

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

**TRATABILIDADE DE ESGOTO SANITÁRIO CONTENDO
FORMALDEÍDO EM UM SISTEMA COMBINADO FILTRO
ANAERÓBIO – BIOFILTRO AERADO SUBMERSO**

Renata Castagnato

**Campinas, SP
2006**

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

**TRATABILIDADE DE ESGOTO SANITÁRIO CONTENDO
FORMALDEÍDO EM UM SISTEMA COMBINADO FILTRO
ANAERÓBIO – BIOFILTRO AERADO SUBMERSO**

Renata Castagnato

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção de título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração Saneamento e Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Edson Aparecido Abdul Nour

Campinas, SP

2006

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

C274t Castagnato, Renata
Tratabilidade de esgoto sanitário contendo
formaldeído em um sistema combinado filtro anaeróbio-
biofiltro aerado submerso / Renata Castagnato.--
Campinas, SP: [s.n.], 2006.

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

1. Esgotos - Tratamento. 2. Formaldeído. 3.
Nitrificação. 4. Bioreatores. 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.

Titulo em Inglês: Treatability of domestic wastewater containing folmaldehyde in a combined
system anaerobic filter and biological aerated filter

Palavras-chave em Inglês: Formaldehyde, Combined system anaerobic/aerobic,
Anaerobic filter, Biological aerated filter, Nitrification,
Domestic wastewater

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Mestre em Engenharia Civil

Banca examinadora: Pedro Sergio Fadini; Marcelo Zaiat

Data da defesa: 29/08/2006

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Civil

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

**TRATABILIDADE DE EFLUENTE SANITÁRIO CONTENDO
FORMALDEÍDO EM UM SISTEMA COMBINADO FILTRO
ANAERÓBIO – BIOFILTRO AERADO SUBMERSO**

Renata Castagnato

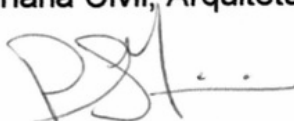
Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:



Prof. Dr. Edson Aparecido Abdul Nour

Presidente e Orientador

Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo/ Unicamp



Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini

Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo/ Unicamp



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Escola de Engenharia de São Carlos/ USP

Campinas, 29 de agosto de 2006.

*Aos meus pais, Lourdes e Roberto,
pelo amor e apoio dedicados.*

AGRADECIMENTOS

À Deus pela força, saúde e iluminação e à minha família pelo incentivo, confiança e amor sempre presentes.

Ao Professor Dr. Edson Aparecido Abdul Nour pela orientação, incentivo, confiança, por sua competência profissional, disponibilidade em ajudar, paciência e por sua amizade demonstrada durante todo o trabalho.

Ao Departamento de Saneamento e Ambiente da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo pela oportunidade oferecida e à todos os seus funcionários que de alguma forma colaboraram para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos Professores Dr. Pedro Sérgio Fadini e Dr. José Roberto Guimarães pelas importantes sugestões e críticas expostas durante o exame de qualificação.

À amiga Lígia Maria Domingues, por todo o auxílio, dicas e idéias valiosíssimas oferecidos em todas as etapas deste trabalho.

Ao Enelton Fagnani, técnico do LABSAN, por sua prontidão em ajudar, pelo imprescindível suporte na realização e elaboração dos procedimentos no laboratório, por suas aulas de química e por sua amizade.

À Vanessa Batista e aos alunos de iniciação científica / bolsa trabalho - Ângelo, Edenise e Regina – pela colaboração e dedicação e ao Adriano Tonetti pela ajuda com o Sistema FIA e empréstimo da bomba peristáltica.

Ao Saul, motorista da FEC, pela ajuda nas coletas e à SANASA por ceder o efluente utilizado no trabalho.

À Camilla São Pedro por sua atenção e companheirismo e aos demais amigos, conquistados durante o mestrado - Oder, Alexandre Pansani, Obadias, Ângela Barreto, Paula, Daniele, Sandra, Lílian, Martina, Melina, Graciete, Carol, Mara, Patrícia Barcelos - e à todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

CASTAGNATO, Renata. **Tratabilidade de esgoto sanitário contendo formaldeído em um sistema combinado filtro anaeróbio – biofiltro aerado submerso**. Campinas: Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo - Universidade Estadual de Campinas, 2006. 167 f. Dissertação (Mestrado).

O formaldeído é um composto orgânico muito utilizado em diversos setores da indústria e serviços de saúde. Em hospitais e laboratórios de anatomia, ele é empregado em solução de 8 a 10 %, que ao se tornar imprópria para uso, necessita ser disposta adequadamente para não afetar os ecossistemas presentes nos corpos d'água ou nos processos biológicos das estações de tratamento de esgotos. Pois, dependendo da concentração que o formaldeído se encontra, pode ser extremamente tóxico. O presente estudo teve o objetivo de verificar a tratabilidade de esgoto sanitário contendo formaldeído em um sistema combinado composto de um filtro anaeróbio (FA) seguido de um biofiltro aerado submerso (BAS). O volume útil de cada reator era de 17,6 L e o tempo de detenção hidráulica de 12 h. As concentrações de formaldeído aplicadas ao esgoto sanitário afluente ao sistema foram de 50, 100, 200 e 400 mg L⁻¹, divididas em quatro fases de operação. Durante o monitoramento do sistema, foi verificado que a eficiência de remoção de formaldeído variou de 85,0 a 99,4 %, sendo que a partir do início da segunda fase (quando a concentração aplicada era de 100 mg L⁻¹), a média de remoção foi de 98,0 ± 1,2 %. A média de remoção de DQO, durante as quatro fases de aplicação, foi de 84,4 ± 7,3 %, apesar do formaldeído não ter sido a única fonte de carbono. O valor máximo de carga de formaldeído removida no sistema foi de 0,407 kgm⁻³ d⁻¹, quando sua aplicação no esgoto bruto era de 0,411 kg m⁻³ d⁻¹ (concentração de 410,8 mg L⁻¹). Foi observado também que a maior concentração de formaldeído encontrada no efluente tratado pelo sistema foi de 5,8 mg L⁻¹, com valor médio de 1,9 ± 1,4 mg L⁻¹. Houve inibição do processo de nitrificação no BAS a partir de 50 mg L⁻¹ de formaldeído presente no esgoto afluente. Verificou-se que o sistema proposto foi adequado ao tratamento de esgoto sanitário com formaldeído, pois em todas as concentrações do composto aplicado (0 a 410,8 mg L⁻¹), o seu desempenho se manteve estável, principalmente com relação à remoção de DQO e do próprio formaldeído.

Palavras-chave: Formaldeído, sistema combinado anaeróbio/aeróbio, filtro anaeróbio, biofiltro aerado submerso, nitrificação, esgoto sanitário.

ABSTRACT

CASTAGNATO Renata. Treatability of domestic wastewater containing formaldehyde in a combined system anaerobic filter and biological aerated filter. Campinas: Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – Universidade Estadual de Campinas, 2006. 167 f. Dissertação (Mestrado).

Formaldehyde is an organic compound largely used in several industrial sectors and health services, for example in hospitals and anatomy laboratories in a proportion of 8 to 10 %. When it becomes inadequate to be used, this solution must be properly disposed in order not to affect the ecosystems in water streams or in the biological process in the treatment sewage works, because depending on its concentration it can be extremely toxic. This study aims 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 reactor presented a volume of 17,6 l and 12 h of hydraulic retention time (HRT). This type of system aggregates the advantages of these combined processes: anaerobic and aerobic. The concentration of formaldehyde used in domestic wastewater influent in the system was divided into 4 phases of operation, which corresponded to 50, 100, 200 and 400 mg L⁻¹. The efficacy of removal of formaldehyde in the system varied from 85,0 and 99,4 %, and it must be noted that from the beginning of the 2nd phase (100 mg L⁻¹) the average of removal was 98,0 ± 1,2 %. The average of removal of COD, during the whole 4 phases of operation, was 84,4 ± 7,3 %. It must be said that formaldehyde was not the only carbon source. The removal rate of formaldehyde achieved a maximum of 0,407 kg m⁻³ d⁻¹, when the applied rate in the system was 0,411 kg m⁻³ d⁻¹. This fact happened when the concentration of aldehyde in the influent was 410,8 mg L⁻¹. The maximum concentration verified of formaldehyde in the effluent of system was 5,8 mg L⁻¹, with an average of 1,9 ± 1,4 mg L⁻¹. The process of nitrification has been inhibited in the Biological Aerated Filter from 50 mg L⁻¹ of formaldehyde present in the influent. The proposed system was adequate to the treatment of domestic wastewater plus formaldehyde because in all concentration of aldehyde applied (0 a 410,8 mg L⁻¹) its performance was kept stable, mainly in relation to COD removal and formaldehyde itself.

Key words: Formaldehyde, combined system anaerobic/aerobic, anaerobic filter, biological aerated filter, nitrification, domestic wastewater.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xvii
LISTA DE TABELAS.....	xxi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xxiii
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS.....	03
2.1. Objetivos gerais.....	03
2.2. Objetivos específicos.....	03
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	05
3.1. Filtros anaeróbios.....	05
3.2. Biofiltros aerados submersos.....	08
3.3. Processos combinados anaeróbio-aeróbio.....	09
3.4. Sistemas de tratamento com biomassa aderida	11
3.5. Formaldeído.....	12
3.6. Metodologias para a determinação do formaldeído.....	14
3.7. Processos anaeróbios na degradação do formaldeído.....	16
3.8. Processos aeróbios na degradação do formaldeído.....	19
3.9. Processos combinados na degradação do formaldeído.....	21
3.10. Biomassa aderida no tratamento de compostos tóxicos.....	22
3.11. Toxicidade no tratamento de compostos orgânicos	23
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	25

4.1. Filtros biológicos “Sistema 1”	25
4.2. Montagem e operação dos filtros biológicos do Sistema 2	25
4.3. Etapas de estudo	28
4.4. Substrato	29
4.5. Operação do Sistema 1	30
4.6. Partida do Sistema 2	31
4.7. Métodos analíticos utilizados.....	32
4.8. Metodologia para a quantificação do formaldeído.....	33
4.8.1. Padronização da solução de formaldeído.....	33
4.8.2. Curva de calibração.....	34
4.8.3. Teste do método do ácido cromotrópico com diferentes concentrações de nitrato e formaldeído.....	34
4.8.4. Coluna de zinco.....	35
4.8.5. Avaliação estatística dos resultados dos testes de quantificação de formaldeído	36
4.8.6. Avaliação estatística dos resultados da remoção de formaldeído do Sistema 2.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1. Operação do Sistema 1 sem adição de formaldeído	39
5.1.1. Aplicação de formaldeído ao esgoto sanitário afluente ao Sistema 1 ..	47
5.2. Partida e operação do Sistema 2.....	55
5.2.1. pH, alcalinidade e ácidos orgânicos voláteis	56
5.2.2. DQO e sólidos	61
5.2.3. Nitrogênio Amoniacal, nitrato e nitrito	65
5.3. Metodologia para determinação de formaldeído.....	65
5.3.1. Curva analítica do formaldeído.....	66
5.3.2. Teste do método do ácido cromotrópico com diferentes concentrações de nitrato e formaldeído	67
5.3.3. Testes com coluna de zinco	68
5.4. Aplicação de formaldeído no Sistema 2	70
5.4.1. Degradabilidade do formaldeído no galão de alimentação do Sistema 2	73

5.4.2. Remoção de formaldeído no Sistema 2	75
5.4.3. Avaliação estatística dos resultados de remoção de formaldeído no Sistema 2.....	87
5.4.4. pH, alcalinidade e ácidos orgânicos voláteis.....	91
5.4.5. DQO e sólidos	96
5.4.6. Nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato	100
5.5. Choque ácido no Sistema 2	103
6. CONCLUSÕES.....	113
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115
ANEXO – RESULTADOS DO MONITORAMENTO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	121

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1	Esquema do Sistema 2.....	26
Figura 4.2	(a) Barrilete e fundo falso; (b) reator montado com o fundo falso.....	27
Figura 4.3	(a) Pontas porosas no fundo do reator; (b) reator preenchido com os anéis de Raschig.....	27
Figura 4.4	Cestos para coleta de anéis de Raschig ao longo do reator.....	27
Figura 4.5	Reatores que compõe o Sistema 2. À direita o FA e à esquerda o BAS.....	28
Figura 5.1	Variação temporal do pH no Sistema 1.....	41
Figura 5.2	Variação temporal da alcalinidade parcial no Sistema 1.....	42
Figura 5.3	Variação temporal da alcalinidade total no Sistema 1.....	42
Figura 5.4	Variação temporal dos valores da relação de AI/AP no filtro anaeróbio (FA) do Sistema 1.....	43
Figura 5.5	Variação temporal dos ácidos orgânicos voláteis (AOV) no Sistema 1.....	44
Figura 5.6	Variação temporal das concentrações de DQO no Sistema 1.....	45
Figura 5.7	Variação temporal das porcentagens de remoção de DQO no Sistema 1.....	45
Figura 5.8	Variação temporal dos valores de pH no Sistema 1 com aplicação de 50 mg L ⁻¹ de formaldeído.....	48
Figura 5.9	Variação temporal da alcalinidade parcial no Sistema 1 com aplicação de 50 mg L ⁻¹ de formaldeído.....	49
Figura 5.10	Variação temporal da alcalinidade total no Sistema 1 com aplicação de 50 mg L ⁻¹ de formaldeído.....	49
Figura 5.11	Variação temporal dos ácidos orgânicos voláteis (AOV) no Sistema 1 com aplicação de 50 mg L ⁻¹ de formaldeído.....	50
Figura 5.12	Variação temporal da relação AI/AP no filtro anaeróbio (FA) do Sistema 1 com aplicação de 50 mg L ⁻¹ de formaldeído.....	51
Figura 5.13	Variação temporal das concentrações de DQO no Sistema 1 com aplicação de 50 mg L ⁻¹ de formaldeído.....	52
Figura 5.14	Variação temporal das porcentagens de remoção de DQO no Sistema 1 com aplicação de 50 mg L ⁻¹ de formaldeído.....	52

Figura 5.15	Variação temporal das concentrações de SST e da porcentagem de remoção no filtro anaeróbio (FA) do Sistema 1 com aplicação de 50 mg L ⁻¹ de formaldeído.....	53
Figura 5.16	Variação temporal das concentrações de SSV e da porcentagem de remoção no filtro anaeróbio (FA) do Sistema 1 com aplicação de 50 mg L ⁻¹ de formaldeído.....	53
Figura 5.17	Variação temporal do pH no Sistema 2 sem aplicação de formaldeído.....	56
Figura 5.18	Variação temporal da alcalinidade parcial no Sistema 2 sem aplicação de formaldeído.....	57
Figura 5.19	Variação temporal da alcalinidade total no Sistema 2 sem aplicação de formaldeído.....	57
Figura 5.20	Variação temporal da razão entre a alcalinidade intermediária pela parcial (AI/AP) no Sistema 2 sem aplicação de formaldeído.....	58
Figura 5.21	Variação temporal dos ácidos orgânicos voláteis (AOV) no Sistema 2 sem aplicação de formaldeído.....	60
Figura 5.22	Variação temporal da DQO no Sistema 2 sem aplicação de formaldeído.....	61
Figura 5.23	Variação temporal da porcentagem de remoção de DQO no Sistema 2 sem aplicação de formaldeído.....	61
Figura 5.24	Variação temporal dos sólidos em suspensão totais (SST) no Sistema 2 sem aplicação de formaldeído.....	63
Figura 5.25	Variação temporal dos sólidos em suspensão voláteis (SSV) no Sistema 2 sem aplicação de formaldeído.....	63
Figura 5.26	Curva analítica para determinação do formaldeído.....	66
Figura 5.27	Concentração de formaldeído ao longo do tempo, para cada frasco do teste em batelada e suas respectivas linhas de tendência.....	75
Figura 5.28	Concentrações médias de formaldeído, valores mínimos e máximos, 25 % dos valores (q1), 75 % dos valores (q3) e desvio padrão de cada unidade do Sistema 2 em cada fase de operação.....	77
Figura 5.29	Variação temporal da concentração de formaldeído no esgoto bruto, efluente FA e efluente BAS do Sistema 2 com suas respectivas porcentagens de remoção.....	79
Figura 5.30	Relação da carga orgânica removida em função da aplicada no FA, expressa em valores de DQO, durante as 4 fases de estudo.....	81
Figura 5.31	Relação da carga orgânica removida em função da aplicada no BAS, expressa em valores de DQO.....	83
Figura 5.32	Relação da carga orgânica removida em função da aplicada no Sistema, expressa em valores de DQO.....	84
Figura 5.33	Relação da carga de formaldeído removida em função da aplicada no FA...	85
Figura 5.34	Relação da carga de formaldeído removida em função da aplicada no BAS.	86
Figura 5.35	Relação da carga de formaldeído removida em função da aplicada no Sistema.....	86
Figura 5.36	Variação temporal do pH do esgoto bruto, efluente do FA e efluente do BAS em cada fase de operação do Sistema	91

Figura 5.37	Variação temporal da alcalinidade parcial do esgoto bruto, efluente do FA) e efluente do BAS em cada fase de operação do Sistema.....	93
Figura 5.38	Variação temporal da alcalinidade total do esgoto bruto, efluente do FA e efluente do BAS em cada fase de operação do Sistema.....	93
Figura 5.39	Variação temporal da relação AI/AP do efluente do FA em cada fase de operação do Sistema.....	94
Figura 5.40	Variação temporal dos ácidos orgânicos voláteis (AOV) do esgoto bruto, efluente do FA e efluente do BAS em cada fase de operação do Sistema..	95
Figura 5.41	Variação temporal da concentração de DQO do esgoto bruto, do efluente do FA e do efluente do BAS, em cada fase de operação do Sistema.....	97
Figura 5.42	Variação temporal da porcentagem de remoção de DQO do efluente do FA, efluente do BAS e Sistema, em cada fase de operação.....	97
Figura 5.43	Variação temporal da concentração de sólidos em suspensão totais (SST) do esgoto bruto, efluente do FA, efluente do BAS e da porcentagem de remoção no efluente do FA, em cada fase de operação do Sistema.....	99
Figura 5.44	Variação temporal da concentração de sólidos em suspensão voláteis (SSV) do esgoto bruto, efluente do FA, efluente do BAS e da porcentagem de remoção no efluente do FA, em cada fase de operação do Sistema.....	99
Figura 5.45	Variação temporal da concentração de N-Amoniacal (N-NH_3) do esgoto bruto efluente do FA, efluente do BAS e as porcentagens de conversão de N-Amon no BAS, em cada fase de operação do Sistema.....	100
Figura 5.46	Variação temporal da concentração de nitrato e nitrito do efluente do BAS, em cada fase de operação do Sistema.....	102
Figura 5.47	Relação da concentração de nitrogênio amoniacal convertido em função do afluente de formaldeído no BAS.....	102
Figura 5.48	Variação temporal do pH no Sistema 2 após o choque ácido.....	105
Figura 5.49	Variação temporal da alcalinidade parcial no Sistema 2 após o choque ácido.....	106
Figura 5.50	Variação temporal da alcalinidade total no Sistema após o choque ácido.....	106
Figura 5.51	Variação temporal da relação AI/AP no Sistema após o choque ácido.....	107
Figura 5.52	Variação temporal dos AOV no Sistema 2 após o choque ácido.....	108
Figura 5.53	Variação temporal da concentração de DQO e da porcentagem de remoção no Sistema após o choque ácido.....	109
Figura 5.54	Variação temporal do SST no Sistema após o choque ácido.....	110
Figura 5.55	Variação temporal do SSV no Sistema após o choque ácido.....	110
Figura 5.56	Variação temporal do N-NH_3 no Sistema e a porcentagem de conversão no BAS após o choque ácido.....	111
Figura 5.57	Variação temporal do nitrato e do nitrito no BAS após o choque ácido.....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Resumo das técnicas colorimétricas de determinação de formaldeído.....	15
Tabela 3.2	Reações envolvidas na degradação anaeróbia do formaldeído.....	16
Tabela 3.3	Composição do efluente estudado por Shah <i>et al.</i> (1998).....	20
Tabela 5.1	Valores máximos e mínimos, média e desvio padrão (DP) dos parâmetros analisados no período de operação do Sistema 1.....	40
Tabela 5.2	Valores máximos e mínimos, média $\pm$ desvio padrão (DP) dos parâmetros analisados durante o período de operação do Sistema 1 com aplicação de 50 mg L ⁻¹ de formaldeído ao afluente (esgoto bruto).....	47
Tabela 5.3	Valores mínimos, máximos, média e desvio padrão (DP) dos parâmetros analisados no Sistema 2 entre os dias 1º e 148º de operação.....	55
Tabela 5.4	DQO, porcentagem de remoção e concentração estimada de DBO ₅ para a relação DQO/DBO ₅ igual a 3,0, no efluente do Sistema 2, sem adição de formaldeído.....	64
Tabela 5.5	Absorbância média, concentração de HCHO, desvio padrão e <i>t</i> de “student” para diferentes concentrações de nitrato e 0,6 mg L ⁻¹ de formaldeído pelo método do ácido cromotrópico.....	68
Tabela 5.6	Valores de absorbância média, concentração de formaldeído média obtida, desvio padrão e <i>t</i> de student das amostras analisadas no teste com colunas de zinco.....	69
Tabela 5.7	Média e desvio padrão dos parâmetros analisados em cada fase de operação do Sistema 2.....	71
Tabela 5.8	Valores mínimos e máximos dos parâmetros analisados em cada fase de operação do Sistema 2.....	72
Tabela 5.9	Valor médio, desvio padrão, valor mínimo, máximo, 1º (q1) e 3º (q3) quartil da concentração de formaldeído, nos pontos de coleta do Sistema nas fases 1 e 2.....	76
Tabela 5.10	Valor médio, desvio padrão, valor mínimo, máximo, 1º (q1) e 3º (q3) quartil da concentração de formaldeído, nos pontos de coleta do Sistema 2 nas fases 3 e 4.....	76
Tabela 5.11	Valores da variação temporal da concentração de formaldeído no esgoto bruto, no efluente FA e no efluente BAS, para cada fase de operação.....	78

Tabela 5.12	Valores de porcentagens médios e desvio padrão na remoção de formaldeído no FA, no BAS e no Sistema, em cada fase de operação.....	78
Tabela 5.13	Resultados da comparação entre as médias da concentração do formaldeído no efluente do FA entre as 4 fases de estudo do Sistema 2.....	88
Tabela 5.14	Resultados da comparação das médias da porcentagem de remoção do formaldeído no FA entre as 4 fases de operação do Sistema 2.....	88
Tabela 5.15	Resultados da comparação entre as médias da concentração do formaldeído no efluente do BAS entre as 4 fases de operação do Sistema 2.....	89
Tabela 5.16	Resultados da comparação entre as médias de porcentagem de remoção do formaldeído no efluente do BAS entre as 4 fases de operação do Sistema 2	89
Tabela 5.17	Resultados da comparação entre as médias de porcentagem de remoção do formaldeído no efluente do Sistema 2 entre suas 4 fases de operação.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AI/AP	Relação entre alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
AOV	Ácidos Orgânicos Voláteis
AP	Alcalinidade Parcial
APHA	American Public Health Association
AT	Alcalinidade Total
BAS	Biofiltro Aerado Submerso
C/N	Relação entre carbono e nitrogênio
CG	Cromatografia Gasosa
CLAE	Cromatografia Líquida de alta Eficiência
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DP	Desvio Padrão
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EPA	Environmental Protection Agency
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FA	Filtro Anaeróbio
FIA	Flow Injection Analysis
H ₂ CO	Formaldeído
HCHO	Formaldeído
IPCS	International Programme on Chemical Safety
IUPAC	International Union Of Pure and Applied Chemistry
LC50/96	Concentração do composto que causa morte de 50 % dos organismos em 96 horas de exposição
MBTH	Hidrocloreto de 3-metil-2-benzotiazol hidrazona

N-Amon	Nitrogênio Amoniacal
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
N-NH ₃	Nitrogênio Amoniacal
OD	Oxigênio Dissolvido
P.A.	Pureza Analítica
PVC	Policloreto de Vinila
RAHLF	Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo
RARLF	Reator Aeróbio Radial de Leito Fixo
SSF	Sólidos em Suspensão Fixos
SST	Sólidos em Suspensão Totais
SSV	Sólidos em Suspensão Voláteis
TDH	Tempo de detenção Hidráulica
UASB	Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente de Manta de Lodo
UCLA	University of California Los Angeles
USB	Upflow Sludge Blanket
USEPA	United States Environmental Protection Agency
WHO	World Health Organization

1. INTRODUÇÃO

O formaldeído é um composto orgânico largamente utilizado em diversos processos industriais como os têxteis; manufatura de papéis; compensados de madeira; fabricação de corantes; espelhos; resinas e explosivos. Além disso, é um eficiente preservante e anti-séptico. Em solução a 0,5 % é capaz de destruir, em um período de contato de 6 a 12 horas, todas as espécies de microrganismos (MINGOIA, 1967). Evita a ocorrência da autólise das células - destruição causada por suas próprias enzimas – e os processos de decomposição (JUNQUEIRA & CARNEIRO, 1995). Por isso, é o principal composto utilizado na conservação de cadáveres e peças de anatomia utilizadas para estudo.

Como resultado de processos naturais ou através de fontes antropogênicas, pode estar presente tanto na atmosfera como em soluções aquosas, pois o formaldeído é um gás prontamente solúvel em água e em alguns solventes orgânicos. Apresenta elevada toxicidade e é potencialmente cancerígeno, dependendo do tempo de exposição e concentração do composto (CARDOSO & PEREIRA, 1999). Irritações nos olhos de seres humanos podem ser causadas com uma concentração de 0,01 ppmv (partes por um milhão de partes de ar) por 5 minutos, garganta e nariz com 0,2 ppmv por 1 hora (UCLA, 2001) e a ingestão de formaldeído causa dor abdominal severa, vômitos violentos, dores de cabeça e diarreia. Se as doses forem altas, pode ocorrer queda de temperatura, dor no trato digestivo, pulso irregular e fraco, perda de consciência e morte.

Apesar dos riscos que esse composto pode acarretar, grandes volumes de solução de formaldeído em concentrações consideravelmente altas (8 a 10%), normalmente utilizadas em hospitais e laboratórios de anatomia, quando se tornam

impróprios para uso, não raramente, são lançados na rede pública de coleta de esgoto, sem nenhum tipo de controle, afetando drasticamente os corpos d' água ou os processos biológicos das estações de tratamento de esgotos, quando esse é o destino desses efluentes.

No entanto, estudos apontam a possibilidade de degradação do formaldeído em determinadas concentrações, por via anaeróbia, aeróbia ou pela combinação de ambas, em um processo conhecido como “sistema combinado” que é capaz de reunir as vantagens de cada um, mitigando suas características negativas. Enquanto o anaeróbio tolera cargas orgânicas elevadas, gera menos lodo, consome pouca energia e demanda baixos custos de operação, o aeróbio, quando em sistema combinado, complementa o tratamento, removendo a matéria orgânica remanescente do processo anterior, consumindo menos oxigênio e favorecendo a remoção e conversão de nitrogênio e fósforo.

Nesses tipos de sistemas, porém, não são bem esclarecidas as concentrações de formaldeído capazes de serem degradadas e os efeitos produzidos por um efluente contendo esse composto orgânico, pois poucos estudos são encontrados na literatura sobre o assunto.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a viabilidade e a capacidade de um sistema combinado no tratamento de esgoto sanitário contendo formaldeído em diferentes concentrações. Esse efluente, além de simular o que possivelmente é gerado nas unidades de saúde, contém os nutrientes necessários - presentes no esgoto sanitário - à proliferação de microrganismos, responsáveis pela remoção da matéria orgânica, demandando menores custos de operação.

O sistema utilizado é composto por um Filtro Anaeróbio (FA) seguido de um Biofiltro Aerado Submerso (BAS), ambos com biomassa aderida, o que segundo a literatura, são mais resistentes à substâncias tóxicas como o formaldeído.

As informações produzidas por este estudo poderão ser aproveitadas no gerenciamento de efluentes líquidos de hospitais, laboratórios de anatomia, indústria fabricantes de resina fórmica e demais setores que necessitam dispor adequadamente efluentes contendo formaldeído.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

Avaliar a viabilidade do tratamento de esgoto sanitário contendo formaldeído em um sistema constituído de um Filtro Anaeróbio seguido de um Biofiltro Aerado Submerso.

2.2. Objetivos específicos

a) Adaptar uma metodologia de quantificação de formaldeído que seja eficaz, de fácil execução e capaz de ser reproduzida às condições desse trabalho - com a presença de nitrato na amostra que é um interferente da análise com ácido cromotrópico;

b) Verificar os efeitos que as concentrações estudadas de formaldeído provocam na conversão de nitrogênio amoniacal, na produção de nitritos e de nitratos no BAS;

c) Avaliar a capacidade do sistema proposto no tratamento do formaldeído, em diferentes concentrações, aplicadas ao esgoto sanitário.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Filtro Anaeróbio

Os filtros anaeróbios constituem uma tecnologia avançada no tratamento de efluentes sanitários e industriais. Sua aplicação tem crescido muito desde o fim da década de 1960, quando surgiram os primeiros estudos sobre esses sistemas, principalmente a partir da publicação do trabalho dos pesquisadores Young & McCarty em 1969. Houve estudos anteriores a esse, como os realizados por Coulter, Soneda e Ettinger em 1957, porém despertaram pouco interesse na época (CAMPOS & DIAS, 1989).

O filtro estudado por Young & McCarty (1969) era um reator de fluxo ascendente com meio suporte constituído de britas pelo qual o efluente passava. Foi alimentado com esgoto sintético e apresentou uma eficiência de 80 % na remoção de DBO.

No Brasil, tornou-se mais popular a partir de 1982, quando foram adicionadas algumas diretrizes para o projeto e construção de filtros anaeróbios à NBR 7229 “Construção e Instalação de Fossas Sépticas e Disposição dos Efluentes Finais”, da ABNT. O filtro proposto nessa Norma apresentou diversos problemas operacionais, mas foi muito útil para difundi-lo entre a área de tratamento de esgoto e assim, motivar sua evolução.

A nova NBR 13969, de 1997, da ABNT, que dispõe sobre o pós-tratamento de efluentes de tanques sépticos, certamente contribui para a difusão da tecnologia, mas ainda é incompleta (CHERNICHARO, 1997; CHERNICHARO, 2001).

O filtro anaeróbio é uma unidade preenchida com um material suporte inerte que permite a passagem do líquido em seu interior. Os microrganismos aderem à superfície deste material, formando um biofilme. Estes também estão presentes, dispersos nos interstícios do meio suporte. O principal objetivo dos filtros anaeróbios é permitir um maior tempo de retenção celular, para que ocorra um contato mais prolongado entre a biomassa ativa e o efluente.

Os filtros podem ser de fluxo horizontal, mas geralmente são construídos em sentido vertical, ascendente ou descendente. O efluente, ao fluir dentro desta unidade, entra em contato com uma população de microrganismos, ocasionando reações que transformam grande parte da matéria orgânica em compostos mais simples, metano e gás carbônico. (CAMPOS & DIAS, 1989; VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994; CAMPOS, 1999). Portanto, a disposição e forma do material suporte, além da distribuição uniforme do efluente dentro do reator, são fatores muito importantes para que não ocorram caminhos preferenciais do líquido e, desta forma, o tratamento ocorra em todos os pontos do reator de maneira similar.

A passagem do esgoto pelos interstícios do reator já proporciona a mistura necessária para que ocorra o contato com a biomassa. Mas, podem ocorrer entupimentos devido ao crescimento excessivo dos microrganismos, por sua má distribuição dentro do filtro ou pelos sólidos afluentes que nele se acumulam. Por isso, os filtros anaeróbios são mais indicados para o tratamento de efluentes que contenham sólidos solúveis e material suspenso de pequenas dimensões, como é o caso dos esgotos sanitários que já passaram por uma unidade de tratamento preliminar (KATO *et al.*, 1999).

O sentido do fluxo hidráulico do filtro modifica seu funcionamento e, deste modo, cada configuração é indicada para um tipo de aplicação, que varia de acordo com as características do esgoto afluente.

Os reatores com fluxo ascendente são capazes de reter maior quantidade de lodo e, assim, com um maior tempo de contato, podem oferecer alta eficiência e baixa perda de sólidos para o efluente. No entanto, são mais suscetíveis a entupimentos, caso o efluente contenha muitos sólidos em suspensão.

Filtros com fluxo descendente com leito afogado têm menores riscos de entupimento, porém há uma perda maior de sólidos no sistema, pois parte do lodo é

arrastada junto com o efluente. São indicados tanto para altas como baixas cargas orgânicas.

No caso dos filtros com fluxo horizontal, há maior dificuldade na distribuição do efluente dentro do reator e podem ocorrer diferentes eficiências de tratamento ao longo de seu comprimento. É mais utilizado para baixas taxas de carregamento orgânico (ANDRADE NETO *et al.*, 1999).

O efluente oriundo dos filtros anaeróbios geralmente é clarificado e com boa parte da matéria orgânica removida, em torno de 60 % (CHERNICHARO, 2001; NOUR *et al.*, 2000). No entanto, sua eficiência depende da atividade biológica que está ligada diretamente à temperatura, ao tempo de detenção hidráulica (TDH) e ao tempo de detenção celular ou tempo de retenção dos sólidos biológicos dentro do reator (CHERNICHARO, 2001).

Comparados a outros sistemas de tratamento de efluentes, os filtros anaeróbios apresentam muitas vantagens, segundo Young & McCarty (1969):

- Não há necessidade de promover a recirculação de efluente ou sólidos no sistema;
- O acúmulo de alta concentração de biomassa ativa dentro do reator possibilita o tratamento de efluentes com baixa carga orgânica em temperatura ambiente, sem a necessidade do fornecimento de calor para atingir uma boa eficiência do sistema;
- A geração de lodo é muito pequena;
- Suportam altas cargas orgânicas.

Além disso, os filtros anaeróbios demandam baixo custo operacional, são menos dependentes das variações do afluente, geram efluentes estáveis com pequena perda de sólidos, suportam altas cargas orgânicas, sua construção e operação são relativamente simples. Porém, alguns problemas são encontrados na utilização desta tecnologia. Podem ocorrer a obstrução dos interstícios - colmatagem ou entupimento do leito - a necessidade de um volume maior devido ao espaço ocupado pelo meio suporte; além dos custos adicionais a esses relacionados (ANDRADE NETO *et al.*, 2000; ANDRADE NETO *et al.*, 1999).

Os filtros anaeróbios são baseados em uma tecnologia eficiente e barata, mas geralmente o efluente gerado nestas unidades não atende aos padrões legais de lançamento, por isso necessitam de pós-tratamento.

3.2. Biofiltros aerados submersos

Os processos biológicos de tratamento aeróbio com biomassa aderida são muito utilizados para remover a matéria orgânica de efluentes. No entanto, podem ser empregados também para promover a nitrificação, que consiste na conversão da amônia a nitrato.

O primeiro sistema biológico aeróbio com retenção de biomassa, a fim de melhorar as condições de tratamento do esgoto, foi colocado em operação na Inglaterra em 1893. A partir daí, variadas concepções de sistemas que envolvem este mesmo princípio foram desenvolvidas (METCALF & EDDY, 1991).

Na década de 1970 foram realizadas diversas pesquisas com o intuito de desenvolver um sistema de tratamento mais compacto e eficiente, o que resultou nos chamados Filtros Biológicos Aerados. Esses eram derivações dos filtros utilizados no tratamento de água e, portanto, utilizavam como meio suporte um material granular. Seu leito era submerso, provido de aeração e suas principais vantagens eram a remoção de sólidos suspensos e a transformação da matéria orgânica, realizadas em um sistema compacto que dispensava a utilização de decantador secundário (PUJOL *et al.*, 1992).

Materiais de enchimento do tipo granular, além de servirem como suporte para os microrganismos, promovem a remoção de partículas em suspensão no biofiltro, por filtração. No entanto, são necessárias lavagens periódicas para retirar os sólidos acumulados no meio. Já, outros tipos de materiais suportes utilizados não são capazes de reter a biomassa em suspensão e, por isso, uma unidade de decantação posterior ao biofiltro se faz necessária (GONÇALVES *et al.*, 2001).

Os Biofiltros Aerados Submersos (BAS) são unidades ou reatores preenchidos por um material inerte e poroso no qual os microrganismos se aderem, formando um biofilme, pelo qual o efluente passa em sentido descendente ou ascendente, promovendo a remoção da matéria orgânica e a oxidação de compostos nitrogenados

(GONÇALVES *et al.*, 2001). São dotados de dispositivos instalados na parte inferior do reator que promovem a aeração do leito. Geralmente, o meio suporte é mantido submerso, o que os caracteriza como reatores trifásicos (GONÇALVES, 2001):

- *Fase sólida*: composta pelo meio suporte e pelas colônias de microrganismos a ele aderidos;
- *Fase líquida*: representa o líquido que escoar continuamente pelo meio poroso;
- *Fase gasosa*: constituída pela constante aeração introduzida artificialmente no sistema e, em bem menor quantidade, pelos gases formados na atividade biológica.

No que diz respeito ao material empregado para o meio suporte, pode-se ressaltar diversos tipos. Os mais utilizados nas estações de tratamento de esgotos, em operação atualmente, são os de origem mineral. Isto porque, na década de 1980, as primeiras experiências em larga escala utilizaram este tipo de material nos biofiltros. Raramente são utilizados os materiais arenosos, pozolana e carvão ativado. No entanto, nos anos 90, os materiais sintéticos como poliestireno, polipropileno, poliuretano e PVC, começam a ser empregado em maiores quantidades (CHERNICHARO, 1997).

Os Biofiltros Aerados Submersos apresentam muitas vantagens com relação ao sistema de lodos ativados, como unidade de tratamento complementar. Segundo Gonçalves *et al.* (2000), não apresentam problemas quanto à sedimentabilidade do lodo por bactérias filamentosas, são mais compactos e não necessitam de uma etapa de clarificação posterior. Quando associado a um tratamento anterior, como, por exemplo, um processo anaeróbio, remove apenas seus compostos remanescentes, diminuindo sensivelmente a quantidade de lodo gerada.

3.3. Processos combinados anaeróbio-aeróbio

Os processos anaeróbio e aeróbio, quando combinados, podem oferecer vantagens interessantes ao tratamento de efluentes sanitários, devido à característica individual de cada um. O primeiro é reconhecido pela baixa produção de sólidos (lodo) - bem menor que em outros processos aeróbios – e tolerância a elevadas cargas

orgânicas (YOUNG & MCCARTY, 1969; CAMPOS & DIAS, 1989). Baseia-se em uma tecnologia relativamente simples, com baixo consumo de energia e conseqüentemente baixo custo operacional. É aplicável a regiões de clima quente, pois a digestão anaeróbia depende muito da temperatura, considerada ótima entre 30 e 35°C (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994). No entanto, o efluente produzido pelo processo anaeróbio, geralmente, possui matéria carbonácea e nitrogenada em concentrações elevadas para o lançamento direto em corpos d'água.

O processo aeróbio caracteriza-se por oferecer um efluente com menor carga orgânica, mais estabilizada e compatível com os padrões ambientais da legislação vigente. É capaz de transformar compostos nitrogenados em seu estado mais oxidado (nitritos e nitratos) e remover fósforo. Porém, demanda maiores custos, devido à necessidade de aeração desses sistemas, sua operação é mais complexa, há uma maior produção de lodo e este exige posterior estabilização antes de sua disposição final (VON SPERLING, 1996; VON SPERLING, 1997).

Porém, quando o tratamento aeróbio está combinado, complementa a remoção da matéria orgânica remanescente do processo anaeróbio, consumindo menos oxigênio, devido à menor carga orgânica afluente, gerando menor quantidade de lodo e, conseqüentemente utilizando menos energia elétrica, minimizando os custos de operação. Há também o favorecimento da remoção e conversão de nitrogênio e fósforo.

Os benefícios oriundos da combinação de reatores anaeróbios e aeróbios para o tratamento de esgotos sanitários têm sido descritos por muitos pesquisadores (ABREU, 2003; VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994; GONÇALVES *et al.*, 2000; VIEIRA *et al.*, 2000).

Algumas propostas para esta associação são apresentadas, como por exemplo, os sistemas: “Upflow Sludge Blanket” (USB) e “Biofilm Airlift Suspension” (BAS) pesquisados por Campos *et al.* (2003); Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente de Manta de Lodo e Biofiltros Aerados Submersos (GONÇALVES *et al.*, 2000); Reator Anaeróbio Radial de Leito Fixo e Reator Aeróbio Radial de Leito Fixo (RARLF), descritos por Vieira *et al.* (2000), Sistema Combinado de reatores com biomassa fixa em escala de bancada, utilizados por Pozo & Diez (2003).

