era 600 mg/L

Na Figura 5.21 segue a variação temporal da concentração de formaldeído ao longo do primeiro ensaio.

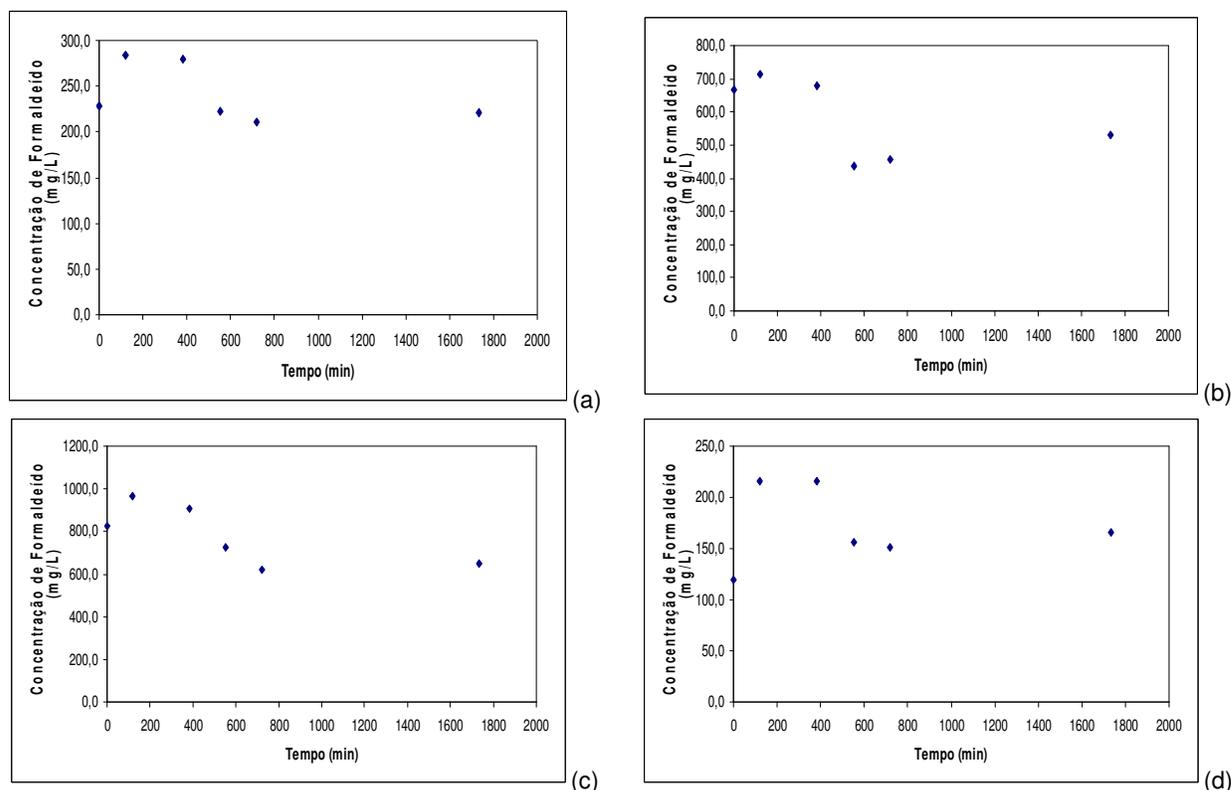


Figura 5.21: Variação temporal da concentração média de formaldeído ao longo do primeiro ensaio cinético para as amostras: (a) 1; (b) 2; (c) 3; e, (d) 5.

Se considerado que o período de maior velocidade de reação ocorreu nas 12 primeiras horas, se obteve as constantes cinéticas para cada amostra, apresentadas na Tabela 5.10.

Tabela 5.10: Constante cinética K e respectivos coeficientes de correlação para o primeiro ensaio cinético

Amostra	Biomassa	HCHO Aplicado (mg/L)	K (mg/L.min)	R ²	K (min ⁻¹)	R ²
1	Anaeróbia	200	- 0,1247	0,7864	- 0,0007	0,79
2	Anaeróbia	400	- 0,1342	0,8295	- 0,0005	0,8307
3	Anaeróbia	600	- 0,5042	0,7886	- 0,0009	0,7687
5	Aeróbia	800	- 0,5964	0,9198	- 0,0009	0,906

Como observado, o tempo total do ensaio foi maior que o tempo total de detenção hidráulica do sistema combinado e as remoções encontradas da concentração de formaldeído ficaram muito aquém das aquelas encontradas individualmente no FA e BAS (tempo de

detenção hidráulica individual de 12 horas). Então, julgou-se necessário averiguar se as condições do teste não estavam adequadas a biodegradação do formaldeído, ou se as concentrações do teste já causavam efeitos tóxicos para a biomassa ou se o tempo de ensaio fora insuficiente.

5.2.2 Segundo Ensaio Cinético

Baseando-se nos resultados obtidos no primeiro ensaio, para o próximo estipulou-se trabalhar com menor número de amostras, com as menores concentrações iniciais de formaldeído, com as mesmas biomassas do primeiro ensaio, com maior tempo de duração do mesmo, com maior concentrações de sólidos totais voláteis para os testes com lodo aeróbio (maior volume de lodo em relação ao volume adicionado da solução fornecedora de nutrientes, foi utilizado 45 % ao invés de 20 % de biomassa aeróbia) e utilização também de esgoto sanitário da ETE Samambaia como solução fornecedora de nutrientes.

Tabela 5.11: Distribuição dos frascos, biomassa, meio e concentrações iniciais de formaldeído aplicadas no segundo ensaio cinético

Frascos	Biomassa	Nutrientes	Concentração Inicial de Formaldeído (mg/L)
1A	Anaeróbia	Solução Nutrientes	400
1B	Anaeróbia	Solução Nutrientes	400
2A	Anaeróbia	Esgoto	400
2B	Anaeróbia	Esgoto	400
3A	Anaeróbia	Solução Nutrientes	Branco
3B	Anaeróbia	Esgoto	Branco
4A	Aeróbia	Esgoto	200
4B	Aeróbia	Esgoto	200
5A	Aeróbia	Esgoto	Branco

Obs: Biomassas coletadas quando a concentração teórica de formaldeído aplicada no sistema era 600 mg/L

Apesar da maior quantidade de biomassa aeróbia aplicada (45 % do meio líquido), a concentração de sólidos totais voláteis apresentou-se menor que no primeiro ensaio, fato que pode estar relacionado à continuidade da atividade microbiológica aeróbia mesmo em baixas temperaturas (biomassa conservada em geladeira por 33 dias). Mesmo que por característica intrínseca a biomassa aeróbia a taxa de decaimento de bactérias ser maior que as bactérias anaeróbias segundo van HAANDEL & LETTINGA (1994), a mesma apresentou um bom

desempenho na remoção tanto de formaldeído como de matéria orgânica, mensurado através da redução da concentração de DQO

Tabela 5.12: Variação da concentração de formaldeído ao longo do segundo ensaio

Tempo (min)	1A	1B	2A	2B	4A	4B
0	423,9	435,7	401,3	419,0	215,4	229,7
150	411,1	428,8	436,7	431,8	224,3	228,2
280	394,4	420,0	415,1	407,2	201,1	192,8
333	380,6	383,6	396,4	399,3	186,9	187,9
400	367,9	393,4	422,0	406,2	166,7	171,6
620	343,3	365,9	366,9	393,4	147,5	146,1
720	348,2	362,0	367,9	384,6	128,4	127,4
1440	351,1	408,2	351,1	408,2	3,1	2,1
2040	346,2	351,6	346,2	351,6	1,4	1,6
4990	305,4	351,6	305,4	331,5	1,4	1,4
Remoção (%)	28,0	19,3	23,9	20,9	99,4	99,4

Obs: Biomassas coletadas quando a concentração teórica de formaldeído aplicada no sistema era 600 mg/L

Como mostrado na Tabela 5.12, neste ensaio obteve-se alta redução da concentração de formaldeído para a biomassa aeróbia apesar da baixa concentração de sólidos totais voláteis, enquanto que nos frascos com biomassa anaeróbia manteve redução semelhante ao primeiro ensaio, mesmo mantendo-se altas concentrações destes sólidos.

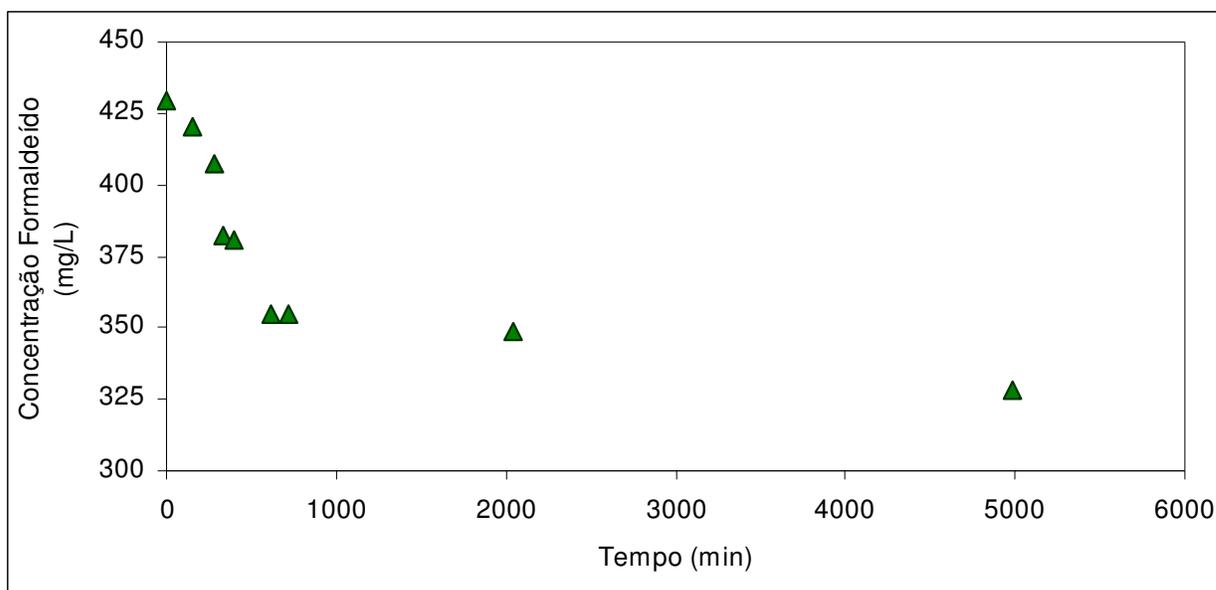


Figura 5.22: Variação temporal da concentração de formaldeído ao longo do segundo ensaio cinético para a amostra 1 (biomassa anaeróbia com solução de nutrientes sintética)