Gonçalves *et al.* (2000) associaram um reator UASB a um biofiltro aerado submerso para tratar um esgoto predominantemente de origem doméstica. Conseguiram promover uma eficiência, com relação à DQO, em torno de 80 %. Em um

estudo conduzido por Aisse *et al.* (2001, *apud* CHERNICHARO, 2001) também foi utilizado um biofiltro aerado submerso no tratamento de um efluente proveniente de um reator do tipo UASB. Com a combinação, obtiveram uma remoção de matéria orgânica, medida pela análise de DBO, acima de 80 % com cargas orgânicas aplicadas entre 8,3 e 15,1 (g DBO m⁻³.d⁻¹) de esgoto sanitário.

3.4. Sistemas de tratamento com biomassa aderida

Sistemas de tratamento com biomassa aderida contam com uma variada população de microrganismos, formada em sua maioria por bactérias.

A imobilização dessas células pode ocorrer de duas formas dentro do reator: (1) na forma de lodo disperso, onde os microrganismos se agregam e aderem entre si, e podem formar flocos ou grânulos que permanecem suspensos dentro do reator devido a condições hidráulicas; (2) na forma de lodo aderido a um meio suporte inerte, onde se forma um biofilme que o envolve (KATO *et al.*, 1999).

Os materiais utilizados como meio suporte podem ser de diversos tipos, tais como polipropileno, poliéster, aço inoxidável, areia ou pedra, desde que seja inerte e não sofra qualquer alteração dentro do reator que interfira em seu objetivo. A constituição do biofilme, segundo Bryers & Characklis (1990), depende da capacidade natural dos microrganismos de agregação entre si e adesão a uma superfície, onde é formada uma camada matriz preenchendo todos os interstícios do material suporte.

Samson *et al.* (1990) ressaltam ainda que a formação do biofilme em um meio suporte depende de fatores físicos, químicos e biológicos como: adsorção dos microrganismos a uma superfície; movimento das células microbianas até a superfície; formação da primeira camada de microrganismos no material suporte; acúmulo de biomassa devido ao crescimento das células microbianas. Além disso, a taxa e extensão de acúmulo da biomassa aumentam em função da velocidade do fluido dentro do reator, mas caso esteja muito alta pode promover a retirada de células, resultando na diminuição da espessura da camada do biofilme.

Os sistemas com biomassa aderida podem oferecer as vantagens no tratamento de efluentes como a aumento da concentração de biomassa dentro do reator e conseqüente aumento da taxa de conversão do substrato com menor tempo de

detenção hidráulica; reatores mais compactos, com menor volume; menor suscetibilidade a choques ou variações do afluente, como temperatura e compostos tóxicos; possibilidade de maior clarificação do efluente. Além disso, em reatores com material suporte, há um controle da espessura do biofilme formado, o que não ocorre em sistemas onde a biomassa encontra-se dispersa, pois apresentam problemas com o crescimento excessivo de microrganismos causando limitações na transferência de massa dentro do reator (BRYERS & CHARACKLIS, 1990).

3.5. Formaldeído

O formaldeído é um gás incolor e inflamável, com massa molecular de 30,03 g, prontamente solúvel em água, álcoois e outros solventes polares. Denominado de metanal pela IUPAC (INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY - IPCS, 2005a) esse composto orgânico de fórmula molecular CH_2O , também é conhecido como aldeído fórmico ou metil aldeído.

Comercialmente é encontrado em solução aquosa conhecida como formol ou formalina, constituída de 35 a 40 % de formaldeído e 10 a 15 % de metanol, adicionado para que a solução permaneça estável, pois o formaldeído tende a se polimerizar em meio aquoso formando um sólido branco denominado paraformaldeído (VOGEL, 1980; BUDAVARI, 1996). Incolor e com um odor penetrante, a solução de formol, possui densidade de 1,081-1,085 g cm^{-3} e pH entre 2,8 e 4. É uma forte agente redutora, especialmente na presença de álcali (BUDAVARI, 1996).

No ambiente, o formaldeído está sempre presente, como resultado de processos naturais ou através de fontes antropogênicas. É formado em grandes quantidades na atmosfera como produto da reação de hidrocarbonetos e uma pequena parcela, gerada também naturalmente, dá-se pela decomposição de resíduos de plantas e outras reações químicas que ocorrem nas folhagens (MANAHAN, 2000; IPCS, 2005b).

Artificialmente, esse composto é produzido em larga escala, pois é empregado em diversos tipos de processos industriais, como nos têxteis, na manufatura de papéis (CAMPOS *et al.*, 2003), compensados de madeira (VIDAL *et al.*, 1999), na fabricação de corantes, espelhos, resinas e explosivos (MOTELB *et al.*, 2002).

O formaldeído também atua como preservante, utilizado em produtos alimentícios, cosméticos, medicamentos, agentes de limpeza e de esterilização, pois é um eficiente anti-séptico.

Em uma solução a 0,5 % é capaz de destruir, em um período de contato de 6 a 12 horas, todas as espécies de microrganismos (MINGOIA, 1967). Segundo a WHO (1989), algas, protozoárias e outros organismos unicelulares são relativamente sensíveis ao formaldeído sendo que concentrações entre 0,3 a 22 mg L⁻¹ agudas são letais.

Em solução, normalmente de 8 a 10 %, o formaldeído é o principal composto utilizado na conservação de cadáveres e peças de anatomia para estudo. Ele evita que ocorram processos de decomposição causados por microrganismos e a autólise das células - destruição por suas próprias enzimas (Junqueira & Carneiro, 1995).

No entanto, a toxicidade do formaldeído sobre os seres vivos é relatada em muitos estudos. Em testes com diversas espécies de peixes o LC 50/96 horas para espécies adultas foi detectado em uma concentração mínima de 10 mg L⁻¹ e máxima por volta de centenas de miligramas por litro. A maioria, no entanto, apresentou valores entre 50 e 100 mg L⁻¹ (IPCS, 2005b).

Em experimentos realizados com a exposição de ratos a altas concentrações de formaldeído (17,2 mg m⁻³), foram detectados tumores nasais e sérios danos aos tecidos (IPCS, 2005a). Outro estudo conduzido mostrou que a administração via oral de formaldeído, em concentrações variadas (0,02 a 5 %), misturada à água potável destes animais causou irritação, papilomas e tumores nos seus estômagos (IPCS, 2005a; WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO, 2005).

De acordo com o IPCS (2005b), não existem dados quanto à concentração absoluta no ar que podem causar irritações em humanos, mas, valores em torno de 0,6 mg m⁻³ para os olhos e 0,12 mg m⁻³ para as vias respiratórias, foram relatados. Em informações fornecidas pela UCLA (2001), foi verificado que a exposição à concentrações de 0,01 ppmv por 5 minutos são capazes de provocar irritações nos olhos e 0,2 ppmv, por 1 hora, na garganta e nariz. Na pele, somente o contato direto com soluções de formaldeído em concentrações maiores que 2 %, podem causar algum tipo de reação (IPCS, 2005a).

De acordo com Moteleb *et al.* (2002), uma dose oral de 30 a 100 mL de formol, o qual contém normalmente 37 a 40 % de formaldeído, pode ser fatal para humanos. No entanto, os efeitos da ingestão de formaldeído em seres humanos e suas respectivas concentrações ainda não são bem definidos. Mas, alguns sintomas, considerados característicos, devido à intoxicação com esse composto são descritos, como por exemplo: fraqueza, dor de cabeça, dor abdominal, ansiedade, vertigem, coma, convulsão, diarreia, vômito, irritação e necrose das mucosas e do trato intestinal, depressão do sistema nervoso e, dependendo da dose ingerida, morte (IPCS, 2005b). Também foi classificado pela US Environmental Protection Agency (USEPA), segundo Moteleb *et al.* (2002), como um “provável carcinogênico humano”.

Diante desse cenário, o lançamento de soluções de formaldeído no ambiente torna-se problemático e deve ser muito bem controlado, pois no solo, além de sua contaminação, pode ser lixiviado para as águas subterrâneas afetando toda a vida aquática presente. Portanto, efluentes contendo formaldeído devem ser tratados de forma a atingirem concentrações que não prejudiquem o ambiente onde serão dispostos. Para tanto, existem diversos tipos de tratamento para o formol, entre eles o biológico, por meio de processos anaeróbios, aeróbios ou ambos combinados, como foi demonstrado por alguns estudos.

3.6. Metodologias para a determinação do formaldeído

O formaldeído pode ser quantificado por diversas técnicas, como as gravimétricas, titulométricas, cromatográficas e colorimétricas, apresentando diferentes graus de exatidão e precisão.

Os métodos titulométricos não são específicos e têm uma sensibilidade limitada. Já os gravimétricos são de demorada execução, sua precisão e exatidão diminuem com a diluição (CARDOSO & PEREIRA, 1999; PICKARD & CLARK, 1984).

No que diz respeito aos métodos cromatográficos, o formaldeído pode ser analisado tanto por cromatografia gasosa (CG) como líquida de alta eficiência (CLAE). Estes tipos de técnicas são as mais comumente utilizadas e proporcionam limites de detecção mais baixos que os colorimétricos. No entanto, envolvem uma etapa de extração e posterior concentração do produto formado, resultando em um maior tempo

gasto para a execução do experimento e, algumas vezes, em uma baixa recuperação do analito. Além disso, os métodos cromatográficos exigem aparatos de alto custo e pessoas especializadas no manuseio dos equipamentos (CARDOSO & PEREIRA, 1999).

As técnicas colorimétricas também são bastante empregadas e têm um grande número de métodos descritos (Tabela 3.1). Entre eles, o que utiliza ácido cromotrópico e ácido sulfúrico concentrado como reagentes é o mais conhecido. Porém, Fagnani (2001) verificou que com a introdução de oxigênio ao meio era possível empregar o ácido sulfúrico diluído além de outros ácidos em substituição a esse.

Tabela 3.1. Resumo das técnicas colorimétricas de determinação de formaldeído

Reagente	nm	Intervalo linear da lei de Beer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Estabilidade da cor	Interferentes
Ácido Cromotrópico	578	0,2-4,0	> 24h	Acroleína, fenóis, nitrato e nitrito
Fenil J-ácido	660	0,056-1,3	> 24h	Acroleína
Fenilhidrazina	520	0,008-1,5	15 minutos	Aldeídos
MBTH	670	0,062-1,25	20 minutos	Aldeídos, alifáticos e aminas
J-ácido	468	0,15-3,2	> 24 h	Acroleína

Fonte: Adaptado de Cardoso & Pereira (1999).

A vantagem do método do ácido cromotrópico é que não há interferências com outros aldeídos como é o caso de algumas técnicas. No entanto, reage com nitritos e nitratos o que limita seu uso em amostras que contêm estes compostos em grandes quantidades.

Krug & Hirt (1977) verificaram a interferência do nitrato e do nitrito nos ensaios para a determinação do formaldeído através da reação com o ácido cromotrópico. Observaram que o nitrato reage com este, produzindo um composto com uma absorção máxima em 410 nm. Já o nitrito apresentou absorção máxima em 440 nm. Recomendaram através deste estudo, que a concentração do nitrato deve estar abaixo de 50 mg L^{-1} , quando houver a necessidade de medir o formaldeído em partes por milhão.

3.7. Processos anaeróbios de degradação do formaldeído

Diversas pesquisas demonstraram a degradação do formaldeído sob digestão anaeróbia, mas o efeito das cargas tóxicas e as reações envolvidas neste processo ainda não são bem esclarecidos. Na Tabela 3.2 são mostradas as possíveis reações envolvidas na degradação anaeróbia do formaldeído, segundo Omil *et al.* (1999).

Foram encontrados na literatura sistemas de tratamento de formaldeído tanto em batelada como contínuo, no entanto de acordo com Oliveira *et al.* (2004), a maioria dos estudos encontrados na literatura relatou que reatores funcionando em sistemas contínuos obtiveram melhor desempenho com relação aos de batelada.

Tabela 3.2. Reações envolvidas na degradação anaeróbia do formaldeído

Reação
<i>Formaldeído</i>
$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
$\text{HCHO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
<i>Metanol</i>
<i>Metanogênese</i>
$4 \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3 \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$
<i>Geração de hidrogênio</i>
$\text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$
<i>Acetogênese</i>
$4 \text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{HCO}_3^- \rightarrow 3 \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 4 \text{H}_2\text{O}$
<i>Hidrogênio e Ácidos Orgânicos Voláteis</i>
$4 \text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + 3 \text{H}_2 + \text{H}^+$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{COO}^- + 2 \text{H}_2 + \text{H}^+$

Fonte: OMIL *et al.* (1999).

Em um trabalho conduzido por Eiroa *et al.* (2004), verificou-se a biodegradabilidade de um efluente sintético composto de formaldeído, uréia, nitrato e uma solução rica em nutrientes. Foi utilizado um reator anóxico de manta de lodo com 0,92 L de volume útil. As concentrações do aldeído testadas foram de 625 a 5000 mg L⁻¹. Os pesquisadores obtiveram altos valores de remoção de formaldeído (99,5 %) quando as taxas de carregamento orgânico estiveram entre 0,37 e 2,96 kg DQO/m³.d (625 a 5000 mg L⁻¹).

Moteleb *et al.* (2002) conduziram um estudo onde foi avaliado o tratamento biológico de um efluente enriquecido com nutrientes contendo diferentes concentrações de formaldeído em um “reator anaeróbio de carvão ativado em leito fluidizado”. O composto foi introduzido no efluente gradativamente, variando de 20 a 1100 mg CH₂O L⁻¹ e o reator foi operado tanto em regime contínuo como intermitente. Os autores verificaram uma eficiência de remoção em carbono orgânico dissolvido maior que 95 % em ambas condições de operação. Também observaram que a cultura anaeróbia possui resistência aos efeitos inibidores do formaldeído.

Oliveira (2001) estudou a degradação do formaldeído em um reator anaeróbio de leito fixo (RAHLF) cujo meio suporte era espuma de poliuretano em cubos de 5 mm de aresta. O reator foi alimentado com uma solução rica em nutrientes, onde o formaldeído era a única fonte de carbono e o tempo de detenção utilizado foi de 12 h. A biomassa presente havia sido submetida a cargas de fenol (50 a 1200 mg L⁻¹) durante cerca de um ano antes deste estudo e no teste com o formaldeído, segundo a pesquisadora, não foram verificados efeitos de inibição até a concentração máxima testada (1417 mg L⁻¹) sendo obtida remoção média de 92 % de formaldeído e 95% nos valores de DQO.

Gonzalez-Gil *et al.* (2000) realizaram testes de toxicidade em frascos de 2,5 L, com agitação e temperatura constantes. Nestes foram inoculados lodos com diferentes concentrações de sólidos em suspensão voláteis (SSV), 2 a 4 g SSV L⁻¹, juntamente com meio contendo micro e macro nutrientes. No começo do experimento foi adicionado acetato até que a produção de metano chegasse ao máximo e então o formaldeído foi aplicado em uma concentração de 1000 mg L⁻¹. Os autores verificaram uma forte inibição na taxa de produção de metano e, posteriormente, uma recuperação parcial do sistema, pois a geração de CH₄ não voltou à taxa inicial após o choque. Foi observado, nesse estudo, que o grau de irreversibilidade tóxica está relacionado à

concentração inicial do lodo e independe da atividade metanogênica acetoclástica específica inicial do mesmo. Ressaltaram também a importância da diversidade das bactérias presentes no lodo, que desempenham um papel chave na avaliação da toxicidade do formaldeído.

Omil *et al.* (1999) realizaram testes de biodegradabilidade anaeróbia contendo lodo não adaptado ao efluente e ensaios abióticos. Nos primeiros testes, foi utilizado substrato com nutrientes e concentrações de 0 a 300 mg L⁻¹ de formaldeído. Os pesquisadores observaram que a remoção do formaldeído foi devida principalmente à ação biológica, a qual formou hidrogênio e metanol. Estes, segundo os autores, foram ou não convertidos a metano, dependendo da concentração do formaldeído adicionada. Em baixas concentrações (50 a 100 mg L⁻¹) foi totalmente convertido a metanol e metano. No entanto, quando estava presente em maior quantidade (150 a 200 mg L⁻¹) não houve geração de metano e a soma do metanol e do residual de formaldeído era equivalente à sua concentração inicial.

Nos ensaios abióticos, Omil *et al.* (1999), testaram concentrações de 200 mg L⁻¹ de formaldeído em frascos sem lodo e com lodo esterilizado, sendo demonstrado que a remoção por processos abióticos como volatilização ou transformação química do aldeído não passou de 11 %.

Em um estudo com dois reatores (R1 e R2) do tipo UASB, Vidal *et al.* (1999) objetivavam caracterizar o efeito tóxico exercido pelo formaldeído, bem como a viabilidade da utilização de um sistema contínuo. Foram pesquisados dois tipos de efluentes para cada reator: R1- glicose e formaldeído (50 mg L⁻¹ a 2 g L⁻¹) e R2 - composto de uréia, matéria orgânica e formaldeído (simulação de uma água residuária gerada em uma indústria de adesivos). Após 40 dias da partida do R1, este passou a funcionar com TDH variando entre 14,4 e 15,6 horas. As maiores eficiências de remoção nos valores de DQO foram obtidas ao aplicar-se uma concentração de 1 g L⁻¹ de formaldeído. Vidal *et al.* (1999), verificaram que houve estabilidade do processo, visto que a razão da alcalinidade intermediária pela parcial (AI/AP) manteve-se entre 0,2 e 0,3. No entanto, quando a concentração passou a ser 2 g H₂CO L⁻¹, a porcentagem de remoção de DQO caiu para 70 % e a relação AI/AP foi para 0,6. Pela adição de NaHCO₃, o reator recuperou sua alcalinidade, voltou a ter estabilidade e aumentou sua eficiência na remoção de DQO (93 %) e devido à rápida recuperação do sistema, segundo os autores, os distúrbios observados não foram devidos,

principalmente à inibição causada pelo formaldeído, mas, em maior parte, consequência do aumento da taxa de carregamento orgânico.

Lu & Hegemann (1998) desenvolveram ensaios em batelada com um efluente sintético e um real. O primeiro era constituído de 5,5 g L⁻¹ de glicose, nutrientes e formaldeído (0 a 3000 mg L⁻¹). O segundo, continha basicamente resina uréia-formaldeído em altas concentrações, mas para o ensaio foi diluído em meio contendo micro e macro nutrientes até que atingissem os valores de 100, 200, 400 e 600 mg L⁻¹. Os pesquisadores verificaram que os efeitos da toxicidade sobre os microrganismos, pela produção de gás e queda nos valores de remoção de DQO, não dependem somente da concentração de formaldeído, mas também do tipo de substrato e do tempo do teste. Houve 50 % de inibição na produção de gás com a presença de 300 mg L⁻¹ do aldeído no esgoto sintético e queda na remoção de DQO de 92,4 % para 22,8 % quando a concentração do H₂CO subiu de 100 para 200 mg L⁻¹.

Lu & Hegemann (1998) observaram que a degradação do formaldeído foi inibida quando estava presente em concentrações maiores que 400 mg L⁻¹ nos testes com o efluente sintético e 200 mg L⁻¹, nos testes com o efluente real. Nesse estudo, os pesquisadores verificaram que a redução da concentração de formaldeído sofreu menos inibição que a DQO e a produção de gás. Este fato levou os autores a concluir a possibilidade de ter havido inibição de alguns dos microrganismos anaeróbios, no entanto, aqueles resistentes ao formaldeído e capazes de convertê-lo a metanol e ácido fórmico não foram prejudicados.

3.8. Processos aeróbios de degradação do formaldeído

Para a degradação de compostos tóxicos, como o formaldeído, são utilizados, muitas vezes, processos anaeróbios, visto que têm sido reconhecidos como uma tecnologia efetiva ao tratamento de diversos tipos de águas residuárias industriais (BUYUKKAMACI & FILIBELI, 2002). No entanto, alguns estudos com sistemas aeróbios verificaram a biodegradação deste composto orgânico (OLIVEIRA, 2001).

Testes de biodegradação foram desenvolvidos por Gotvajn & Zagorc-Koncan (1998), onde um sistema de lodos ativados foi utilizado para degradar um efluente contendo formaldeído, fenol e nutrientes. O experimento teve início com uma solução

cujas concentrações de DQO, fenol e formaldeído eram de 846, 1000 e 400 mg L⁻¹, respectivamente. Os dois compostos foram quase completamente eliminados em três dias, e ao 5º dia a DQO havia sido reduzida com uma eficiência de 97 %.

Shah *et al.* (1998) estudaram o tratamento de um efluente contendo formaldeído e outros compostos conforme estão listados na Tabela 3.3. Nesse estudo foram utilizados reatores de vidro com volume útil de 1 L, dos quais, parte possuía material de enchimento composto de partículas de polipropileno (2,5 cm x 2,5 cm x 0,6 cm) e outra parcela não. Esses foram chamados de “reatores de controle”. Ambos os tipos de sistemas possuíam aeração na base e foram inoculados com lodo ativado.

Tabela 3.3. Composição do efluente estudado por Shah (1998)

Componente	Concentração (g/L)
Metanol	60 a 76
Ácido acético	24 a 52
Metil acetato	8,4 a 15,6
Formaldeído	4,3 a 4,6
Ácido fórmico	0,8 a 1,2
DQO	110-162

Fonte: SHAH *et al.* (1998).

Nesses reatores foram testadas taxas de carregamento orgânico de 2 a 26 kg DQO/m³.d em um TDH fixado em 24h. Por meio do experimento, Shah *et al.* (1998) observaram que em baixas cargas orgânicas (2 a 5 Kg DQO) não houve diferença significativa na porcentagem de remoção da DQO entre os reatores com e sem material suporte. No entanto, com altas cargas orgânicas (9-26 Kg DQO/m³.d), a eficiência de remoção de DQO foi menor nos “reatores de controle”. Este parâmetro também foi avaliado com relação à presença de formaldeído. Os reatores sem material suporte apresentaram diminuição significativa na porcentagem de remoção de DQO em concentrações acima de 160 mg L⁻¹ do aldeído. No reator com biomassa aderida, esse efeito só foi verificado em concentrações maiores que 410 mg L⁻¹ de formaldeído.

Com relação ao TDH, esse reator também obteve um melhor desempenho, pois foi alcançada uma remoção de 90-95 % de DQO com 12 h. Já nos reatores de controle, sem biomassa aderida, a porcentagem esteve por volta de 45 % com o mesmo TDH.

3.9. Processos combinados na degradação do formaldeído

Sistemas anaeróbio-aeróbio combinados para o tratamento de efluente contendo formaldeído são pouco encontrados na literatura. A maior parte das pesquisas com a degradação biológica deste composto são direcionadas aos processos anaeróbios.

Campos *et al.* (2003), realizaram um estudo onde objetivavam verificar os efeitos da uréia e do formaldeído na nitrificação de uma biomassa não adaptada de um reator aeróbio de biofilme em suspensão com volume de 2,6 L. Pretendiam também aclimatar a biomassa desnitrificante a altas concentrações de formaldeído em um reator anaeróbio de fluxo ascendente de manta de lodo com volume de 2 L. Ambos foram operados separadamente e depois combinados.

O efluente que alimentava o sistema combinado desse estudo era constituído de formaldeído (0 a 600mg L⁻¹) e uréia (0 a 400mg L⁻¹). A razão entre o carbono e o nitrogênio permaneceu com valor 1 durante 30 dias, até que foi diminuída para 0,58, o que causou um acréscimo na concentração do nitrato do efluente devido à falta de fonte de carbono. Quando a C/N aumentou para 1,5, pela adição de formaldeído, os autores observaram uma concentração remanescente do aldeído no efluente do reator anaeróbio (100 a 120 mg L⁻¹). No entanto, no reator aeróbio o formaldeído foi totalmente removido e uma camada heterotrófica formou-se no biofilme nitrificante. Este fato diminuiu o processo de nitrificação devido à limitação da difusão do oxigênio através desta camada. O formaldeído também causou uma inibição de 50 % na hidrólise da uréia. Os autores concluíram que o formaldeído causa efeitos inibitórios no processo de nitrificação.

Garrido *et al.* (2001) estudaram, simultaneamente, a remoção de formaldeído, a hidrólise da uréia e a desnitrificação em um reator anaeróbio seguido de um aeróbio. No primeiro, com 1,5 L de volume útil, foram utilizados, para o meio suporte, anéis de *Raschig* de PVC de 18 mm de diâmetro e 15 mm de altura. Foi mantido a 37 °C em uma câmara especial, e, a este conectado o reator aeróbio com sistema de ejeção de ar e biofilme em suspensão.

Os pesquisadores utilizaram um efluente constituído de formaldeído em concentrações de 220 a 4000 mg L⁻¹, Nitrogênio Total Kjeldahl na faixa de 110 a 805 mg L⁻¹ e DQO que variou entre 460 a 4000 mg L⁻¹. Os tempos de detenção hidráulica

utilizados no experimento foram: 24; 12; 9,6 e 7,2 h. A maior taxa de remoção de formaldeído neste trabalho, no reator anaeróbio, foi de $0,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. Apesar das diversas tentativas para aumentar a carga orgânica aplicada, estas somente resultaram no acúmulo do aldeído no processo. Este reator também trabalhou sob condições anóxicas para promover a desnitrificação, que foi um dos principais objetivos do estudo. Os autores utilizaram o reator aeróbio somente para obter fontes de nitrato e nitrito, portanto não avaliaram a degradação do formaldeído especificamente nesta unidade.

3.10. Biomassa aderida no tratamento de compostos tóxicos

Sistemas biológicos têm sido utilizados com maior frequência no tratamento de substâncias tóxicas, devido a alguns fatores: são economicamente mais viáveis; vários compostos tóxicos têm aparecido em esgotos que eram predominantemente sanitários e, além disso, os sistemas biológicos apresentam suficiente flexibilidade e diversidade que os tornam capazes de degradar muitos compostos orgânicos produzidos por indústrias. No entanto, o tratamento de algumas substâncias é intensamente influenciado pela configuração do sistema (BEWTRA & BISWAS, 1990).

Bewtra & Biswas (1990) ainda ressaltam que as informações disponíveis sobre o assunto indicam que os sistemas com biomassa imobilizada são menos sensíveis aos compostos tóxicos e mais eficientes na degradação desses materiais.

Speece (1996) observa que sistemas com biomassa aderida oferecem mais vantagens comparadas àqueles onde esta se encontra dispersa e cita os seguintes benefícios: maior tempo de retenção de sólidos com relativamente baixo tempo de retenção hidráulica; potencial para obter um regime tendendo ao fluxo pistonado, que permite uma eluição mais rápida dos compostos tóxicos. Devido a esta capacidade, o tempo de retenção hidráulica pode ser mais reduzido que os sistemas com biomassa dispersa. Além disso, a retenção de sólidos permite que ocorra a adaptação antes que esses sejam arrastados do reator, que é uma característica comum em situações de toxicidade crônica.

Parkin *et al.* (1983) ressaltaram as vantagens dos tempos longos de retenção de sólidos afirmando que são a melhor maneira de evitar choques nos sistemas que tratam efluentes contendo compostos tóxicos. Bryers & Characklis (1990) confirmaram

o benefício nesses tipos de sistemas e apontaram o biofilme no sistema de tratamento de efluentes como mais resistentes a compostos inibitórios e tóxicos.

Bott (1992 apud GARRIDO *et al.*, 2001) também observou que a tecnologia do biofilme tem sido apontada como vantajosa por possuir muito maior resistência a biocidas como o formaldeído.

Shah *et al.* (1998) realizaram um trabalho onde compararam reatores com e sem partículas de enchimento, tratando efluente contendo formaldeído e outros compostos. Verificaram nos sistemas com maior tempo de retenção da biomassa, material suporte, uma maior remoção de DQO e tempo de tratamento e melhora na sedimentabilidade do lodo.

Oliveira (2001) observou as vantagens da utilização de dispositivos para aumentar a retenção dos microrganismos ativos no tratamento do efluente, que no caso era composto de nutrientes e formaldeído. Segundo a pesquisadora, a espuma de poliuretano, material empregado no reator estudado, possibilitou a proteção dos efeitos tóxicos provocados pelo aldeído no meio líquido. Pois, existe uma resistência de transferência de massa nas fases líquida e sólida, o que faz com que a quantidade do composto tóxico que entra em contato com a biomassa aderida seja menor que entre a dispersa no meio líquido.

Além disso, diversos pesquisadores reconhecem que reatores com biomassa aderida são mais vantajosos na degradação do formaldeído por suportarem altas cargas orgânicas volumétricas (GARRIDO *et al.*, 2001; OLIVEIRA, 2001).

3.11. Toxicidade no tratamento de compostos orgânicos

Toxicidade pode ser definida como a reação de uma substância, ou várias, que inibe ou detém o processo de metabolismo das células, alterando ou destruindo uma espécie em particular, a partir de um conjunto de condições ambientais, físicas e biológicas, para uma específica concentração e tempo de exposição. Portanto, a toxicidade varia em função da natureza da substância, de sua concentração, do tempo de exposição e das condições ambientais (BEWTRA & BISWAS, 1990).

Segundo Speece (1996), o tempo necessário para que um composto orgânico seja degradado biologicamente depende da composição do substrato, da fonte do

inóculo e de condições ambientais. O formaldeído, de acordo com o autor, é um bom exemplo de um composto que é muito tóxico em altas concentrações, mas prontamente biodegradável em baixas. Ressalta ainda que aldeídos são tóxicos à biomassa não adaptada, mas podem ser biodegradáveis caso haja um alto tempo de detenção celular. Desta forma, deve ocorrer a apropriada aclimação e manutenção da biomassa promovendo maior eficiência no tratamento de substratos tóxicos.

Bewtra & Biswas (1990) observaram que muitas substâncias exercem efeitos tóxicos nos processos biológicos de degradação, deste modo, podem ocorrer parcial ou total inibição dependendo do tipo de substrato e sua concentração. Os microrganismos podem se tornar tolerantes eles e assim serem considerados adaptados. Essa adaptação pode ocorrer devido à degradação do composto pela atividade biológica dos microrganismos diminuindo assim o choque tóxico ou pelo crescimento seletivo de uma cultura não afetada pela substância tóxica. Portanto a toxicidade se deve, principalmente, à alta concentração do composto inibitório, à simples presença do mesmo, à fatores ambientais e/ou à produção de subprodutos tóxicos.

Comparando-se dois tipos de substâncias desinfetantes, o formol e o fenol, o primeiro foi considerado mais tóxico para a maioria dos organismos testados. Foi verificado que mesmo em concentrações baixas como 5 mg L^{-1} de formaldeído, freqüentemente, são altamente tóxicas para diversos tipos de microrganismos (TISLER & ZAGORC-KONCAN, 1997; GERIKE & GODE, 1990 *apud* GONGALEZ-GIL *et al.*, 2000).

Lu & Hegemann (1998) em um estudo onde foi testada a degradação biológica de um efluente contendo concentrações variadas de formaldeído em ensaios de batelada, verificaram os efeitos da toxicidade do composto orgânico. Observaram que o formaldeído é tóxico para a digestão anaeróbia e que a inibição, com relação à produção de gás e remoção de DQO, geralmente, torna-se maior com o aumento da concentração do aldeído.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Filtros biológicos do Sistema 1

Para a 1ª etapa desse estudo foi utilizado um sistema já existente, o mesmo utilizado por Domingues (2005), que era composto de um filtro anaeróbio (FA) seguido de um biofiltro aerado submerso (BAS), ambos com fluxo ascendente denominado “Sistema 1”. Montado em escala de bancada, localizava-se no Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas.

Os reatores foram confeccionados de barriletes de PVC com volume total de 10 L, altura total de 45 cm e diâmetro interno de 20 cm, cada um. Com o meio suporte, cada reator apresentava volume e altura útil de 8 L e 20 cm, respectivamente. Eram dotados de fundo falso, para melhor distribuição do efluente.

O BAS possuía dispositivos de aeração conectados a duas pedras porosas colocadas na base interna do reator e o meio suporte era constituído de anéis de polipropileno perfurados (bobes para cabelo nº 0, marca Dompel) com 1,4 cm de diâmetro, 1,5 cm de altura e 90 % de índice de vazios. Neste reator foi inserido um sistema que possibilita a coleta de anéis de diversas alturas do reator.

Para o bombeamento do efluente, uma bomba peristáltica, marca Cole-Parmer Instrument Company, modelo nº 7568-10, foi utilizada.

4.2. Montagem e operação dos filtros biológicos do Sistema 2

O Sistema 2 que foi utilizado na 2ª etapa de estudo foi construído de forma similar ao Sistema 1, porém, algumas diferenças foram implantadas.

Esse sistema foi montado no mesmo local onde se situava o Sistema 1 e, para sua confecção, foram utilizados dois barriletes de PVC, com altura total de 42 cm, diâmetro de 30 cm, volume total de 20 L e volume útil de 17,6 L, cada. Sendo um, o filtro anaeróbico (FA) e o outro, um biofiltro aerado submerso (BAS) ambos alimentados por um galão onde o afluente ficava armazenado. (Figura 4.1).

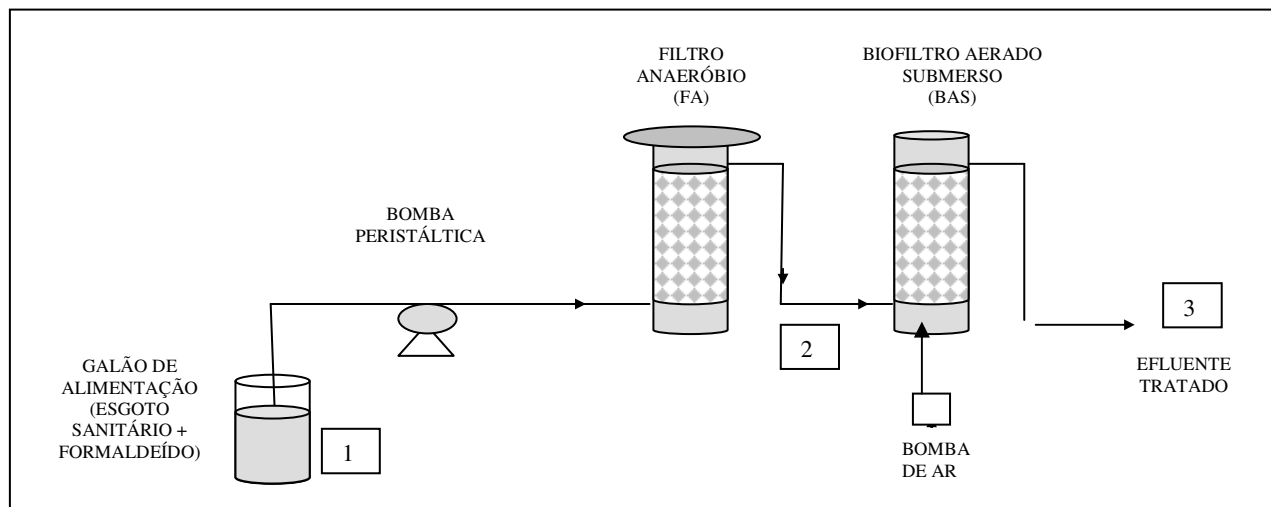


Figura 4.1. Esquema do Sistema 2.

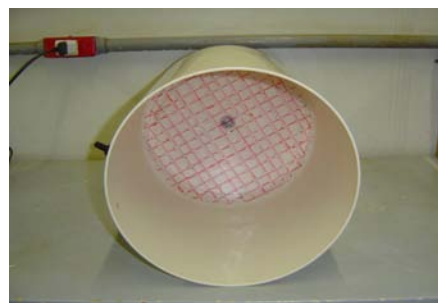
Os filtros possuíam fundos falsos perfurados, para a melhor distribuição do efluente (Figura 4.2) e foram colocados a 4,5 cm do fundo do reator. Os dois reatores foram conectados por meio de mangueiras de 1/2" polegada.

No BAS foram inseridas, na região abaixo do fundo falso, quatro pontas porosas, conectadas a compressores de ar, utilizados em aquários, para o fornecimento de oxigênio como é mostrado na Figura 4.3a.

Cada reator foi preenchido com material suporte composto de anéis de Raschig de 1,5 cm de altura e 1,5 cm de diâmetro, com um volume de 0,10 mL (Figura 4.3b) e sistemas para possibilitar a coleta desses anéis ao longo da altura do reator. Para isso foram montados cestos de polipropileno perfurados com 5 cm de altura por 4 cm de diâmetro e preenchidos com os anéis de Raschig. Os cestos foram dispostos verticalmente em cada reator, de modo que pudessem ser removidos quando necessário (Figura 4.4). No entanto, não foi realizado nenhum estudo, neste trabalho, com a utilização dos cestos.



(a)



(b)

Figura 4.2. (a) Barrilete e fundo falso; (b) reator montado com o fundo falso.



(a)



(b)

Figura 4.3. (a) Pontas porosas no fundo do reator; (b) reator preenchido com os anéis de Raschig.



Figura 4.4. Cestos para coleta de anéis de Raschig ao longo do reator.

Foi utilizada uma bomba peristáltica da marca Coler Parmer Instrument Co para o bombeamento do esgoto bruto ao FA. No entanto, este modelo não possui regulagem de vazão e esta ultrapassava as necessidades do projeto, por isso foi ajustada por meio de um temporizador que controlava seu funcionamento ao longo do dia (vide item 4.5).

A agitação do esgoto no galão de alimentação do sistema foi realizada por meio de uma bomba submersa, com funcionamento contínuo, marca Sarlo, modelo nº 180, utilizada em aquários.

Na Figura 4.5 o Sistema 2 é mostrado já montado e em funcionamento no Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil da Unicamp.



Figura 4.5. Reatores que compõe o Sistema 2, à direita o FA e à esquerda o BAS.

4.3. Etapas de estudo

O presente trabalho foi constituído de 2 etapas. Na 1ª etapa, foi aplicado formaldeído ao esgoto sanitário afluente ao Sistema 1 a uma concentração de 50 mg L^{-1} . Esta fase durou 30 dias e teve como intuito verificar quais seriam os efeitos produzidos pelo composto no sistema construído em menor escala, para que se pudesse utilizar o Sistema 2 com maior segurança.

Essa etapa foi considerada como um teste, visto que não foi encontrada na literatura a aplicação do formaldeído ao esgoto sanitário afluente a um sistema biológico. Normalmente o substrato utilizado era constituído de uma solução de nutrientes dosados em proporções necessárias ao tratamento.

Na 2ª etapa foram aplicadas, além de 50 mg L^{-1} , as concentrações de 100, 200 e 400 mg L^{-1} de formaldeído ao esgoto sanitário afluente ao Sistema 2.

4.4. Substrato

Durante 173 dias de operação do Sistema 1 e 147 dias do Sistema 2 o substrato utilizado foi somente esgoto sanitário, coletados na estação de tratamento de esgoto de Campinas, chamada “ETE Samambaia”, cuja operação é responsabilidade da SANASA, empresa concessionária de saneamento do município.

A coleta foi realizada, geralmente entre as 8h 30 min e 9h 30 min, a cada 15 dias ou conforme a necessidade, de modo que não houvesse falta na alimentação dos reatores. O esgoto foi armazenado em galões de 20 e 25 litros e ficava estocado no laboratório onde os Sistemas 1 e 2 estavam instalados.

O ponto de coleta definido na ETE foi após a passagem do esgoto pelo tratamento preliminar - gradeamento e caixa de areia - para evitar entupimentos das mangueiras e danos às bombas.

Cada Sistema possuía um galão de alimentação de 50 litros onde era armazenado o substrato durante um período de 24 a 48 h, dependendo da vazão diária dos reatores. Para abastecer estes galões o esgoto sanitário era peneirado (peneira com malha de aproximadamente 2 mm) para retirar os materiais remanescentes que pudessem causar entupimentos nas bombas submersas utilizadas para a agitação do meio.

Em uma primeira etapa, que teve duração de 30 dias, o formaldeído era adicionado ao esgoto sanitário que entrava no Sistema 1 a uma concentração de 50 mg L^{-1} . Para isso, foi empregada uma solução formol P.A. – que contém 35 a 40% de formaldeído e 10 a 15% de metanol - padronizada por titulometria pelo Método Oficial da AOAC (1995) que utiliza Peróxido de Hidrogênio.

Os substratos empregados no trabalho foram esgoto sanitário e formol - constituído de 35 a 40% de formaldeído.

Esta etapa teve como objetivo verificar quais os efeitos que este composto provocaria no Sistema 1, que já estava em funcionamento e estabilizado a um tempo maior que o Sistema 2.

Posteriormente, logo após ser mais bem definida a metodologia de quantificação do formaldeído, este começou a ser aplicado também ao esgoto sanitário que entrada no Sistema 2 em concentrações de 50, 100, 200, e 400 mg L⁻¹. E em cada concentração houve pelo menos um período de 30 dias de operação.

4.5. Operação do Sistema 1

Anteriormente à utilização do Sistema 1 no presente trabalho, ele também foi empregado por Domingues (2005) que o operou somente com esgoto sanitário por cerca de 352 dias com TDH variando entre 7,3 e 4,2 h. Após este período, durante cerca de 180 dias, ficou sob regime de recirculação parcial, ou seja, o sistema era alimentado com esgoto sanitário mais ou menos a cada três dias e o restante do tempo era recirculado.

Para o esse trabalho, o Sistema 1 foi colocado novamente em regime contínuo de operação (vide item 4.2) a partir do 15 de março de 2005. Foi alimentado somente com esgoto sanitário durante 173 dias e depois adicionando a ele 50 mg L⁻¹ de formaldeído durante 30 dias, conforme citado no item 4.4.

O Sistema foi iniciado com um TDH de 12 h em cada reator e assim permaneceu até o 8º dia de operação quando este foi diminuído para 5 h com o intuito de elevar o pH de saída do BAS, que variou entre 4,5 e 6,15. Com a diminuição do TDH haveria maior quantidade de substrato disponível no sistema para as bactérias, fato que poderia auxiliar no equilíbrio do pH. A partir deste dia o tempo de detenção hidráulica médio foi aumentado gradativamente até atingir 12 h, em cada reator, ou seja, 24 h no sistema, que ocorreu no 28º dia de operação.

Porém para que os reatores atingissem este valor de TDH, o funcionamento da bomba peristáltica, cuja vazão mínima era de 27 mL min⁻¹, ou 1,6 L h⁻¹, foi controlado por um temporizador, regulado da seguinte maneira: o temporizador possuía 96

períodos de 15 minutos de funcionamento cada, sendo para cada período 405 mL bombeados. Deste modo estava programado para ligar 40 vezes durante o dia, que resultava em $16,2 \text{ L d}^{-1}$ e um TDH de 24 h no total do Sistema.

O sistema 1 foi monitorado, durante todo o período de operação (173 dias alimentado somente com esgoto sanitário mais 30 dias com a aplicação de 50 mg L^{-1} de formol) pelas análises citadas no item 4.7.

4.6. Partida do Sistema 2

Foram inoculados no filtro anaeróbio 3,6 L de lodo (volume do fundo falso, que representa em torno de 20 % de seu volume útil), provenientes do reator anaeróbio do Sistema 1. O restante do filtro foi preenchido com esgoto sanitário e deixado por volta de 24 h em repouso sendo realizado o mesmo procedimento no biofiltro aerado submerso, porém sem inoculação de lodo. No dia seguinte (7 de junho de 2005) ocorreu a partida ou *start-up* do Sistema que passou a trabalhar com 24 h de TDH médio e 12 h em cada reator. Era alimentado somente com esgoto sanitário sem adição de formaldeído por um período de 147 dias.

No entanto, para que cada reator, cujo volume útil era de 17,6 L, trabalhasse com este TDH e, conseqüentemente vazão diária de 35 L, a bomba peristáltica utilizada (vazão de 110 mL min^{-1} ou $6,6 \text{ L h}^{-1}$) foi controlada por um temporizador que estava regulado da seguinte maneira: seus dispositivos permitiram o funcionamento automático de 16 períodos de 20 minutos, intercalados por pausas de 70 minutos, garantindo uma vazão de $35,2 \text{ L d}^{-1}$ para o Sistema. Este procedimento de operação permitia que a bomba funcionasse por um tempo total de 5,3 h por dia.

O tempo de detenção hidráulica médio do Sistema era de 24 h.

Na Tabela 4.1 estão resumidas as condições operacionais dos Sistemas 1 e 2.

Tabela 4.1. Condições operacionais dos sistemas 1 e 2.

	TDH médio (h)	Vazão média do Sistema (L h^{-1})	Volume útil do Sistema (L)	Vazão da bomba peristáltica (L h^{-1})
Sistema 1	24	0,67	16	1,6
Sistema 2	24	1,47	35	6,6

4.7. Métodos analíticos utilizados

Os métodos analíticos utilizados para o monitoramento dos Sistemas 1 e 2 foram os seguintes:

- ♦ pH
- ♦ Alcalinidade Total (AT)
- ♦ Alcalinidade Parcial (AP)
- ♦ Oxigênio Dissolvido (OD) (somente no BAS de cada sistema)
- ♦ Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV)
- ♦ Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Estes parâmetros foram separadamente analisados nos Sistemas 1 e 2, durante o período de operação de cada um, nos seguintes pontos: galão de alimentação dos Sistemas (entradas), efluente dos Filtros Anaeróbios e efluente do Biofiltros Aerados Submersos (saídas dos Sistemas), com exceção da análise de Oxigênio Dissolvido que foi realizada somente em amostras retiradas das superfícies dos BAS de cada sistema.

A série de nitrogênio (Nitrogênio Amoniacal, Nitrogênio Orgânico, Nitrito e Nitrato) foram realizados somente no Sistema 2 e os Sólidos em Suspensão Totais, Fixos e Voláteis (SST, SSF e SSV) foram monitorados durante um período do Sistema 1 e durante todo o período estudado do Sistema 2.

As análises de DQO, AT, SST, SSF, SSV, nitrogênio amoniacal e orgânico foram realizadas semanalmente segundo os métodos descritos em APHA (1998).

As análises DQO dos efluentes dos BAS (saídas dos Sistemas) foram realizadas a partir das amostras decantadas. Para isso a amostra era deixada por 10 minutos em um béquer de 100 mL e coletado o líquido sobrenadante. Este tempo foi estipulado, pois os sólidos que saíam no efluente apresentavam boa sedimentabilidade e rapidamente a amostra se apresentava visualmente decantada.

Em um certo período do trabalho, após a aplicação do formaldeído, a DQO filtrada também foi analisada. Foram utilizados filtros de porosidade de 1,2 µm.

A AP foi analisada segundo a metodologia descrita por RIPLEY *et al.* (1986), na qual sugere que a relação entre a alcalinidade parcial (titulação até pH 5,75) e

alcalinidade intermediária (titulação do pH 5,75 até 4,5) é importante para o monitoramento da digestão anaeróbia.

Os Ácidos Orgânicos Voláteis foram monitorados segundo o método proposto por DiLallo (1961). O pH foi diariamente medido por um pHmetro marca Digimed e o OD 1 a 2 vezes por semana por um oxímetro com eletrodo de membrana marca Orion.

As determinações de nitrato e nitrito foram realizadas, semanalmente, por meio de metodologias (kits) desenvolvidas para o espectrofotômetro DR 4000, marca Hach.

A Alcalinidade Total, Parcial e o AOV foram analisados 2 a 3 vezes por semana nos Sistemas 1 e 2.

4.8. Metodologia para quantificação do formaldeído

Para quantificar o formaldeído, o método do ácido cromotrópico foi escolhido por ser largamente utilizado, ser uma técnica difundida e muito citada na literatura. Além disso, tem poucos interferentes, é bastante sensível, específico para formaldeído e de fácil execução. No entanto, apresentou uma desvantagem relacionada ao presente trabalho porque nitratos e nitritos interferem na análise reagindo com o ácido cromotrópico em meio ácido.

E, como visto, os biofiltros aerados submersos normalmente promovem a nitrificação de compostos nitrogenados, devido à sua capacidade de formar uma biomassa específica para tal. Sendo assim, alguns testes foram conduzidos para verificar a influência do nitrato e do nitrito neste método sendo descritos sucintamente nos itens posteriores.

4.8.1. Padronização da solução de formaldeído

Para a realização dos testes, uma solução de formaldeído foi preparada em uma concentração de 1000 mg L^{-1} , pois segundo Lodge Jr. (1971), assim ela pode permanecer estável por até três meses caso seja armazenada ao abrigo da luz e do calor. A sua padronização foi realizada segundo Método Oficial da AOAC (1995), pelo método do Peróxido de Hidrogênio (titulométrico).

4.8.2. Curva analítica

A curva analítica para a determinação do formaldeído foi construída de acordo com o método modificado NIOSH proposto por Georchiou & Ho (1989).

A partir da solução de formaldeído (1000 mg L^{-1}) padronizada, preparou-se outra com concentração de $5 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$. Posteriormente, foram feitas diluições até a obtenção dos valores desejados de formaldeído e o método do ácido cromotrópico, citado acima, foi aplicado para a construção de uma curva analítica.

Em tubos de 10 mL foram adicionadas as quantias de solução de H_2CO e água desionizada para a obtenção das concentrações desejadas. Posteriormente foi adicionada uma gota de uma solução de bissulfito de sódio a 8 % e uréia a 10% e 300 μL de solução de ácido cromotrópico a 5 %, preparada no dia e protegida da luz. Os tubos foram agitados e adicionados 3 mL de ácido sulfúrico concentrado (96 %). Após nova agitação foram cobertos com filme de teflon[®] e levados ao banho-maria por 1 hora (previamente aquecido). Depois de retirados, ao atingirem a temperatura ambiente, foram agitados e lidos no espectrofotômetro em cubeta com caminho óptico de 1 cm a uma absorbância de 580 nm contra um branco.

4.8.3. Teste do método do ácido cromotrópico com diferentes concentrações de nitrato e formaldeído

A intenção do teste foi verificar e quantificar a interferência do nitrato na determinação do formaldeído, a partir de soluções padronizadas de ambos. Deste modo, foi preparada uma solução com concentração de 100 mg L^{-1} a partir do sal KNO_3 , anteriormente seco em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Com diluição desta solução foram preparadas as seguintes concentrações de nitrato: 0; 1; 5; 10; 20 $\text{mg NO}_3 \text{ L}^{-1}$. À elas foi adicionado formaldeído da solução padronizada (vide item 4.8.1) de forma que apresentassem concentração final de $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ do aldeído na amostra. O método do ácido cromotrópico foi aplicado.

4.8.4. Coluna de zinco

Os testes realizados com o intuito de eliminar, minimizar ou mesmo quantificar a interferência que o nitrato e o nitrito proporcionavam na análise do ácido cromotrópico não deram bons resultados.

Desta forma, foram empregadas colunas de zinco utilizadas no sistema FIA de acordo com Faria e Pasquini (1991) para analisar nitrato e nitrito. O seu princípio de funcionamento é reduzir as formas oxidadas de nitrogênio, nitritos e nitratos à amônia quando entram em contato com o cobre que recobre o zinco.

De acordo com o método descrito por Faria e Pasquini (1991) as colunas eram constituídas de tubos de Tygon (2 mm de diâmetro interno por 100 mm de comprimento) que foram preenchidos com zinco metálico granulado (20 mesh) e pequenos pedaços de algodão nas extremidades para evitar a perda de material.

A ativação das colunas era realizada pela passagem, em seu interior, de uma solução de sulfato de cobre 0,1 M .

Foram realizados diversos testes com estas colunas de zinco, porém no presente trabalho será descrito somente aquele que definiu qual seria a adaptação necessária para analisar formaldeído em um efluente com concentrações altas de nitrato por meio do ácido cromotrópico.

Para o teste, a concentração de nitrato de uma amostra do efluente do BAS foi medida e posteriormente diluída a 20 %. Uma porção dessa amostra foi retirada (15 mL) e recirculada, com o auxílio de uma bomba peristáltica, durante 2h e 15 min por uma coluna de zinco e depois com outra – ambas previamente ativadas com a solução de sulfato de cobre - resultando em 4h e 30 min.

A troca da coluna era necessária, pois ficava saturada após esse período de recirculação.

A bomba funcionava com uma vazão de média de 0,94 mL / min.

À essa amostra e também à uma amostra em branco foi adicionado formaldeído de forma que a concentração final dele fosse de 0,2 mg L⁻¹. Após este procedimento o método do ácido cromotrópico foi aplicado (conforme item 4.7.2).

4.8.5. Avaliação estatística dos resultados dos testes de quantificação de formaldeído

Para verificar se havia diferença significativa entre a média experimental e o valor teórico o seguinte teste estatístico foi aplicado:

$$t = (m\acute{e}dia - \mu) \sqrt{n / s}$$

Onde:

média = média experimental

μ = valor verdadeiro

n = número de amostras

s = desvio padrão

4.8.6. Avaliação estatística dos resultados da remoção de formaldeído no Sistema 2

Para melhor avaliação do desempenho do Sistema 2 quanto à degradação do formaldeído, foi realizada uma análise estatística cujo método é o de “Comparação de médias de duas amostras” de acordo com Miller e Miller (1993).

O intuito foi avaliar se haviam diferenças significativas no desempenho do FA, do BAS e do Sistema na degradação do formaldeído, nas diferentes concentrações aplicadas comparadas entre si para cada unidade do Sistema.

Esta análise estatística utiliza os valores de média, desvio padrão e número de amostras para determinar o “*t de students*”, segundo a equação 4.1 :

$$T_{\text{calculado}} = |X_1 - X_2| / (S_1^2/n_1 + S_2^2/n_2)^{0,5} \quad (4.1)$$

Onde:

X_1 = média da amostra 1 em módulo;

X_2 = média da amostra 2 em módulo;

S_1 = desvio padrão da amostra 1;

S_2 = desvio padrão da amostra 2;

n_1 = número de amostras da amostra 1, que geraram a média;

n_2 = número de amostras da amostra 2, que geraram a média;

O grau de liberdade é calculado pela equação 4.2:

$$\text{Graus de liberdade} = \{(S_1^2/n_1 + S_2^2/n_2)^2 / [(S_1^2/n_1)^2/(n_1+1) + (S_2^2/n_2)^2/(n_2+1)]\} - 2 \quad (4.2)$$

Onde:

S_1 = desvio padrão da amostra 1;

S_2 = desvio padrão da amostra 2;

n_1 = número de amostras da amostra 1, que geraram a média;

n_2 = número de amostras da amostra 2, que geraram a média.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Operação do Sistema 1 sem adição de formaldeído

O Sistema 1 foi utilizado neste trabalho com o intuito de verificar sua operação sem a adição de formol e posteriormente com a aplicação de 50 mg L^{-1} deste aldeído.

A escolha desse Sistema em primeiro lugar foi pelo fato de possuir a biomassa formada, apesar de não adaptada ao formaldeído, e estar estabilizado a mais tempo que o Sistema 2. Assim, seria possível trabalhar posteriormente com maior segurança no Sistema 2.

A cautela se deve ao fato de não ter sido encontrados na literatura relatos sobre a utilização do esgoto sanitário com adição de formaldeído. Normalmente são empregados substratos com quantidades de nutrientes controladas, além do formaldeído, que na maioria dos casos é a única fonte de carbono.

A operação em regime contínuo do Sistema 1 começou em 15 de março de 2005, que até o momento estava trabalhando sob recirculação parcial.

No início da operação do Sistema 1, mais precisamente, nos primeiros 28 dias, houve mudanças no tempo de detenção hidráulica para promover uma adaptação às novas condições do sistema.

Iniciou-se a operação com um TDH médio de 12 h em cada reator e permaneceu até o 8º dia de operação, quando o TDH foi diminuído para 5 h com o intuito de aumentar a carga orgânica afluenta, visto que o sistema havia permanecido bastante tempo sob recirculação. A partir deste dia o tempo de detenção hidráulica foi aumentado gradativamente até atingir 12 h, em cada reator, que ocorreu no 28º dia de operação do Sistema.

Após este período não houve mais mudanças no tempo de detenção hidráulica, e o sistema foi operado por mais 145 dias, que correspondem ao período do 29^o ao 173^o dia de operação, totalizando 173 dias.

O Sistema 1 foi alimentado somente com esgoto sanitário sem aplicação de formol. Posteriormente, o Sistema foi submetido a um período de 30 dias com aplicação de formol ao esgoto sanitário (50 mg/L), que foi discutido em outro item separadamente.

Na Tabela 5.1 são mostrados os valores mínimos e máximos, a média $\pm$ o desvio padrão dos parâmetros analisados no afluente ao sistema (esgoto bruto), no efluente do filtro anaeróbio (FA) e efluente do biofiltro aerado submerso (BAS), durante o período de operação do Sistema 1.

Tabela 5.1. Valores máximos e mínimos, média ($\bar{x}$) e desvio padrão (S) dos parâmetros analisados no período de operação do Sistema 1.

Parâmetro	Afluente (esgoto bruto)		Efluente FA		Efluente BAS	
	Valores min. e max.	$\bar{x} \pm S$	Valores min. e max.	$\bar{x} \pm S$	Valores min. e max.	$\bar{x} \pm S$
pH	6,9 a 8,0	-	7,0 a 7,8	-	4,0 a 7,8	-
Alc. Parcial (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	125 a 365	277 $\pm$ 59	125 a 408	289 $\pm$ 69	0 a 278	35 $\pm$ 65
Alc. Total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	144 a 494	344 $\pm$ 88	144 a 518	350 $\pm$ 95	0 a 336	49 $\pm$ 74
Relação Al/AP	-	-	0,06 a 0,56	0,22 $\pm$ 0,10	-	-
AOV (mg Hac L ⁻¹)	23 a 287	111 $\pm$ 58	23 a 383	97 $\pm$ 62	23 a 205	68 $\pm$ 40
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	119 a 924	547 $\pm$ 208	89 a 891	304 $\pm$ 224	54 a 177	102 $\pm$ 36

Nas Figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 são apresentadas as variações temporais dos valores de pH, da alcalinidade parcial, da alcalinidade total e da relação Al/AP, respectivamente.

Nas Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 são apresentadas as concentrações, ao longo do tempo, dos ácidos orgânicos voláteis (AOV), da DQO e de suas porcentagens de remoção no Sistema 1, respectivamente.

É possível observar pelos resultados contidos na Figura 5.1, que houve pouca variação entre o pH do esgoto bruto e do FA, o qual permaneceu entre 6,9 a 8,0.

Este comportamento influencia de maneira positiva o processo anaeróbico, pois favorece o crescimento das bactérias produtoras de metano - que é ótimo na faixa de pH entre 6,5 a 7,5 – mas, são capazes de se manterem ativas entre valores de 6 a 8. (VAN HAANDEL LETTINGA &, 1994; CHERNICHARO, 1997).

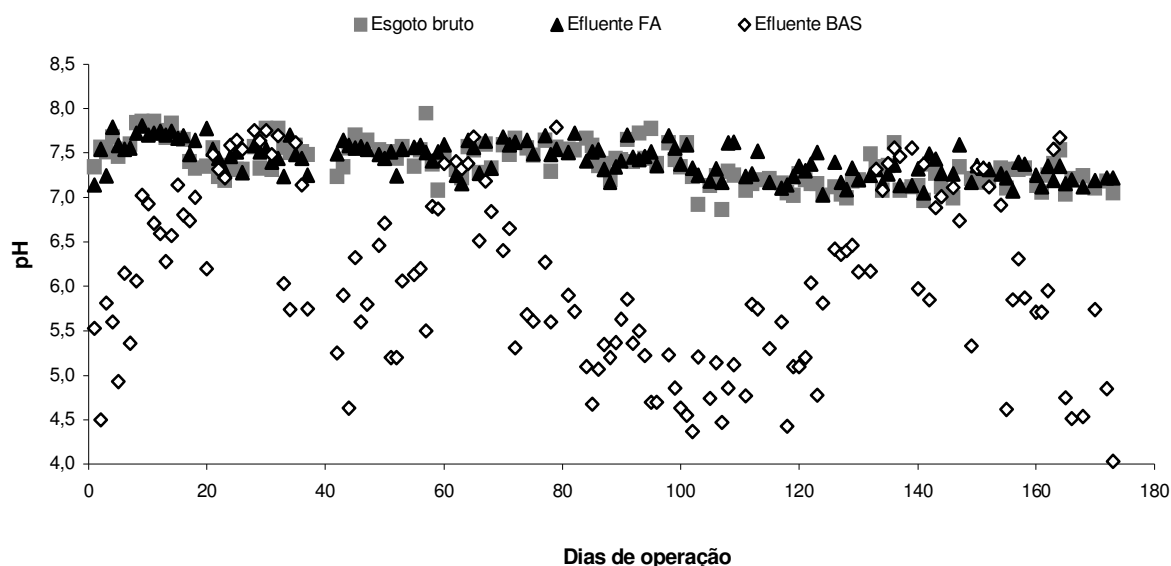


Figura 5.1. Variação temporal do pH no Sistema 1.

A maior atenção dispensada às bactérias metanogênicas dentro da digestão anaeróbia ocorre pelo fato das outras bactérias envolvidas no processo, como as produtoras de ácidos, serem mais tolerantes às mudanças de pH, permanecendo em atividade em um valor tão baixo quanto 4,5 (CHERNICHARO, 1997).

Verifica-se, também, uma grande variação do valor de pH no efluente do BAS, que se manteve 88% dos dias analisados abaixo das demais unidades do Sistema (Figura 5.1).

Observa-se também nas Figuras 5.2 e 5.3, que a alcalinidade do BAS esteve, neste período estudado, abaixo dos outros pontos e chegou até em concentrações próximas a zero, mostrando que houve consumo de alcalinidade dentro deste reator. Esse fato, provavelmente, se deve à nitrificação dos compostos nitrogenados presentes no esgoto bruto e no efluente do FA, pois nesse processo a alcalinidade é consumida e os íons H^+ são liberados, baixando o pH do meio (Figura 5.1), de acordo com Von Sperling (1997).

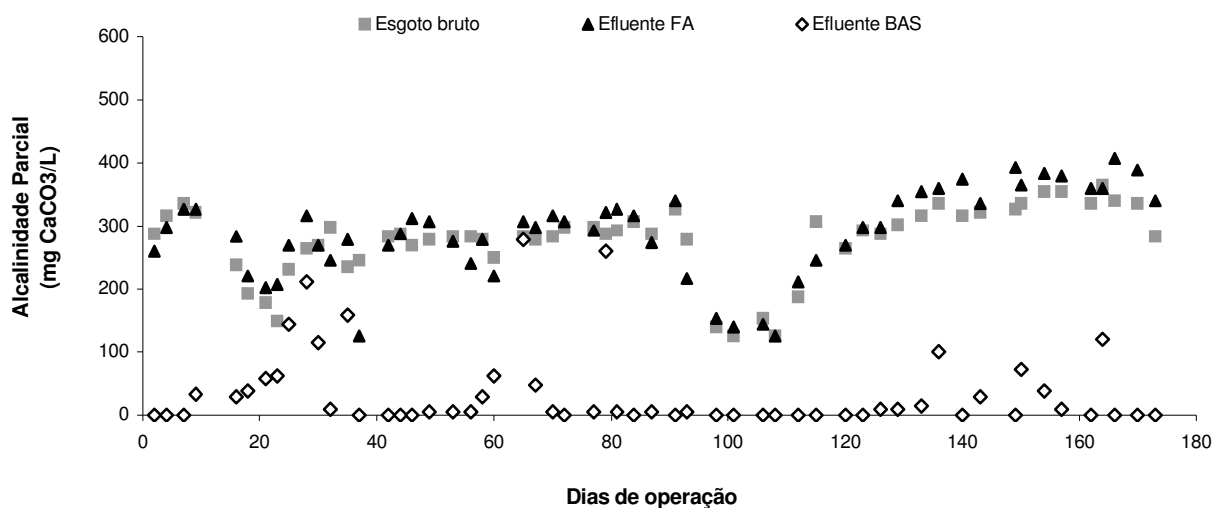


Figura 5.2. Variação temporal da alcalinidade parcial no Sistema 1.

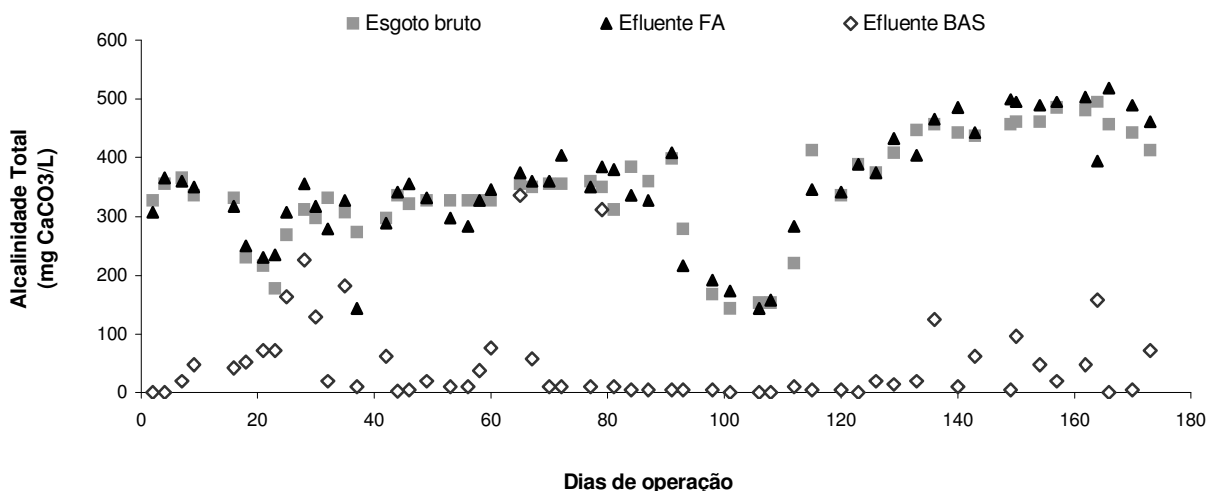


Figura 5.3. Variação temporal da alcalinidade total no Sistema 1.

A concentração da alcalinidade parcial no efluente do FA (Figura 5.2) manteve-se 73% do tempo analisado acima do esgoto bruto - afluente ao sistema. Este fato indica que o consumo da alcalinidade foi menor que o aumento de sua concentração neste reator. Portanto, a alcalinidade no FA, resultado da soma da concentração afluente mais a gerada pelas reações da degradação anaeróbia, foi suficiente para manter o pH do reator dentro da faixa ótima (Figura 5.1).

É importante ressaltar, também, que a alta concentração afluente se deve às características do próprio esgoto que possui uma carga orgânica elevada. Esta afirmação está baseada nos valores de DQO (Figura 5.6).

Com isso pode-se verificar nas Figuras 5.2. e 5.3, uma queda nas concentrações de alcalinidade parcial e total, respectivamente, do esgoto bruto entre os dias de operação 98 e 112 que coincidem com menores valores de DQO do mesmo ponto.

Os valores resultantes da razão entre a alcalinidade intermediária e a parcial do efluente do filtro anaeróbio (Figura 5.4) permaneceram iguais ou menores que 0,3 até o 112º dia de operação, com exceção somente do 60º dia, atingindo um valor de 0,56. Com o acúmulo de AOV no filtro anaeróbio em dias anteriores ao 60º, a alcalinidade parcial do meio (alcalinidade bicarbonato) foi consumida em maior quantidade ao reagir com os ácidos orgânicos voláteis, aumentando assim a relação AI/AP.

Valores abaixo de 0,3 foram indicativos de estabilidade da digestão anaeróbia em um trabalho conduzido por Ripley *et al.* (1986).

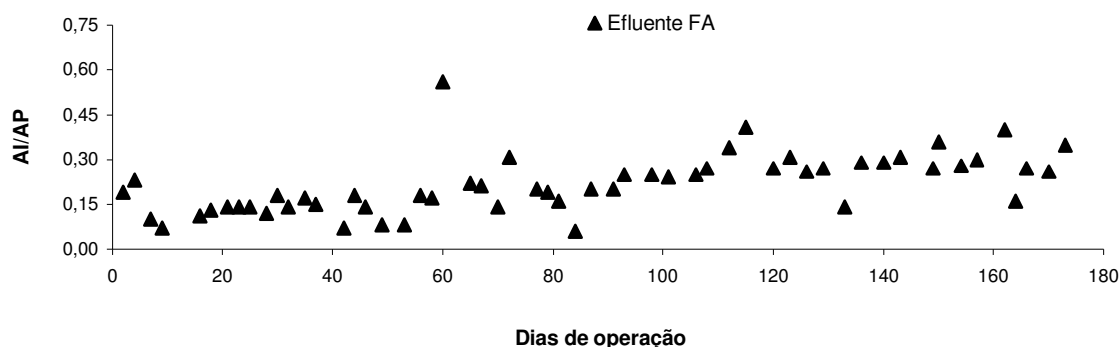


Figura 5.4. Variação temporal dos valores da relação de AI/AP no filtro anaeróbio (FA) do Sistema 1.

Verifica-se que o esgoto bruto apresentou, a partir do dia 49 de operação, concentrações elevadas de AOV (Figura 5.5). No entanto, o FA foi capaz de assimilar e transformar, tanto os ácidos orgânicos voláteis provenientes do esgoto bruto como os que normalmente são gerados nas reações de degradação da matéria orgânica na digestão anaeróbia, pois apresentou em 77 % das análises realizadas concentrações menores que as observadas no esgoto bruto. Somente nos dias 56, 77 e 115 de operação houve um acúmulo maior destes compostos no FA, porém foram assimilados pelo BAS, mantendo novamente o equilíbrio do sistema.

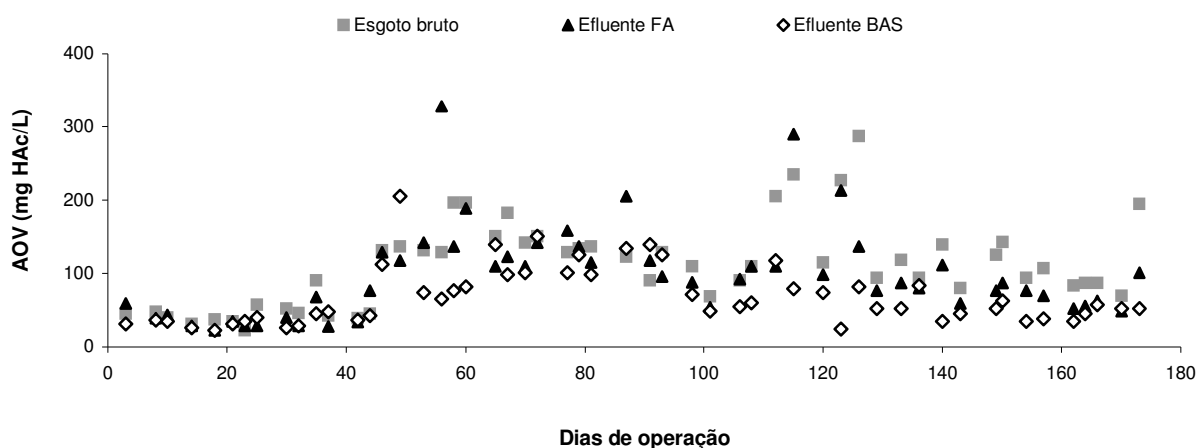


Figura 5.5. Variação temporal dos ácidos orgânicos voláteis (AOV) no Sistema 1.

Na Figura 5.6 é possível verificar que os valores de DQO no afluente ao Sistema (esgoto bruto), variaram com o decorrer dos dias de operação. No entanto, este comportamento se deve às características do próprio esgoto, visto que é coletado em uma estação de tratamento em funcionamento no município e, portanto sujeito às variações de carga orgânica de um efluente real.

No filtro anaeróbio a matéria orgânica afluente foi removida com eficiência média de $47 \pm 27 \%$ (Figura 5.7) e, normalmente sua eficiência aumentava quanto maior era a carga que recebia. Somente nos dias 22, 64 e 85 de operação o valor de DQO do efluente anaeróbio foi maior que o esgoto afluente, pois uma porção de lodo saiu juntamente com o efluente tratado, o que poderia indicar a necessidade de retirada

do excesso de biomassa dentro do reator. No entanto, esse problema ocorreu em semanas isoladas e não se repetiu nas posteriores. Além disso, já haviam sido realizadas duas retiradas de 1 litro de lodo, cada uma, no FA, nos dias 9 e 17 de operação, pois havia sido observada expansão da altura líquida do reator.

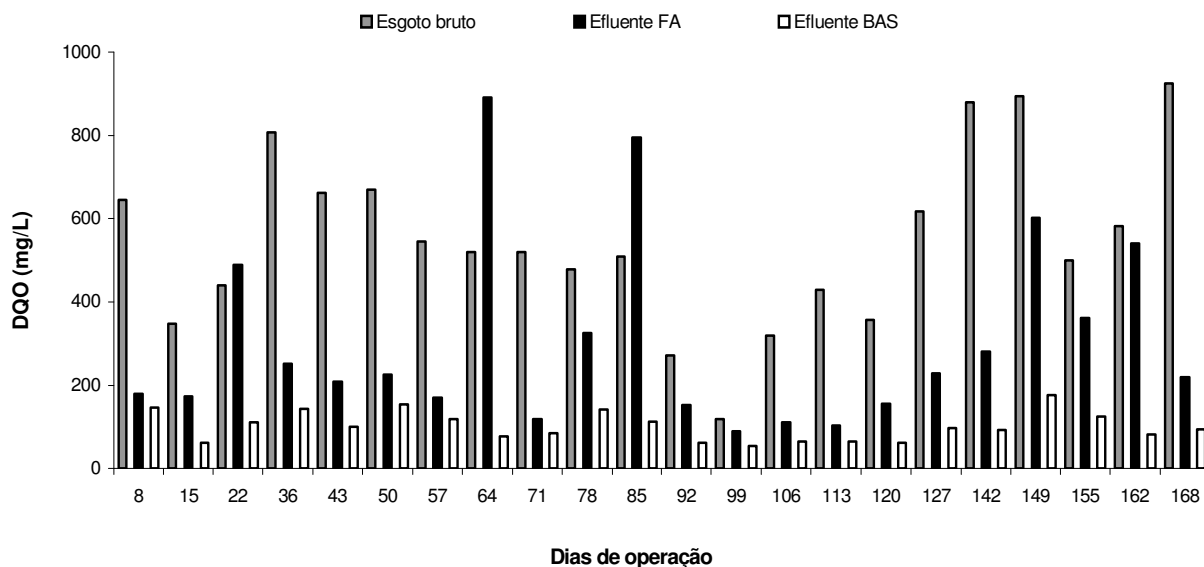


Figura 5.6. Variação temporal das concentrações de DQO no Sistema 1.

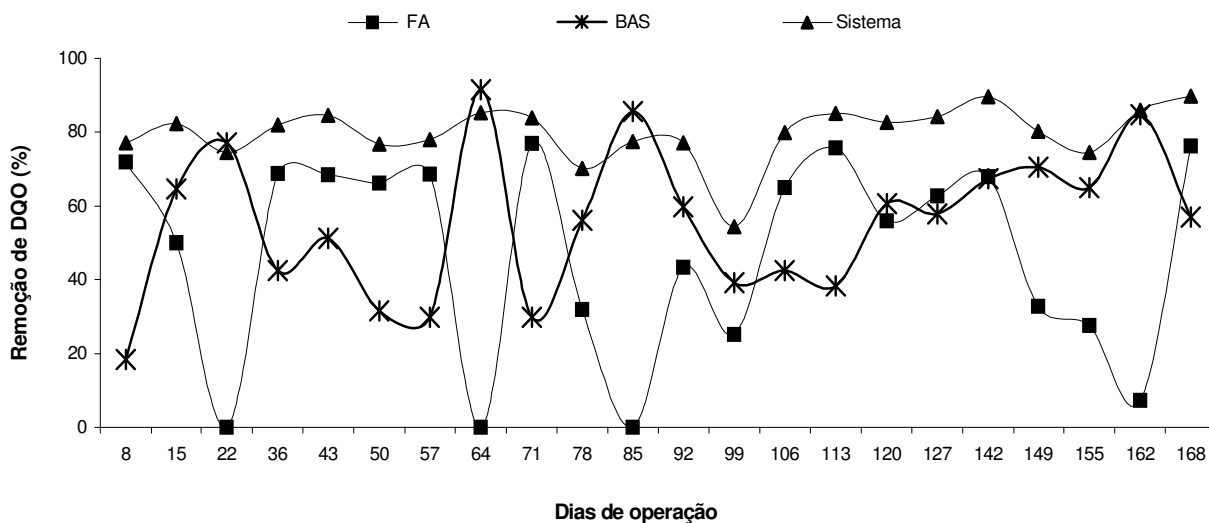


Figura 5.7. Variação temporal das porcentagens de remoção de DQO no Sistema 1.

Os valores de DQO do efluente do BAS mostraram-se bastante estáveis e sua eficiência de remoção se alternou com a do FA. Os dois reatores se equilibraram na remoção da matéria orgânica (Figura 5.7).

O BAS foi capaz de obter uma eficiência melhor na remoção de DQO caso esta estivesse baixa no FA. Porém, se nesse último houvesse uma boa resposta frente à carga orgânica afluyente, havia uma diminuição na porcentagem de remoção do BAS. Este comportamento garantiu que a eficiência total do sistema se mantivesse mais estabilizada, sendo que em 59 % das análises realizadas neste período o sistema obteve remoção igual ou acima de 80 %. Entre os 41 % restantes, 78 % dos dias analisados a eficiência de remoção do sistema esteve igual ou acima de 75 %.

A queda na eficiência de remoção de DQO do sistema do dia 99 de operação provavelmente está relacionada à menor concentração afluyente, pois desta forma seria proporcionado um substrato com menor concentração para os reatores diminuindo seu desempenho.

Os valores de DQO do efluente do BAS são correspondentes à DQO decantada, pois havia a saída de sólidos no efluente do sistema, havendo a necessidade de um sistema de decantação posterior ao biofiltro aerado para complementação do tratamento.

Neste período de operação, o valor médio de DQO da saída do sistema, ou seja, do efluente do BAS foi de $102 \pm 36 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$.

5.1.1. Aplicação de formaldeído ao esgoto sanitário afluyente ao Sistema 1

Nesta etapa foi aplicado formol ao esgoto sanitário afluyente ao Sistema 1 a uma concentração de 50 mg L^{-1} . Este período abrangeu 30 dias de operação, também em sistema contínuo.

Não foi possível quantificar o formaldeído nesta fase, uma vez que a metodologia ainda não havia sido definida, pois havia necessidade de algumas adaptações. Portanto, foram monitorados os sólidos em suspensão totais e voláteis, além dos parâmetros anteriormente analisados, com o intuito de verificar possíveis efeitos da aplicação do formol ao Sistema 1.

A Tabela 5.2. apresenta os valores mínimos e máximos, a média e o desvio padrão obtidos pelos parâmetros analisados no Sistema 1 durante o período entre o 1º e o 30º dia de operação com aplicação de 50 mg L⁻¹ de formaldeído.

Tabela 5.2. Valores máximos e mínimos, média ($\bar{x}$) $\pm$ desvio padrão (S) dos parâmetros analisados durante o período de operação do Sistema 1 com aplicação de 50 mg L⁻¹ de formaldeído ao afluente (esgoto bruto)

Parâmetro	Afluente (esgoto bruto)		Efluente FA		Efluente BAS	
	Valores Min. e max.	$\bar{x} \pm S$	Valores min. e max.	$\bar{x} \pm S$	Valores min. e max.	$\bar{x} \pm S$
pH	6,9 a 7,6	-	6,9 a 7,3	-	4,8 a 7,6	-
Alc. Parcial (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	230 a 306	280 $\pm$ 23	288 a 337	319 $\pm$ 15	0 a 157	102 $\pm$ 43
Alc. Total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	284 a 424	393 $\pm$ 41	413 a 494	447 $\pm$ 22	10 a 207	131 $\pm$ 50
Relação Al/AP	-	-	0,29 a 0,58	0,40 $\pm$ 0,08	-	-
AOV (mg Hac L ⁻¹)	70 a 188	106 $\pm$ 33	56 a 261	117 $\pm$ 58	31 a 70	42 $\pm$ 12
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	530 a 798	699 $\pm$ 105	324 a 682	463 $\pm$ 157	59 a 125	92 $\pm$ 26
SST (mg L ⁻¹)	205 a 310	255 $\pm$ 49	105 a 160	133 $\pm$ 21	67 a 146	99 $\pm$ 31
SSV (mg L ⁻¹)	152 a 260	215 $\pm$ 46	100 a 136	115 $\pm$ 16	52 a 123	78 $\pm$ 28

Nas Figuras 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11 são apresentados os valores da variação temporal de pH, da alcalinidade parcial, da alcalinidade total e dos ácidos orgânicos voláteis (AOV), respectivamente, no Sistema 1 com aplicação de 50 mg L⁻¹ de formol.

A relação Al/AP, a concentração de DQO, as porcentagens de remoção de DQO, os sólidos em suspensão totais (SST) e os sólidos em suspensão voláteis (SSV) são apresentadas nas Figuras 5.12, 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16, respectivamente.