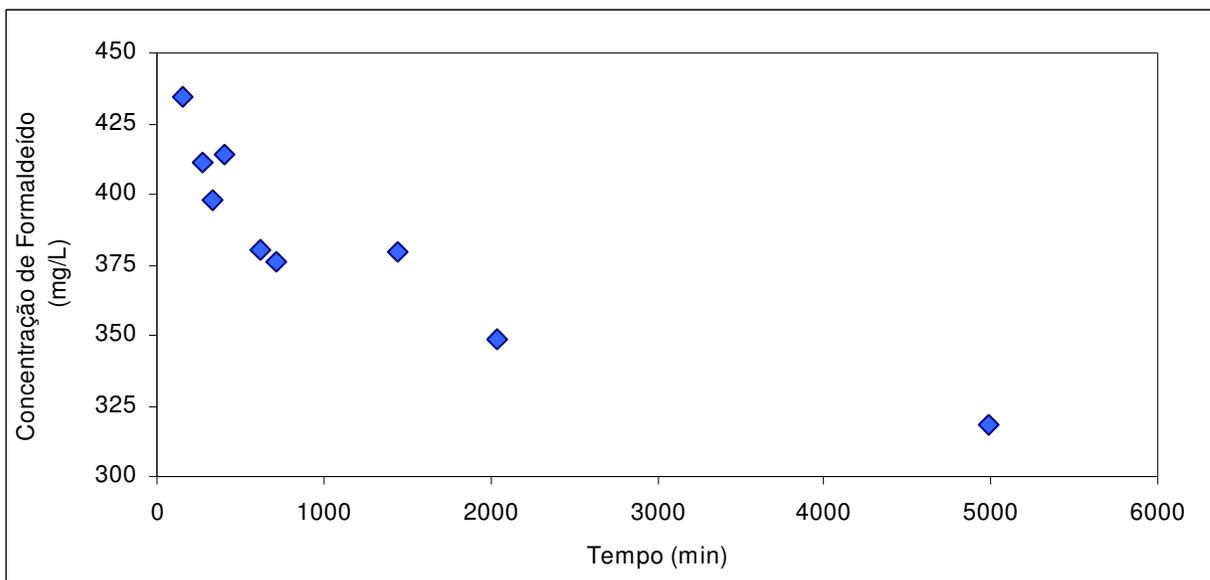


Figura 5.23: Variação temporal da concentração de formaldeído ao longo do segundo ensaio cinético para a amostra 2 (biomassa anaeróbia com esgoto)

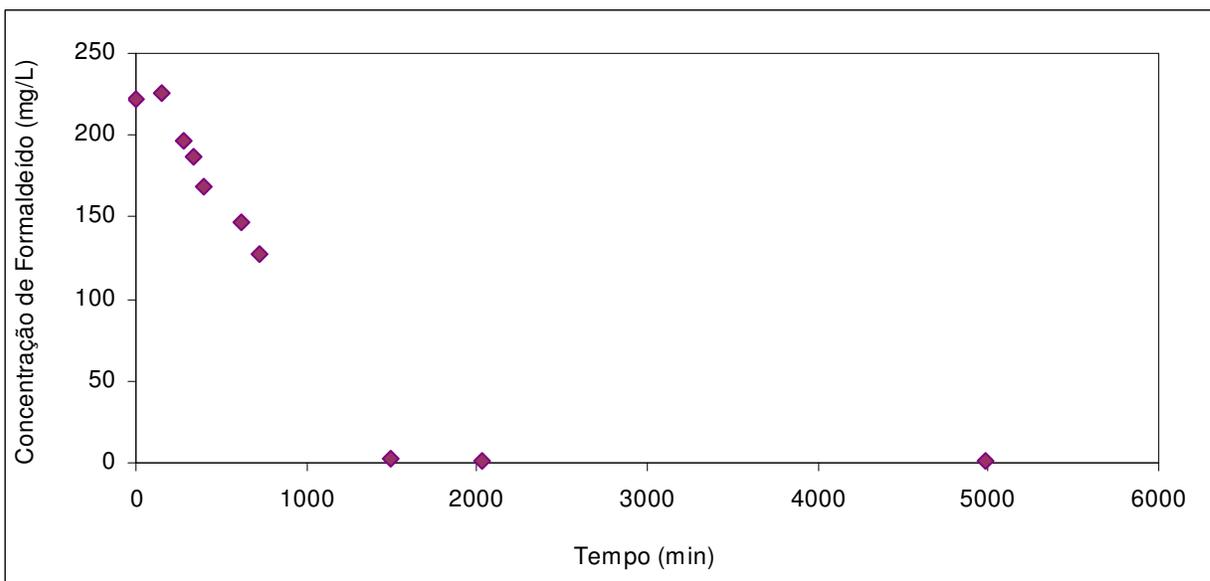


Figura 5.24: Variação temporal da concentração de formaldeído ao longo do segundo ensaio cinético para a amostra 4 (biomassa aeróbia com esgoto)

As constantes cinéticas K foram obtidas considerando a velocidade de consumo de formaldeído como ordem zero e primeira ordem para ambas as biomassas, nas primeiras 12 horas de reação. Os valores encontrados são apresentados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13: Constante cinética K e respectivos coeficientes de correlação para o segundo ensaio cinético

Amostra	Biomassa	HCHO Aplicado (mg/L)	K (mg/L.min)	R ²	K (min ⁻¹)	R ²
1	Anaeróbia	400	0,1158	0,9417	0,0003	0,9444
2	Anaeróbia	400	0,0953	0,8624	0,0002	0,8694
4	Aeróbia	200	0,1432	0,9515	0,0008	0,9592

Também foram realizadas no início e ao final do experimento a concentração de DQO filtrada. Nas amostras com biomassa aeróbia contendo formaldeído, a redução da concentração de DQO foi alta como também foi a remoção de formaldeído. A porcentagem de redução para 4A e 4B foi, respectivamente, de 67 e 72,3 %, enquanto que para os demais pontos este parâmetro aumentou com o tempo.

Em todas as amostras a concentração de sólidos voláteis totais manteve-se constante com tendência a diminuição, diferentemente do ocorrido no primeiro teste, que mesmo assim não apresentou redução significativa da concentração de formaldeído.

Tabela 5.14: DQO e sólidos totais voláteis em todas as amostras, no início e término do segundo ensaio

Amostras	Biomassa	DQO(i)	DQO(f)	% Redução de DQO	STV(i)	STV(f)
1A	Anaeróbia	532,5	--	--	2,2	1,6
1B	Anaeróbia	542,5	762,0	-40,5	1,9	1,8
2A	Anaeróbia	608,3	--	--	2,0	1,7
2B	Anaeróbia	633,3	774,0	-22,2	1,8	1,7
3A	Anaeróbia*	75,0	--	--	2,0	1,6
3B	Anaeróbia*	167,5	--	--	1,7	1,8
4A	Aeróbia	245,0	80,8	67,0	0,4	0,3
4B	Aeróbia	265,0	73,4	72,3	0,3	0,2
5A	Aeróbia*	27,5	45,0	-63,6	0,4	0,2

*: estas amostras correspondem aos brancos

5.2.3 Terceiro Ensaio Cinético

Para investigar se a concentração inicial de formaldeído interfere nos parâmetros cinéticos e se o baixo desempenho da biomassa anaeróbia deve-se a toxicidade na concentração de formaldeído de 400 mg/L, no terceiro ensaio foi trocado a concentração inicial de formaldeído entre as biomassas. Portanto, o lodo anaeróbio foi submetido à concentração inicial de 200 mg/L e o aeróbio à 400 mg/L, ambos foram coletados na parte inferior dos reatores e quando o período de aplicação de formaldeído no FA era de 800 mg/L. Além disto, optou-se por utilizar em todos os ensaios o esgoto sanitário da ETE Samambaia como solução fornecedora de nutrientes.

Para compor o meio líquido foi adicionado 45 % de lodo aeróbio nos frascos 1A, 1B e 5A e, 11 % de lodo anaeróbio nos frascos 2A, 2B e 5B em relação ao volume total de líquido nos frascos. Também foi adicionado em cada frasco, 1 % em volume da solução tampão de bicarbonato de sódio 80 g/L para garantir que a variação de pH mantenha-se na faixa entre 7,0 e 8,0.

Tabela 5.15: Distribuição dos frascos, biomassa, meio e concentrações iniciais de formaldeído aplicadas no terceiro ensaio cinético

Frascos	Biomassa	Nutrientes	Concentração Inicial de Formaldeído (mg/L)	STV (g/L) Inicial	STV (g/L) Final
1A	Aeróbia	Esgoto	400	0,6	0,6
1B	Aeróbia	Esgoto	400	0,6	0,72
2A	Anaeróbia	Esgoto	200	1,72	1,68
2B	Anaeróbia	Esgoto	200	2,0	1,96
3A	Aeróbia	Esgoto	Branco	0,6	0,52
3B	Anaeróbia	Esgoto	Branco	1,76	2,16

Obs: Biomassas coletadas quando a concentração teórica de formaldeído aplicada no sistema era 800 mg/L

As Figuras 5.25 e 5.26 mostram o perfil da concentração de formaldeído ao longo do terceiro ensaio, o qual teve a duração de 14.315 minutos, para a biomassa aeróbia e anaeróbia, respectivamente.