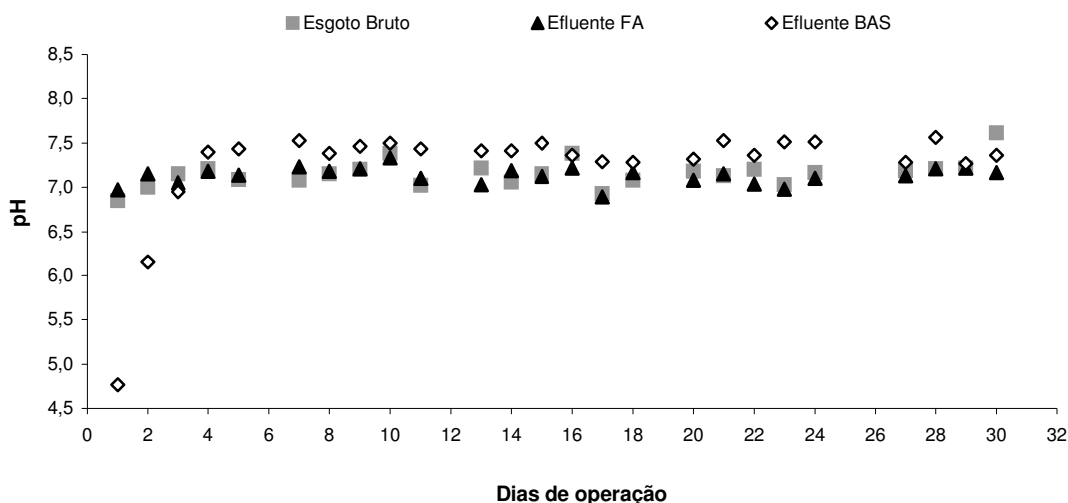


Figura 5.8. Variação temporal dos valores de pH no Sistema 1 com aplicação de 50 mg L⁻¹ de formaldeído.

É muito interessante notar a mudança nos valores do pH do efluente do BAS desta fase, com relação à anterior, onde não havia a adição de formaldeído (Figura 5.8).

Após dois dias do início da aplicação do composto orgânico, o pH deste reator tornou-se mais estável, porém numa faixa mais alta, ultrapassando na maior parte do tempo, os valores do esgoto bruto e do efluente do FA. Esses dois últimos não parecem ter sofrido modificações se comparados à fase anterior, pois permaneceram em todo o período com valores entre 6,9 e 7,5.

As alcalinidades parcial e total (Figuras 5.9 e 5.10), não parecem ter se alterado, tanto no esgoto bruto quanto no efluente do FA. Além disso, esse permaneceu com concentrações de alcalinidade sempre acima do afluente, mostrando que o reator se manteve estabilizado mesmo com a adição do aldeído.

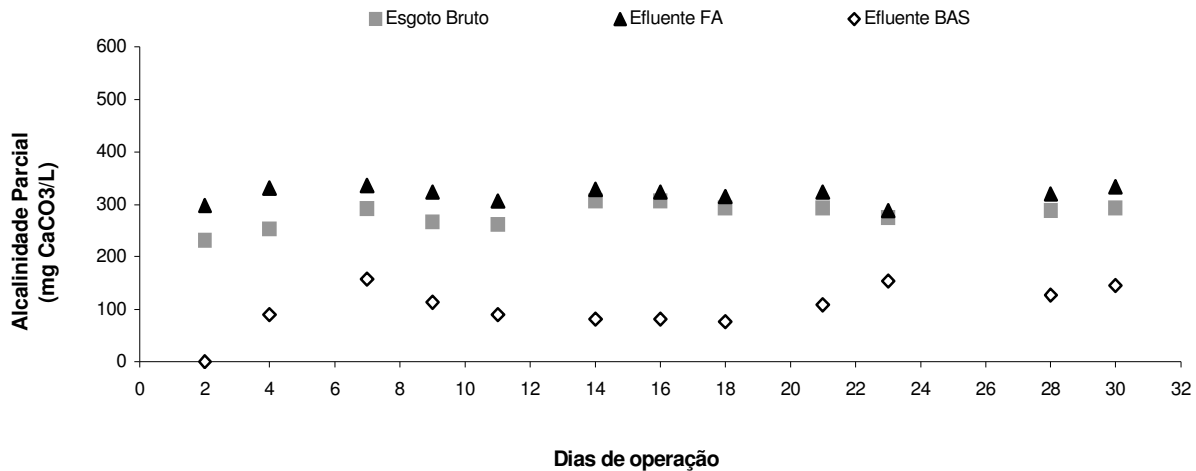


Figura 5.9. Variação temporal da alcalinidade parcial no Sistema 1 com aplicação de 50 mg L⁻¹ de formaldeído.

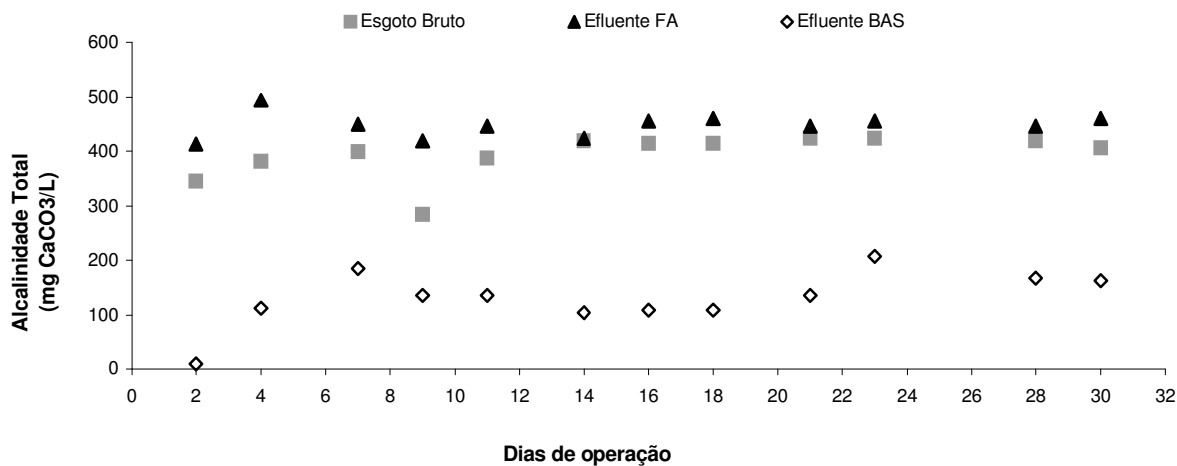


Figura 5.10. Variação temporal da alcalinidade total no Sistema 1 com aplicação de 50 mg L⁻¹ de formaldeído.

No efluente do BAS nota-se que houve um aumento da alcalinidade em relação ao período anterior de operação do Sistema, que pode ter acontecido por diversos motivos. Um deles seria a diminuição do número de bactérias responsáveis pelos processos de nitrificação, devido à presença do formaldeído, diminuindo assim, o

consumo de alcalinidade dentro do reator, elevando os valores de pH neste período. Outra possibilidade seria o aumento muito grande do número de bactérias heterotróficas no BAS em detrimento das nitrificantes, devido ao baixo desempenho do FA na degradação da matéria orgânica carbonácea.

Na Figura 5.11 nota-se que os valores de AOV do efluente do FA estiveram com concentrações mais altas que as do esgoto bruto nos primeiros 11 dias após a aplicação de formaldeído, com exceção apenas para o dia 2 de operação. Posteriormente a esse período, ocorreu o contrário, apenas no dia 23 de operação houve acúmulo dos ácidos orgânicos voláteis no FA.

No entanto, mesmo nos dias em que os AOV estavam acumulados no FA eles foram assimilados e convertidos no BAS, pois a concentração dentro desse reator foi menor em todas as análises realizadas, o que contribuiu para o equilíbrio do Sistema.

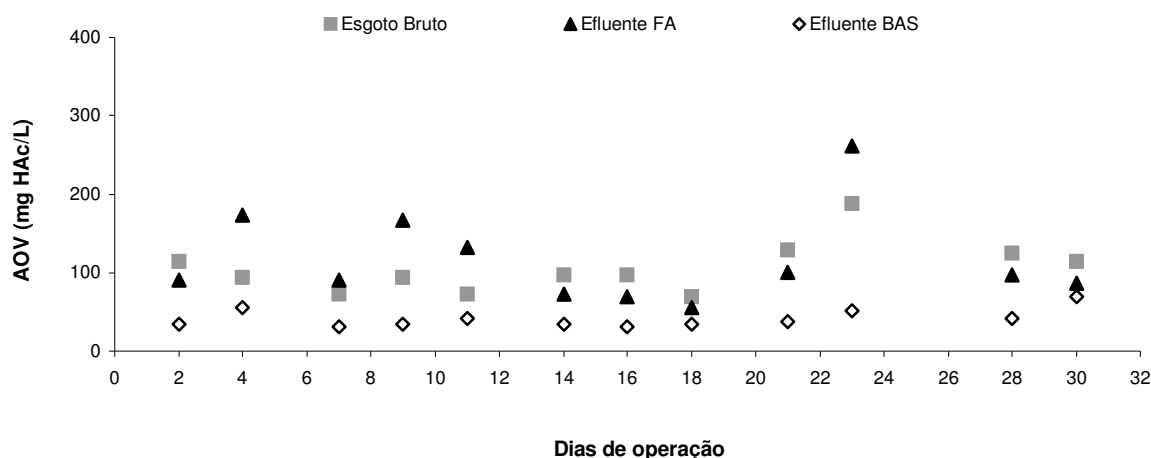


Figura 5.11. Variação temporal dos ácidos orgânicos voláteis (AOV) no Sistema 1 com aplicação de 50 mg L^{-1} de formaldeído.

Nesse mesmo dia de operação (23), a relação Al/AP (Figura 5.12) também aumentou, indicando uma provável instabilidade do sistema.

Ao comparar a média da relação Al/AP do período anterior ($0,22 \pm 0,10$), com a deste período ($0,40 \pm 0,08$), onde foi adicionado formaldeído ao afluente, observa-se que houve um aumento.

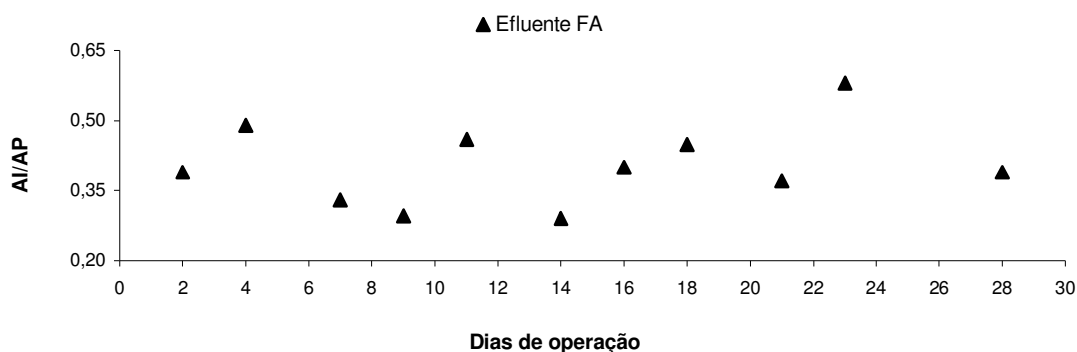


Figura 5.12. Variação temporal da relação Al/AP no filtro anaeróbio (FA) do Sistema 1 com aplicação de 50 mg L^{-1} de formaldeído.

Com relação aos valores de DQO observa-se que, independente da concentração afluente de matéria orgânica, a concentração na saída do Sistema (efluente do BAS) não se alterou muito ao se comparar com o efluente do FA (Figura 5.13). Nesse observa-se um aumento da concentração de DQO efluente ao longo do tempo e conseqüentemente uma diminuição nas porcentagens de remoção (Figura 5.14). No entanto, o valor médio de DQO na saída do sistema foi de $92 \pm 26 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ neste período.

Mas, uma hipótese para esta queda ter se tornado crescente ao longo do tempo é que estivesse ocorrendo a adaptação da biomassa ao novo substrato, portanto os microrganismos que não eram capazes de resistir ao composto tóxico foram arrastados do sistema.

Em concordância a esse fato, a porcentagem de remoção de sólidos em suspensão totais decresceu também, sendo a maior parte deles constituído de sólidos em suspensão voláteis (Figuras 5.15 e 5.16).

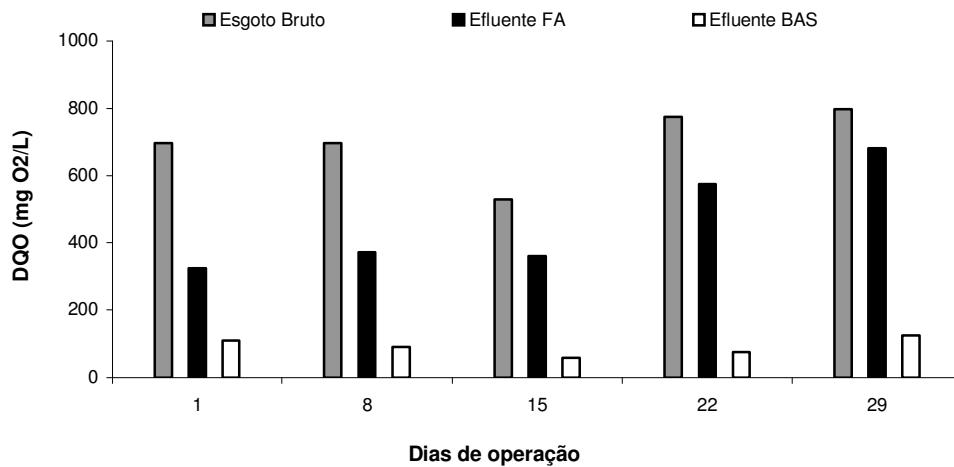


Figura 5.13. Variação temporal das concentrações de DQO no Sistema 1 com aplicação de 50 mg L⁻¹ de formaldeído.

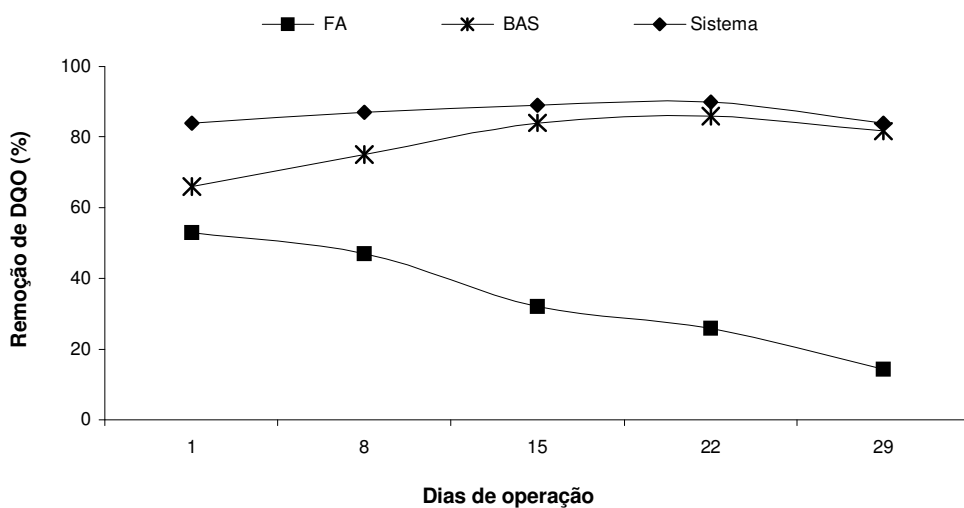


Figura 5.14. Variação temporal das porcentagens de remoção de DQO no Sistema 1 com aplicação de 50 mg L⁻¹ de formaldeído.

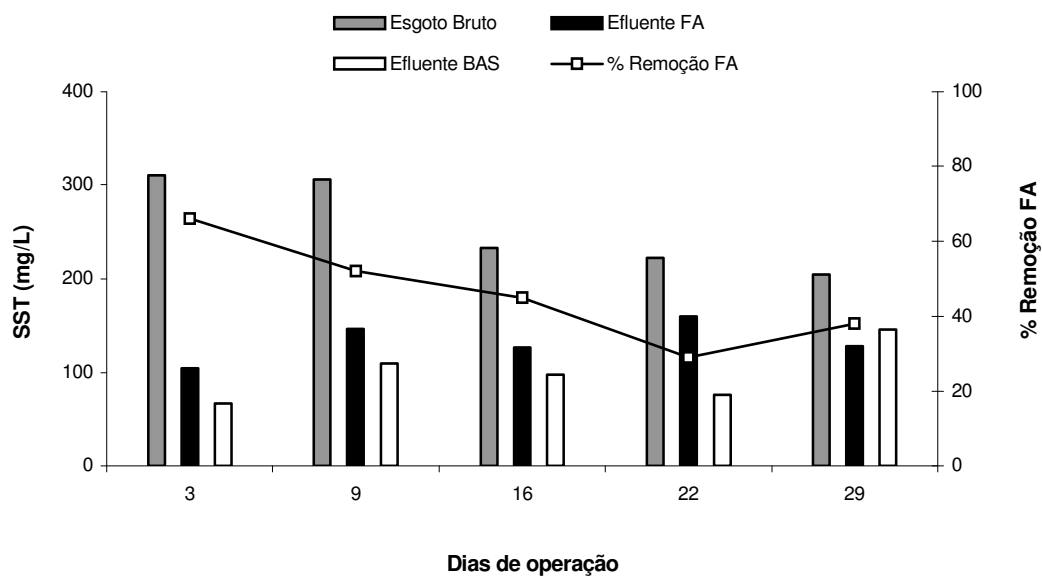


Figura 5.15. Variação temporal das concentrações de SST e da porcentagem de remoção no filtro anaeróbio (FA) do Sistema 1 com aplicação 50 mg L^{-1} de formaldeído.

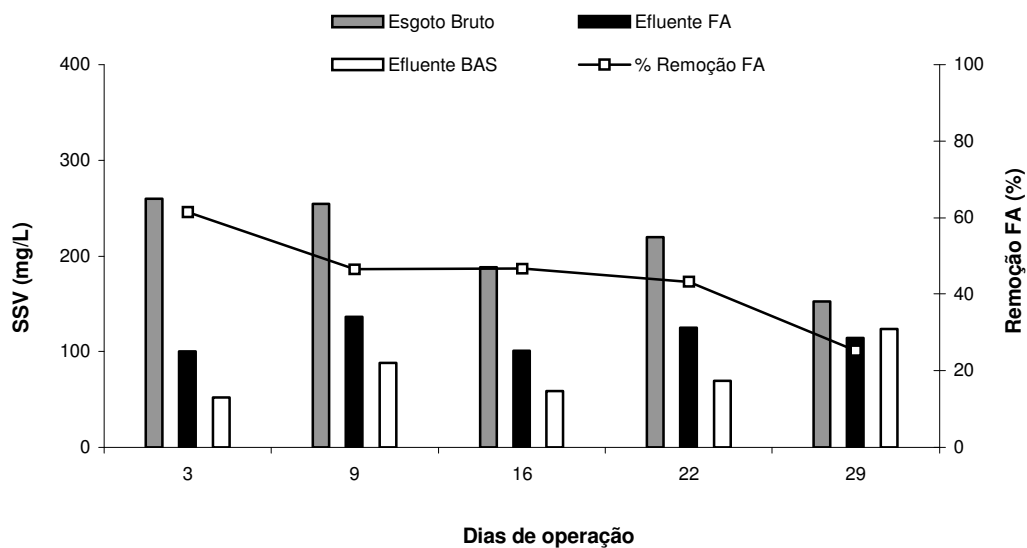


Figura 5.16. Variação temporal das concentrações de SSV e da porcentagem de remoção no filtro anaeróbio (FA) do Sistema 1 com aplicação 50 mg L^{-1} de formaldeído.

A concentração de sólidos em suspensão totais e voláteis no efluente do BAS foi muito similar ao do FA, demonstrando que houve arraste de sólidos também no biofiltro aerado submerso.

A eficiência total do sistema, com relação à DQO, manteve-se estável e com valores sempre acima de 80 %, independente da concentração afluyente ao FA e ao BAS.

Essa continuidade na eficiência de remoção foi garantida pelo biofiltro aerado submerso, que conseguiu aumentar sua capacidade de conversão da matéria carbonácea quando o processo anaeróbico não respondia mais da mesma forma.

Ao observar apenas os parâmetros citados, apesar do curto período estudado, é nítida a ocorrência de mudanças no sistema, após a aplicação de formaldeído.

Sem dúvida o sistema recebeu influência da presença do composto tóxico, mas aos poucos foi se adaptando às novas condições. É provável que tenham ocorrido modificações na biomassa, tanto no reator anaeróbico quanto no aeróbico, prevalecendo aquela que melhor se adaptou ao novo tipo de substrato.

5.2. Partida e operação do Sistema 2

Nesta etapa do trabalho o Sistema 2 foi montado, e após sua partida em 07 de junho de 2005, foi operado por 148 dias, utilizando como substrato, somente esgoto sanitário, sem adição de formaldeído. O TDH médio utilizado no sistema foi de 24 h em todo o período.

Esta etapa de operação, com esgoto sanitário empregado como substrato, foi necessário até que a metodologia de quantificação do formaldeído fosse definida e adaptada às condições do experimento antes do composto ser aplicado ao Sistema. Além disso, foi necessário também para que a biomassa se desenvolvesse e se estabilizasse dentro dos reatores.

Na Tabela 5.3 são mostrados os valores mínimos, máximos, a média e o desvio padrão de todos os parâmetros analisados no esgoto bruto, efluente do FA e efluente do BAS do Sistema 2, neste período estudado.

Tabela 5.3. Valores mínimos, máximos, média ($\bar{x}$) e desvio padrão (S) dos parâmetros analisados no Sistema 2 entre os dias 1º e 148º de operação

Parâmetro	Afluentes (esgoto bruto)		Efluente FA		Efluente BAS	
	Valores min. e max.	$\bar{x} \pm S$	Valores min. e max.	$\bar{x} \pm S$	Valores min. e max.	$\bar{x} \pm S$
pH	6,6 a 7,9	-	6,9 a 7,9	-	4,6 a 8,4	-
Alc. Parcial (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	96 a 499	270 ± 81	110 a 408	293 ± 85	0 a 230	32 ± 57
Alc. Total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	125 a 509	364 ± 100	140 a 547	387 ± 114	0 a 264	50 ± 67
Relação Al/AP	-	-	0,18 a 0,47	0,31 ± 0,06	-	-
AOV (mg Hac L ⁻¹)	51 a 347	134 ± 72	38 a 311	108 ± 57	22 a 190	57 ± 31
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	212 a 1429	685 ± 300	39 a 569	281 ± 163	32 a 247	107 ± 46
SST (mg L ⁻¹)	109 a 2014	430 ± 438	19 a 326	114 ± 90	4 a 211	85 ± 68
SSV (mg L ⁻¹)	11 a 1068	288 ± 233	18 a 275	86 ± 74	3 a 170	65 ± 51
N – NH ₃ (mg L ⁻¹)	61 a 118	90 ± 23	68 a 112	90 ± 18	28 a 65	43 ± 16
Nitrito (mg L ⁻¹)	-	-	-	-	0,3 a 0,9	0,6 ± 0,3
Nitrato (mg L ⁻¹)	-	--	-	-	51 a 85	68 ± 13
OD (mg L ⁻¹)	-	-	-	-	4,5 a 7,9	6,4 ± 0,8

5.2.1. pH, alcalinidade e ácidos orgânicos voláteis

Nas Figuras 5.17, 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21 são apresentados, respectivamente, os valores de pH, alcalinidade parcial, alcalinidade total, relação Al/AP e ácidos orgânicos voláteis (AOV) do esgoto bruto, efluente FA e efluente do BAS no período entre o dia 1º e 148º de operação do Sistema 2.

É possível observar na Figura 5.17, que o pH do esgoto bruto, afluente ao sistema, manteve-se entre 6,6 e 7,9. No efluente do FA, em 97 % dos casos, o pH esteve com valores entre 6,9 a 7,5. Este comportamento indicou que o reator conseguiu manter-se em uma faixa de valor de pH ótimo para o crescimento das bactérias metanogênicas, que varia de 6,5 a 7,5, de acordo com Van Haandel & Lettinga (1994) e Chernicharo (1997).

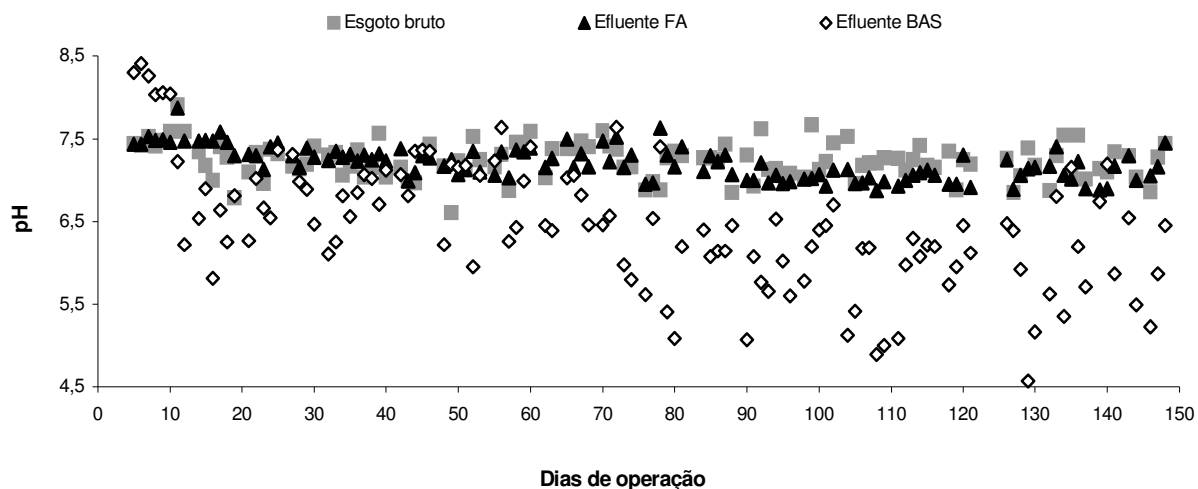


Figura 5.17. Variação temporal do pH no Sistema 2 sem aplicação de formaldeído.

No efluente do BAS observa-se uma variação muito grande no pH (Figura 5.17). Nos primeiros 10 dias após a partida, manteve-se sempre com valores acima do esgoto bruto e efluente do FA.

Posteriormente a esse período, o efluente do BAS manteve-se muito instável e, praticamente todo o tempo, com valores abaixo das outras unidades, em concordância com o ocorrido com biofiltro aerado submerso do Sistema 1, no espaço de tempo onde ainda não havia sido adicionado formaldeído.

No entanto, nota-se uma tendência a valores ainda mais baixos, apesar de continuarem oscilantes, a partir do 72º dia de operação.

Nas Figuras 5.18 e 5.19 onde é mostrada a variação temporal da alcalinidade parcial e da total do sistema, observa-se que houve uma queda na concentração de ambos os parâmetros, no efluente do BAS, a partir do 14º dia de operação. Posteriormente a esse período, a concentração da alcalinidade ficou oscilante, porém sempre com concentrações mais baixas que seu afluente, no caso, o efluente do filtro anaeróbico, mostrando que houve consumo de alcalinidade dentro do BAS. E, acompanhando a queda dos valores de pH, a concentração de alcalinidade permaneceu com valores muito próximos a zero, a partir do dia 72.

É provável que nesse período tenha ocorrido o crescimento de bactérias responsáveis pelos processos de nitrificação, que têm como características o consumo

da alcalinidade do meio e ocorrência de reações que liberam H^+ , diminuindo o valor do pH como foi citado anteriormente.

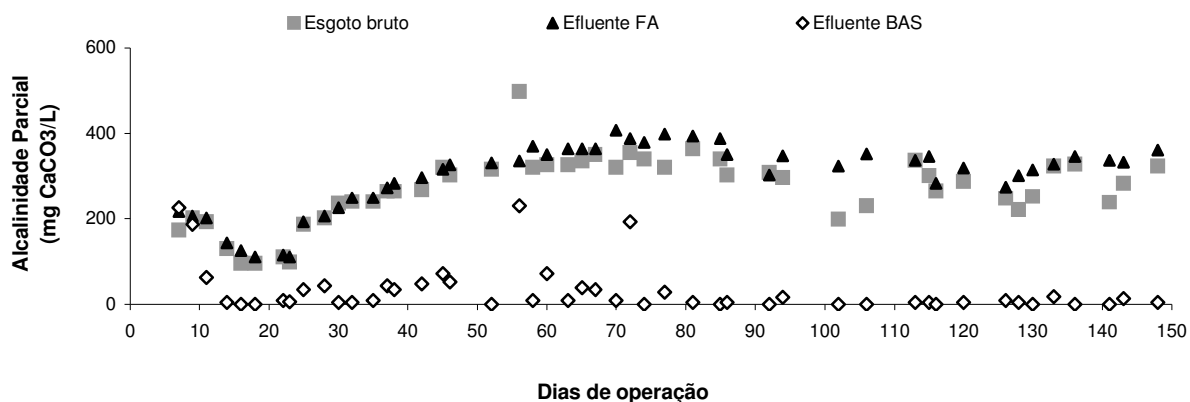


Figura 5.18. Variação temporal da alcalinidade parcial no Sistema 2 sem aplicação de formaldeído.

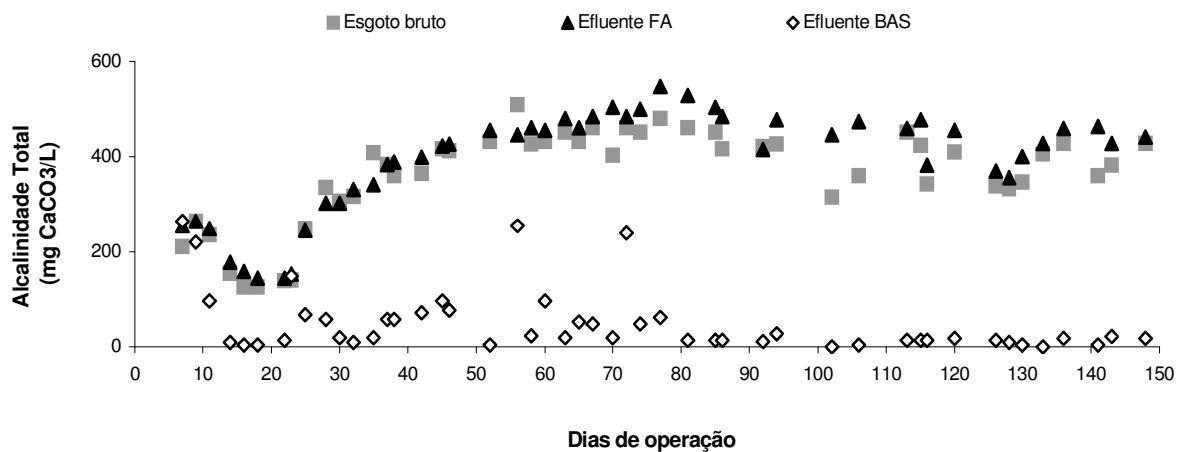


Figura 5.19. Variação temporal da alcalinidade total no Sistema 2 sem aplicação de formaldeído.

Abreu (2003) observou o mesmo comportamento ao trabalhar com um reator anaeróbio-aeróbio preenchido com espuma de poliuretano, utilizada como meio suporte. Após vinte dias de operação, o pH caiu para 5,9 no efluente do reator e a alcalinidade parcial chegou a 5 mg L^{-1} .

Já no filtro anaeróbio a alcalinidade parcial no efluente do FA esteve em 92 % das análises realizadas, com valores acima do esgoto bruto, afluente ao sistema.

O aumento da alcalinidade no reator anaeróbio, segundo Van Haandel & Lettinga (1994), ocorre principalmente por dois processos: amonificação e remoção de ácidos orgânicos voláteis. No primeiro, os compostos orgânicos nitrogenados são transformados em formas inorgânicas por microrganismos (BITTON, 1994, *apud* DOMINGUES, 2005). No segundo processo, os ácidos orgânicos voláteis são consumidos, pois como se comportam como ácidos fortes e sua redução resulta no aumento da alcalinidade (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).

Deste modo, o fato da alcalinidade no FA ter sido maior que a afluente, indicou que o consumo da alcalinidade dentro do reator foi menor que sua produção. Portanto, a alcalinidade do meio foi suficiente para promover a neutralização dos ácidos formados e a tamponação do pH, visto que os valores de pH do FA se mantiveram dentro da considerada faixa ideal para o processo anaeróbio.

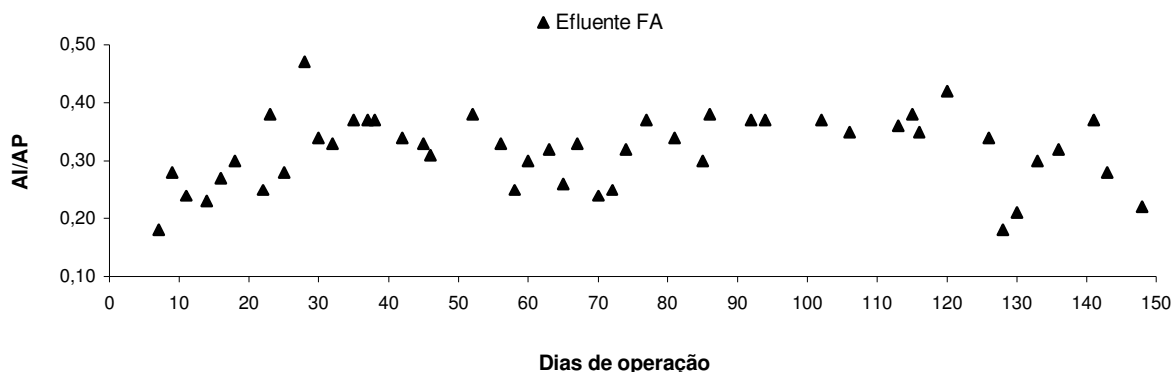


Figura 5.20. Variação temporal da razão entre a alcalinidade intermediária pela parcial (AI/AP) no Sistema 2 sem aplicação de formaldeído.

Os valores de Al/AP, razão entre a alcalinidade intermediária e a alcalinidade parcial, oscilaram bastante neste período estudado, como pode ser observado pelos resultados contidos na Figura 5.20.

Observa-se que em 37 % dos dias analisados, os valores de Al/AP estiveram acima de 0,3, valor considerado como limite no indicativo da estabilidade do processo anaeróbio em um estudo realizado por Ripley *et al.* (1986). Porém, de acordo com Foresti (1994) apud Chernicharo (1997), é possível que ocorra a estabilidade do processo para valores acima de 0,3.

Camargo (2000), ao operar por 745 dias filtros anaeróbios, cujo material suporte eram anéis de bambu, obteve valores de Al/AP entre 0,3 e 0,6. No entanto foi observado um bom tamponamento do meio, verificado pelos valores de pH e alcalinidade parcial.

Ao estudar um reator compartimentado anaeróbio-aeróbio, Silva (2001), observou valores de Al/AP entre 0,6 a 0,9, porém também verificou, por meio de outros parâmetros, que houve estabilidade do processo anaeróbio.

No presente trabalho, o pH do efluente do FA esteve (Figura 5.17), praticamente todo o tempo, em uma faixa considerada ótima para a metanogênese - processo que envolve a conversão dos ácidos formados na fase acidogênica em metano e gás carbônico na digestão anaeróbia. As concentrações de alcalinidade parcial neste reator estiveram, a maior parte do tempo, superiores ao afluente, evidenciando que o processo se manteve estável.

Além disso, os ácidos orgânicos voláteis do efluente do FA apresentaram, a partir do 16º dia de operação do sistema, em 90 % das análises realizadas, concentrações inferiores as esgoto bruto (Figura 5.21).

Somente nos dias 38, 81 e 86 de operação houve acúmulo de AOV no filtro anaeróbio, porém ocorreram logo após elevações bruscas nas concentrações do afluente e foram sempre, posteriormente, assimilados pelo BAS, garantindo a estabilidade do Sistema (Figura 5.21).

As maiores concentrações de AOV, observadas na Figura 5.21, nos três pontos analisados do Sistema, entre os dias 25 ao 42º de operação, são provavelmente em função de uma maior concentração orgânica afluente no mesmo período, expressa em valores de DQO, que estão apresentados na Figura 5.22.

Verifica-se, pois, que nas semanas anteriores à do dia 29 de operação a carga orgânica que adentrava o sistema representava menos do que a metade da concentração atingida nas três semanas subseqüentes (Figura 5.22).

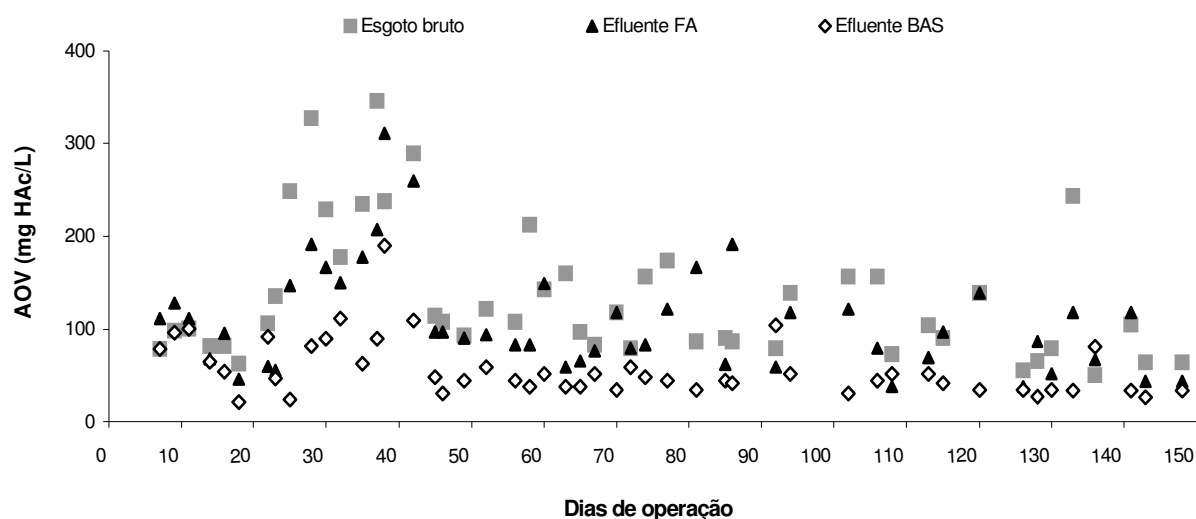


Figura 5.21. Variação temporal dos ácidos orgânicos voláteis (AOV) no Sistema 2 sem aplicação de formaldeído.

5.2.2. DQO e sólidos

As Figuras 5.22, 5.23, 5.24 e 5.25 apresentam as concentrações de DQO, as porcentagens de remoção de DQO em cada unidade do Sistema, os sólidos em suspensão totais (SST) e os sólidos em suspensão voláteis (SSV), respectivamente.

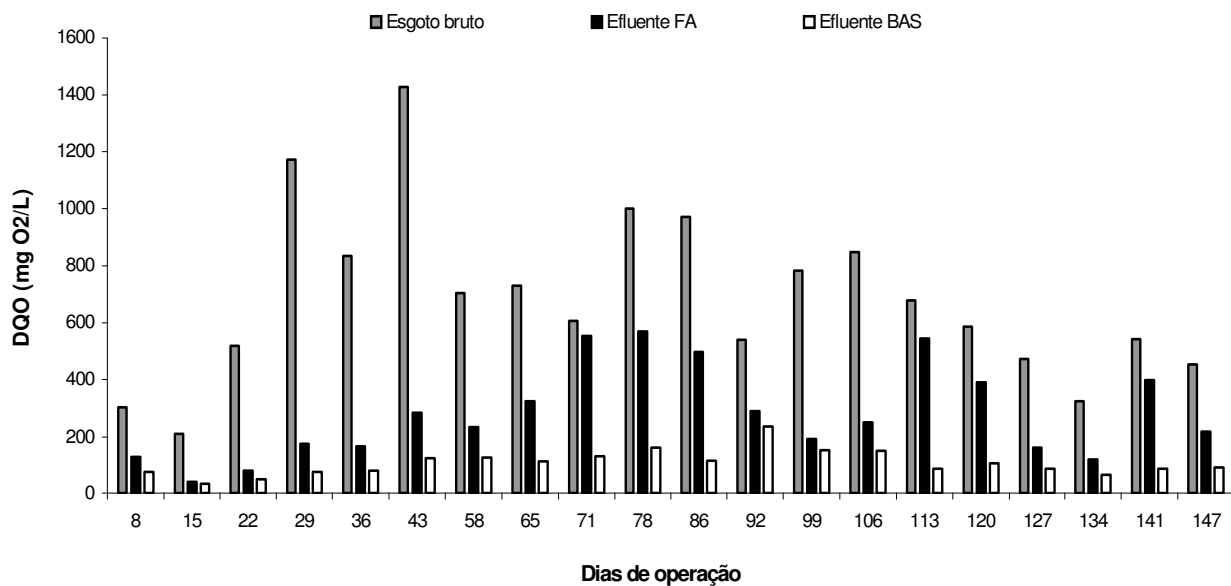


Figura 5.22. Variação temporal da DQO no Sistema 2 sem aplicação de formaldeído.