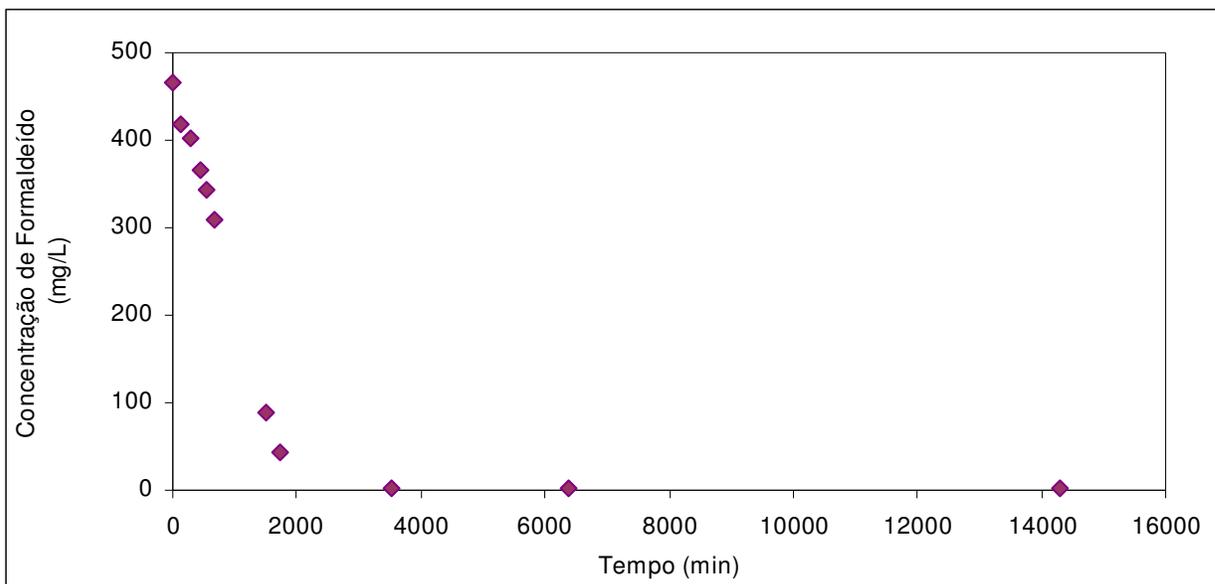


Figura 5.25: Variação temporal da concentração de formaldeído ao longo do terceiro ensaio cinético para a biomassa aeróbia

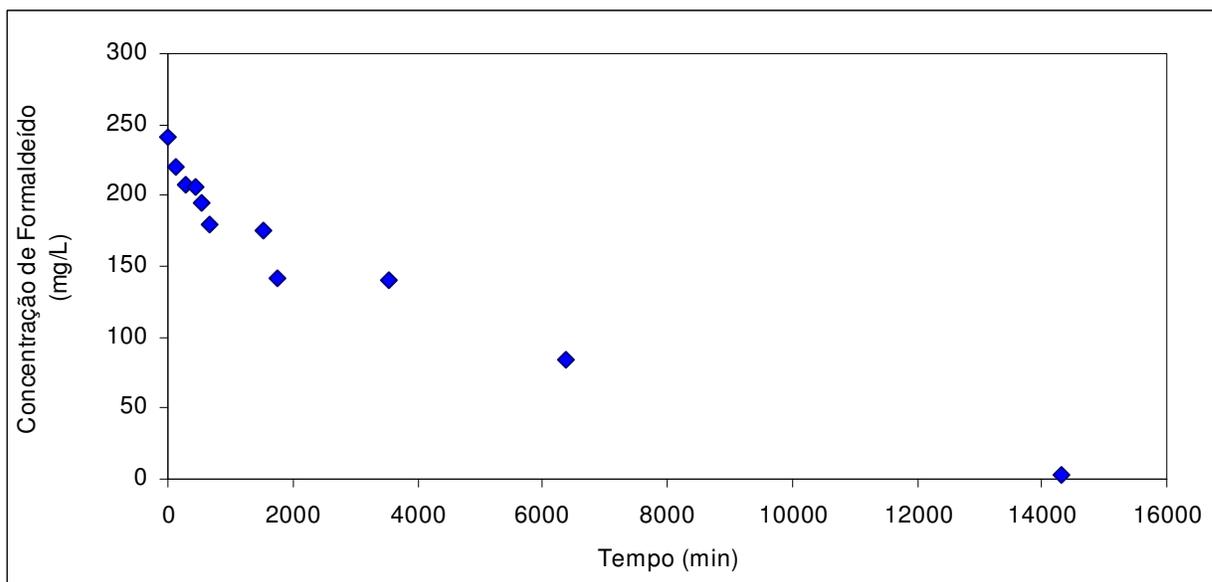


Figura 5.26: Variação temporal da concentração de formaldeído ao longo do terceiro ensaio cinético para a biomassa anaeróbia

Também foram consideradas as primeiras 12 horas para obtenção dos parâmetros cinéticos, pois durante este período foram constatadas as maiores velocidades de reação. Como nos outros ensaios, a constante cinética obtida para a biomassa aeróbia foi maior que para a anaeróbia, quer dizer, a velocidade de reação de consumo de formaldeído continuou maior,

mesmo para uma concentração inicial de formaldeído de 400 mg/L para a biomassa aeróbia e de 200 mg/L para a anaeróbia, conforme apresentado na Tabela 5.16.

Tabela 5.16.: Constante cinética K e respectivos coeficientes de correlação para o terceiro ensaio cinético

Amostra	Biomassa	HCHO Aplicado (mg/L)	K (mg/L.min)	R ²	K (min ⁻¹)	R ²
1	Aeróbia	400	0,2149	0,9859	0,0006	0,9859
2	Anaeróbia	200	0,08	0,9452	0,0004	0,949

Os valores da concentração de formaldeído nas 4 amostras ao longo do terceiro ensaio cinético e da respectiva remoção desta substância entre o tempo 0 e 14.315 minutos, são mostrados na Tabela 5.17. Como verificado nesta tabela e nas Figuras 5.25 e 5.26, pode-se obter uma alta remoção de formaldeído para as duas biomassas, variando-se apenas o tempo de contato.

Tabela 5.17: Variação da concentração de formaldeído e DQO ao longo do terceiro ensaio

Tempo (min)	Formaldeído (mg/L)				DQO (mg O ₂ /L)					
	1A	1B	2A	2B	1A	1B	2A	2B	3A	3B
0	444,6	485,9	244,4	237,0	835,3	802,8	709,0	713,0	247,5	553,1
135	413,1	422,0	226,2	213,4	---	---	---	---	---	---
285	403,3	399,3	208,5	205,1	---	---	---	---	---	---
435	363,9	365,9	210,5	201,3	725,3	733,5	916,9	647,9	366,7	363,7
545	335,4	353,1	194,7	194,3	---	---	---	---	---	---
685	284,3	335,4	182,0	176,1	---	---	---	---	---	---
1520	60,0	118,5	177,0	173,6	---	---	---	---	---	---
1743	30,4	57,9	166,2	117,5	---	---	---	---	---	---
3530	2,7	2,6	142,1	138,5	---	---	---	---	---	---
4935	---	---	---	---	546,0	537,9	806,8	727,4	127,1	305,6
6390	2,3	2,2	81,6	85,3	---	---	---	---	---	---
14315	1,8	2,0	2,1	2,4	146,7	201,7	721,3	782,4	48,6	352,0
Remoção (%)	99,6	99,6	99,2	99,0	82,4	74,9	-1,7	-9,7	80,4	36,4

Obs: Biomassas coletadas quando a concentração teórica de formaldeído aplicada no sistema era 800 mg/L

Já para a redução da concentração de DQO, o desempenho da biomassa anaeróbia não atingiu bons resultados, observando-se ao final do experimento novamente o aumento desta concentração. Este comportamento aliado a altas concentrações iniciais de DQO filtradas

também observado no segundo ensaio, pode estar relacionado a retenção e floculação de sólidos não biodegradados, portanto não estabilizados, na entrada do reator anaeróbio. Assim, durante o ensaio, estes sólidos podem ter sido continuamente solubilizados pela atividade microbiológica. Ou também pode ter ocorrido o acúmulo de metanol, ácido fórmico, e outros produtos intermediários da biodegradação de formaldeído (GONZALEZ-GIL *et al*, 2002; EIROA *et al*, 2006; PEREIRA, 2007).

5.2.4 Quarto Ensaio Cinético

De acordo com os dados obtidos nos outros ensaios, para o quarto experimento foram utilizados lodos coletados na parte superior do FA e BAS, tanto lodo suspenso como o aderido no meio suporte desta região quando a alimentação do sistema combinado era de 800 mg/L. O intuito foi avaliar se nas camadas superiores de biomassa de cada reator, onde a concentração de formaldeído e de matéria orgânica disponível era menor, o desempenho de remoção de formaldeído e matéria orgânica eram semelhantes ao das biomassas coletadas nas partes inferiores dos reatores. Foi utilizado para compor o meio líquido 68 % do lodo aeróbio (amostras 1A, 1B e 3A) e 34 % de anaeróbio (amostras 2A, 2B e 3B). Em relação à concentração de formaldeído inicial nas amostras, foi adotada a aplicação de 200 mg/L em todos os frascos reatores de acordo com a Tabela 5.18. Também foi adicionado em cada frasco, 0,5 % em volume da solução tampão de bicarbonato de sódio 80 g/L.

Tabela 5.18: Distribuição dos frascos, biomassa, meio e concentrações iniciais de formaldeído aplicadas no quarto ensaio cinético

Frascos	Biomassa	Nutrientes	Concentração Inicial de Formaldeído (mg/L)	STV (g/L) Inicial	STV (g/L) Final
1A	Aeróbia	Esgoto	200	1,56	1,28
1B	Aeróbia	Esgoto	200	1,56	1,44
2A	Anaeróbia	Esgoto	200	2,84	2,64
2B	Anaeróbia	Esgoto	200	2,8	2,76
3A	Aeróbia	Esgoto	Branco	1,72	1,36
3B	Anaeróbia	Esgoto	Branco	2,92	2,64

Obs: Biomassas coletadas quando a concentração teórica de formaldeído aplicada no sistema era 800 mg/L

Nas Figuras 5.27 e 5.28, são apresentados os perfis de concentração de formaldeído na biomassa aeróbia e anaeróbia, respectivamente.

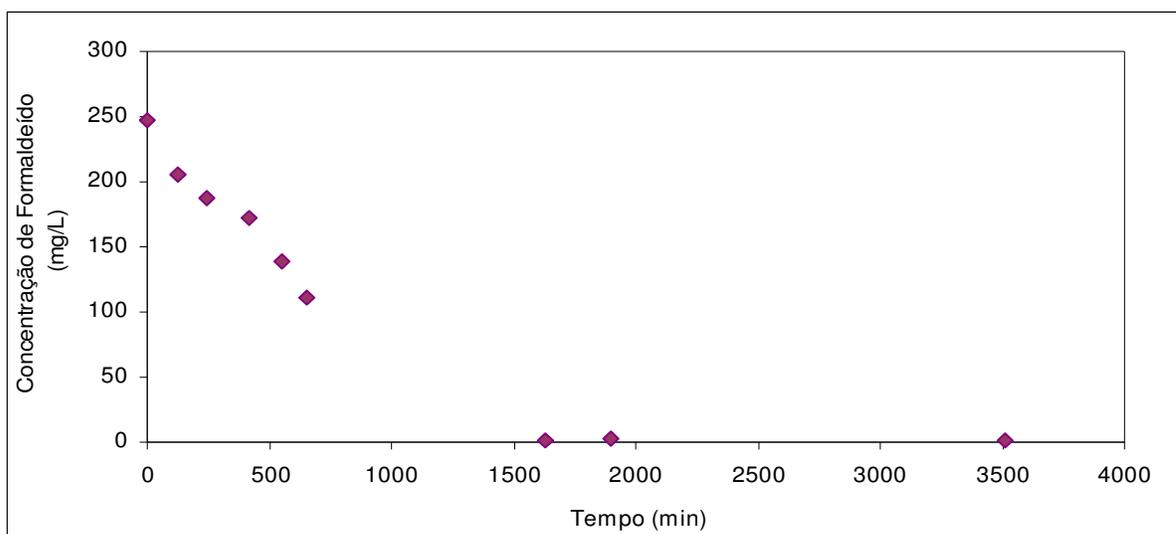


Figura 5.27: Variação temporal da concentração de formaldeído ao longo do quarto ensaio cinético para a biomassa aeróbia

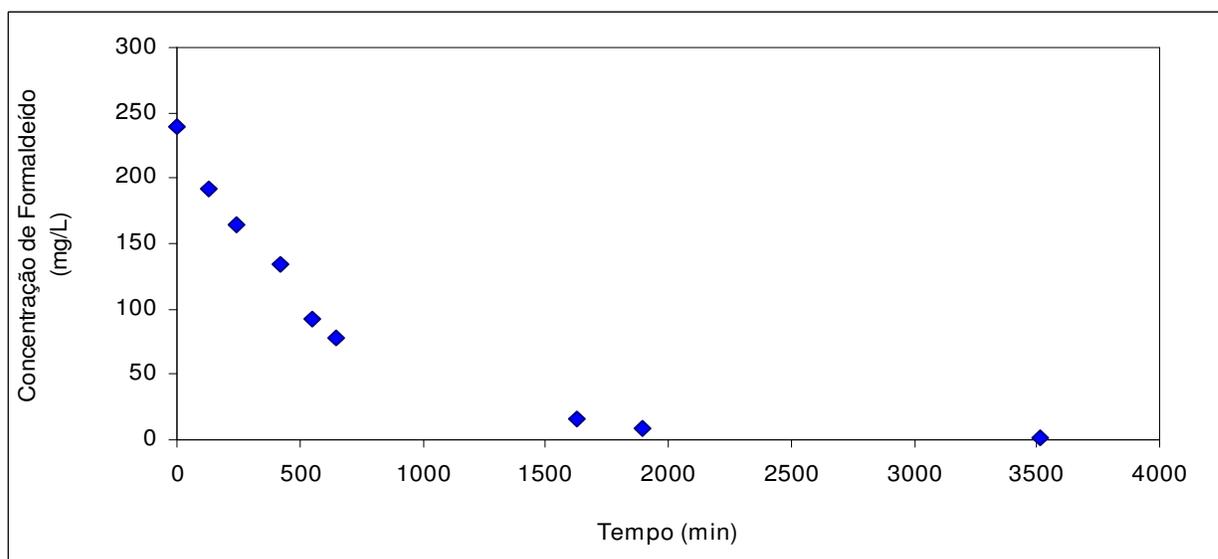


Figura 5.28: Variação temporal da concentração de formaldeído ao longo do quarto ensaio cinético para a biomassa anaeróbia

O quarto ensaio teve duração de 3.515 minutos onde se conseguiu mesma faixa de porcentagem de redução da concentração de formaldeído para as duas biomassas e melhor desempenho na redução de DQO nas amostras com lodo anaeróbio.

Tabela 5.19: Variação da concentração de formaldeído e DQO ao longo do quarto ensaio cinético

Tempo (min)	Formaldeído (mg/L)				DQO (mg O ₂ /L)					
	1A	1B	2A	2B	1A	1B	2A	2B	3A	3B
0	246,9	246,4	226,7	251,3	372,9	354,5	470,7	599,0	73,3	268,9
128	200,6	211,5	180,0	203,1	369,2	364,3	445,0	572,1	71,0	281,2
242	175,6	199,7	154,4	174,6	---	---	---	---	---	---
420	169,2	176,6	121,0	146,1	---	---	---	---	---	---
549	136,2	142,1	77,7	106,7	---	---	---	---	---	---
651	104,3	118,5	63,4	92,9	342,3	352,1	427,9	574,6	92,9	261,6
1630	1,9	2,1	8,4	24,7	185,8	207,8	379,0	550,1	90,5	271,4
1895	2,3	2,2	3,5	14,4	---	---	---	---	---	---
3515	1,6	1,8	1,4	1,8	95,4	105,1	391,2	511,0	61,1	242,1
Remoção (%)	99,4	99,3	99,4	99,3	74,4	70,3	16,9	14,7	16,7	10,0

Obs: Biomassas coletadas quando a concentração teórica de formaldeído aplicada no sistema era 800 mg/L

Pela primeira vez a taxa de redução da concentração de formaldeído pela biomassa anaeróbia foi maior que para a biomassa aeróbia, apesar de que para a última a redução da matéria orgânica representada pelo parâmetro DQO continuar muito superior ao conforme apresentado pela Tabela 5.19.

Na Tabela 5.20 são apresentadas as constantes da velocidade de consumo de formaldeído para as duas biomassas, aeróbia e anaeróbia.

Tabela 5.20.: Constante cinética K e respectivos coeficientes de correlação para o quarto ensaio cinético

Amostra	Biomassa	HCHO Aplicado (mg/L)	K (mg/L.min)	R ²	K (min ⁻¹)	R ²
1	Aeróbia	200	- 0,188	0,9678	0,0011	0,9502
2	Anaeróbia	200	- 0,2408	0,9856	0,0017	0,9825

5.2.5 Quinto Ensaio Cinético

O quinto, último ensaio, teve duração de 1.647 minutos. As biomassas utilizadas foram coletadas do sistema combinado no mesmo dia de início do ensaio e quando este sistema estava sendo alimentado com concentração de formaldeído de 1.000 mg/L. As biomassas foram retiradas da parte superior de cada reator e também de uma parte aderida ao meio suporte nesta região, da mesma forma que para o quarto ensaio. Para verificar os parâmetros cinéticos de uma biomassa aeróbia não adaptada, foi utilizada nas amostras 3A e 3B a biomassa coletada no retorno de lodo do sistema de tratamento de esgoto doméstico por lodo

ativado da ETE Samambaia. Esta biomassa foi escolhida por ter como substrato o mesmo esgoto sanitário objeto de estudo.

Tabela 5.21: Distribuição dos frascos, biomassa, meio e concentrações iniciais de formaldeído aplicadas no quinto ensaio cinético

Frascos	Biomassa	Nutrientes	Concentração Inicial de Formaldeído (mg/L)	STV (g/L) Inicial	STV (g/L) Final
1A	Anaeróbia	Esgoto	200	3,64	3,56
1B	Anaeróbia	Esgoto	200	3,76	3,88
2A	Aeróbia	Esgoto	200	1,64	1,36
2B	Aeróbia	Esgoto	200	1,56	1,48
3A	Aeróbia ETE Samambaia	Esgoto	200	1	1,04
3B	Aeróbia ETE Samambaia	Esgoto	200	1,08	1,12

Obs: Biomassas coletadas quando a concentração teórica de formaldeído aplicada no sistema era 1000 mg/L

Nas Figuras 5.29, 5.30 e 5.31 são apresentados os perfis de concentração do formaldeído durante o quinto ensaio para as biomassas, respectivamente, anaeróbia, aeróbia e aeróbia da ETE Samambaia.