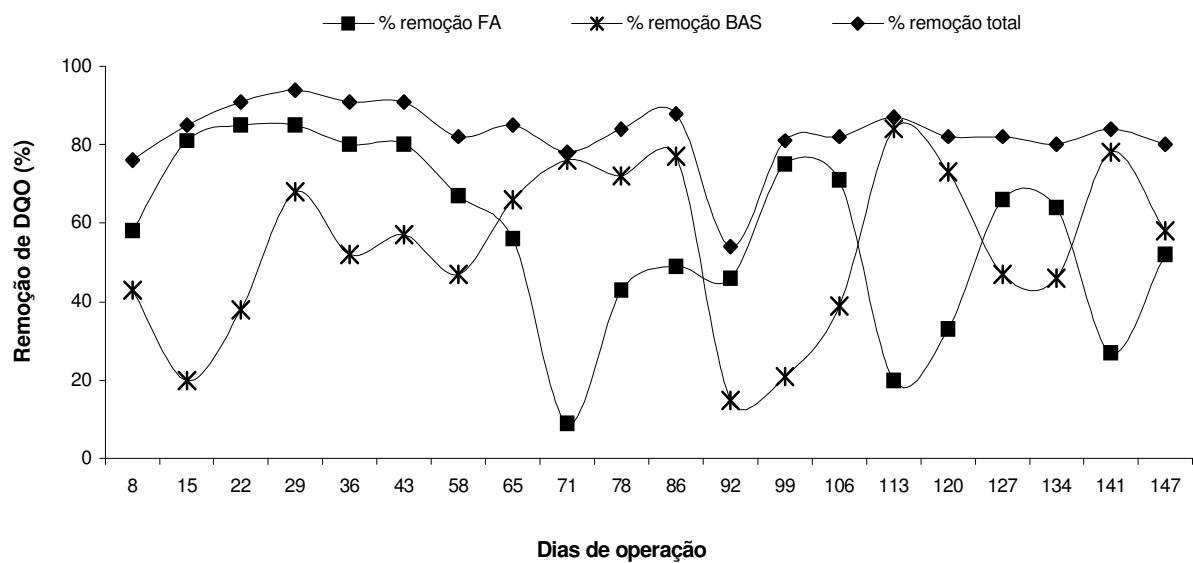


Figura 5.23. Variação temporal da porcentagem de remoção de DQO no Sistema 2 sem aplicação de formaldeído.

Apesar da grande variação da concentração afluenta de DQO, que é característica do próprio esgoto bruto coletado, o efluente do Sistema apresentou pouca variação, sendo que sua concentração média, neste período, foi de $107 \pm 46 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 5.22).

Pelos resultados contidos na Figura 5.23, verifica-se que houve uma grande instabilidade nas porcentagens de remoção de DQO no efluente do FA durante todo esse período de operação. É muito provável que estas oscilações tenham ocorrido em função da suscetibilidade do FA às mudanças na carga orgânica afluenta.

Além disso, as baixas eficiências de remoção de DQO no FA geralmente coincidiram com a baixa remoção de sólidos em suspensão no reator. Isto indica que o desempenho do FA poderia ter sido melhorado com um adequado gerenciamento do seu lodo, promovendo retiradas de material excedente com maior frequência.

É interessante notar que parece haver uma relação inversa, na maioria das vezes, com relação às alterações de remoção de DQO no FA. Em geral, a eficiência de remoção aumentou neste reator em consequência da elevação da carga orgânica afluenta.

Há também uma relação muito forte entre a remoção de DQO e de sólidos em suspensão totais e voláteis, como pode ser observada pelas Figuras 5.24 e 5.25. Nota-se também a similaridade entre as concentrações de SST e SSV, sendo que o último representou a maior parte dos sólidos em suspensão presentes.

A eficiência de remoção de DQO, em porcentagem, no BAS, também foi muito instável durante todo o período, mas como foi observado no Sistema 1, alternou-se quase todo o tempo, com a do FA. Este comportamento garantiu que a eficiência total do Sistema, em termos de remoção de DQO, se mantivesse estável e acima de 80 %, com exceção somente dos dias 8, 71 e 92 de operação.

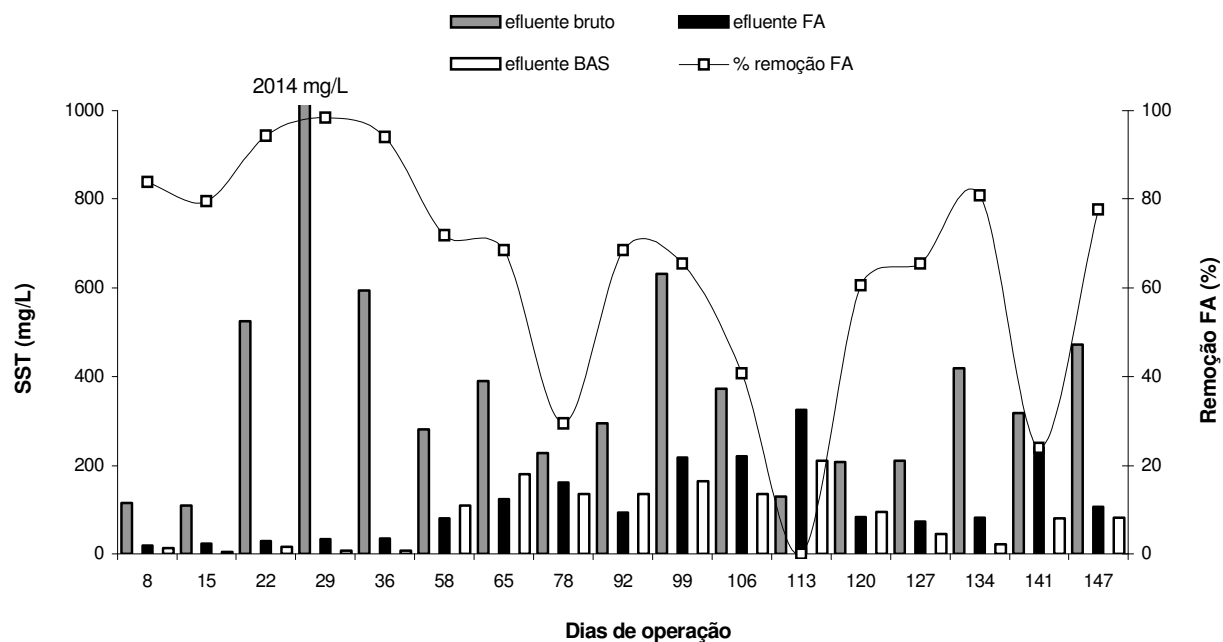


Figura 5.24. Variação temporal dos sólidos em suspensão totais (SST) no Sistema 2 sem aplicação de formaldeído.

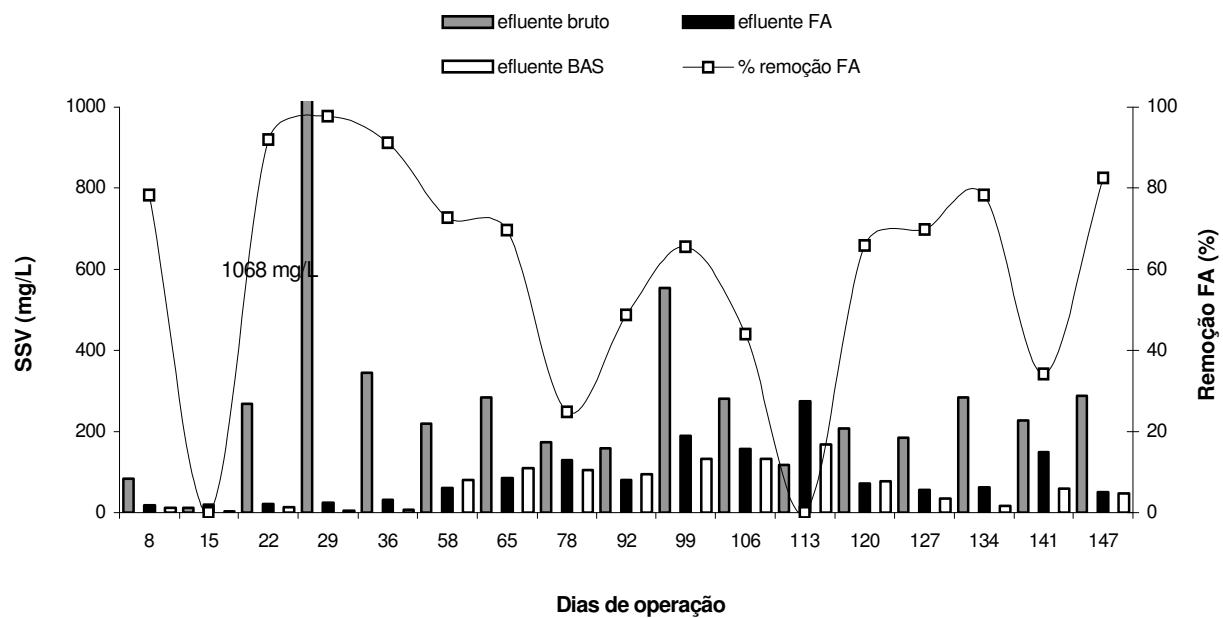


Figura 5.25. Variação temporal dos sólidos em suspensão voláteis (SSV) no Sistema 2 sem aplicação de formaldeído.

Mas, apesar do monitoramento da remoção de matéria orgânica ter sido feito por meio da análise de DQO, é considerado existir uma relação DQO/DBO₅ que varia em torno de 1,7 a 2,4, para esgotos brutos domésticos. Essa relação tende a aumentar com o tratamento biológico do esgoto, pois a porção biodegradável se reduz e a inerte praticamente não se altera. Deste modo, o valor da relação DQO/DBO₅, é normalmente superior a 3,0 (VON SPERLING, 1997).

Domingues (2005), ao trabalhar com o Sistema 1 - alimentado com esgoto sanitário e coletado na mesma estação de tratamento do presente trabalho - verificou uma relação DQO/DBO₅ média de $4,3 \pm 1,3$ na saída do BAS (média obtida em análises de 5 semanas distintas).

De acordo com a legislação que define os padrões de lançamento em corpos d'água no Estado de São Paulo (Lei 997/76 – art.18) o limite máximo é 60 mg L⁻¹ de DBO₅ ou, em caso de efluentes de sistema de tratamento de águas residuárias, que reduza a carga poluidora em termos de DBO₅ no mínimo em 80%.

Se fosse admitida uma relação de DQO/DBO₅ de no mínimo 3,0, o Sistema 2 atenderia aos padrões de lançamento do Estado de São Paulo, exceto no dia 92 de operação, em termos de concentração do efluente (Tabela 5.4).

Tabela 5.4. DQO, porcentagem de remoção e concentração estimada de DBO₅ para a relação DQO/DBO₅ igual a 3,0, no efluente do Sistema 2, sem adição de formaldeído

Dias de operação	DQO (mg L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)	Valor esperado de DBO ₅ (mg L ⁻¹)
8	74	76	25
15	32	85	11
22	49	91	16
29	74	94	25
36	79	91	26
43	122	91	41
58	124	82	41
65	112	85	37
71	132	78	44
78	162	84	54
86	114	88	38
92	247	54	82
99	152	81	51
106	151	82	50
113	86	87	29
120	105	82	35
127	86	82	29
134	64	80	21
141	86	84	29

5.2.3. Nitrogênio amoniacal, nitrato e nitrito

O nitrogênio amoniacal, o nitrito e o nitrato foram analisados durante três semanas antes da aplicação de formaldeído ao esgoto sanitário afluente ao Sistema, com o intuito de verificar se estavam ocorrendo processos de nitrificação.

Apesar do curto espaço de tempo avaliado, foi possível observar que a formação de amônia no filtro anaeróbico foi pequena ou nula. Isso ocorreu devido ao fato do esgoto bruto, utilizado para alimentar o Sistema, ter ficado sempre estocado em bombonas plásticas, que permaneciam fechadas, de 10 a 15 dias, antes da aplicação. Esse procedimento contribuiu para promover a conversão, praticamente de toda a porção de nitrogênio orgânico presente, em nitrogênio amoniacal. Domingues (2005), também observou isso no trabalho que utilizou o mesmo processo de estocagem do desse trabalho.

A concentração média de nitrogênio amoniacal no esgoto bruto foi de $89 \pm 23 \text{ mg L}^{-1}$, no efluente do filtro anaeróbico $91 \pm 18 \text{ mg L}^{-1}$ e na saída do BAS foi de $43 \pm 16 \text{ mg L}^{-1}$. A concentração média de nitrito foi de $0,5 \pm 0,3 \text{ mg L}^{-1}$ e de nitrato $62 \pm 9 \text{ mg L}^{-1}$.

A concentração do oxigênio dissolvido medido no BAS foi de $6,4 \pm 0,8 \text{ mg L}^{-1}$. Em todos os dias analisados foram obtidos valores sempre acima de 2 mg L^{-1} OD - valor considerado como limite pela EPA (1993) *apud* Von Sperling (1997) para a promoção da nitrificação e precaução dos picos de amônia afluente.

Domingues (2005) encontrou um valor médio de nitrito de $8,2 \pm 11,4 \text{ mg L}^{-1}$ e $11,3 \pm 4,1 \text{ mg L}^{-1}$ de nitrato, em seu estudo com o Sistema 1, em 43 dias de operação com 4,2 h de TDH. Em uma segunda etapa, que totalizou 115 dias de operação, utilizando o mesmo sistema, a pesquisadora obteve média de concentração de $7,5 \pm 3,7 \text{ mg L}^{-1}$ de nitrito e $27,4 \pm 11,0 \text{ mg L}^{-1}$ de nitrato com 4,9 h de TDH.

5.3. Metodologia para determinação de formaldeído

Paralelamente ao monitoramento dos Sistemas 1 e 2, diversos testes foram conduzidos para quantificar o formaldeído no efluente dos reatores, como descrito no item 4.8.

Somente após 7 meses de testes é que foi definida a metodologia para analisar o formaldeído de forma a eliminar os interferentes.

Nesta seção, os testes mais significativos foram discutidos e avaliados estatisticamente visando sua viabilidade para aplicação nesse trabalho.

5.3.1. Curva analítica do formaldeído

Para que os testes fossem realizados, primeiramente foi construída uma curva analítica do formaldeído como descrita no item 4.8.2.

Os valores de absorbância contra os de concentração de formaldeído foram representados em um gráfico de regressão linear (Figura 5.26) que demonstrou estar de acordo com a Lei de Beer na faixa de concentração de 0,1 a 2,4 mg L⁻¹, assim como foi descrito por Georchiou & Ho (1989).

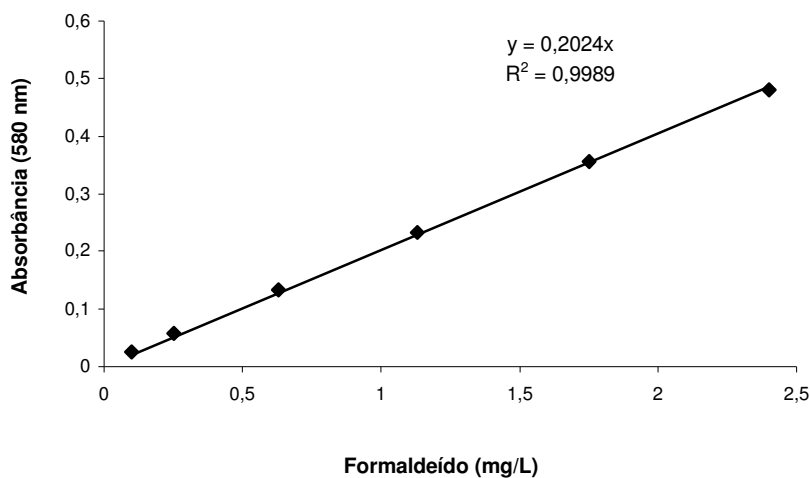


Figura 5.26 . Curva analítica para determinação do formaldeído.

5.3.2. Teste do método do ácido cromotrópico com diferentes concentrações de nitrato e formaldeído

O intuito do teste foi verificar e quantificar a interferência do nitrato e em qual concentração ele poderia alterar o valor da análise do formaldeído pelo método do ácido cromotrópico. A quantidade de formaldeído adicionada ($0,6 \text{ mg L}^{-1}$) para a realização do teste foi adotada porque era esperado, segundo a literatura pesquisada, que o composto fosse praticamente todo removido ao sair do Sistema. Sendo assim, a concentração de formaldeído na saída do BAS seria baixa e a de nitrato alta, devido aos processos de nitrificação que ocorrem no BAS.

Para verificar se a diferença entre o valor obtido em cada concentração de nitrato com formaldeído e a concentração teórica de composto adicionado era significativamente diferente, foi aplicado um teste estatístico, descrito no item 4.8.5, que compara uma média experimental com o valor teórico, chamado de valor verdadeiro.

A hipótese nula adotada foi que as concentrações de formaldeído determinadas nas amostras, com e sem a presença de nitrato, por meio do método do ácido cromotrópico não diferiam significativamente da quantidade teórica de formaldeído adicionada. O valor verdadeiro ou teórico de formaldeído foi $0,6 \text{ mg L}^{-1}$.

No nível de significância utilizado de 0,05 ou 5% para 1 e 2 graus de liberdade (ensaios realizados em triplicata e duplicata), o t crítico (tabela bicaudal de coeficiente de confiança pela distribuição do t de *student* com os graus de liberdade) é 12,7 e 4,03, respectivamente, portanto valores acima deles fazem com que a hipótese nula seja rejeitada.

Pode-se observar pelos resultados contidos na Tabela 5.5 que a hipótese nula foi mantida quando não havia a presença de nitrato e quando este estava presente em uma concentração de 1 mg L^{-1} .

Tabela 5.5. Absorbância média, concentração de HCHO, desvio padrão e *t de “student”* para diferentes concentrações de nitrato e 0,6 mg L⁻¹ de formaldeído pelo método do ácido cromotrópico

Concentração (mg de NO ₃ L ⁻¹)	Absorbância média (580nm)	Concentração média (mg H ₂ CO L ⁻¹)	Recuperação (%)*	Desvio Padrão	<i>t de “student”</i>
0	0,129	0,6	100	0,0007	0 * *
1	0,135	0,7	117	0,0026	3,40
5	0,162	0,8	133	0,0025	6,93
10	0,178	0,9	150	0,0005	23,24

* A porcentagem de recuperação foi obtida pela razão entre a concentração de formaldeído nas amostras pela concentração adicionada, multiplicada por 100.

* * Ensaio realizado em duplicata, os demais foram em triplicata.

Nota-se, que apesar da hipótese nula ter sido mantida tanto na ausência de nitrato como quando estava com uma concentração de 1 mg L⁻¹, que no último caso o *t de student* apresentou um valor muito próximo (3,40) ao valor crítico para 2 graus de liberdade que é 4,03 (Tabela 5.5). Portanto, é provável que se o número de amostras fosse maior, o que seria ideal, o valor do *t de student* e o grau de liberdade aumentariam. Desta forma, conseqüentemente, o valor crítico diminuiria e a hipótese nula seria rejeitada neste caso, como aconteceu quando o nitrato estava presente tanto na concentração de 5 como de 10 mg L⁻¹. Além disso, ao observar a porcentagem de recuperação de cada amostra, percebe-se nitidamente um erro positivo na análise conforme o aumento da concentração de nitrato.

5.3.3. Testes com colunas de zinco

Vários testes foram realizados com colunas de zinco, com o intuito de reduzir os compostos nitrogenados oxidados, nitritos e nitratos à amônia, de modo que não interferissem no método do ácido cromotrópico.

O teste descrito no item 4.8.4 foi o utilizado no presente trabalho para reduzir nitrato à amônia, pois demonstrou bons resultados, que são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Valores de absorvância média, concentração de formaldeído média obtida, desvio padrão e *t* de *student* das amostras analisadas no teste com colunas de zinco

Tipo de amostra	Absorvância média (580nm)	Concentração média (mg H ₂ CO L ⁻¹)	Desvio Padrão	<i>t</i> de “student”	Desvio padrão relativo (%)
Água desionizada	0,51	0,25	0,02	0,50	8
Efluente do BAS (20 %)	0,59	0,29	0,01	1,37	3

Para o nível de significância 0,05 ou 5 % e 4 graus de liberdade (análise realizada em quintuplicata) os “*t* de *student*” de ambas amostras estão abaixo do *t* crítico (2,78, tabela bicaudal de coeficiente de confiança pela distribuição do *t* de *student* com os graus de liberdade).

Portanto, o nitrato ou outro composto não identificado, não interferiu na análise do formaldeído pelo método do ácido cromotrópico.

A concentração de formaldeído adicionada às amostras do teste foi escolhida baseada na literatura, porque era esperado, neste trabalho, um valor aproximado de 1 mg L⁻¹ na saída do BAS, deste modo havendo a diluição (20% de amostra) o formaldeído analisado seria de aproximadamente 0,2 mg L⁻¹.

A concentração de nitrato analisada na amostra do efluente do BAS, utilizada para realizar o teste, foi de 73 mg L⁻¹ mas, com a diluição da amostra, passou a ser 15 mg L⁻¹.

No teste também foi adicionada uma gota de uma solução de bissulfito de sódio 8 % e uréia 10 %, que segundo um trabalho realizado por West & Ramachandran (1966) ao utilizar uma solução com a metade destas concentrações foi capaz de eliminar interferentes como o nitrito e outros agentes oxidantes. Mas, em testes anteriores a esse, foi demonstrada a necessidade de dobrar as concentrações dessa solução.

É importante ressaltar que foram utilizadas situações críticas na realização dos testes, pois foram empregadas concentrações baixas de formaldeído e altas de nitrato. A tendência da nitrificação no BAS seria diminuir bastante com a aplicação de

formaldeído, pois segundo a literatura, as bactérias nitrificantes, principalmente as do gênero *Nitrossomonas*, que transformam amônia em nitrito, são muito sensíveis a compostos tóxicos.

5.4. Aplicação de formaldeído no Sistema 2

Nesta etapa do trabalho, depois de definida a metodologia a ser empregada na quantificação do formaldeído, o Sistema 2 foi submetido a quatro fases de operação, caracterizadas pela aplicação de diferentes concentrações de formaldeído ao esgoto bruto afluente.

Na fase 1 foram aplicados 50 mg L⁻¹; durante a 2, foram 100 mg L⁻¹; na 3, foram adicionados 200 mg L⁻¹ e na fase 4, foram aplicados 400 mg L⁻¹ de formaldeído ao esgoto bruto afluente ao Sistema.

O Sistema 2 foi operado, neste período, por 162 dias, sendo 33 dias na primeira fase, 51 dias na segunda, 61 dias na terceira e 17 dias na quarta.

O TDH utilizado neste período também foi de 12 h para cada reator, portanto, 24 h no total.

A última fase de operação (400 mg L⁻¹) não pôde ser mantida por mais dias devido a um problema ocorrido no esgoto coletado. Apesar da estação de tratamento de esgotos, onde eram realizadas as coletas, ser predominantemente de origem doméstica, é provável que tenha ocorrido algum despejo com pH muito ácido no dia da coleta realizada para alimentar o Sistema 2. Este assunto é tratado no item.5.5.

Na Tabela 5.7 são apresentados a média e o desvio padrão dos parâmetros analisados para cada fase de operação de aplicação de formaldeído no Sistema 2.

Na Tabela 5.8. são mostrados os valores mínimos e máximos dos parâmetros analisados em cada concentração aplicada ao Sistema 2.

Tabela 5.7. Média ($\bar{x}$) e desvio padrão (S) dos parâmetros analisados em cada fase de operação do Sistema 2

Parâmetro	Fase 1 (50 mg L ⁻¹)			Fase 2 (100 mg L ⁻¹)			Fase 3 (200 mg L ⁻¹)			Fase 4 (400 mg L ⁻¹)		
	Esgoto bruto $\bar{x} \pm S$	Efluente FA $\bar{x} \pm S$	Efluente BAS $\bar{x} \pm S$	Esgoto bruto $\bar{x} \pm S$	Efluente FA $\bar{x} \pm S$	Efluente BAS $\bar{x} \pm S$	Esgoto bruto $\bar{x} \pm S$	Efluente FA $\bar{x} \pm S$	Efluente BAS $\bar{x} \pm S$	Esgoto bruto $\bar{x} \pm S$	Efluente FA $\bar{x} \pm S$	Efluente BAS $\bar{x} \pm S$
Alc. Parcial (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	296 ± 41	318 ± 28	100 ± 40	256 ± 50	290 ± 41	41 ± 35	215 ± 29	245 ± 23	73 ± 57	203 ± 26	204 ± 18	250 ± 8
Alc. Total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	406 ± 30	434 ± 28	134 ± 57	355 ± 61	396 ± 56	57 ± 40	299 ± 32	345 ± 26	91 ± 68	310 ± 39	348 ± 28	301 ± 11
Relação Al/AP	-	0,4 ± 0,1	-	-	0,36 ± 0,05	-	-	0,41 ± 0,06		-	0,71 ± 0,09	-
AOV (mg HAc L ⁻¹)	118 ± 44	95 ± 23	47 ± 7	110 ± 45	86 ± 31	47 ± 25	91 ± 32	88 ± 25	36 ± 11	131 ± 19	154 ± 22	55 ± 32
OD (mg L ⁻¹)	-	-	5,8 ± 0,8	-	-	5,9 ± 0,6	-	-	6,3 ± 0,5	-	-	5,5 ± 0,9
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	713 ± 148	430 ± 125	107 ± 17	788 ± 162	452 ± 128	113 ± 11	806 ± 313	634 ± 235	150 ± 37	1519 ± 234	1069 ± 248	125 ± 14
DQO filtrada (mg O ₂ L ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	387 ± 40	318 ± 39	49 ± 20	704 ± 44	523 ± 57	70 ± 15
SST (mg L ⁻¹)	552 ± 238	178 ± 120	222 ± 140	382 ± 147	378 ± 285	258 ± 160	382 ± 254	267 ± 184	302 ± 166	426 ± 75	253 ± 42	206 ± 172
SSV (mg L ⁻¹)	396 ± 152	146 ± 90	181 ± 112	265 ± 99	212 ± 112	211 ± 126	275 ± 167	213 ± 142	234 ± 127	312 ± 38	207 ± 42	182 ± 165
N – NH ₃ (mg L ⁻¹)	97 ± 8	105 ± 8	56 ± 11	99 ± 14	100 ± 14	43 ± 13	79 ± 12	82 ± 11	37 ± 7	85 ± 8	85 ± 11	58 ± 4
Nitrito (mg L ⁻¹)	-	-	0,6 ± 0,3	-	-	0,3 ± 0,1	-	-	0,7 ± 0,5	-	-	0,1 ± 0,1
Nitrato (mg L ⁻¹)	-	-	43,9 ± 11,9	-	-	46,3 ± 6,6	-	-	59,6 ± 14	-	-	11,3 ± 3,2

Tabela 5.8. Valores mínimos e máximos dos parâmetros analisados em cada fase de operação do Sistema 2

Parâmetro	Fase 1 (50 mg L ⁻¹)			Fase 2 (100 mg L ⁻¹)			Fase 3 (200 mg L ⁻¹)			Fase 4 (400 mg L ⁻¹)		
	Esgoto bruto	Efluente FA	Efluente BAS	Esgoto bruto	Efluente FA	Efluente BAS	Esgoto bruto	Efluente FA	Efluente BAS	Esgoto bruto	Efluente FA	Efluente BAS
pH	6,8 - 7,8	6,9 - 7,7	5,9 - 7,8	6,9 - 7,7	6,9 - 7,5	5,1 - 7,5	6,8 - 7,9	6,8 - 7,8	5,6 - 7,7	6,9 - 7,5	6,6 - 7,0	7,6 - 7,9
Alc. Parcial (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	239 - 397	275 - 365	27 - 176	225 - 338	234 - 370	0 - 113	176 - 288	220 - 293	0 - 204	176 - 248	182 - 237	237 - 259
Alc. Total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	356 - 451	392 - 478	36 - 225	325 - 419	297 - 478	5 - 140	231 - 356	303 - 383	5 - 264	259 - 363	308 - 396	286 - 319
Relação Al/AP	-	0,20 - 0,53	-	-	0,27 - 0,43	-	-	0,29 - 0,56	-	-	0,56 - 0,83	
AOV (mg HAc L ⁻¹)	58 - 203	54 - 146	31-58	51-220	44-149	20-135	37-152	47-149	14-64	102-149	118-179	22-122
OD (mg L ⁻¹)												
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	506-857	268-565	84-123	994-608	948-341	136-97	373-1295	226-892	96-208	1263-1900	880-1390	103-138
DQO filtrada (mg O ₂ L ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	360-433	293-363	26-65	508-167	397-112	56-21
SST (mg L ⁻¹)	270-760	49-298	45-383	233-647	143-899	110-577	89-877	54-600	83-542	340-469	227-302	64-398
SSV (mg L ⁻¹)	253-611	43-224	33-201	131-442	112-442	100-469	60-570	42-450	57-414	269-341	174-254	51-368
N – NH ₃ (mg L ⁻¹)	90-108	96-116	41-64	75-113	77-114	24-56	60-92	65-92	26-46	79-94	78-98	55-63
Nitrito (mg L ⁻¹)	0,0	-	0,4-0,9	0,0	-	0,2-0,5	0,0	-	0,2-1,2	0,0	-	0-0,2
Nitrato (mg L ⁻¹)	0,9	-	34-60	3,9	-	41,0-57,5	4,6	-	42-80,5	3,1	-	9-15,0

5.4.1. Degradabilidade do formaldeído no galão de alimentação do Sistema 2

Durante a realização desse trabalho foi observado que o valor de concentração de formaldeído aplicado não correspondia sempre ao valor analisado na entrada do Sistema. Foi verificado que, ao longo do tempo, ocorria uma queda na concentração do composto orgânico dentro do próprio galão de alimentação.

Após essa observação, as coletas e análises dos três pontos - esgoto bruto (entrada do Sistema); efluente FA e efluente BAS - foram realizadas em horários pré-determinados (0, 3, 12, 17, 20 e 24 h) a contar a partir da aplicação de formaldeído ao esgoto bruto no galão que alimentava o Sistema. No entanto, foram efetuadas em dias distintos, ao longo de cada fase de operação.

Este procedimento foi realizado com o intuito de verificar as variações que poderiam ocorrer em uma estação de tratamento em funcionamento, em sistema contínuo bem como acompanhar as concentrações de formaldeído nos efluentes do FA e BAS frente às inconstâncias no afluente.

Com o objetivo de avaliar se poderia estar ocorrendo volatilização do formaldeído, a temperatura do ambiente e do esgoto bruto foram monitoradas durante o período de operação no galão de alimentação.

A temperatura ambiente máxima média foi de 26 ± 2 °C e a mínima média de 21 ± 1 °C e a do esgoto bruto do galão de 24 ± 2 °C.

Omil *et al.* (1999) realizaram experimentos para verificar se havia algum processo abiótico como volatilização, adsorção ou transformação química, que pudesse influenciar na remoção do formaldeído no meio líquido. Para isso, adicionaram 200 mg L^{-1} do composto orgânico em dois tipos de ensaios em batelada. Um deles, sem lodo e o outro, com lodo esterilizado. Observaram, no primeiro experimento, que a porção de formaldeído removida foi de 10 a 11 %. No segundo não verificaram aumento significativo destes valores. No entanto, neste trabalho, não foi informada a temperatura em que estes testes foram realizados.

Gonzalez-Gil *et al.* (2002) também realizam testes somente com meio nutriente, sem lodo, e outro com lodo esterilizado. Observaram nos primeiros que não ocorreu nenhuma remoção física ou química. Nos testes com lodo esterilizado, verificaram que a remoção por adsorção ou reação química com a biomassa foi por volta de 10 a 15 %.

Oliveira (2001) trabalhou com um reator anaeróbio horizontal de leito fixo, mantido em uma câmara fechada a uma temperatura de 35 °C e concentração de formaldeído afluente de 30 mg L⁻¹. A partir de análises realizadas no biogás coletado no reator, não foi detectada a presença do aldeído.

Portanto, com o objetivo de verificar se a diminuição da concentração do formaldeído na entrada do Sistema 2, poderia ser devida a outros fatores além dos processos biológicos, foi elaborado um teste em batelada descrito como segue.

Em dois frascos de 250 mL foi colocado esgoto sanitário (coletado no mesmo local do utilizado para o Sistema 2), previamente caracterizado e adicionado formaldeído a uma concentração de 130 mg L⁻¹. Os frascos foram semi-fechados e deixados sob agitação constante com as mesmas condições de temperatura do Sistema 2, para simular as condições do galão de alimentação. O mesmo procedimento foi igualmente aplicado em mais dois frascos contendo água desionizada.

Os frascos contendo esgoto bruto com formaldeído foram denominados E1 e E2 e aqueles com água desionizada e formaldeído, A1 e A2.

O valor de DQO do esgoto bruto utilizado para o teste foi de 585 mg L⁻¹ e de nitrogênio amoniacal foi de 81 mg L⁻¹.

Na Figura 5.27 são apresentados os resultados da concentração de formaldeído em cada frasco, ao longo do tempo.

É possível observar (Figura 5.27) que houve um decréscimo na concentração de formaldeído nos frascos contendo esgoto bruto, porém essa queda ocorreu após 24 h. Já nos frascos com água desionizada, a concentração de formol praticamente não se alterou até o momento estudado. Portanto, não houve volatilização do formaldeído nas condições do teste, que foram similares às do galão de alimentação do Sistema.

No entanto, a queda na concentração de formaldeído no esgoto bruto poderia ter ocorrido por alguma combinação química, que não tenha sido possível detectar no método utilizado, mas ocorreu após 24 h - espaço de tempo que o galão de alimentação do Sistema é abastecido.

Assim, supõe-se que tenha ocorrido uma formação de biomassa dentro do próprio galão de alimentação. Pois, ao ser abastecido, todos os dias, restava uma porção líquida no seu fundo, onde os microrganismos poderiam estar se proliferando e degradando o formol antes mesmo de ser bombeado para os reatores.

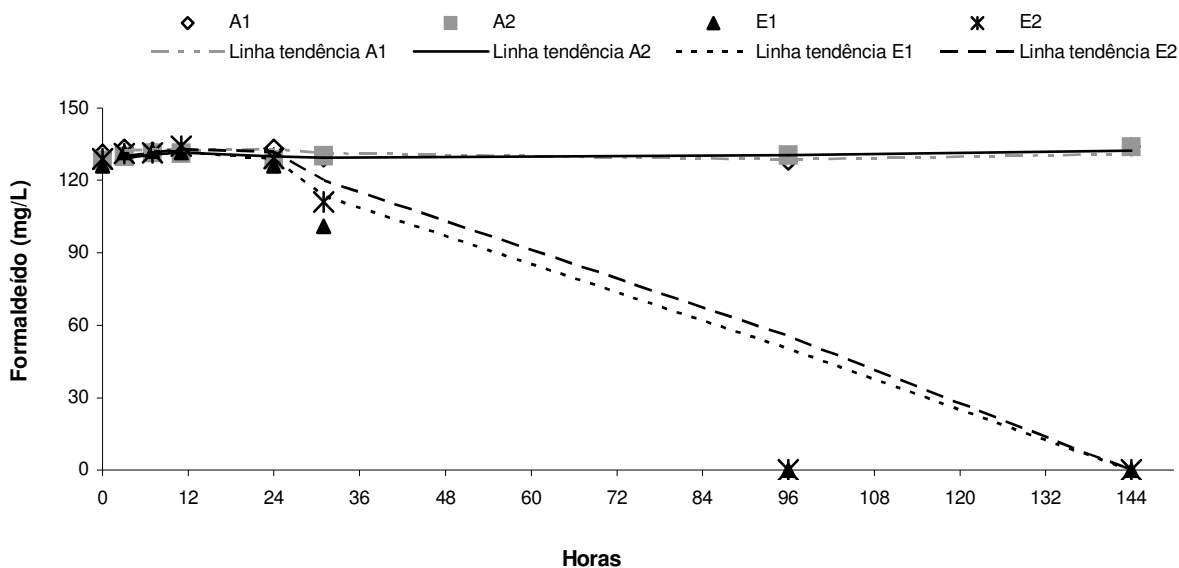


Figura 5.27. Concentração de formaldeído ao longo do tempo, para cada frasco do teste em batelada e suas respectivas linhas de tendência.

5.4.2. Remoção de formaldeído no Sistema 2

A concentração de formaldeído foi analisada no FA, no BAS e no galão de alimentação do Sistema (esgoto bruto), em cada fase de operação.

A média da concentração de formaldeído de cada fase de operação, tanto do afluente como do efluente de cada unidade do Sistema, foi a mais próxima da realidade, pois o galão era alimentado a cada 24 h. Assim, a discussão dos resultados se baseia na concentração obtida pelas análises de determinação do formaldeído e não no valor teórico.

Nas Tabelas 5.9 e 5.10 são mostradas, para cada fase de operação, a concentração de formaldeído média, o desvio padrão, o valor mínimo e máximo, 25 % dos valores (1º quartil), 75 % dos valores (3º quartil) de cada unidade do Sistema 2.

Tabela 5.9. Valor médio, desvio padrão, valor mínimo, máximo, 1º (q1) e 3º (q3) quartil da concentração de formaldeído, nos pontos de coleta do Sistema nas fases 1 e 2

Valores	Fases de operação					
	Fase 1 (50 mg L ⁻¹)			Fase 2 (100 mg L ⁻¹)		
	Efluente bruto	Efluente FA	Efluente BAS	Efluente bruto	Efluente FA	Efluente BAS
Mínimo (mg L⁻¹)	7,5	4,0	1,0	21,4	8,5	0,6
q1* (mg L⁻¹)	11,3	5,0	1,0	31,0	15,0	1,2
Média ± desvio padrão (mg L⁻¹)	22,1 ± 13,5	7,1 ± 2,9	1,1 ± 0,2	53,3 ± 29,4	24,8 ± 14,0	1,2 ± 0,3
q3** (mg L⁻¹)	32,5	9,4	1,0	69,4	37,4	1,4
Máximo (mg L⁻¹)	40,0	11,0	1,5	98,8	41,5	1,4

* 25 % dos valores, ** 75 % dos valores.

Tabela 5.10. Valor médio, desvio padrão, valor mínimo, máximo, 1º (q1) e 3º (q3) quartil da concentração de formaldeído, nos pontos de coleta do Sistema nas fases 3 e 4

Valores	Fases de operação					
	Fase 3 (200 mg L ⁻¹)			Fase 4 (400 mg L ⁻¹)		
	Efluente bruto	Efluente FA	Efluente BAS	Efluente bruto	Efluente FA	Efluente BAS
Mínimo (mg L⁻¹)	120,8	53,4	1,3	291,1	103,3	4,2
q1* (mg L⁻¹)	122,7	64,4	1,4	303,9	115,1	4,4
Média ± desvio padrão (mg L⁻¹)	149,6 ± 33,4	84,6 ± 24,5	1,9 ± 0,9	339,5 ± 63,0	120,8 ± 15,4	4,9 ± 0,8
q3** (mg L⁻¹)	170,2	103,8	1,9	363,8	129,6	5,2
Máximo (mg L⁻¹)	201,3	112,1	3,7	410,8	132,3	5,8

* 25 % dos valores, ** 75 % dos valores.

Na Figura 5.28 são apresentados graficamente os resultados contidos nas Tabelas 5.9 e 5.10.