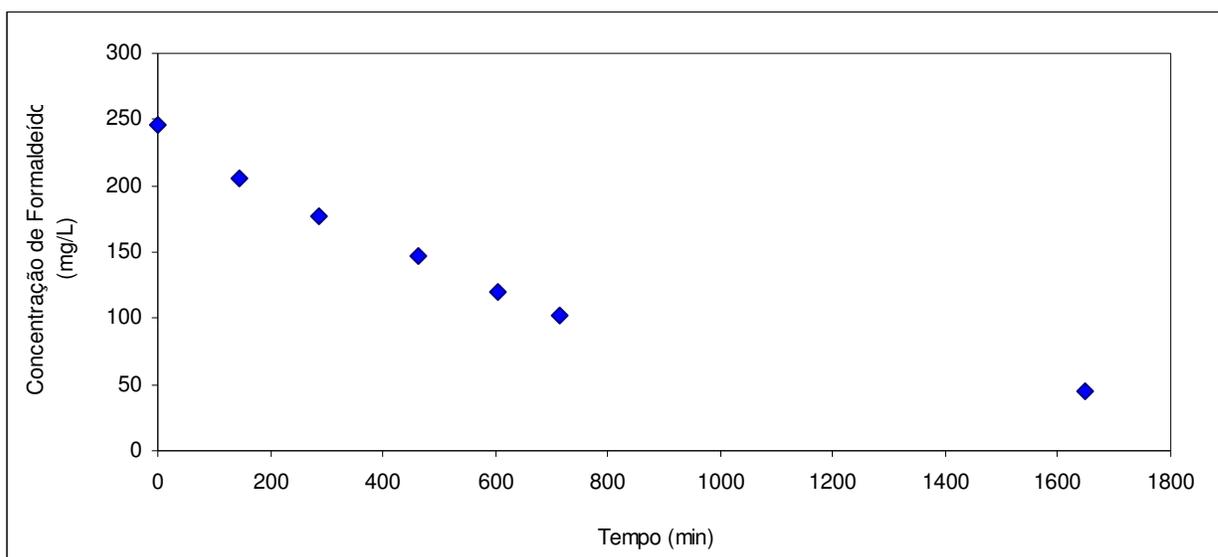


Figura 5.29: Variação temporal da concentração de formaldeído ao longo do quinto ensaio cinético para a biomassa anaeróbia

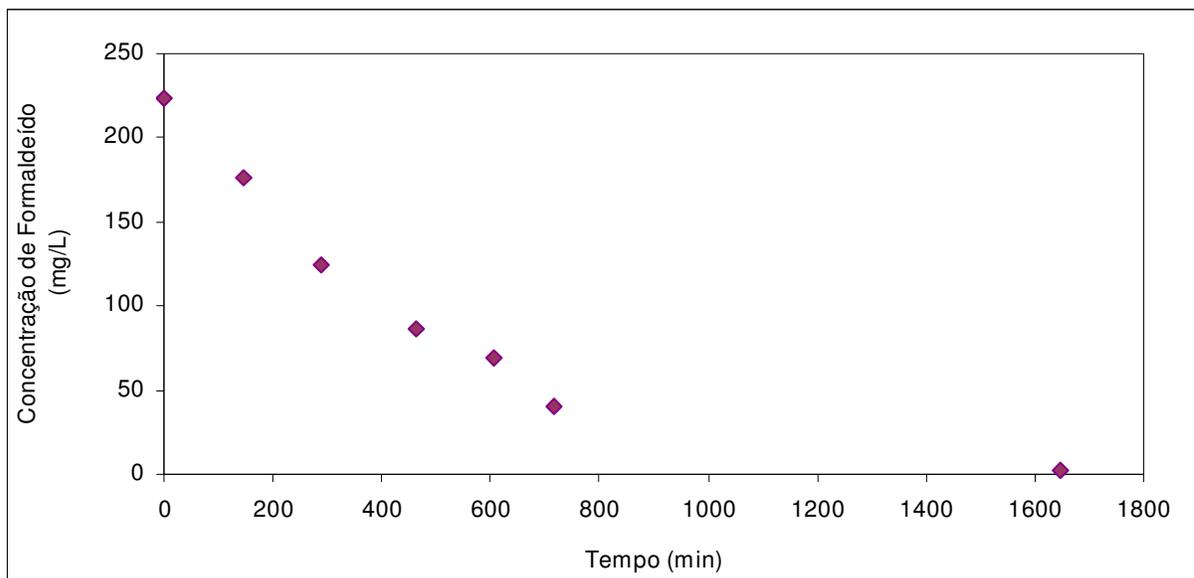


Figura 5.30: Variação temporal da concentração de formaldeído ao longo do quinto ensaio cinético para a biomassa aeróbia

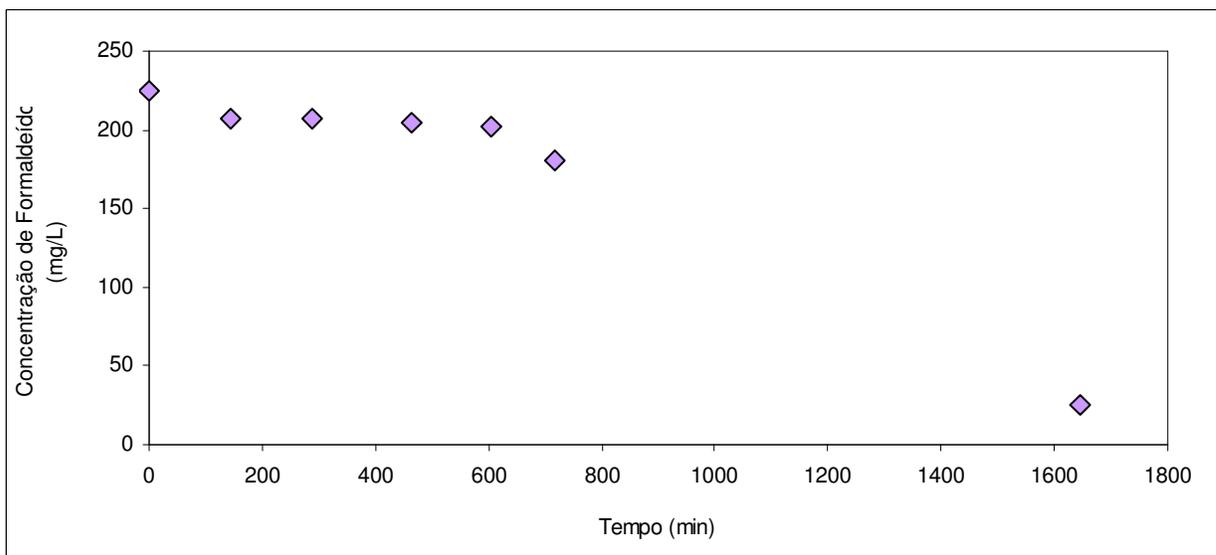


Figura 5.31: Variação temporal da concentração de formaldeído ao longo do quinto ensaio cinético para a biomassa não adaptada (ETE Samambaia)

No quinto ensaio, apesar do lodo não adaptado da ETE Samambaia apresentar nas dez primeiras horas uma fase de adaptação, no tempo igual a 1.647 minutos apresentou uma menor concentração de formaldeído do que nas amostras com a biomassa anaeróbia adaptada, apresentando uma eficiência de redução da concentração de formaldeído maior no intervalo

total do ensaio, além de também apresentar uma maior eficiência de redução da concentração de DQO de que a do lodo anaeróbio adaptado do FA.

Tabela 5.22: Variação da concentração de formaldeído e DQO em cada frasco reator e porcentagem de redução destes parâmetros ao longo do quinto ensaio cinético

Tempo (min)	Formaldeído (mg/L)						DQO (mg O ₂ /L)					
	1A	1B	2A	2B	3A	3B	1A	1B	2A	2B	3A	3B
0	243,4	248,4	224,3	222,3	231,6	218,4	837,4	782,4	415,6	440,1	372,9	330,1
145	201,6	208,0	172,1	180,5	212,9	202,1						
288	174,6	179,0	125,9	123,4	210,0	204,1	---	---	---	---	---	---
465	147,5	146,6	86,1	86,6	212,0	196,7	788,5	831,3	375,9	388,1	409,5	406,5
605	121,0	118,5	74,5	64,2	210,5	194,7	---	---	---	---	---	---
716	102,6	101,7	36,4	43,4	177,5	183,9						
1647	46,6	43,5	1,8	1,8	29,1	20,9	831,3	910,8	193,2	205,4	291,0	278,7
Remoção (%)	80,8	82,5	99,2	99,2	87,4	90,4	0,7	-16,4	53,5	53,3	22,0	15,6

Obs: Biomassas coletadas quando a concentração teórica de formaldeído aplicada no sistema era 1.000 mg/L

Na Tabela 5.23 são apresentadas as constantes da velocidade de consumo de formaldeído para as biomassas anaeróbia, aeróbia e aeróbia não adaptada (ETE Samambaia).

Tabela 5.23.: Constante cinética K e respectivos coeficientes de correlação para o quinto ensaio cinético

Amostra	Biomassa	HCHO Aplicado (mg/L)	K (mg/L.h)	R ²	K (min ⁻¹)	R ²
1*	Anaeróbia	200	0,1955	0,9914	0,0012	0,9956
2*	Aeróbia	200	0,2488	0,9762	0,0023	0,9740
3*	Aeróbia não adaptada	200	0,0454	0,7750	0,0002	0,7635
3**	Aeróbia não adaptada	200	0,1692	0,9997	0,0021	0,9976

*: considerando as primeiras doze horas do ensaio

** : considerando o intervalo entre 605 e 1.647 minutos do ensaio

5.2.6 Parâmetros Cinéticos

Neste item foram abordadas as considerações gerais sobre os parâmetros cinéticos de biodegradação do formaldeído perante as biomassas anaeróbia e aeróbia que foram obtidos nos cinco ensaios isoladamente.

Na Tabela 5.24 são mostrados os valores obtidos da constante cinética K para todos os ensaios e respectivos coeficientes de correlação das equações encontrados para as primeiras doze horas de reação. Este período foi considerado porque representa o período de maior taxa de reação encontrada e também o tempo de detenção hidráulica proposto em cada reator do sistema combinado.

Tabela 5.24: Valores obtidos da constante K nos ensaios cinéticos com biomassa aeróbia

HCHO (mg/L)	Ensaio Cinético	Concentração de HCHO aplicada ao sistema (mg/L)	K (mg/L.min)	R ²	K (min ⁻¹)	R ²
200*	1 ^o	420 ± 137	0,1247	0,7864	0,0007	0,79
200	2 ^o	420 ± 137	0,1432	0,9515	0,0008	0,9592
400	3 ^o	533 ± 174	0,2149	0,9859	0,0006	0,9859
200	4 ^o	533 ± 174	0,188	0,9678	0,0011	0,9502
200	5 ^o	946 ± 131	0,2488	0,9762	0,0023	0,9740

Observação: nas amostras *, a solução fornecedora de nutrientes foi sintética e nas demais foi o esgoto.

Tabela 5.25: Valores obtidos da constante K nos ensaios cinéticos com biomassa anaeróbia

HCHO (mg/L)	Ensaio Cinético	Concentração de HCHO aplicada ao sistema (mg/L)	K (mg/L.min)	R ²	K (min ⁻¹)	R ²
400*	1 ^o	420 ± 137	0,1342	0,8295	0,0005	0,8307
600*	1 ^o	420 ± 137	0,5042	0,7886	0,0009	0,7687
800*	1 ^o	420 ± 137	0,5964	0,9198	0,0009	0,906
400*	2 ^o	420 ± 137	0,1158*	0,9417	0,0003	0,9444
400	2 ^o	420 ± 137	0,0953	0,8624	0,0002	0,8694
200	3 ^o	533 ± 174	0,08	0,9452	0,0004	0,949
200	4 ^o	533 ± 174	0,2408	0,9856	0,0017	0,9825
200	5 ^o	946 ± 131	0,1955	0,9914	0,0012	0,9956

Observação: nas amostras *, a solução fornecedora de nutrientes foi sintética e nas demais foi o esgoto.

Como mostrado nas Tabelas 5.24 e 5.25, os coeficientes de correlação encontrados para as reações de ordem zero e primeira ordem foram muito próximos de 1, correspondendo ao bom ajuste matemáticos dos dados obtidos empiricamente. Não obstante, outros pesquisadores encontraram que as reações que melhor representam o consumo de formaldeído são as equações segundo Monod (QU E BHATTACHARYA, 1997; OLIVEIRA, 2001) ou equações de primeira ordem (PEREIRA, 2007; GONZALES-GIL, 2000 apud Pereira,

2007), portanto foram considerados para efeito de velocidade de reação que o consumo de formaldeído foi de primeira ordem.

Na Tabela 5.26 e 5.27 estão relacionadas as velocidades de reação (r) de primeira ordem para o consumo de formaldeído para a biomassa aeróbia e anaeróbia, respectivamente. Se considerado que a taxa de consumo de um substrato depende também da concentração inicial de biomassa, temos as velocidades específicas de reação (r') de acordo com as concentrações iniciais dos STV presentes nas amostras. Estes valores também são apresentados na Tabela 5.26 e 5.27.

Tabela 5.26: Valores da constante específica K nos ensaios cinéticos com biomassa aeróbia

HCHO (mg/L)	Ensaio Cinético	Concentração de HCHO aplicada ao sistema (mg/L)	K (min^{-1})	R ²	K' (L/g.min)	r (mg HCHO/L.h)	r' (mg HCHO/g STV.h)
200*	1º	420 ± 137	0,00068	0,79	0,00128	0,136	0,257
200	2º	420 ± 137	0,00080	0,9592	0,00229	0,160	0,457
400	3º	533 ± 174	0,00056	0,9859	0,00093	0,224	0,373
200	4º	533 ± 174	0,00110	0,9502	0,00071	0,220	0,141
200	5º	946 ± 131	0,00228	0,9740	0,00142	0,455	0,285

Observação: na amostra *, a solução fornecedora de nutrientes foi a sintética e nas demais foi o esgoto

Tabela 5.27: Valores da constante específica K nos ensaios cinéticos com biomassa anaeróbia

HCHO (mg/L)	Ensaio Cinético	Concentração de HCHO aplicada ao sistema (mg/L)	K (min^{-1})	R ²	K' (L/g.min)	r (mg HCHO/L.h)	r' (mg HCHO/g STV.h)
400*	1º	420 ± 137	0,00054	0,8307	0,00028	0,218	0,113
600*	1º	420 ± 137	0,00088	0,7687	0,00045	0,528	0,271
800*	1º	420 ± 137	0,00089	0,906	0,00045	0,711	0,360
400*	2º	420 ± 137	0,00030	0,9444	0,00015	0,120	0,059
400	2º	420 ± 137	0,00024	0,8694	0,00013	0,096	0,052
200	3º	533 ± 174	0,00038	0,949	0,00020	0,076	0,041
200	4º	533 ± 174	0,00170	0,9825	0,00060	0,340	0,121
200	5º	946 ± 131	0,00120	0,9956	0,00032	0,240	0,065

Observação: nas amostras *, a solução fornecedora de nutrientes foi a sintética e nas demais foi o esgoto.

A maior velocidade específica de consumo de formaldeído encontrada para a biomassa aeróbia foi de 0,457 mg HCHO/g STV.h, sendo sua média igual a

0,325 ± 0,120 mg HCHO/g STV.h. Para a biomassa anaeróbia, estes valores foram inferiores, sendo a maior velocidade encontrada de 0,360 mg HCHO/g STV.h e sua média para todos os experimentos de 0,135 ± 0,117mg HCHO/g STV.h. Portanto, a biomassa anaeróbia mostrou-se mais susceptível a toxicidade do formaldeído do que a aeróbia. Por outro lado, se considerado que a carga de formaldeído aplicada ao FA foi muito superior a da aplicada ao BAS, a susceptibilidade da biomassa anaeróbia pode estar relacionada a inibição devido a altas concentrações de formaldeído aplicada ao FA.

Pode ser notado nas Tabelas 5.26 e 5.27 que as constantes de velocidade específicas de velocidade variam ao longo da operação do sistema e de acordo com a localização da biomassa nos reatores. Para a biomassa anaeróbia, as biomassas retiradas na parte superior do reator, onde estas estavam sujeitas a menores cargas orgânicas e de formaldeído do que as biomassas localizadas na parte inferior do FA, a constante específica da velocidade de reação possuiu uma maior grandeza, resultando em maiores taxas de consumo de formaldeído.

Diferentemente de Pereira (2007), até uma concentração inicial média de formaldeído de 822 mg/L para a biomassa anaeróbia e de 465 mg/L para a aeróbia, as constantes cinéticas aumentaram com o aumento da concentração de formaldeído aplicada. No entanto, estas constantes cinéticas específicas obtidas por esta pesquisadora foram muito superiores as do presente estudo.

Pode ser observado em todos os ensaios cinéticos que praticamente não houve redução da concentração de DQO e até mesmo foi apresentado aumento desta nos frascos com biomassa anaeróbia. Este fato pode ser atribuído ao acúmulo de intermediários da biodegradação do formaldeído, como por exemplo de metanol, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico (GONZALEZ-GIL *et al*, 2002; EIROA *et al*, 2006; PEREIRA, 2007).

Já para a biomassa aeróbia, para uma concentração de formaldeído de 465 mg/L obtida no terceiro ensaio cinético, foi conseguida uma alta redução da concentração de formaldeído e de DQO, demonstrando que até esta concentração o formaldeído e seus subprodutos não apresentam toxicidade e inibição para biomassa aeróbia.

Em relação a biomassa não adaptada da ETE Samambaia, sua velocidade de consumo de formaldeído após o período de adaptação foi de 0,42 mg HCHO/L.h. e sua

velocidade específica de 0,404 mg HCHO/g STV.h. Por este resultado e de outros encontrados na literatura, pode-se concluir que a adaptação frente ao formaldeído é possível pois nos ensaios da biomassa tendo como substrato o esgoto sanitário contendo formaldeído, sua degradação iniciou-se sem fase *lag*. Também se pode concluir que a biodegradação do formaldeído em biomassa aeróbia não adaptada é possível até uma concentração de formaldeído de 220 mg/L, sendo necessário apenas um maior tempo de contato do que as adaptadas. A velocidade específica encontrada de 0,404 mg HCHO/g STV.h. foi menor apenas de uma das velocidades específicas encontradas para a biomassa adaptada do BAS.

5.3 Análise Microscópica da Biomassa Aeróbia

No 365º dia de operação do sistema combinado, quando a concentração do formaldeído afluente ao sistema era 533 ± 174 mg/L e afluente ao BAS era 124 ± 121 mg/L, foi realizada a primeira avaliação microscópica da biomassa aeróbia do BAS.

Para esta avaliação foi coletada a biomassa localizada na parte inferior e também na parte superior do BAS. Pode ser notado que em ambas as localizações as biomassas apresentaram as mesmas características microbiológicas e foram utilizadas as lentes para aumento de 10X (10 vezes) e 25 X (25 vezes).

Os microrganismos apresentaram atividade normal, mostrando estarem totalmente adaptados ao substrato. Havia também uma variedade de microrganismos presentes, como protozoários livre natantes, protozoários livres formadores de flocos, microprotozoários do grupo rotíferos, flocos bactérias filamentosas e *Zooglea ramigera*, protozoários pedunculados, Euglena, microrganismos do grupo Nematóides. Os flocos bacterianos estavam bem formados e havia predomínio de protozoários de vida livre e de rotíferos, que correspondem a sistemas operando em boas condições de depuração (VAZOLLER, 1989).

Também pode ser notado durante a operação do sistema combinado, desde o dia 343 a presença de grande quantidade de larvas no efluente do BAS, que também denotam a boa qualidade da biomassa.

No 416^o dia de operação, quando se fazia 44 dias de operação da última etapa de aplicação de formaldeído a qual a concentração deste no afluente ao sistema combinado era de 946 ± 131 mg/L e afluente ao BAS era 252 ± 87 mg/L, foi realizada outra amostragem da biomassa aeróbia da mesma maneira que a primeira. Nesta amostragem, pode ser constatados que os flocos bacterianos eram pequenos e a presença de raros protozoários ciliados e bactérias filamentosas. Então, pode concluir que a biomassa presente no BAS ainda não estava estabilizada frente a esta nova concentração de formaldeído. Também não havia sido mais observado, durante a operação do sistema, a presença de larvas no efluente do BAS após o aumento da concentração de formaldeído.