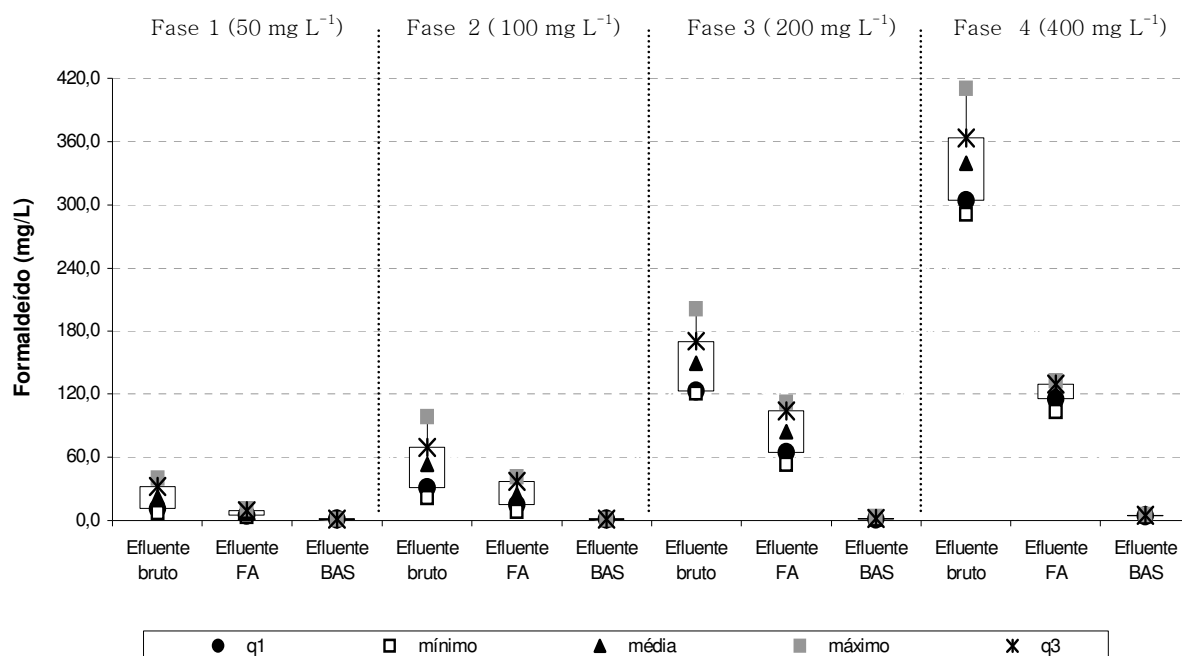


Figura 5.28. Concentrações médias de formaldeído, valores mínimos e máximos, 25 % dos valores (q1), 75 % dos valores (q3) e desvio padrão de cada unidade do Sistema 2 em cada fase de operação.

Observa-se pelos resultados que houve decréscimo na concentração de formaldeído dentro do Sistema, tanto no filtro anaeróbio como no biofiltro aerado submerso. E, apesar do esgoto bruto ter apresentado concentrações de formaldeído tão discrepantes como valor mínimo de $7,5 \text{ mg L}^{-1}$ e máximo de $410,8 \text{ mg L}^{-1}$, ao longo das fases, a saída do Sistema se mostrou menos oscilante, pois esteve com valores entre $0,6$ e $4,2 \text{ mg L}^{-1}$.

É mostrada na Tabela 5.11, a variação temporal da concentração de formaldeído no esgoto bruto, no efluente FA e no efluente BAS, durante cada fase de operação.

Os valores de porcentagens médios e desvio padrão na remoção de formaldeído para o esgoto bruto, o efluente FA e o efluente BAS estão apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.11. Valores da variação temporal da concentração de formaldeído no esgoto bruto, no efluente FA e no efluente BAS, para cada fase de operação

Fases de operação	Dias de Operação	Formaldeído (mg L ⁻¹)		
		Efluente bruto	Efluente FA	Efluente BAS
Fase 1 (50 mg L ⁻¹)	9	40,0	7,5	1,0
	10	35,0	5,0	1,0
	17	10,0	5,0	1,5
	23	15,0	10,0	1,0
	29	7,5	4,0	1,0
	32	25,0	11,0	1,0
Fase 2 (100 mg L ⁻¹)	36	98,8	41,5	1,4
	42	73,1	41,3	1,3
	50	27,9	14,3	1,4
	64	40,1	17,1	1,4
	65	58,2	25,9	1,2
	84	21,4	8,5	0,6
Fase 3 (200 mg L ⁻¹)	100	122,0	94,3	3,7
	105	176,1	112,1	1,5
	107	152,3	107,0	1,3
	110	120,8	79,2	2,0
	113	201,3	58,5	1,3
	121	124,9	53,4	1,6
Fase 4 (400 mg L ⁻¹)	149	410,8	103,3	4,2
	154	316,7	132,3	5,8
	162	291,1	126,9	4,6

Tabela 5.12. Valores de porcentagens médios e desvio padrão na remoção de formaldeído no FA, no BAS e no Sistema, em cada fase de operação

Ponto de coleta	Fases de operação			
	1 (50 mg L ⁻¹)	2 (100 mg L ⁻¹)	3 (200 mg L ⁻¹)	4 (400 mg L ⁻¹)
	M ± dp	M ± dp	M ± dp	M ± dp
FA	58,8 ± 20,5	53,9 ± 6,4	41,9 ± 18,3	63,2 ± 10,2
BAS	82,1 ± 8,5	94,0 ± 2,7	97,6 ± 1,0	96,0 ± 0,4
Sistema	92,6 ± 5,5	97,2 ± 1,3	98,6 ± 0,9	98,5 ± 0,4

Obs.: M ± dp: representa o valor médio ± o desvio padrão.

Na Figura 5.29 é apresentada a variação temporal das concentrações de formaldeído no esgoto bruto, efluente do FA e efluente do BAS bem como as respectivas porcentagens de remoção para cada fase de operação.

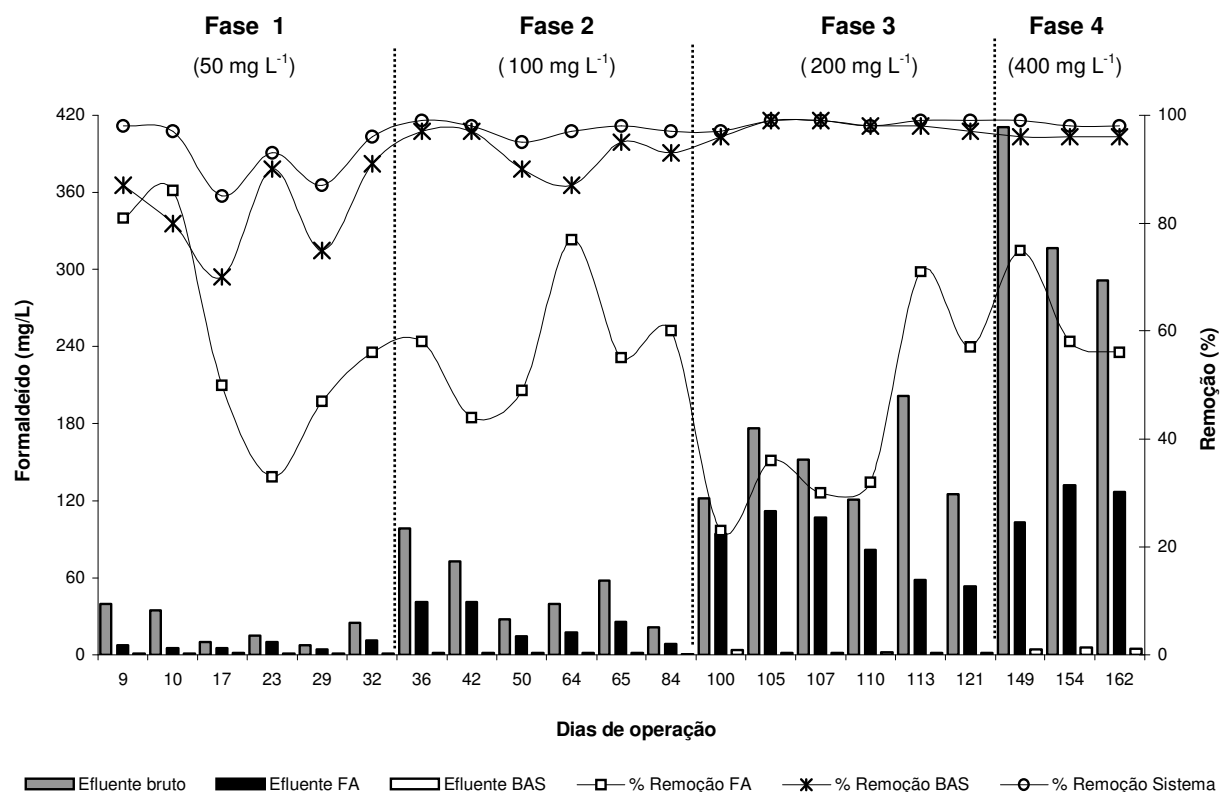


Figura 5.29. Variação temporal da concentração de formaldeído no esgoto bruto, efluente FA e efluente BAS do Sistema 2 e as respectivas porcentagens de remoção.

Verifica-se por meio uma variação muito grande na remoção do formaldeído no FA (Figura 5.29). Porém é a primeira unidade do Sistema a entrar em contato com o composto, além disso, ele não é a única fonte de carbono afluente, visto que é adicionado ao esgoto sanitário. Fato que não ocorre na maior parte dos estudos de degradação deste aldeído, pois geralmente é o único fornecedor de carbono e o substrato, normalmente é sintético, onde são adicionados nutrientes em concentrações controladas.

Apesar disso, o Sistema foi capaz de se equilibrar e manter a remoção de formaldeído sempre igual ou acima de 85 %, e a partir da segunda fase, onde a concentração média afluyente foi de $53,3 \pm 29,4 \text{ mg L}^{-1}$, o Sistema obteve eficiência sempre igual ou acima de 95 %. Mas, é interessante notar que esta porcentagem tendeu a aumentar conforme mais altas eram as concentrações do esgoto bruto (entrada). Na primeira fase, quando a concentração média de formaldeído afluyente foi de $22,1 \pm 13,5 \text{ mg L}^{-1}$, a remoção média do Sistema foi de $92,7 \pm 5,5 \%$. Na fase 2, com média afluyente de $53,3 \pm 29,4 \text{ mg L}^{-1}$ do composto, a média de remoção foi de $97,3 \pm 1,4 \%$. Com $149,6 \pm 33,4 \text{ mg L}^{-1}$ na entrada a média de remoção, na fase 3, foi de 98,5 %. Já, durante a fase 4, onde a concentração média do formaldeído afluyente era de $339,5 \pm 63,0 \text{ mg L}^{-1}$ a remoção do Sistema foi de 98,0 %.

A eficiência tendeu a aumentar porque mesmo com a elevação da concentração afluyente de formaldeído no Sistema, a efluente não se alterou muito ao longo do trabalho, pois, sua média neste período foi de $1,9 \pm 1,4 \text{ mg L}^{-1}$ e, a concentração máxima de $5,8 \text{ mg L}^{-1}$, que só ocorreu durante a última fase onde eram aplicados 400 mg L^{-1} ao afluyente.

Este comportamento foi verificado no trabalho de Oliveira (2001), cujo experimento foi realizado com um reator anaeróbio horizontal de leito fixo, utilizando como substrato formaldeído adicionado a um efluente sintético, composto de nutrientes. A concentração média do aldeído no efluente, durante todo o estudo, encontrado pela pesquisadora, foi de $3,30 \pm 0,59 \text{ mg L}^{-1}$, apesar das concentrações afluyentes terem aumentado de 26,2 para $1158,6 \text{ mg L}^{-1}$.

Existem poucos trabalhos relatados na literatura que utilizaram sistemas combinados (anaeróbio-aeróbio). Além disso, não foram encontrados estudos que houvessem utilizado como substrato esgoto sanitário com adição de formaldeído. Em geral, os experimentos são realizados com a utilização de substratos sintéticos compostos de soluções nutrientes e tampão, às quais são adicionados o aldeído.

Portanto, os resultados obtidos foram discutidos baseados tanto em sistemas combinados, como somente nos processos anaeróbio e aeróbio, separadamente.

Garrido *et al.* (2001), ao trabalharem com um reator anaeróbio seguido de um aeróbio com biofilme em suspensão (airlift), com 24 h de tempo de detenção hidráulica, detectaram uma concentração efluente de 80 mg L^{-1} de formaldeído quando a afluyente passou de 250 para 600 mg L^{-1} do aldeído. Ao diminuírem essa concentração para

500 mg L⁻¹, observaram que o sistema voltou a obter 100 % de eficiência na remoção de formaldeído, porcentagem que havia sido atingida anteriormente à elevação da concentração.

Campos *et al.* (2003) em um estudo, também utilizando um reator anaeróbio seguido de um aeróbio com biofilme em suspensão (airlift), observou, com o aumento de 230 para 600 mg L⁻¹ da concentração de formaldeído afluente, um teor de 100 a 120 mg L⁻¹ do aldeído no efluente daquele sistema.

Em outro experimento, conduzido por Vidal *et al.* (1999), foram detectadas concentrações menores que 50 mg L⁻¹ de formaldeído no efluente de um reator do tipo UASB ao aplicarem 1000 mg L⁻¹ ao seu afluente. Neste caso, os autores não especificaram o valor exato de concentração encontrado.

Na Figura 5.30 é apresentada a relação entre a carga orgânica removida em função da aplicada no FA, expressa em valores de DQO. A relação entre a carga orgânica removida em função da aplicada no BAS é mostrada na Figura 5.31 e esta mesma relação, no Sistema, é apresentada na Figura 5.32.

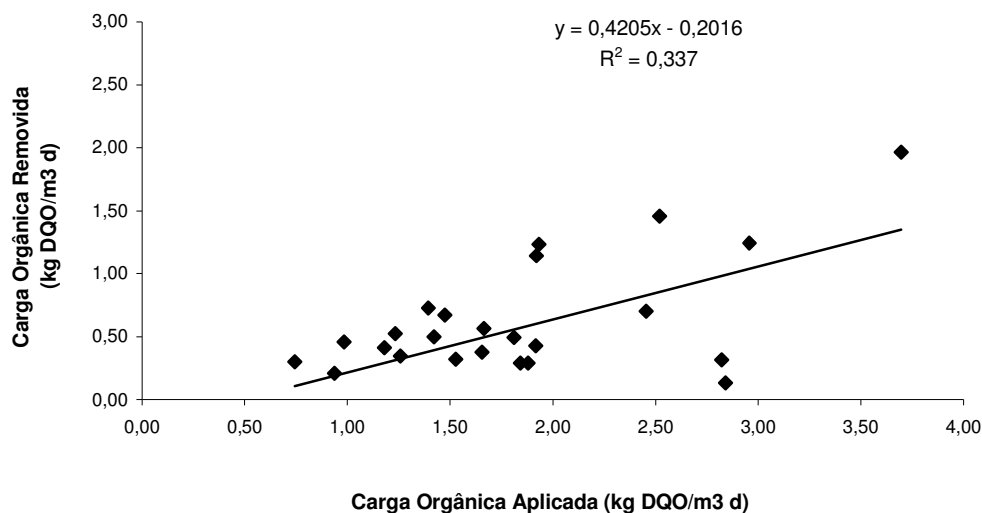


Figura 5.30. Relação da carga orgânica removida em função da aplicada no FA, expressa em valores de DQO, durante as 4 fases de estudo.

A partir dos resultados expressos na Figura 5.30, é possível observar que houve variações na remoção de carga orgânica no FA, durante as 4 fases de operação, mas, até a máxima carga aplicada ($3,69 \text{ kg DQO/m}^3 \text{ d}$) apresentou tendência de crescimento linear. Deste modo, apesar das oscilações, não foi atingida a capacidade limite do reator com relação à carga orgânica, em termos de DQO. A carga orgânica máxima removida no FA foi de $1,96 \text{ kg DQO/m}^3 \text{ d}$.

Oliveira (2001), ao aplicar a carga máxima de $3,67 \text{ kg DQO/m}^3 \text{ d}$ em um reator anaeróbio horizontal de leito fixo, verificou a remoção máxima de $3,45 \text{ kg DQO/m}^3 \text{ d}$. Nesse trabalho também não foi atingida a capacidade limite do reator.

Eiroa *et al.* (2004) observaram uma porcentagem remanescente de 12,5 % de concentração de DQO ao aplicarem uma carga orgânica de $2,96 \text{ kg DQO/m}^3 \text{ d}$ em um reator anóxico com manta de lodo. O substrato utilizado continha, além de uma solução com nutrientes, concentrações variadas de uréia e nitrato.

Em outro trabalho, conduzido por Sharma *et al.* (1994), foi pesquisada a biodegradação do formaldeído em dois tipos de reatores anaeróbios - com e sem material suporte - ambos estavam sob agitação contínua e uma carga aplicada de $3,3 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ constante. Verificaram no primeiro tipo, a queda de remoção de DQO de 95-98 % para em torno de 10 %, ao aumentarem a carga de formaldeído afluente acima de $0,04 \text{ kg HCHO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. Já no segundo tipo - sem material suporte - a porcentagem de remoção de DQO foi menor que 20% para cargas afluentes de formaldeído acima de $0,01 \text{ kg HCHO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$.

Na Figura 5.31 pode-se observar que o BAS também não atingiu sua capacidade limite de remoção de carga orgânica ($2,50 \text{ kg DQO/m}^3 \text{ d}$), em termos de DQO, até a carga máxima aplicada que foi de ($2,70 \text{ kg DQO/m}^3 \text{ d}$). Isto porque a relação entre a carga orgânica aplicada e a removida apresentou tendência de crescimento linear.

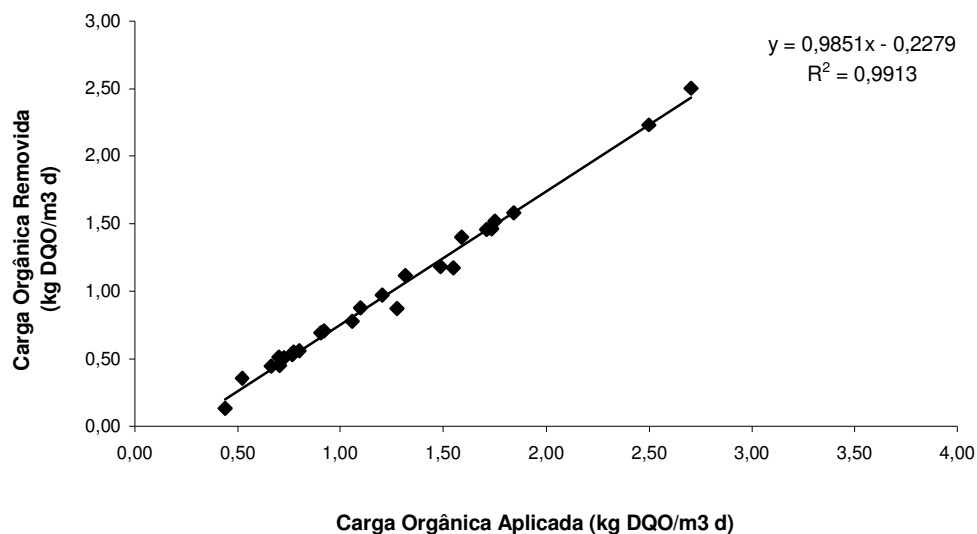


Figura 5.31. Relação da carga orgânica removida em função da aplicada no BAS, expressa em valores de DQO.

Shah *et al* (1998) observaram, em sistemas de lodos ativados, com e sem material suporte, que com aplicação de uma carga orgânica de 14 kg DQO/m³.d, 91 % de remoção da mesma ocorreu nos sistemas com material suporte. Já no segundo tipo (sem material suporte), somente 46 % de DQO foi removida. Segundo os pesquisadores, os processos de lodos ativados é normalmente operado com cargas orgânicas de 0,5 a 2,0 kg DQO/m³.d

Ao analisar os resultados mostrados na Figura 5.32 nota-se que apesar do Sistema receber fontes orgânicas, não somente do formaldeído aplicado, mas também do próprio esgoto sanitário, sua capacidade limite de remoção também não foi atingida para a carga orgânica máxima aplicada (1,90 kg DQO/m³.d).

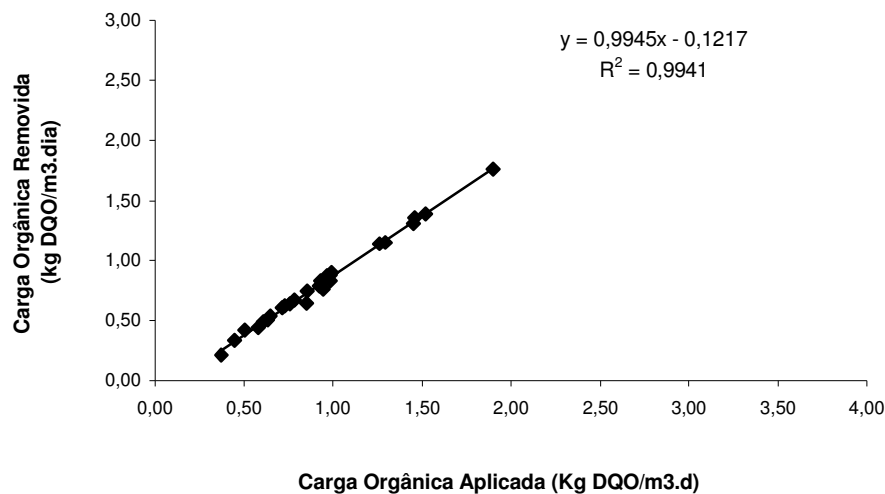


Figura 5.32. Relação da carga orgânica removida em função da aplicada no Sistema, expressa em valores de DQO.

Portanto, tanto nas unidades (FA e BAS), como no Sistema como um todo houve tendência de crescimento linear entre a carga orgânica aplicada e a removida, demonstrando que o Sistema é capaz de suportar a aplicação de cargas mais altas.

Nas Figuras 5.33, 5.34 e 5.35 são apresentadas, respectivamente, as relações entre a carga de formaldeído removida em função da aplicada no FA, no BAS e no Sistema.

Com relação à carga orgânica de formaldeído (Figura 5.33), o filtro anaeróbio também não atingiu sua capacidade limite de remoção, sendo que a relação apresentou tendência linear. A carga máxima aplicada no FA foi de 0,80 kg HCHO/m³.d e a removida de 0,60 kg HCHO/m³.d.

Este comportamento também foi observado por Oliveira (2001), porém a carga máxima aplicada em seu trabalho foi de 2,32 kg HCHO/m³.d.

Parkin *et al.* (1983) aplicaram em um filtro anaeróbio, alimentado com solução composta de nutrientes, carga orgânica de formaldeído que variou de 0,1 a 0,4 kg HCHO/m³.d. Os autores observaram que a concentração limite do aldeído tolerada pelo filtro, isto é, de modo que não houvesse prejuízo de sua eficiência, foi 400 mg L⁻¹ ou 0,4 kg HCHO/m³.d.

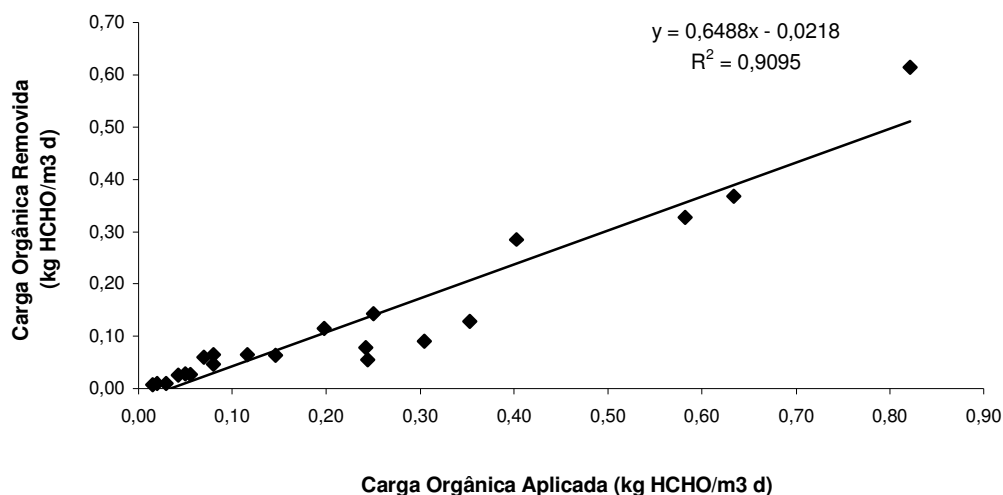


Figura 5.33. Relação da carga de formaldeído removida em função da aplicada no FA.

Ao observar os resultados contidos na Figura 5.34, verifica-se que o biofiltro aerado submerso também foi capaz de assimilar a carga orgânica de formaldeído aplicada sem que chegasse a atingir sua capacidade limite de remoção do composto orgânico. A carga máxima aplicada ao BAS foi de 0,25 kg HCHO/m³.d e a removida de 0,24 kg HCHO/m³.d.

Shah *et al* (1998) observaram uma queda significativa na remoção de DQO a partir da aplicação de 0,41 kg HCHO/m³.d de formaldeído em um sistema de lodos ativados com material suporte.

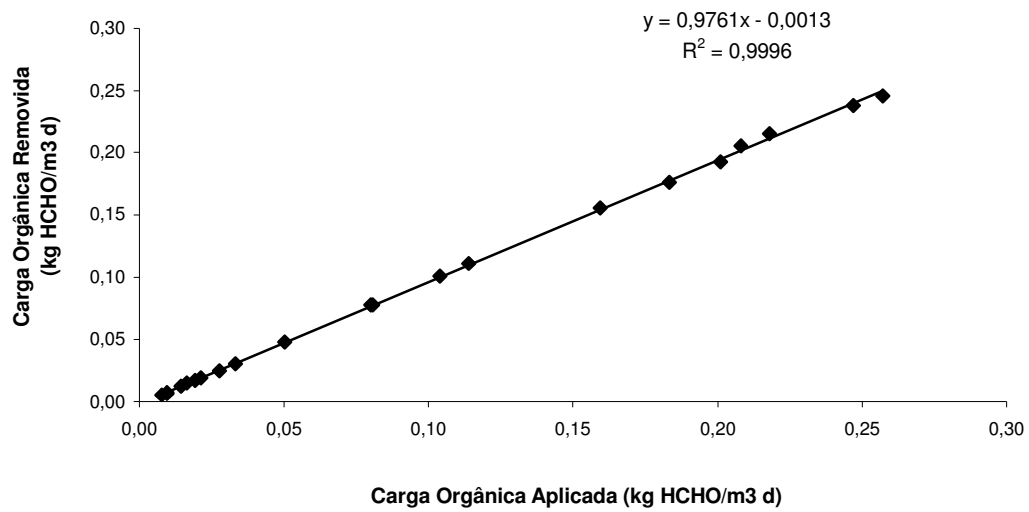


Figura 5.34. Relação da carga de formaldeído removida em função da aplicada no BAS.

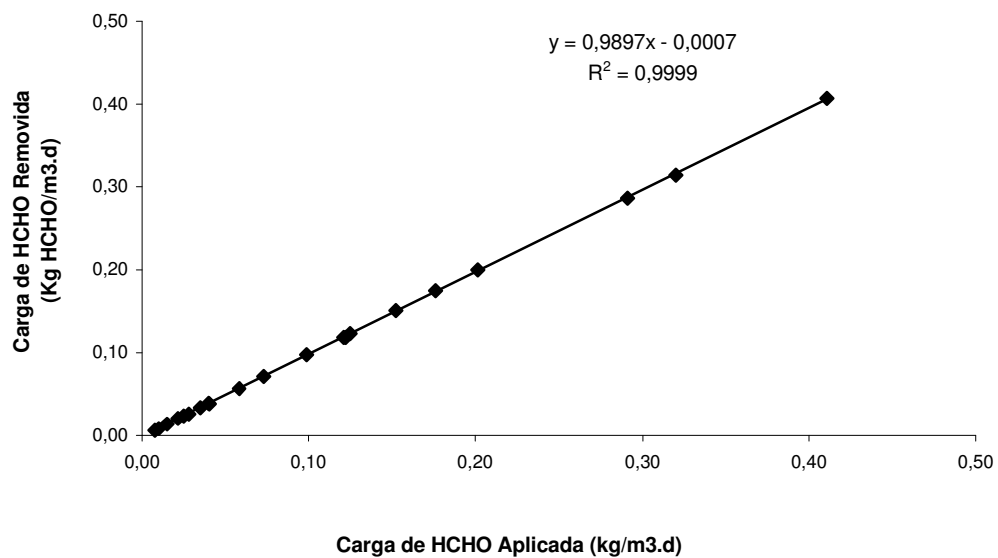


Figura 5.35. Relação da carga de formaldeído removida em função da aplicada no Sistema.

Ao verificar a relação de carga orgânica aplicada pela removida no Sistema (Figura 5.35), observa-se que, assim como em cada unidade (FA e BAS), também apresentou tendência linear.

Portanto, o Sistema é capaz de suportar cargas orgânicas de formaldeído ainda maiores que aquelas aplicadas neste trabalho que foram de 0,01 a 0,41 kg HCHO/m³.d.

No entanto, é necessário levar em conta outras variáveis como o tempo de aplicação de cada concentração. Isto porque, tratando-se de um sistema biológico, é preciso haver a adaptação da biomassa às novas cargas orgânicas, além do efeito produzido pelos subprodutos gerados na degradação do formaldeído.

Garrido *et al.* (2001), em um experimento com um sistema combinado, obtiveram 0,5 kg m⁻³.d de carga de formaldeído removida. Os pesquisadores obtiveram queda no desempenho do sistema ao tentarem aplicar cargas mais elevadas.

5.4.3. Avaliação estatística dos resultados de remoção de formaldeído no Sistema 2

Os resultados de remoção de formaldeído foram avaliados estatisticamente pelo método citado no item 4.8.5.

O objetivo da avaliação foi verificar se houve diferença significativa na remoção de formaldeído no FA, no BAS e no Sistema com nível de significância 0,05 ou 5 %, entre as 4 fases de operação.

Nas Tabelas 5.13 e 5.14 são apresentados, respectivamente, os resultados da comparação entre as médias de concentração do formaldeído no efluente do FA e entre a porcentagem de remoção do aldeído neste reator nas 4 fases de operação do Sistema.

Pelos resultados obtidos observa-se que a média da concentração efluente de formaldeído do filtro anaeróbio foi significativamente diferente uma da outra, quando comparadas cada fase entre si, no nível de significância 0,05 ou 5 % (Tabela 5.13). Este fato mostra que o FA sofreu alterações com o aumento das concentrações afluentes do aldeído.

Tabela 5.13. Resultados da comparação entre as médias da concentração do formaldeído no efluente do FA entre as 4 fases de estudo do Sistema 2

Nº de amostras	Fases de operação	Fase 1 (22,1 ± 13,5 mg L ⁻¹)	Fase 2 (53,3 ± 29,4 mg L ⁻¹)	Fase 3 (149,6 ± 33,4 mg L ⁻¹)	Fase 4 (339,5 ± 63,0 mg L ⁻¹)
6	Fase 1		≠	≠	≠
6	Fase 2	≠		≠	≠
6	Fase 3	≠	≠		≠
3	Fase 4	≠	≠	≠	

= : os resultados não diferem com nível de significância 0,05 ou 5 %;

≠ : os resultados diferem com nível de significância 0,05 ou 5 %;

() Média ± desvio padrão da concentração encontrada de formaldeído no efluente bruto em cada fase de operação.

No entanto, é interessante notar, que as médias de remoção de formaldeído no FA, em cada fase, comparadas entre si, não diferiram significativamente uma da outra (Tabela 5.14).

Portanto, apesar da concentração no efluente do FA ter aumentado com o aumento da afluente, a média de remoção neste reator se manteve em todas as fases.

Tabela 5.14. Resultados da comparação das médias da porcentagem de remoção do formaldeído no FA entre as 4 fases de operação do Sistema 2

Nº de amostras	Fases de operação	Fase 1 (22,1 ± 13,5 mg L ⁻¹)	Fase 2 (53,3 ± 29,4 mg L ⁻¹)	Fase 3 (149,6 ± 33,4 mg L ⁻¹)	Fase 4 (339,5 ± 63,0 mg L ⁻¹)
6	Fase 1		=	=	=
6	Fase 2	=		=	=
6	Fase 3	=	=		=
3	Fase 4	=	=	=	

= : os resultados não diferem com nível de significância 0,05 ou 5 %;

≠ : os resultados diferem com nível de significância 0,05 ou 5 %;

() Média ± desvio padrão da concentração de formaldeído no efluente bruto em cada fase de operação.

Nas Tabelas 5.15 e 5.16 são apresentados, respectivamente, os resultados da comparação entre as médias de concentração do formaldeído no efluente do BAS e entre a porcentagem de remoção do aldeído neste reator, nas diferentes fases de operação.

Tabela 5.15. Resultados da comparação entre as médias da concentração do formaldeído no efluente do BAS entre as 4 fases de operação do Sistema 2

Nº de amostras	Fases de operação	Fase 1 (22,1 ± 13,5 mg L ⁻¹)	Fase 2 (53,3 ± 29,4 mg L ⁻¹)	Fase 3 (149,6 ± 33,4 mg L ⁻¹)	Fase 4 (339,5 ± 63,0 mg L ⁻¹)
6	Fase 1		=	=	≠
6	Fase 2	=		=	≠
6	Fase 3	=	=		≠
3	Fase 4	≠	≠	≠	

= : os resultados não diferem com nível de significância 0,05 ou 5 %;

≠ : os resultados diferem com nível de significância 0,05 ou 5 %;

() Média ± desvio padrão da concentração de formaldeído no efluente bruto em cada fase de operação.

Ao comparar as médias das concentrações efluentes do BAS entre as fases de estudo (Tabela 5.15), nota-se que houve diferença significativa com nível de significância 0,05 ou 5 %, somente na comparação entre as 3 fases com a fase 4. Este fato mostra que apesar das concentrações afluentes ao BAS (efluente FA) terem variado (Tabela 5.13), o biofiltro aerado submerso se adaptou frente às novas condições enfrentadas. Deste modo, a concentração de formaldeído do efluente do BAS, ou seja, da saída do Sistema, teve pouca variação ($1,9 \pm 1,4 \text{ mg L}^{-1}$), ao longo das 4 fases de operação.

Tabela 5.16. Resultados da comparação entre as médias de porcentagem de remoção do formaldeído no efluente do BAS entre as 4 fases de operação do Sistema 2

Nº de amostras	Fases de operação	Fase 1 (22,1 ± 13,5 mg L ⁻¹)	Fase 2 (53,3 ± 29,4 mg L ⁻¹)	Fase 3 (149,6 ± 33,4 mg L ⁻¹)	Fase 4 (339,5 ± 63,0 mg L ⁻¹)
6	Fase 1		≠	≠	≠
6	Fase 2	≠		≠	=
6	Fase 3	≠	≠		≠
3	Fase 4	≠	=	≠	

= : os resultados não diferem com nível de significância 0,05 ou 5 %;

≠ : os resultados diferem com nível de significância 0,05 ou 5 %;

() Média ± desvio padrão da concentração de formaldeído no efluente bruto em cada fase de operação.

No entanto, ao analisar os resultados da Tabela 5.16, observa-se que houve diferença significativa entre as médias de porcentagem de remoção do BAS, entre todas as fases de operação, com exceção somente da comparação entre as fases 2 e 4 de operação.

Portanto, como a média de concentração do efluente do BAS (Sistema) não variou significativamente nas três primeiras fases de estudo, sendo que a afluente a este reator sim, a porcentagem de remoção do biofiltro aerado submerso alterou-se.

A Tabela 5.17 apresenta os resultados da comparação entre as médias de porcentagem de remoção do formaldeído no efluente do Sistema entre as 4 fases de operação do Sistema 2.

Tabela 5.17. Resultados da comparação entre as médias de porcentagem de remoção do formaldeído no efluente do Sistema 2 entre suas 4 fases de operação

Nº de amostras	Fases de operação	Fase 1 (22,1 ± 13,5 mg L ⁻¹)	Fase 2 (53,3 ± 29,4 mg L ⁻¹)	Fase 3 (149,6 ± 33,4 mg L ⁻¹)	Fase 4 (339,5 ± 63,0 mg L ⁻¹)
6	Fase 1		=	=	=
6	Fase 2	=		=	=
6	Fase 3	=	=		=
3	Fase 4	=	=	=	

= : os resultados não diferem com nível de significância 0,05 ou 5 %;

≠ : os resultados diferem com nível de significância 0,05 ou 5 %;

() Média ± desvio padrão da concentração de formaldeído no efluente bruto em cada fase de operação.

Nesta Tabela observa-se que não houve diferença significativa entre as médias das porcentagens de remoção de formaldeído do sistema na comparação entre as médias de todas as fases de operação.

Portanto, o sistema respondeu muito bem frente às condições estudadas neste trabalho, mostrando que sua concepção é adequada para este tipo de substrato. Além disso, deve ser ressaltado que não houve adição de qualquer tipo de nutriente ou alcalinizante ao Sistema, tornando-o simples, de baixo custo e de fácil operação.

A comparação entre as médias de concentração de formaldeído do efluente do Sistema é a mesma da comparação do efluente do BAS (Tabela 5.15), visto que a saída deste reator representa a do Sistema.

5.4.4. pH, alcalinidade e ácidos orgânicos voláteis

O pH, a alcalinidade parcial e a total e os ácidos orgânicos voláteis foram monitorados ao longo das fases de operação do Sistema 2.

Nas Figuras 5.36, 5.37, 5.38, são apresentados, respectivamente, a variação temporal do pH, da alcalinidade parcial e da alcalinidade total. A relação AI/AP e o AOV do Sistema 2, em cada fase de operação, são mostrados na Figuras 5.39 e 5.40.

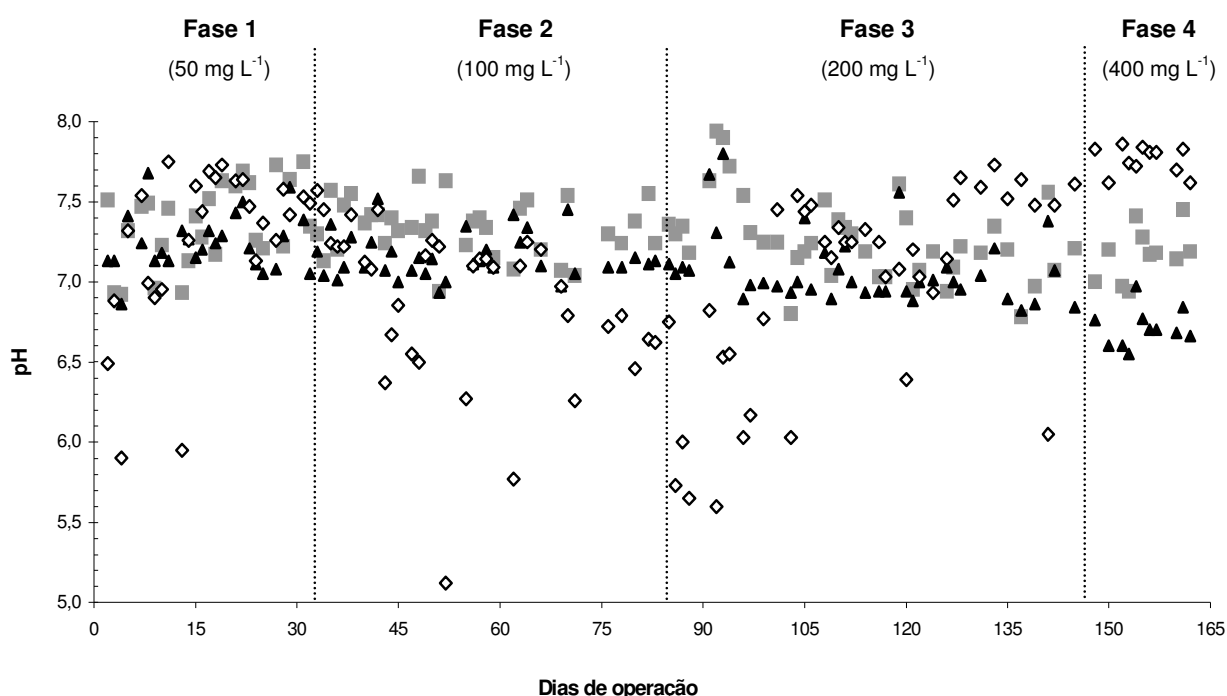


Figura 5.36. Variação temporal do pH do esgoto bruto (■), efluente do FA (▲) e efluente do BAS (◇) em cada fase de operação do Sistema.

Verifica-se pelos resultados que o pH do esgoto bruto e efluente do FA manteve-se sempre com valores em torno de 7,0 (Figura 5.36).

Já no efluente do BAS, houve muitas oscilações dos valores de pH ao longo de todas as fases de operação. Comportamento que também ocorreu na fase onde ainda não havia adição de formaldeído. No entanto, observa-se que o pH do efluente deste reator apresentou uma tendência a valores mais baixos que o esgoto bruto e o efluente

do FA, a partir do dia 42 de operação (Fase 2), que permaneceu até por volta do dia 103 (Fase 3).