Nas Figuras 5.32, 5.33 e 5.34 são mostradas algumas fotos tiradas durante a primeira análise microscópica.

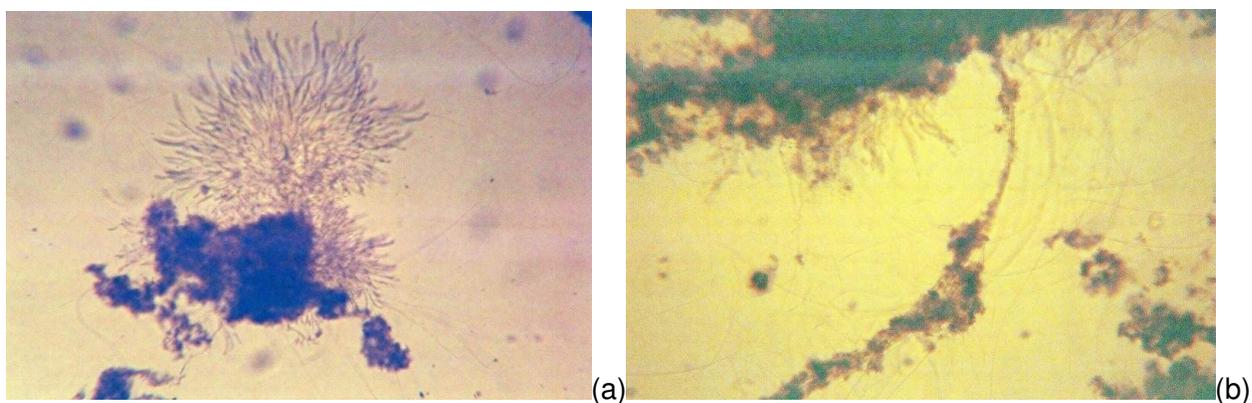


Figura 5.32: Fotos de microscopia óptica com aumento de 10X: (a) floco bacteriano com *Zooglea ramigera*; (b) flocos filamentosos

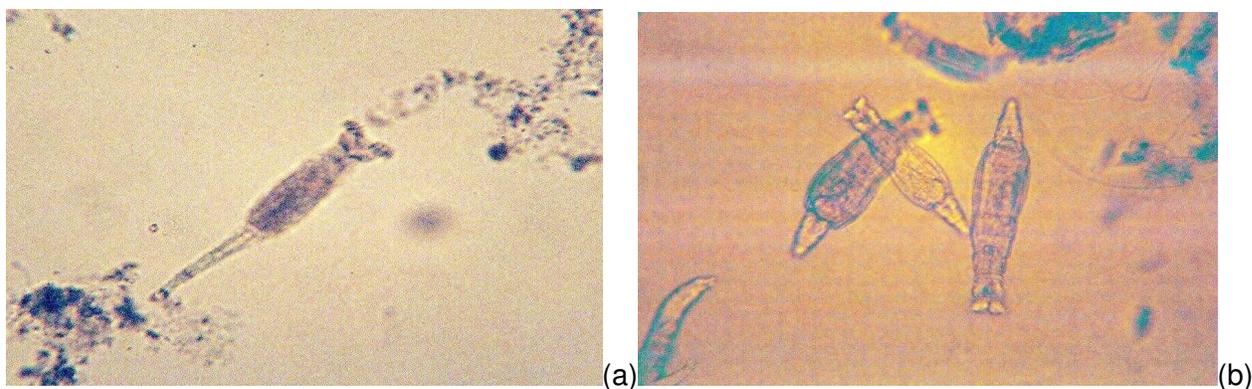


Figura 5.33: Fotos microscopia óptica com aumento de 25X: (a) floco bacteriano com rotífero; (b) rotíferos

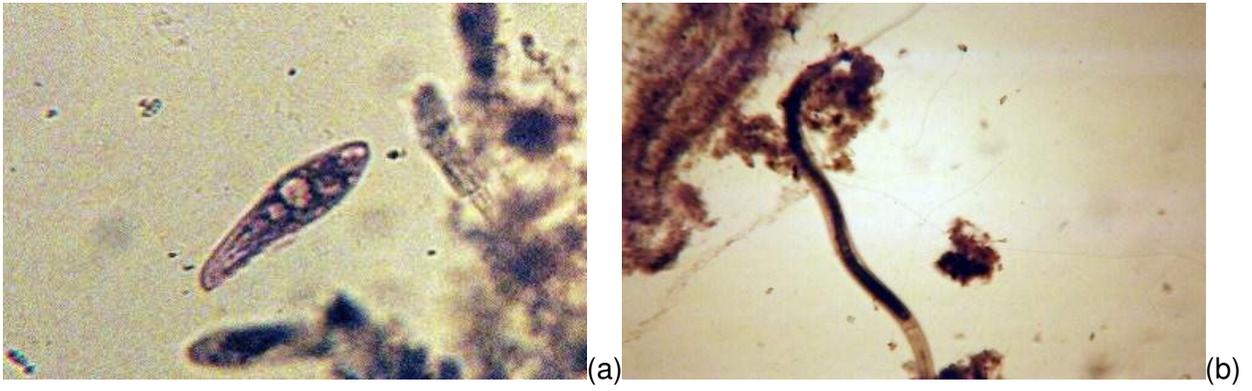


Figura 5.34: Fotos microscopia óptica com aumento, respectivamente, de 25X e 10X: (a) protozoário ciliado; (b) nematóide

6 CONCLUSÕES

Durante a operação e monitoramento do sistema combinado filtro anaeróbio seguido por biofiltro aerado submerso tratando esgoto sanitário contendo formaldeído até uma concentração de 946 ± 131 HCHO mg/L e nos ensaios para obtenção dos parâmetros cinéticos da biodegradação do formaldeído, foi possível concluir:

- O sistema combinado foi adequado para redução da concentração de formaldeído no período, ou seja, até uma carga aplicada de $1,121$ kg HCHO/ $m^3.d$. Durante todo o período de estudo a redução de concentração foi 94 ± 2 %, sendo que a concentração média de formaldeído no efluente do sistema combinado foi de $5 \pm 2,4$ mg/L;
- A redução de DQO do sistema combinado em relação ao seu efluente decantado de 84 ± 11 % foi adequada para atender o Decreto Estadual 8468. Se inferirmos que a porcentagem de redução da concentração de DBO é, no mínimo, igual a de DQO, em princípio a legislação será atendida;
- Em relação ao FA, a redução média da concentração de DQO sofreu uma queda após a adição de formaldeído. Esta inibição foi diminuindo de acordo com o aumento da concentração de formaldeído aplicada, indicando uma adaptação consistente e gradual da unidade de tratamento a cargas de choque;
- O BAS foi o grande responsável pela redução da concentração de DQO no sistema combinado, sendo sua média de redução em relação ao efluente decantado, em todo o período, de 79 ± 12 %;
- Há a necessidade do gerenciamento de sólidos durante a operação do sistema combinado de forma que este não afete a qualidade do efluente final ou mesmo que haja um decantador na saída do sistema;
- Não foi atingida a carga máxima de redução da concentração de formaldeído e DQO do sistema combinado;

- A nitrificação foi possível até uma concentração de formaldeído de 90 ± 55 mg/L. Sua inibição parece estar mais relacionada ao desenvolvimento da camada heterotrófica no BAS do que a toxicidade do formaldeído;

- Durante o processo de nitrificação, os valores da concentração de nitrato e nitrito encontrados foram muito acima dos permitidos pela legislação ambiental vigente. Sendo assim, deve ser promovido um tratamento terciário ou adequação do sistema de forma a promover a desnitrificação;

- O sistema combinado se manteve estável e robusto;

- Para uma concentração de formaldeído de 124 ± 121 mg/L afluente ao BAS, a biomassa aeróbia mostrou-se microbiologicamente adaptada, tanto pela variedade dos microrganismos presentes bem como sua atividade. Já para uma concentração afluente de 252 ± 87 HCHO mg/L, a biomassa se mostrou não adaptada. Um maior tempo de operação nesta concentração seria necessário para avaliar a possibilidade ou não de adaptação;

- A biomassa aeróbia apresentou maiores velocidades de consumo de formaldeído e maior capacidade de redução da concentração de DQO que a biomassa anaeróbia nos ensaios de obtenção dos parâmetros cinéticos;

- Apesar de em todas as coletas de biomassa anaeróbia do FA apresentar uma maior concentração de sólidos voláteis totais do que a biomassa aeróbia coletada do BAS, este apresentou um desempenho inferior durante o monitoramento da operação do sistema combinado e nos ensaios cinéticos, tanto na redução da concentração de formaldeído como na de DQO.

- Pode ser observado em todos os ensaios cinéticos que praticamente não houve redução da concentração de DQO e até mesmo foi apresentado aumento desta nos frascos com biomassa anaeróbia. Este fato pode ser atribuído ao acúmulo de intermediários da biodegradação do formaldeído, como por exemplo, de metanol, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico

- A maior velocidade específica de consumo de formaldeído encontrada para a biomassa aeróbia foi de $0,457$ mg HCHO/g STV.h, sendo sua média igual a $0,325 \pm 0,120$ mg HCHO/g STV.h. Para a biomassa anaeróbia, estes valores foram inferiores, sendo a maior velocidade encontrada de $0,360$ mg HCHO/g STV.h e sua média para todos os experimentos de $0,135 \pm 0,117$ mg HCHO/g STV.h.

- É possível a adaptação da biomassa frente ao formaldeído, pois a biodegradação deste para a biomassa aeróbia não adaptada necessitou um período de adaptação antes de atingir os mesmos patamares de consumo deste substrato para a biomassa adaptada. Sua

velocidade de consumo de formaldeído após o período de adaptação foi de 0,42 mg HCHO/L.h. e sua velocidade específica de 0,404 mg HCHO/g STV.h.

- Também se pode concluir que a biodegradação do formaldeído em biomassa aeróbia não adaptada é possível até uma concentração de formaldeído de 220 mg/L, sendo necessário apenas um maior tempo de contato do que as adaptadas. A velocidade específica encontrada de 0,404 mg HCHO/g STV.h. foi menor apenas de uma das velocidades específicas encontradas para a biomassa adaptada do BAS.

- As reações de primeira ordem foram a que melhor representaram o consumo de formaldeído nestes ensaios, e sua taxa depende da concentração inicial de formaldeído, da localização da biomassa nos reatores, da concentração de formaldeído aplicada ao sistema e seu estágio de adaptação.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AISSE, M. M.; SOBRINHO, A P. Avaliação do sistema reator UASB e filtro biológico aerado submerso para tratamento de esgoto sanitário. **Coletânea de trabalhos técnicos** -V. 2, 2001- Belo Horizonte- nome coletânea: Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. Coordenação: Carlos Augusto de Lemos Chernicharo
- ARAÚJO, J C. **Caracterização e evolução do biofilme em reator anaeróbio de leito fluidificado alimentado com esgoto sanitário sintético**. 1995. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- BAIRD, C. **Environmental Chemistry**. U.S.A: W. H. Freeman & Company, 484 p, 1995.
- BEWTRA, J. K; BISWAS, N. Biological processes in toxic waste treatment . In: **Wastewater Treatment by Immobilized Cells** Editors: TYAGI, R. D. & VEMBU, K. Boston: CRC Press, 1990
- Biblioteca virtual em saúde. Disponível em:
<http://www.bireme.br/php/decsws.php?lang=pt&tree_id=D02.047.407> Acesso em:
18/09/2006.
- CAMPOS, J.L; SÁNCHEZ, M.; MOSQUERA-CORRAL, A.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J.M. Coupled BAS & anoxic USB system to remove urea & formaldehyde from wastewater. **Water Research**, v. 37, pp. 3445-3451, 2003.
- CASTAGNATO, R. **Tratabilidade de esgoto sanitário contendo formaldeído em um sistema combinado filtro anaeróbio** – biofiltro aerado submerso. 2006. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade de Campinas, Campinas.
- CHERNICHARO, C. A L. **Princípios de tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 246 p, 1997.

- COLETTI, F. J. **Pós-tratamento por lodos ativados de efluente de um reator anaeróbio compartimentado no tratamento de esgoto sanitário.** 1997 EESC-USP. Dissertação de mestrado em Hidráulica e Saneamento.
- DAMIANO, E. S.G. **Tratamento da vinhaça em reator anaeróbio de leito fluidificado.** 2005. EESC-USP. Dissertação de mestrado em Hidráulica e Saneamento.
- DOMINGUES, L.M. **Sistema combinado filtro-anaeróbio-biofiltro aerado submerso: avaliação da partida e da nitrificação do esgoto sanitário.** 2005. Dissertação (Mestrado em Saneamento e Ambiente) – Faculdade de Engenharia Civil, Urbanismo e Arquitetura, Universidade de Campinas, Campinas.
- EIROA, M.; VILAR, A.; KENNES, C.; VEIGA, M.C. Formaldehyde biodegradation in the presence of methanol under denitrifying condition. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, V81, pp 312-317, 2006.
- EIROA, M.; KENNES, C.; VEIGA, M.C. Simultaneous nitrification and formaldehyde biodegradation in an activated sludge unit. **Bioresourcetechnology**, V96, pp 1914-1918, 2005.
- GARRIDO, J.M.; MENDEZ, R.; LEMA, J.M. Simultaneous urea hydrolysis, formaldehyde removal & denitrification in a multified upflow filter under anoxic & anaerobic conditions. **Water Research**, V. 35, nº. 3, p. 691-698, 2001.
- GARCIA-MORALES, J. L.; ROMERO, L. I. & SALES, D. Influence of operational operations on biofilm specific activity of an anaerobic fluidized bed reactor. **Water Science & Technology**, V47, nº 5, pp 197-200, 2003.
- GONÇALVES, R. F.; PASSAMANI, F.R.F.; SALIM, F.P.; SILVA, A.L.B.; MARTINELLI, G.; BAUER, D.G. Associação de um reator UASB e biofiltros aerados submersos para tratamento de esgoto sanitário. In: **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios.** Coletânea de trabalhos técnicos. Belo Horizonte, v. 1, p. 119-134, 2000.
- GONZALEZ-GIL, G. **Conversion of Methanotrophic Substrates in Anaerobic Reactors, Metals, Mass transfer and Toxicity.** 2000. Tese (doutorado)- Wageningen University, The Netherlands.
- GONZALEZ-GIL G, KLEEREBEZEM R, LETTING G. Conversion & Toxicity Characteristics of formaldehyde in acetoclastic methanogenic sludge. **Biotechnology & bioengineering**, V79, nº 3, pp 314- 322, 2002.
- HICKEY, F; VANDERWIELEN, J & SWITZENBAUM, M. The effects os organic toxicants on methane production & hydrogen gas levels during the anaerobic digestion of waste activates sludge. **Water Res.** V21, nº 11, pp. 1417-1427, 1987.

INCA Disponível em <http://www.inca.gov.br/conteudo_view.asp?id=795> Acesso em: 18/09/2006.

INCE O, ANDERSON G. K. & KAPAPGIL B. Control of organic loading rate using the specific methanogenic activity test during start-up of an anaerobic digestion system. **Water Res**, V 29, nº 1, pp 349-355, 1995.

INCE, O; KOLUKIRIK, M; OZ, N. A & INCE, B. K. Comparative evaluation of full-scale UASB reactors treating alcohol distillery wastewaters in terms of performance & methanogenic activity. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, V80, pp 138-144, 2005.

JORDÃO, EP; PESSOA, C.A. Tratamento de esgotos domésticos. Rio de Janeiro, ABES, 1995.

LOTFY, H.R.; RASHED ,I.G. A method for treating wastewater containing formaldehyde. **Water Research**, V 36, pp 633–637, 2002

LU, ZIJIN; HEGEMANN, W. Anaerobic toxicity & biodegradation of formaldehyde in batch cultures. **Water Research**, V 32, pp 209-215, 1998.

LUBBERDING, H. J. Applied anaerobic digestion. *In: International course on anaerobic treatment*. Wageningen Agricultural University / IHE Delf. Wageningen, pp 17-28, 1995.

METCALF, EDDY. **Wastewater Engineering: treatment, disposal & reuse**. Singapore: McGraw-Hill, 1334 p, 1991.

NETO, C; CAMPOS, J. R.; SOBRINHO, P.A.; CHERNICHARO, C. A. DE L; NOUR, E. A. A. Filtros anaeróbios. *In: Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. 1999, ABES, PROSAB, Coordenação: José Roberto Campos.

OLIVEIRA, S.V.W.B. **Avaliação da degradação e toxicidade de formaldeído em reator anaeróbio horizontal de leito fixo**. 2001. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo.

OMIL, F.; MENDÉZ, G.; VIDAL, G.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J. M. Biodegradation of formaldehyde under anaerobic conditions. **Enzyme and Microbial technology**, v.24, p.255-262, 1999.

PARKIN, G.F.; SPEECE, R.E.; YANG, C.H.J.; KOCHER, W.M. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 55, n.1, p. 44-53, 1983.

PEREIRA, N. S. **Degradação anaeróbia de formaldeído em reator operado em bateladas seqüenciais contendo biomassa imobilizada**. 2007. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo.

PRADO, Ó. J.; VEIGA, M.C. ; KENNES, C. **Effets of key parameters on the removal of formaldehyde and methanol in gas-phase biotrickling filters.** V138, pp 543-548, 2006

QU, M; BHATTACHARYA, S. K. Toxicity & biodegradation of formaldehyde in anaerobic methanogenic culture. **Biotechnology & bioengineering**, V55, nº 5, pp 727-736, 1997.

RIPLEY, L.E.; BOYLE, W.C., CONVERSE, J.C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **J. Water Pollution Control Fed.**, v. 58, n. 5, p. 406-411, 1986

SANCINETTI, G. P. **Degradação de fenol em reator anaeróbio de leito fluidificado.** 2004. Tese de doutorado em Engenharia Química. São Carlos, UFSC. Concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

SOTO M., MENDEZ R. & LEMA J. M. Methanogenic & non-methanogenic activity tests. Theoretical basis & experimental set up. **Water Res.**, V 27, nº 8, pág 1361-1376, 1993.

SPEECE, R. E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. **Environ. Sci. Technol.** V17, nº9, 1983

SQUILACI, A C. J. **Determinação da atividade metanogênica específica de lodos granulados oriundos de biodigestores de fluxo ascendente e manta de lodo frente a diferentes concentrações do metal pesado níquel.** 1997. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

SAMSON, R.; PAUSS, A. & GUIOT, S. Immobilized cells system in anaerobic digestion processes. In: **Wastewater Treatment by Immobilized Cells** Editors: TYAGI, R. D. & VEMBU, K. Boston: CRC Press, 1990.

VIDAL, G.; JIANG, Z.P.; OMIL, F.; THALASSO, F.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J.M.. Continuous anaerobic treatment of wastewaters containing formaldehyde and urea. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 283-291, 1999.

Van HAANDEL, A C ; LETTINGA, G. Tratamento anaeróbio de esgoto: Um manual para regiões de clima quente. Campina Grande: OFF-SET, 1994.

Vazoller, R. F.; GARCIA, M. A R.; GARCIA Jr; A. D.; NETO, J. C. Microbiologia de Lodos Ativados. São Paulo: CETESB, 1989

Von SPERLING, M. **Princípios de tratamento biológico de águas residuárias: princípios básicos do tratamento de esgotos.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 1997.

Von SPERLING, M. **Princípios de tratamento biológico de águas residuárias: lodos ativados.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 1997.

Von SPERLING, M. **Princípios de tratamento biológico de águas residuárias: introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 2005.