Entre os dias 127 e 162 (final da Fase 3 e Fase 4), os valores de pH do efluente do BAS, com exceção somente do dia 141 de operação, estiveram acima do esgoto bruto e do efluente do FA. Comportamento similar aos 10 primeiros dias após a partida do Sistema 2, somente com esgoto sanitário (Figura 5.17).

Observa-se pelos resultados contidos nas Figuras 5.37 e 5.38, nos três pontos de coleta do Sistema, que a maior parte da alcalinidade total é devida à alcalinidade parcial, que é equivalente a alcalinidade bicarbonato. Esta característica é de grande importância, pois na faixa ideal de trabalho para o tratamento anaeróbio, que é torno de 7, o íon HCO_3^- é o que está em maior concentração.

No FA, a concentração da alcalinidade parcial esteve, em 89 % das análises realizadas, com valores acima do esgoto bruto (Figura 5.37). Este fato mostra que o consumo da alcalinidade foi menor que sua produção nesse reator, garantindo que mantivesse uma faixa ótima de pH para a digestão anaeróbia (Figura 5.36).

Tanto a alcalinidade parcial como a total, no efluente do BAS, apresentaram valores menores que as do afluente (esgoto bruto) e efluente do FA (Figuras 5.37 e 5.38), durante as três primeiras fases de operação. Já na quarta fase, ocorreu o contrário. Portanto, houve consumo da alcalinidade dentro do biofiltro aerado submerso nas Fases 1, 2 e 3, provavelmente ocasionado pelos processos de nitrificação, que tem como característica consumo de alcalinidade e diminuição dos valores de pH (VON SPERLING, 1997).

Na fase 4, a concentração da alcalinidade parcial foi maior que nos demais pontos de coleta. Similar situação aconteceu com os valores de pH no mesmo período, mostrando que os processos que consumiam alcalinidade e baixavam o pH do meio, ocorridos nas fases anteriores, cessaram ou começaram a acontecer em menor quantidade na Fase 4. Na literatura, é relatado que compostos tóxicos inibem o crescimento de bactérias nitrificantes, o que provavelmente ocorreu nesta fase.

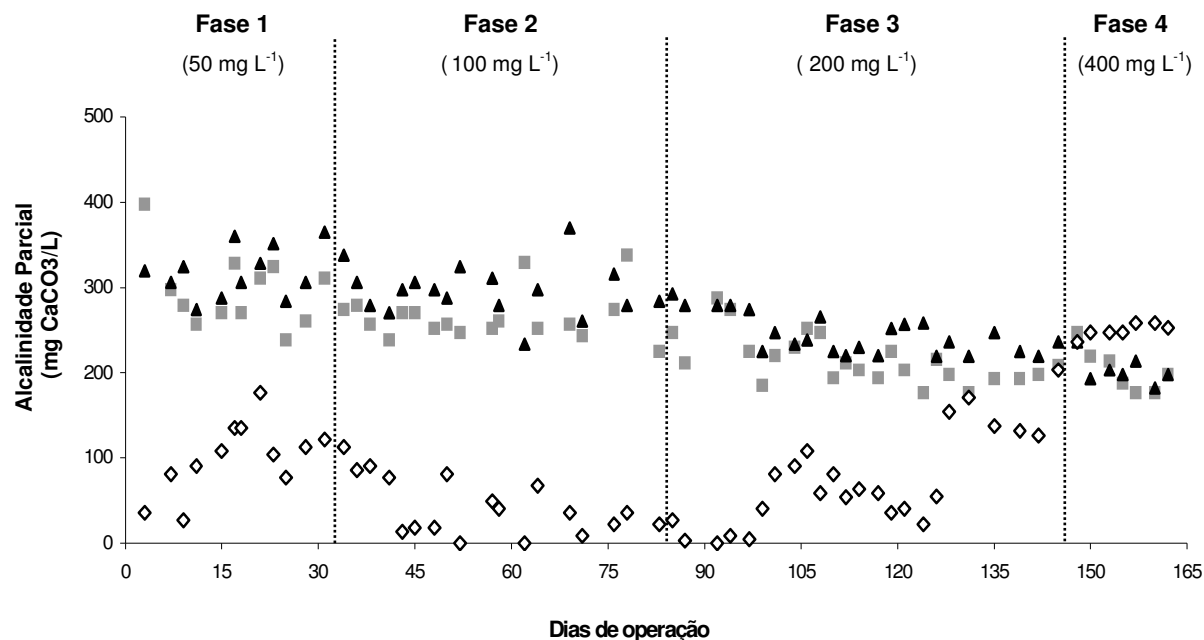


Figura 5.37. Variação temporal da alcalinidade parcial do esgoto bruto (■), efluente do FA (▲) e efluente do BAS (◇) em cada fase de operação do Sistema.

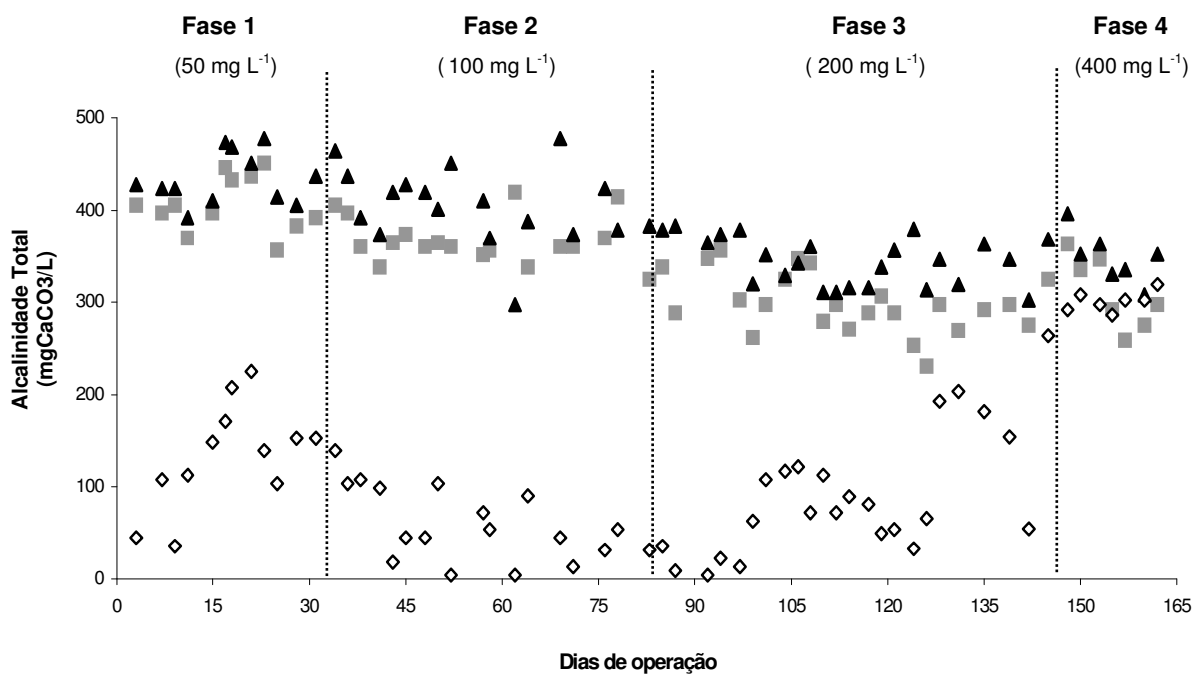


Figura 5.38. Variação temporal da alcalinidade total do esgoto bruto (■), efluente do FA (▲) e efluente do BAS (◇) em cada fase de operação do Sistema.

Com relação aos valores de Al/AP no efluente do FA, é mostrado na Figura 5.39 que em 92 % dos casos, estiveram acima de 0,30. Porém, na etapa anterior do estudo, onde não era aplicado formaldeído, este comportamento também foi notado. Verifica-se que os valores se mantiveram na faixa de 0,30 a 0,47 entre os dias 1 e 142 (Fases 1, 2 e 3), com exceção somente dos aumentos ocorridos nos dias 18 e 139 de operação.

Porém, a partir do dia 145 de operação, início da Fase 4, houve uma tendência destes valores a aumentar. Sendo que a média dos valores da relação Al/AP nas 3 primeiras fases de operação foi de $0,39 \pm 0,07$ e na última fase estudada $0,71 \pm 0,09$.

Em outros trabalhos, já discutidos anteriormente, também ocorreu estabilidade da digestão anaeróbia para valores acima de 0,3.

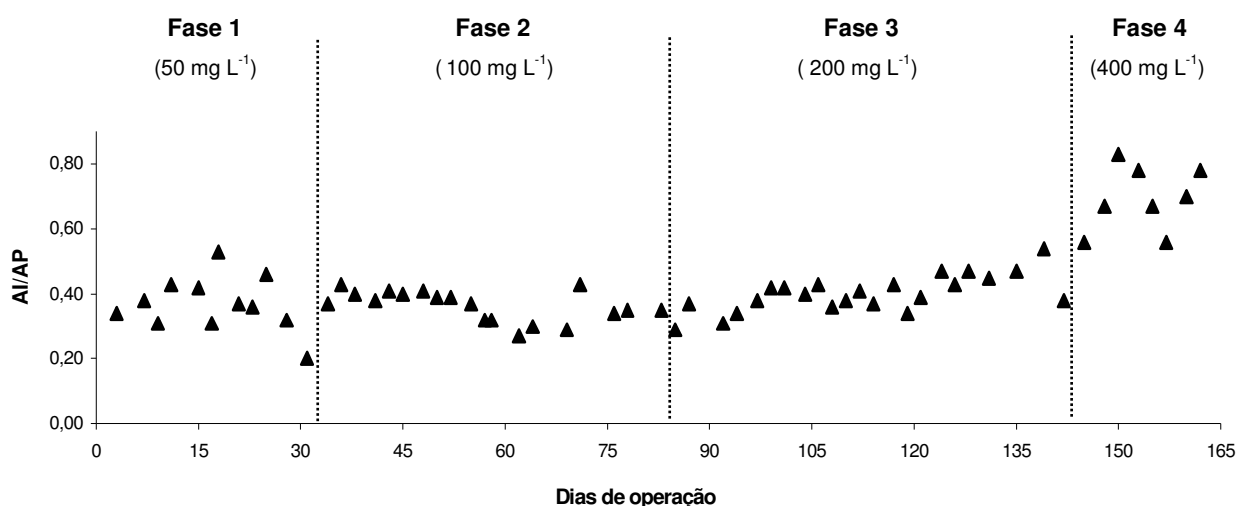


Figura 5.39. Variação temporal da relação Al/AP do efluente do FA (▲) em cada fase de operação do Sistema.

As concentrações de ácidos orgânicos voláteis do esgoto bruto (afluente) e do efluente do FA variaram ao longo desse período de operação, conforme é mostrado na Figura 5.40. Essa oscilação ocorreu porque houve variação entre consumo e produção destes compostos neste reator ao longo das 3 primeiras fases de operação (Figura

5.40). No entanto, na Fase 4, a concentração de AOV no efluente do FA apresentou tendência a aumentar, sendo que só esteve menor que a afluente no dia 153. Esta alteração da concentração dos AOV no FA, na Fase 4, é reafirmada pelo aumento da relação AI/AP no mesmo período, evidenciando que o Sistema sofreu modificações com a última concentração aplicada de formaldeído.

O aumento da concentração de AOV, na Fase 4, provavelmente está relacionado ao aumento da concentração de subprodutos da degradação do formaldeído, como o ácido fórmico, pois ele é um provável produto da sua rota de degradação, segundo alguns autores.

Gonzalez-Gil *et al.* (1999), trabalharam com testes em batelada com lodo anaeróbio e substrato composto de nutrientes e formaldeído – utilizado como única fonte de carbono. Nesse estudo, os pesquisadores adicionaram o formaldeído em concentrações que variaram de 0 a 600 mg L⁻¹. Propuseram, a partir do experimento que o formaldeído seria primeiramente oxidado formando ácido fórmico e então reduzido a metanol. Esta mesma rota também foi sugerida por Gonzalez-Gil *et al.* (2002).

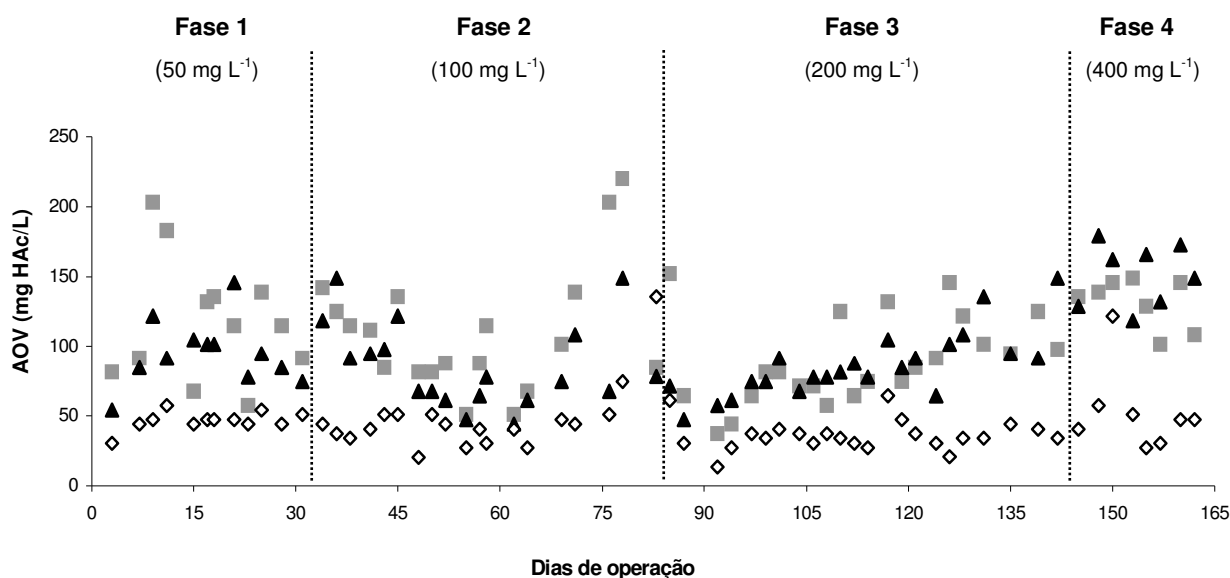


Figura 5.40. Variação temporal dos ácidos orgânicos voláteis (AOV) do esgoto bruto (■), efluente do FA (▲) e efluente do BAS (◇) em cada fase de operação do Sistema.

Também é interessante notar que apesar do acúmulo de AOV no FA, na última fase estudada, a concentração na saída do Sistema (efluente BAS) esteve sempre abaixo dos demais pontos, demonstrando que neste reator houve consumo destes compostos (Figura 5.40). Isso mostra mais uma vez que o Sistema foi capaz de se estabilizar apesar das alterações que ocorreram.

5.4.5. DQO e sólidos

A DQO e os sólidos em suspensão totais e voláteis foram analisados nas 4 fases de operação do Sistema 2, com o intuito de avaliar o comportamento destes parâmetros frente às diferentes concentrações de formaldeído aplicadas.

Ressaltando que a DQO na saída do Sistema corresponde à DQO decantada do efluente do BAS.

Na Figura 5.41 são apresentadas as concentrações de DQO no esgoto bruto, efluente do FA e efluente do BAS e na Figura 5.42 são mostradas as porcentagens de eficiência de remoção.

Na primeira figura observa-se que as concentrações de DQO afluente, ou seja, no esgoto bruto, oscilaram bastante ao longo do período. Porém esta variação está relacionada com a situação real de uma estação de tratamento de esgotos – onde era realizada a coleta para alimentar o Sistema.

A DQO no efluente do FA também foi bastante oscilante em todas as fases de operação. No entanto, a média de concentração de DQO da saída do Sistema (efluente ao BAS), durante as 4 fases, foi de $127 \pm 28 \text{ mg L}^{-1}$ e, somente nos dias 98, 111 e 133 de operação, apresentaram valores acima de 150 mg L^{-1} .

Esses resultados mostram que o Sistema não se alterou muito com relação à concentração de DQO no efluente do BAS, se comparado à etapa anterior de operação, onde o formaldeído ainda não havia sido adicionado. Nesse período de operação, a concentração média de DQO no efluente do BAS (saída do Sistema) foi de $107 \pm 46 \text{ mg L}^{-1}$.

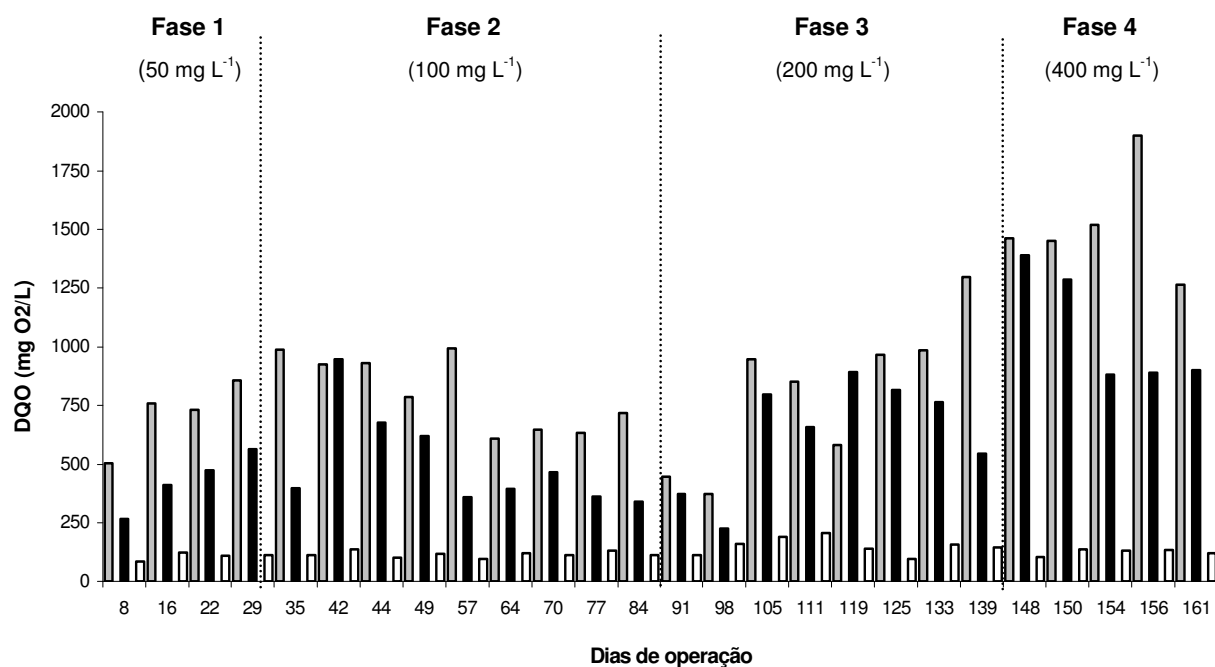


Figura 5.41. Variação temporal dos valores de DQO do esgoto bruto (■), do efluente do FA (■) e do efluente do BAS (□), em cada fase de operação do Sistema.

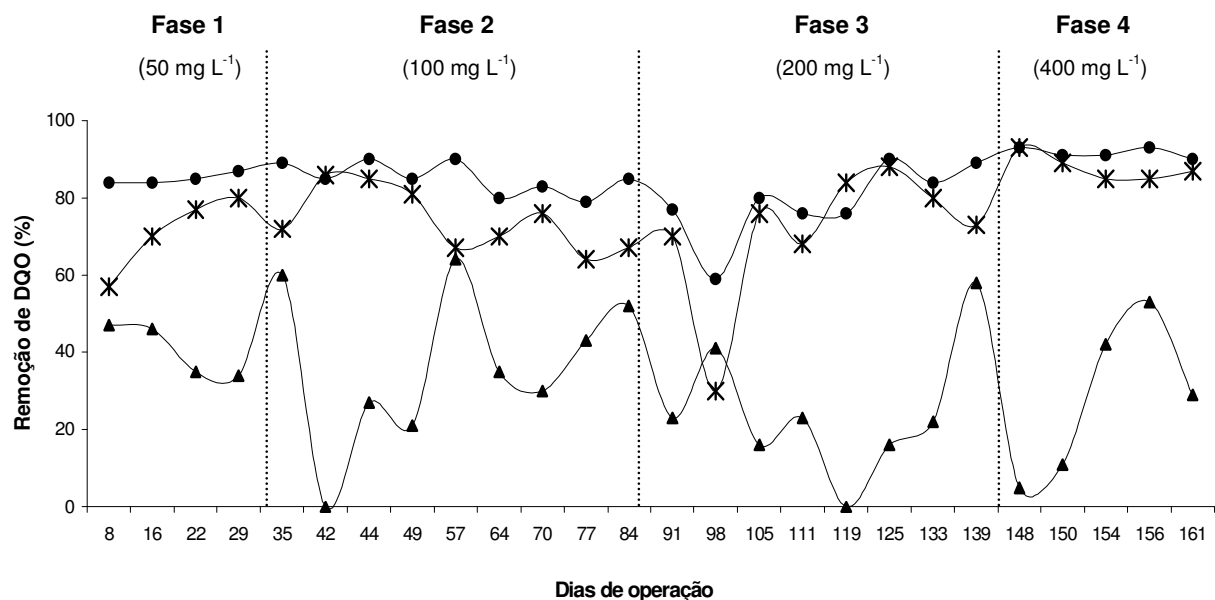


Figura 5.42. Variação temporal da porcentagem de remoção de DQO no efluente do FA (▲), efluente do BAS (*), e Sistema (●), em cada fase de operação.

Com relação às porcentagens de remoção verifica-se que no FA houve bastante oscilação (Figura 5.42) visto que as concentrações nesse reator variaram. Porém, similar à etapa anterior, onde ainda não havia a presença do formaldeído, as porcentagens de remoção de DQO no FA e no BAS se alternaram, garantindo estabilidade na remoção total do Sistema.

A eficiência de remoção de DQO do Sistema foi abaixo de 80 % somente em um dia de operação do final da Fase 2 e durante a metade da Fase 3.

Foram analisadas também as concentrações de DQO filtrada do Sistema durante a segunda metade da Fase 3 e em toda a Fase 4 (125^o ao 161^o dia de operação). Os resultados obtidos foram: $59 \pm 20 \text{ mg L}^{-1}$ de DQO filtrada no efluente do BAS, com porcentagem de remoção de DQO do Sistema de $89 \pm 4 \%$.

Portanto, a matéria orgânica, em termos de DQO, estava sendo removida do Sistema com boa eficiência. No entanto, no caso do reator anaeróbico a concentração média em seu efluente foi de $420 \pm 120 \text{ mg L}^{-1}$, e porcentagem de remoção de $23 \pm 5 \%$.

Nas Figuras 5.43 e 5.44 são apresentadas, respectivamente, as concentrações de sólidos em suspensão totais (SST) e sólidos em suspensão voláteis (SSV) ao longo do tempo, em cada fase de operação do Sistema.

Pode-se observar por meio das Figuras 5.43 e 5.44, a similaridade entre as curvas de remoção do FA. Essa situação mostra que as baixas eficiências de remoção de DQO no FA estavam quase sempre relacionadas à maior quantidade de sólidos em suspensão na saída do reator. Porém, como dito anteriormente, um melhor gerenciamento do lodo deste reator, com retiradas mais freqüentes, poderia melhorar seu desempenho.

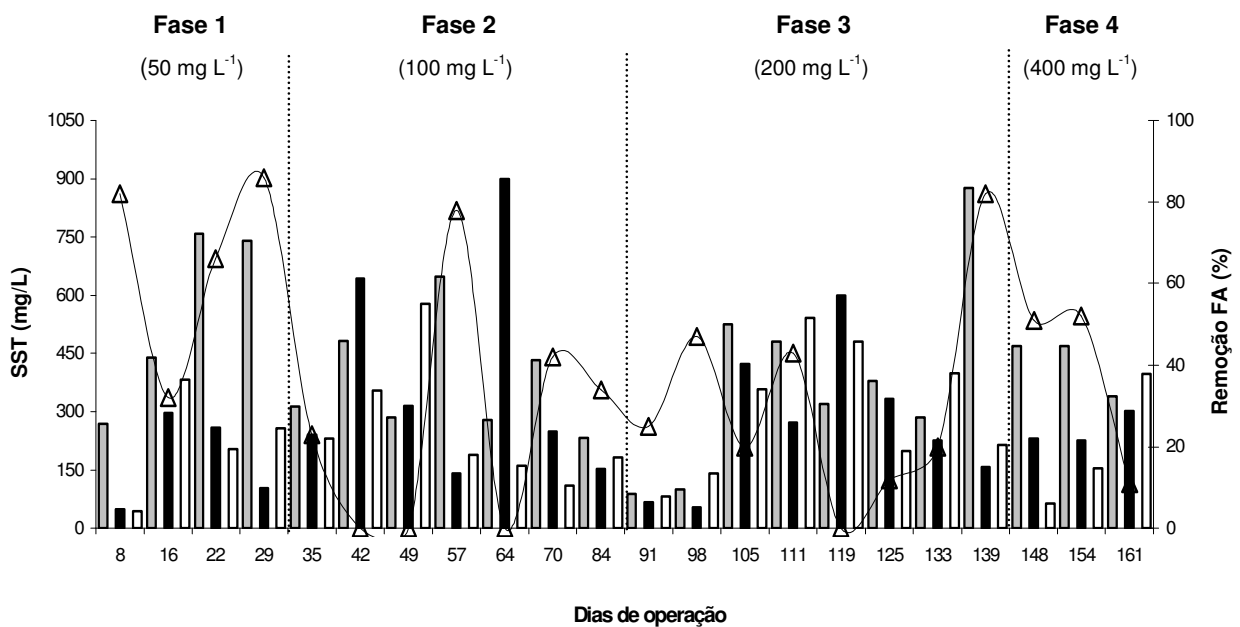


Figura 5.43. Variação temporal da concentração de sólidos em suspensão totais (SST) do esgoto bruto (■), efluente do FA (■), efluente do BAS (□) e da porcentagem de remoção no efluente do FA (△), em cada fase de operação do Sistema.

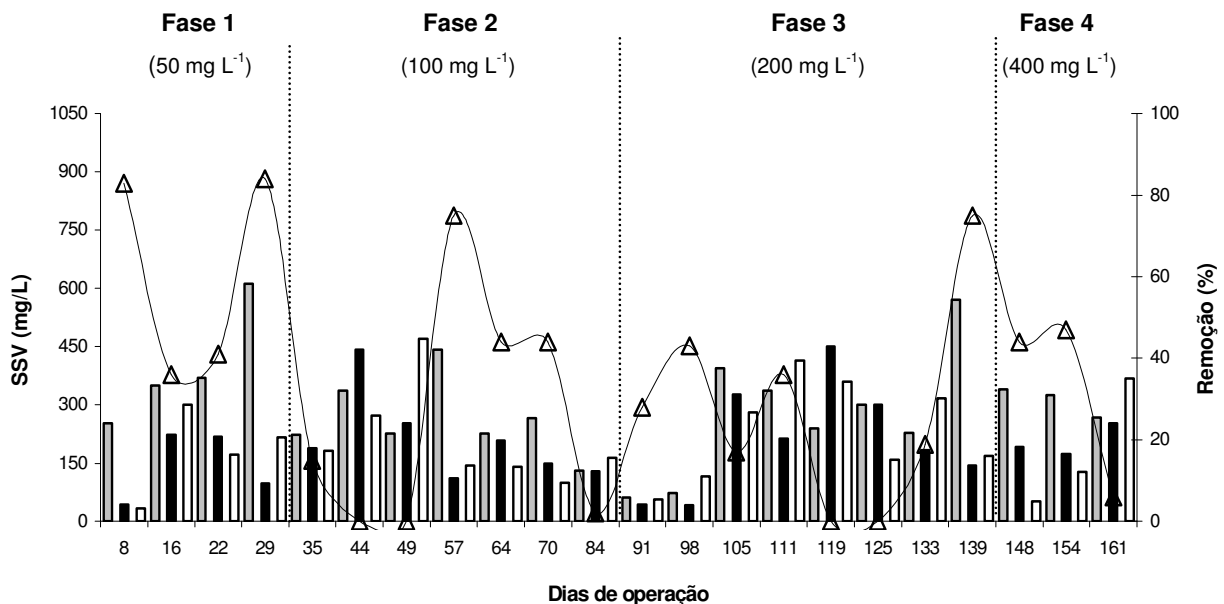


Figura 5.44. Variação temporal da concentração de sólidos em suspensão voláteis (SSV) do esgoto bruto (■), efluente do FA (■), efluente do BAS (□) e da porcentagem de remoção no efluente do FA (△), em cada fase de operação do Sistema.

5.4.6. Nitrogênio Amoniacal, Nitrito e Nitrato

O nitrogênio amoniacal, o nitrito e o nitrato foram monitorados no Sistema 2 ao longo das 4 fases de operação.

Por meio dos resultados das análises de nitrogênio orgânico realizadas no Sistema 2, verificou-se que a formação de amônia no filtro anaeróbio foi muito pequena ou nula, assim como verificado na etapa de estudo anterior (sem adição de formaldeído). Portanto a discussão será baseada nos resultados das análises de nitrogênio amoniacal.

Na Figura 5.45 é apresentada a variação temporal da concentração do nitrogênio amoniacal (N-NH_3) no esgoto bruto (afluente), no efluente do FA e no efluente do BAS, bem como sua porcentagem de conversão no Sistema, em cada fase de operação.

Na Figura 5.46 é mostrada a variação temporal do nitrato e do nitrito em cada fase de operação.

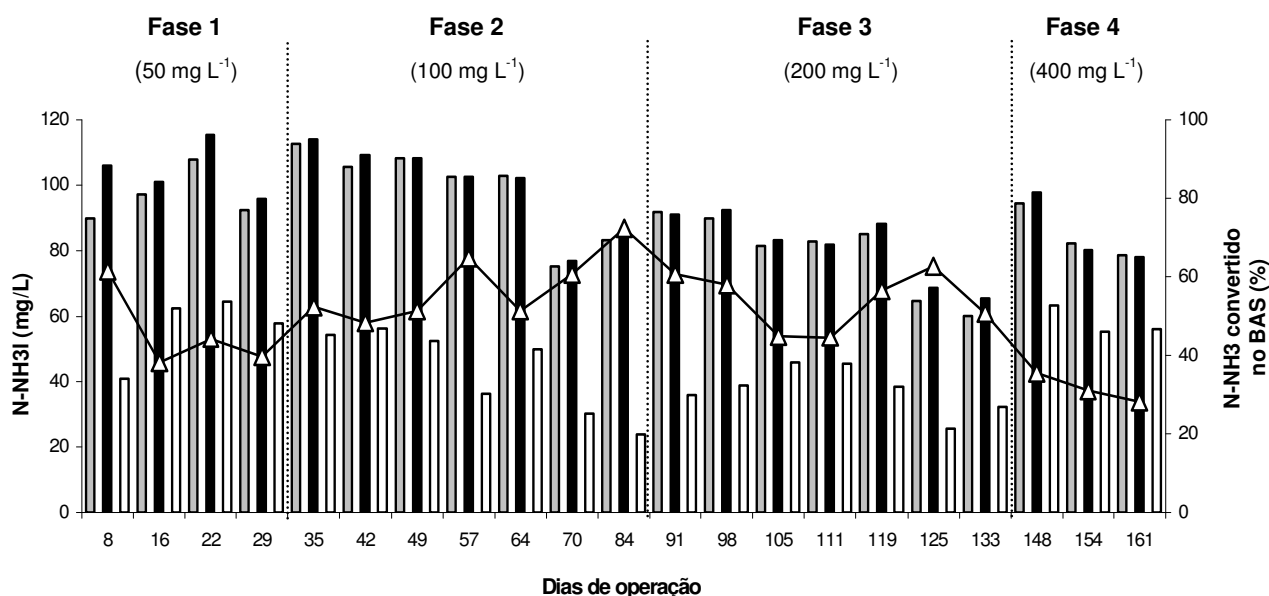


Figura 5.45. Variação temporal da concentração de N-Amoniacal (N-NH_3) do esgoto bruto (■), efluente do FA (■), efluente do BAS (□) e as porcentagens de conversão de N-Amon no BAS (△), em cada fase de operação do Sistema.

Ao analisar os resultados contidos na Figura 5.45 observa-se que as concentrações de nitrogênio amoniacal (N-NH_3) no afluente (esgoto bruto) ao Sistema foram altas com relação às citadas na literatura. No entanto, esta é uma característica do tipo de armazenamento do esgoto coletado, como discutido no item 5.2.3.

Verifica-se, portanto, que a concentração no efluente do FA foi muito similar à do esgoto bruto. Já no efluente do BAS, os valores foram menores em todas as fases de operação, mostrando que houve conversão do nitrogênio amoniacal no Sistema. Esse fato é confirmado pelas porcentagens de conversão de N-NH_3 do BAS, ao longo do tempo (Figura 5.45).

Por essas porcentagens de conversão de nitrogênio amoniacal no Sistema, observa-se que houve variação durante todas as fases de estudo. A média de conversão na Fase 1 foi de $46 \pm 11 \%$; na Fase 2 de $57 \pm 9 \%$; na Fase 3, de $54 \pm 7 \%$ e na Fase 4, de $31 \pm 4 \%$. Portanto, houve menor conversão na última fase de operação, o que foi provavelmente ocasionado pela inibição das bactérias nitrificantes pela maior concentração de formaldeído aplicada.

Domingues (2005), ao trabalhar em seu estudo com o Sistema 1, utilizando 4 h de TDH, alimentado somente com esgoto sanitário, obteve a porcentagem média de conversão do nitrogênio amoniacal de $27 \pm 14 \%$, em 43 dias de operação. Em uma segunda etapa, com 5 h de TDH, obteve a média de $49 \pm 19 \%$, em 115 dias de operação.

Em relação às concentrações de nitrato e nitrito encontradas no BAS, a partir dos resultados contidos na Figura 5.46, nota-se que oscilaram muito em todas as fases. Porém na Fase 4, houve uma queda, tanto nos valores de nitrato como nos de nitrito, fato que acorda com a porcentagem de conversão de nitrogênio (Figura 5.45). Portanto, houve uma menor produção de nitratos e nitritos na última fase, ocasionada pela adição de uma concentração maior de formaldeído ao Sistema que inibiu parte das bactérias nitrificantes.

Campos *et al.* (2003), também observaram que o formaldeído causou efeitos inibitórios na nitrificação, ao trabalhar com um sistema combinado (anaeróbio-aeróbio).

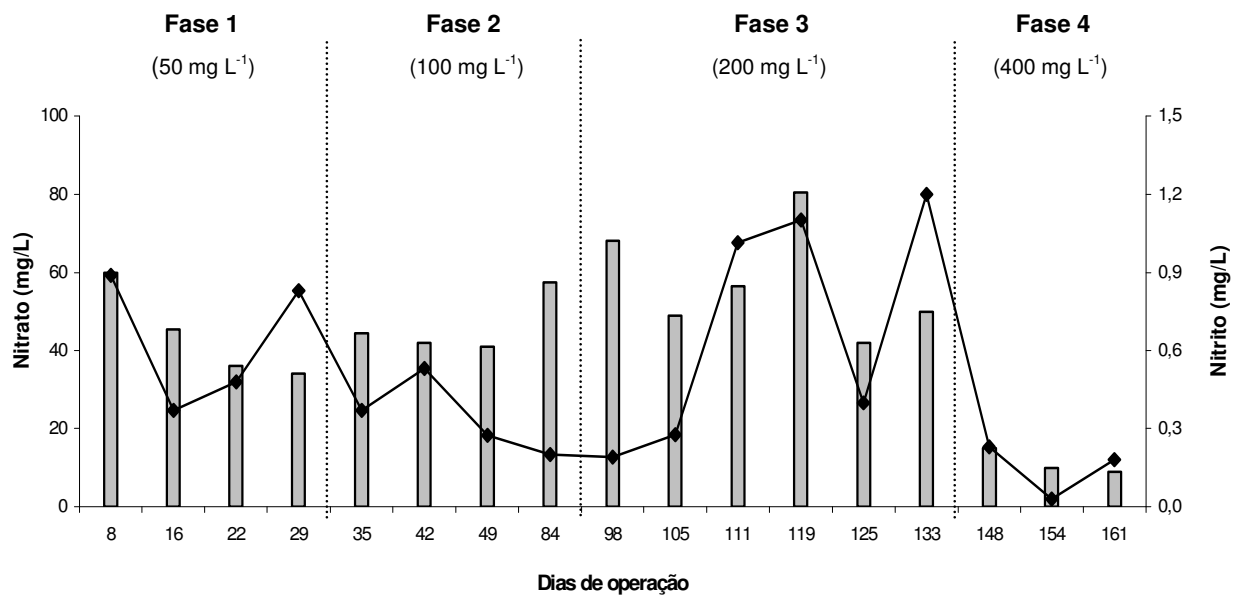


Figura 5.46. Variação temporal da concentração de nitrato (■) e nitrito (◆) do efluente do BAS, em cada fase de operação do Sistema.

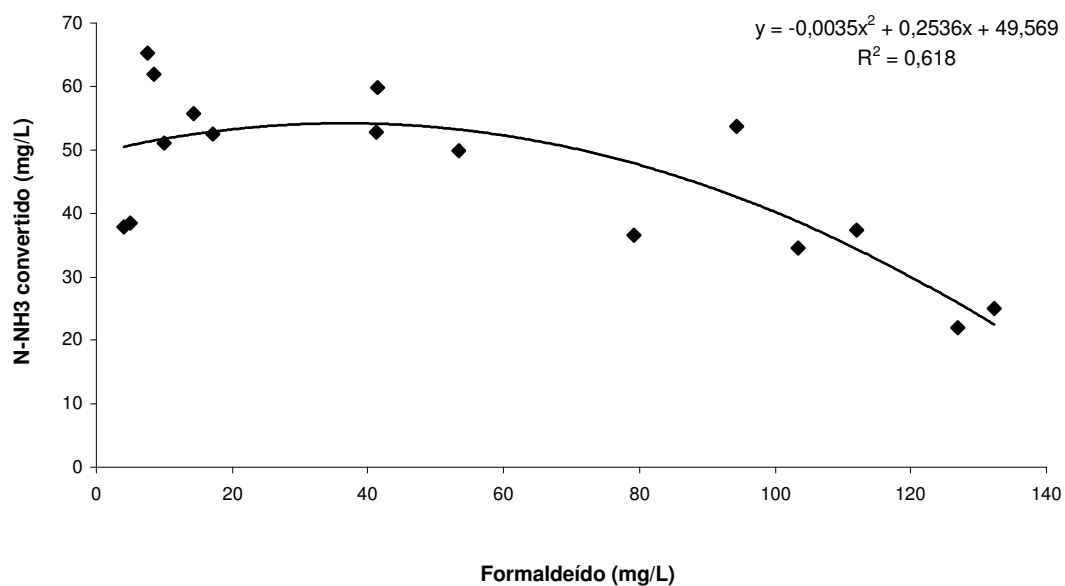


Figura 5.47. Relação da concentração de nitrogênio amoniacal convertido em função do afluente de formaldeído no BAS.

Apesar de verificar que na última fase de operação houve um decréscimo na conversão de nitrogênio amoniacal e conseqüentemente na produção de nitritos e nitratos (Figuras 5.45 e 5.46), nas outras fases não foi possível relacionar a concentração de formaldeído afluente com as de nitrogênio amoniacal. Portanto, foi construído um gráfico que relacionou as concentrações de formaldeído afluentes ao BAS (efluente do FA), com a de nitrogênio amoniacal convertido neste reator que é mostrado na Figura 5.47.

A partir dos seus resultados verifica-se que houve uma tendência à diminuição da concentração de nitrogênio amoniacal convertido a partir da concentração de aproximadamente 50 mg L⁻¹ de formaldeído afluente ao BAS (Figura 5.47).

5.5. Choque ácido no Sistema 2

Este período foi caracterizado por uma queda no valor de pH do Sistema que ocorreu devido à uma brusca diminuição do pH no galão de alimentação afluente, para um valor próximo de 2.

Com o intuito de averiguar a causa desse acontecimento os motivos que poderiam ter ocasionado tal imprevisto, foram rastreados.

Como o esgoto bruto ficava armazenado em bombonas plásticas para ser despejado no galão de alimentação do Sistema, sempre restava em seu interior, após sua utilização, uma pequena quantidade de líquido. Deste modo, foram medidos o pH do esgoto bruto restante de todas as bombonas que já haviam sido esvaziadas e daquelas que ainda não haviam sido utilizadas. Estas últimas apresentaram valores muito próximos da neutralidade. No entanto, foi verificado em outras bombonas. pH em torno de 2.

Apesar do efluente da estação de tratamento, onde é realizada a coleta, ser predominantemente de origem doméstica é possível ter havido algum tipo de despejo com pH muito ácido, que no momento da coleta foi captado. Mas, na estação, provavelmente foi diluído, evitando que o seu processo biológico fosse prejudicado drasticamente.

Frente a esse problema, a operação do Sistema 2 foi continuada por mais 41 dias após o choque ácido com o intuito de avaliar seu desempenho. Porém, nos

primeiros 40 dias foi alimentado somente com esgoto sanitário para ajudar em sua recuperação.

No dia 41 de operação, após a verificação de sua restabilização, foram adicionados ao esgoto bruto afluente do Sistema, 100 mg L^{-1} de formaldeído, a fim de observar seu comportamento novamente diante deste composto.

Para avaliar esse período de operação do Sistema, o pH, a alcalinidade, os ácidos orgânicos voláteis, a DQO, os sólidos, o nitrogênio amoniacal, o nitrito e o nitrato foram analisados.

Nas Figuras 5.48, 5.49, 5.50, 5.51 e 5.52 são apresentadas, respectivamente, a variação temporal do pH, da alcalinidade parcial, da alcalinidade total, da relação Al/AP e dos ácidos orgânicos voláteis, no período após o choque ácido.

O pH no esgoto bruto e efluente do BAS, no dia seguinte ao choque ácido, foi 2,0 e no efluente do FA 1,9 (Figura 5.48).

No 4º dia após o choque, tanto o efluente do FA quanto o efluente do BAS, já haviam chegado novamente à faixa próxima da neutralidade (Figura 5.48).

O efluente do FA permaneceu, posteriormente ao dia 4, com pH entre 6,5 e 7,5, considerado ótimo para o desenvolvimento das bactérias metanogênicas, (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994 E CHERNICHARO, 1997).

Já o efluente do BAS, após atingir o valor de 6,8, neste mesmo dia, apresentou posteriormente valores quase sempre acima do esgoto bruto (afluente) e do efluente do FA. Situação semelhante foi observada no BAS nos 10 primeiros dias após a partida do Sistema 2 (somente com esgoto sanitário), no final da Fase 3 e durante a Fase 4 (com aplicação de formaldeído ao esgoto bruto).

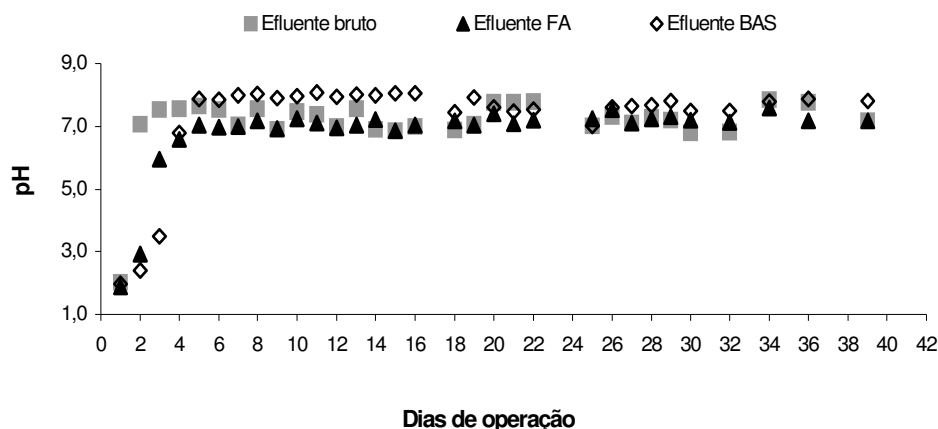


Figura 5.48. Variação temporal do pH no Sistema 2 após o choque ácido.

No 5º dia após o choque, a alcalinidade parcial do FA (Figura 5.49) já chegou a valores muito próximos aos das etapas de estudo anteriores. Sendo que na etapa onde o formaldeído não foi adicionado, a média da alcalinidade parcial foi de $293 \pm 85 \text{ mg L}^{-1}$, nas 4 fases com adição de formaldeído, foi de $270 \pm 46 \text{ mg L}^{-1}$ e durante estes 41 dias após o choque ácido, $248 \pm 36 \text{ mg L}^{-1}$.

No efluente do BAS a alcalinidade parcial entre os dias 7 e 15 permaneceu acima do esgoto bruto e do efluente do FA . Posteriormente a este período, houve uma queda na sua concentração, mostrando que os processos de nitrificação começaram novamente a ocorrer no BAS.

A concentração da alcalinidade total, nesse período, também recuperou valores semelhantes aos das etapas anteriores de estudo (Figura 5.50). Na etapa onde o Sistema era abastecido somente com esgoto sanitário, a média de alcalinidade total do FA foi de $387 \pm 114 \text{ mg L}^{-1}$. Na etapa com adição de formol, foi de $380 \pm 49 \text{ mg L}^{-1}$ e no período após o choque ácido, foi de $366 \pm 53 \text{ mg L}^{-1}$.

No efluente do BAS, a alcalinidade total sofreu queda após o dia 15, acompanhando a alcalinidade parcial.

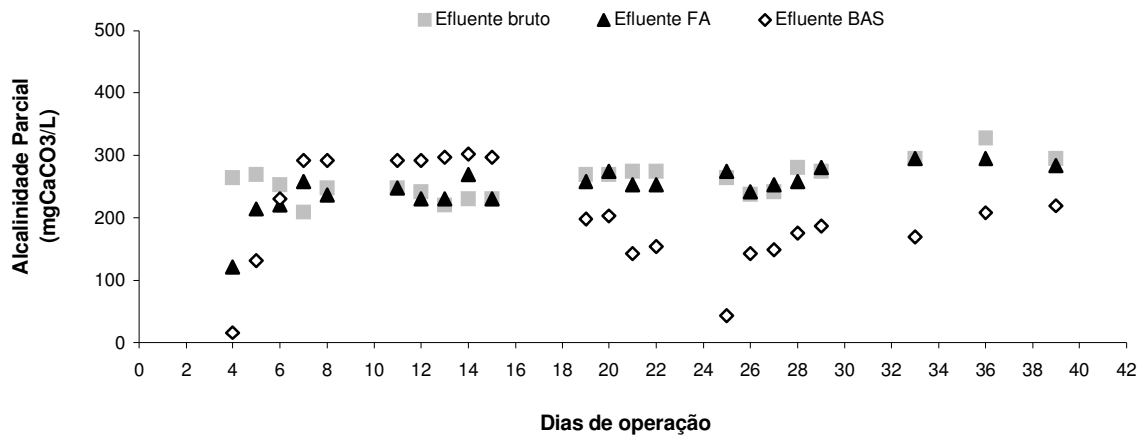


Figura 5.49. Variação temporal da alcalinidade parcial no Sistema 2 após o choque ácido.

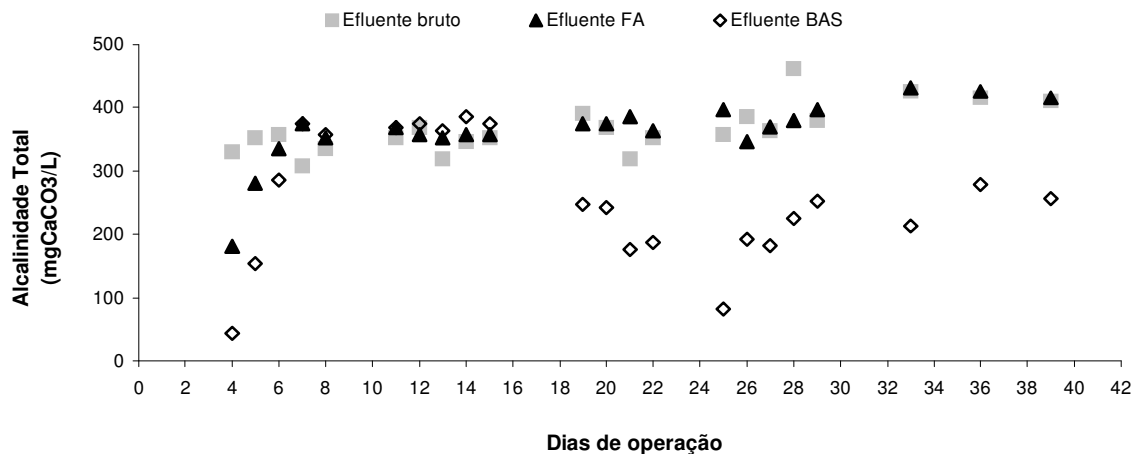


Figura 5.50. Variação temporal da alcalinidade total no Sistema 2 após o choque ácido.

A relação Al/AP, neste período, foi acima de 0,3, porém isso também foi observado antes do choque ácido (Figura 5.51). E, ao analisar os resultados desta figura, verifica-se que essa relação permaneceu na faixa de 0,30 a 0,55, valores

próximos aos mínimos e máximos atingidos (0,56 e 0,20) durante as três primeiras fases com adição de formaldeído.

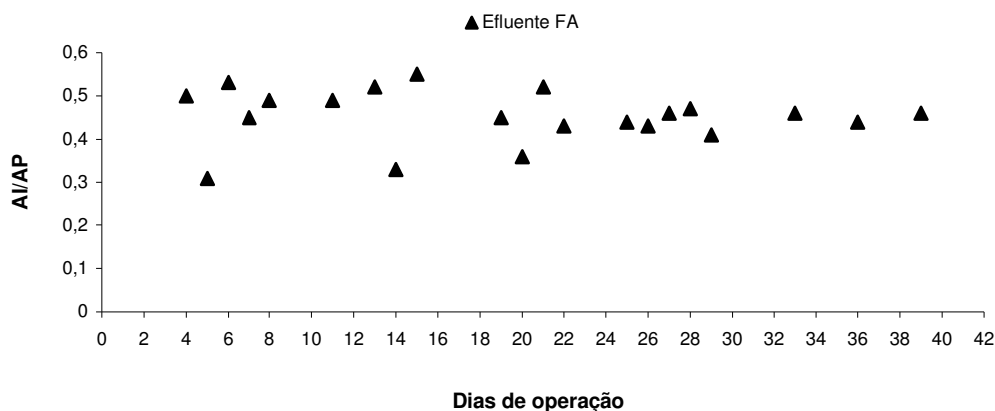


Figura 5.51. Variação temporal da relação Al/AP no Sistema após o choque ácido.

No entanto, apesar da relação Al/AP ter atingido valores próximos àqueles anteriores ao choque ácido, a concentração dos ácidos orgânicos no efluente do FA foi menor que a do esgoto bruto (afluente) somente no dia 36 de operação (Figura 5.52). Portanto, os ácidos orgânicos, provenientes do afluente, juntamente com aqueles formados na digestão anaeróbia, não foram suficientemente assimilados pelo FA e houve acúmulo de AOV. Portanto, a metanogênese foi afetada, pois é nessa fase do processo que os ácidos formados nas etapas anteriores são transformados em metano e CO₂. Porém, esse acúmulo não foi suficiente para baixar o pH do meio (Figura 5.48).

Já no efluente do BAS, a concentração de AOV foi menor que nos demais pontos de coleta, com exceção somente do dia 32 de operação. Portanto, este reator foi capaz de assimilar e degradar os ácidos orgânicos oriundos do FA (Figura 5.52).

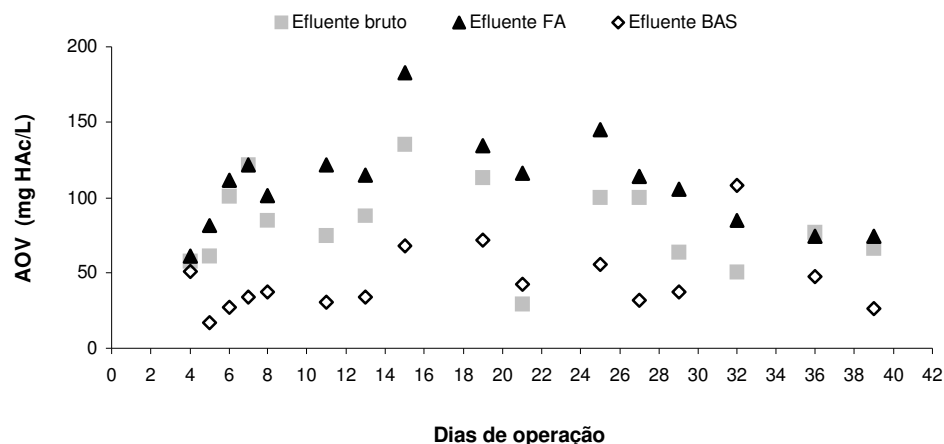


Figura 5.52. Variação temporal dos AOV no Sistema 2 após o choque ácido.

Nas Figuras 5.53, 5.54 e 5.55 são apresentadas, respectivamente, a variação temporal da concentração de DQO com suas porcentagens de remoção; dos sólidos em suspensão totais e dos sólidos em suspensão voláteis, após o choque ácido no Sistema.

Verifica-se que houve remoção de DQO, tanto no FA quanto no BAS. Sendo que a partir do dia 13 de operação, o FA atingiu eficiências de remoção muito boas e que provavelmente estão ligadas às altas concentrações afluentes de DQO (Figura 5.53).

O Sistema também foi capaz de remover grande parcela da matéria orgânica afluente e, a partir do 12º dia de operação manteve a remoção de DQO acima de 80 %.

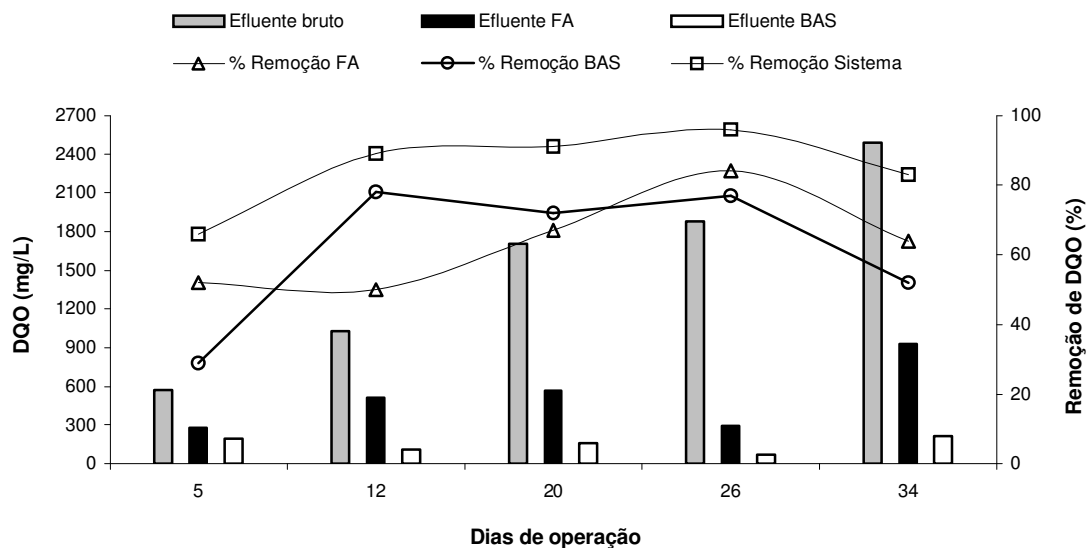


Figura 5.53. Variação temporal da concentração de DQO e da porcentagem de remoção no Sistema após o choque ácido.

Assim como no caso da DQO, houve uma alta remoção de sólidos em suspensão no FA, se comparados às etapas anteriores, conforme é mostrado nas Figuras 5.54 e 5.55. Isso porque, provavelmente, durante o choque ácido, a maior parte dos microrganismos presentes na biomassa foi afetada, por não sobreviverem em pH tão baixo. Assim, nos dias posteriores, o biofilme começou a se restabelecer novamente, ocasionando a retenção dos sólidos do afluente ao reator. Fato que também ocorreu nos primeiros 65 dias após a partida do Sistema 2 com esgoto sanitário (Figura 5.24).

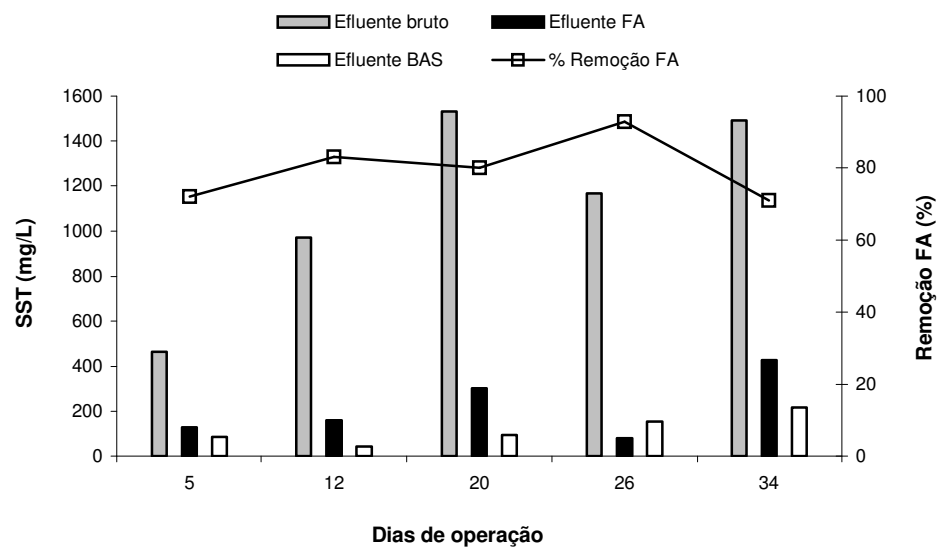


Figura 5.54. Variação temporal do SST no Sistema após o choque ácido.

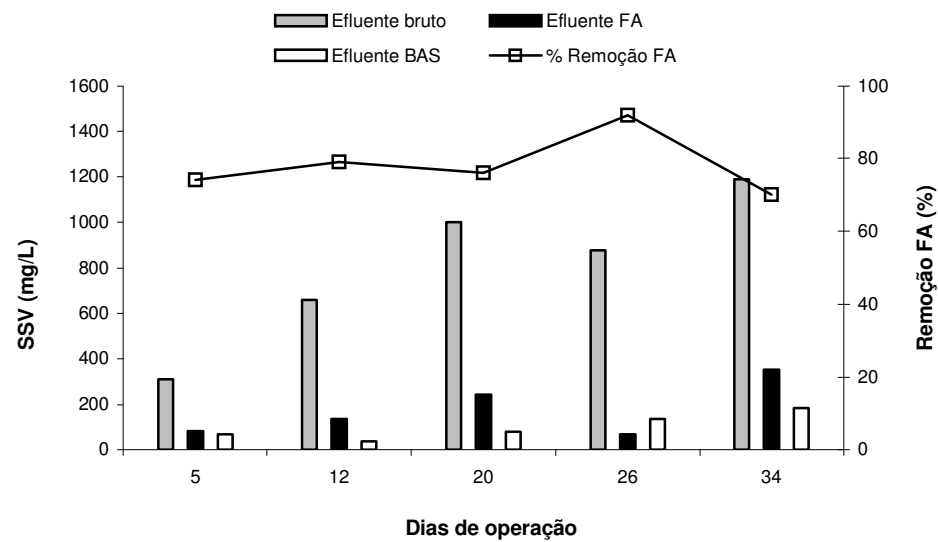


Figura 5.55. Variação temporal do SSV no Sistema após o choque ácido.

Na Figura 5.56 é apresentada a variação do nitrogênio amoniacal (N-NH_3) e sua respectiva porcentagem de conversão de no BAS. As concentrações de nitrito e nitrato no Sistema após o choque ácido são mostradas na Figura 5.57.

Ao observar a Figura 5.56 pode-se notar que a conversão de nitrogênio no BAS, logo após o choque ácido, foi muito pequena ou nula, o que está relacionado à inibição da nitrificação desse reator. Porém, na semana do dia 20 de operação, a porcentagem de conversão de nitrogênio no BAS foi para 35 %. No mesmo período houve queda na alcalinidade parcial do BAS e as concentrações de nitrito e nitrato aumentaram (Figura 5.57), confirmando a hipótese que os processos de nitrificação no BAS haviam se iniciado novamente.

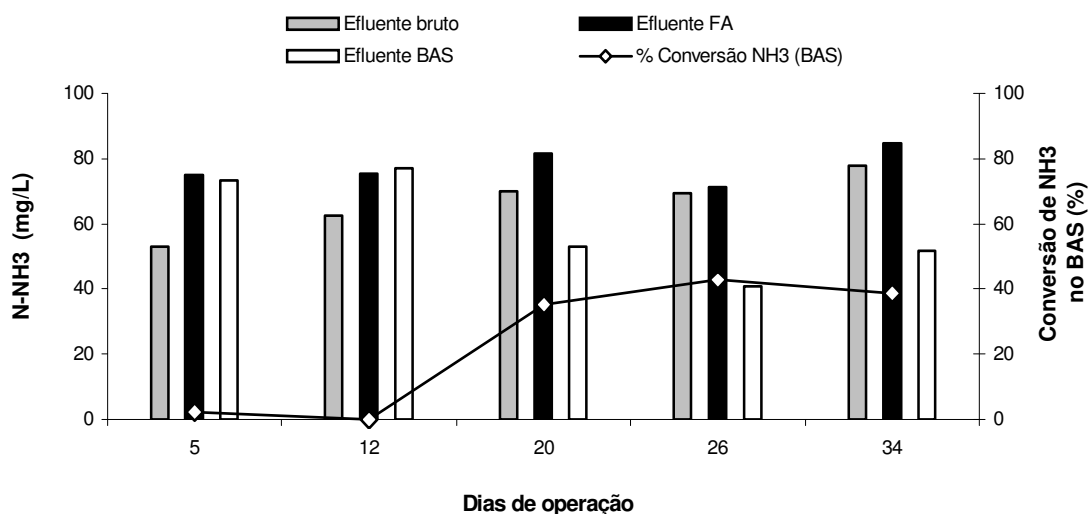


Figura 5.56. Variação temporal do N-NH_3 no Sistema e a porcentagem de conversão no BAS após o choque ácido.

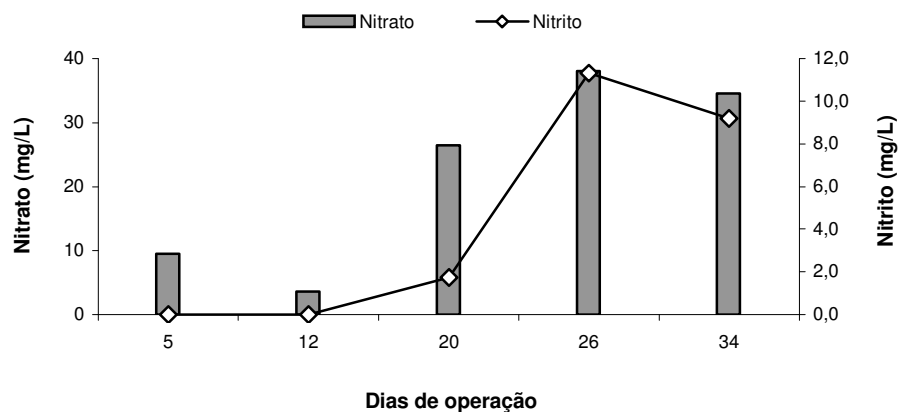


Figura 5.57. Variação temporal do nitrato e do nitrito no BAS após o choque ácido.

A análise para quantificar o formaldeído foi realizada no dia seguinte à aplicação de 100 mg L^{-1} do aldeído no afluente do Sistema 2 que ocorreu no dia 41 de operação. Os resultados foram os seguintes: $98,7 \pm 0,6 \text{ mg L}^{-1}$ de formaldeído no esgoto bruto (afluente); $53,6 \pm 0,4 \text{ mg L}^{-1}$ no efluente do FA e $2,0 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ no efluente do BAS. As porcentagens de remoção foram de 46 % no FA; 96 % no BAS e 98 % no Sistema.

Portanto, ao serem avaliados todos os parâmetros realizados após o choque ácido no Sistema, observa-se que houve alterações provocadas pela queda brusca de pH. Porém, apresentou uma rápida recuperação demonstrando que a concepção do Sistema é adequada e capaz de suportar variações bruscas em seu afluente.

6. CONCLUSÕES

- O sistema combinado filtro anaeróbio seguido de biofiltro aerado submerso, proposto neste trabalho, é adequado ao tratamento de formaldeído adicionado ao esgoto sanitário, pois em todas as concentrações do aldeído aplicado (0 a 411 mg L⁻¹), se manteve estabilizado com relação à remoção de DQO e formaldeído. Foi obtida eficiência de remoção de formaldeído no Sistema de 85,0 a 99,4 %, com média de 96,5 ± 3,8 % e média de remoção de DQO, durante as 4 fases de aplicação, de 84,4 ± 7,3 %, apesar do formaldeído não ser a única fonte de carbono.

- A média da concentração efluente de formaldeído do filtro anaeróbio foi significativamente diferente entre uma fase e outra, comparadas entre si, no nível de significância 0,05 ou 5 %. Já as médias de eficiência de remoção de formaldeído no FA não diferiram significativamente uma da outra.

- As médias das concentrações efluentes do BAS entre as 4 fases de estudo, apresentaram diferença significativa, com nível de significância 0,05 ou 5 %, somente na comparação entre as 3 fases com a fase 4. Nas médias de eficiência de remoção do BAS houve diferença significativa entre as médias de porcentagem de remoção do BAS, entre todas as fases de operação, com exceção somente da comparação entre as fases 2 e 4 de operação.

- Na comparação entre as médias de remoção de formaldeído no Sistema, entre todas as fases de operação, não houve diferença significativa com nível de significância 0,05 ou 5 %.

- Houve tendência à diminuição da concentração de nitrogênio amoniacal convertido a partir da concentração de aproximadamente 50 mg L⁻¹ de formaldeído afluente ao BAS. A conversão média de nitrogênio amoniacal no BAS foi de 46 ± 11 %

na Fase 1 (50 mg L^{-1}), na Fase 2 (100 mg L^{-1}) de $57 \pm 9 \%$, na Fase 3 (200 mg L^{-1}) de 54 ± 7 , e de $31 \pm 4 \%$ na Fase 4 (400 mg L^{-1}).

- A adaptação da metodologia para eliminar a interferência do nitrato na determinação de formaldeído pelo método do ácido cromotrópico, foi adequada, pois mostrou bons resultados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, S.B. **Estudo do desempenho de reator anaeróbio-aeróbio de escoamento ascendente no tratamento de esgoto sanitário usando espuma de poliuretano como suporte de imobilização da biomassa**. 2003. 109f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

ANDRADE NETO, C.O.; CAMPOS, J.R.; ALÉM SOBRINHO, P.; CHERNICHARO, C.A.L.; NOUR, E.A.A. Filtros anaeróbios. *In*: CAMPOS, J.R. (Coord.) **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: PROSAB, 1999. Cap. 6, p. 139-154.

ANDRADE NETO, C.O.; MELO, H.S.; PEREIRA, M.G.; FILHO, M.L. Filtros anaeróbios com enchimento de diferentes materiais. *In*: **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**. Coletânea de trabalhos técnicos. Belo Horizonte, v. 1, p. 75-86, 2000.

APHA, AWWA, WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20th ed. American Public Health Association/ American Water Works Association/ Water Environment Federation, Washington, DC, USA, 1998.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. official method 898.01 – formaldehyde in pesticide formulations, hydrogen peroxide method. *In*: **Official methods of analysis of AOAC international**. 16th ed. Arlington: AOAC International, 1995. v. 2. p.99.

BEWTRA; BISWAS. *In*: TYAGI, R.D.; VEMBU, K. (Ed.). **Wastewater treatment by immobilized cells**. Boca Raton: CRC Press, 1990.

BRYERS, J.; CHARACKLIS, W.G. Biofilms in water and wastewater treatment. *In*: CHARACKLIS, W.G; MARSHALL, K.C. (Ed.) **Biofilms**. USA: John Wiley & Sons, 1990. Cap 17. p. 671-696.

BUDAVARI, S. (Ed.). **The Merck index**. 12nd ed., 1996. p.717.

BUYUKKAMACI, N.; FILIBELI, A. Concentrated wastewater treatment studies using an anaerobic hybrid reactor. **Process Biochemistry**, v.38, p. 771-775, 2002.

CAMARGO, S.A.R. **Filtro anaeróbico com enchimento de bambu para tratamento de esgotos sanitários: avaliação da partida e operação**. 2000. 181f. Dissertação (Mestrado em Saneamento e Ambiente) – Faculdade de Engenharia Civil, Urbanismo e Arquitetura, Universidade de Campinas, Campinas.

CAMPOS, J.L; SÁNCHEZ, M.; MOSQUERA-CORRAL, A.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J.M. Coupled BAS and anoxic USB system to remove urea and formaldehyde from wastewater. **Water Research**, v. 37, p. 3445-3451, 2003.

CAMPOS, J.R.; DIAS, H.G. Potencialidade do filtro anaeróbico. **Revista DAE**, v. 49, n. 154, p. 29-33, 1989.

CARDOSO, A.A.; PEREIRA, E. A. Importância e determinação de traços de formaldeído no ar – uma revisão. *In: Anais associação brasileira química*, v.48, n.1, p. 63-69, 1999.

CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores Anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997. 246p.

CHERNICHARO, A.C.L. (Coord.). **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Projeto PROSAB, 2001. 544 p.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O.E. Volatile acids by direct titration. **J. Water Pollution Control Federation**. v. 33, n. 4, p. 357-365, 1961.

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.; KENNES, C.; VEIGA, M.C. Formaldehyde and urea removal in a denitrifying granular sludge blanket reactor. **Water Research**, v. 38, p. 3495–3502, 2004.

FAGNANI, E. **Estudo da reação entre formaldeído e ácido cromotrópico em meio fortemente ácido visando aplicações analíticas**. 2001. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

FARIA, L.C.; PASQUINI, C. Flow-injection determination of inorganic forms of nitrogen by gas diffusion and conductimetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 245, p. 183-190, 1991.

GARRIDO, J.M.; MENDEZ, R.; LEMA, J.M. Simultaneous urea hydrolysis, formaldehyde removal and denitrification in a multified upflow filter under anoxic and anaerobic conditions. **Water Research**, v. 35, n. 3, p. 691-698, 2001.

GEORCHIOU, P.E.; HO, C.K. The chemistry of the cromotrópico acid method for the analysis of formaldehyde. **Can. J. Chem.** v. 67, p. 871-876, 1989.

GONÇALVES, R.F.; CHERNICHARO, C.A.L.; ANDRADE NETO, C.O.; ALÉM SOBRINHO, P.; KATO, M.T.; COSTA, R.H.R.; AISSE, M.M.; ZAIAT, M. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios por reatores com biofilme. *In*: CHERNICHARO, A.C.L. (Coord.). **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Projeto PROSAB, 2001. Cap. 4. p. 171-278.

GONÇALVES, R. F.; PASSAMANI, F.R.F.; SALIM, F.P.; SILVA, A.L.B.; MARTINELI, 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.

GOTVAJN, A.Z.; ZAGORC-KONCAN, J. Whole effluent and single substances approach: a tool for hazardous wastewater management. **Water Science and Technology**, v.37, n.8, p. 219-227, 1998.

GONZALEZ-GIL, G.; KLEEREBEZEM, R.; VAN AELST, A.; ZOUTBERG, G.R.; VERSPRILLE, A.I.; LETTINGA, G. Toxicity effects of formaldehyde on methanol degrading sludge and its anaerobic conversion in biobed[®] expanded granular sludge bed (EGSB) reactors. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 8, p. 195-202, 1999.

GONZALEZ-GIL, G.; KLEEREBEZEM, R.; LETTINGA, G. Formaldehyde toxicity in anaerobic systems. **Water Science and Technology**, v. 42, p. 223-229, 2000.

GONZALEZ-GIL, G.; KLEEREBEZEM, R.; LETTINGA, G. Formaldehyde toxicity in acetoclástica methanogenesis. **Biotechnology and Bioengineering**, v.79, n.3, p. 314-322, 2002.

INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY (IPCS). **Environmental health criteria 89: Formaldehyde**. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc89.htm>. Acesso em 3 de julho de 2005b

INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY (IPCS). **Health and Safety Guide No. 57: Formaldehyde**. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg057.htm>. Acesso em 3 de julho de 2005a.

JUNQUEIRA, L.C.; CARNEIRO, J. **Histologia Básica**. 8.ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A., 1995. 433 p.

KATO, M.T; ANDRADE NETO, C.O.; CHERNICHARO, C.A.L.; FORESTI, E.; CYBIS, L.F. Configurações de reatores anaeróbios. *In*: CAMPOS, J.R. (Coord.) **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: PROSAB, 1999. Cap. 6, p. 139-154.

KRUG, E. L. R.; HIRT, W. E. Interference of nitrate in the determination of formaldehyde by the chromotropic acid method. **Analytical Chemistry**, v. 49, n. 12, p. 1865-1867, 1977.

LODGE JR, J. P. **Methods of air sampling and analysis**. 3rd ed. London: Longman, 1971. p.280.

LU, Z.; HEGEMANN, W. Anaerobic toxicity and biodegradation of formaldehyde in batch cultures. **Water Research**, v. 32, n.1, p. 209-215, 1998.

MANAHAN, S.E. **Environmental chemistry**. 7.ed. USA: CRC Press, 2000. 898 p.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, disposal and reuse**. 3ed. New York: Mc Graw Hill, 1991, 1334p.

MILLER, J.C.; MILLER, J.N. **Statistic for analytical chemistry**. Ellis Horwood: PTR Printice Hall, 1993. 233 p.

MINGOIA, Q. **Química farmacêutica**. São Paulo: Ed. Universidade de São Paulo, 1967.

MOTELEB, M.A., SUIDAN, M.T.; KIM, J.; MALONEY, S.W. Pertubated loading of a formaldehyde waste in an anaerobic granular activated carbon fluidized bed reactor. **Water Research**, v. 36, p. 3775-3785, 2002.

NOUR, E.A.A.N.; FIGUEIREDO, R.F.; CORAUCCI FILHO, B.; STEFANUTTI, R.; KLUSENER FILHO, L.C.; BROLEZE, S.T. Estudo de um sistema de pós-tratamento de efluente com aplicação do método do escoamento superficial no solo: polimento de efluentes de filtros anaeróbios. *In: Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. Coletânea de trabalhos técnicos. Belo Horizonte, v. 1, p. 01-08, 2000.

OLIVEIRA, S.V.W.B. **Avaliação da degradação e toxicidade de formaldeído em reator anaeróbio horizontal de leito fixo**. 2001. 95f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo.

OLIVEIRA, S.V.W.B.; MORAES, E.M.; ADORNO, M.A.T.; VARESCHE, M.B.A.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Formaldehyde degradation in na anaerobic packed-bed bioreactor. *Water Research*, v.38, p. 1685-1694, 2004.

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.

PICKARD, A. D.; CLARK, E.R. The determination of traces of formaldehyde. **Talanta**, v. 31, n. 10A, p. 763-771, 1984.

POZO, R.D.; DIEZ, V. Organic matter removal in combined anaerobic-aerobic fixed-film bioreactors. **Water Research**, v.37, 3561-3568, 2003.

PUJOL R.; CANLER, J.P.; IWEMA, A. Biological aerated filters: an attractive and alternative biological process. **Water Science and Technology**, v. 26, n. 3-4, p. 693-702, 1992.

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

SAMSON, R.; PAUSS, A.; GUIOT, S.R. Immobilized systems in anaerobic digestion processes. In: TYAGI, R.D.; VEMBU, K. (Ed.). **Wastewater treatment by immobilized cells**. Boca Raton: CRC Press, 1990. Cap 7. p. 153-190.

SANCINETTI, G.P. **Degradação de fenol em reator anaeróbio de leito fluidificado**. 2004. Tese (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

SHAH, S.S; DESAI, J.D.; RAMAKRISHNA, C; BHATT, N.M. Aerobic biotreatment of wastewater from dimethyl terephthalate plant using biomass support particles. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 86, n.2, p. 215-219, 1998.

SHARMA, S; RAMAKRISHNA, C; DESAI, J.D.; BHATT, N.M. Anaerobic biodegradation of petrochemical waste-water using biomass support particles. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 40, p. 768-771, 1994.

SILVA, G.H.R. **Reator compartimentado anaeróbio/aeróbio, tratando esgoto sanitário: desempenho e operação**. 2001. 166f. Dissertação (Mestrado em Saneamento e Ambiente) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas.

SPEECE, R.E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater. Nashville, Tennessee: Archae Press, 1996. 394 p.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, LOS ANGELES (UCLA). Department of Atmospheric Sciences. **HCHO health effects**. Disponível em:
<http://www.atmos.ucla.edu/ugrads/classes/spr99/spr99_2/scrns/top08/Note11.html>. Acesso em: 14 set. 2001.

VAN HAANDEL, A.C.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente**. Campina Grande, 240p., 1994.

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.

VIEIRA, L.G.T.; FAZOLO, A.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Desenvolvimento de reator aeróbio radial de leito fixo para remoção de nitrogênio de esgoto sanitário pré-tratado e reator anaeróbio. *In: Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios*. Coletânea de trabalhos técnicos. Belo Horizonte, v. 1, p. 135-142, 2000.

VOGEL, A.I. Química orgânica. 3. ed. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 458 p., 1980.

VON SPERLING, M. **Princípio básicos do tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1996. v. 2, 211p.

VON SPERLING, M. **Lodos ativados**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997. v. 4, 416 p.

WEST, P.W.; RAMACHANDRAN, T.P. Spectrophotometric determination of nitrate using chromotropic acid. *Analytica Chimica Acta*, v. 35, p.317-324, 1966.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Formaldehyde**. Environmental Health Criteria 89, Geneva, 1989.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Formaldehyde in drinking-water**. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality, 2005.

YOUNG, J.C.; MCCARTY, P.L. The anaerobic filter for waste treatment. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 41, n.5 (P2), R 160-R 173, 1969.

ANEXO

ANEXO – Resultados do monitoramento dos parâmetros físico-químicos

Tabela 1: Valores de pH do período de operação do Sistema 1

Dias de operação	Pontos de coleta			Dias de operação	Pontos de coleta		
	EB	FA	BAS		EB	FA	BAS
1	7,3	7,1	5,5	62	7,3	7,3	7,4
2	7,6	7,5	4,5	63	7,2	7,2	7,3
3	7,5	7,2	5,8	64	7,6	7,6	7,4
4	7,7	7,8	5,6	65	7,5	7,6	7,7
5	7,5	7,6	4,9	66	7,3	7,3	6,5
6	7,5	7,5	6,2	67	7,6	7,6	7,2
7	7,6	7,6	5,4	68	7,3	7,3	6,8
8	7,8	7,7	6,1	70	7,6	7,7	6,4
9	7,9	7,8	7,0	71	7,5	7,6	6,7
10	7,8	7,7	6,9	72	7,7	7,6	5,3
11	7,9	7,7	6,7	74	7,6	7,6	5,7
12	7,8	7,7	6,6	75	7,5	7,5	5,6
13	7,7	7,7	6,3	77	7,6	7,7	6,3
14	7,8	7,7	6,6	78	7,3	7,5	5,6
15	7,7	7,7	7,1	79	7,6	7,5	7,8
16	7,7	7,7	6,8	81	7,5	7,5	5,9
17	7,4	7,5	6,7	82	7,5	7,7	5,7
18	7,3	7,6	7,0	84	7,7	7,4	5,1
20	7,4	7,8	6,2	85	7,6	7,5	4,7
21	7,6	7,5	7,5	86	7,4	7,5	5,1
22	7,2	7,4	7,3	87	7,4	7,3	5,4
23	7,2	7,3	7,2	88	7,2	7,2	5,2
24	7,4	7,5	7,6	89	7,4	7,3	5,4
25	7,3	7,5	7,6	90	7,4	7,4	5,6
26	7,3	7,3	7,5	91	7,7	7,7	5,9
28	7,6	7,6	7,8	92	7,4	7,5	5,4
29	7,3	7,5	7,6	93	7,7	7,4	5,5
30	7,8	7,5	7,8	94	7,4	7,5	5,2
31	7,3	7,4	7,5	95	7,8	7,5	4,7
32	7,8	7,4	7,7	96	7,4	7,4	4,7
33	7,6	7,2	6,0	98	7,6	7,7	5,2
34	7,5	7,7	5,7	99	7,4	7,6	4,9
35	7,6	7,5	7,6	100	7,3	7,4	4,6
36	7,5	7,4	7,1	101	7,6	7,6	4,6
37	7,5	7,3	5,8	102	7,2	7,3	4,4
42	7,2	7,5	5,3	103	6,9	7,3	5,2
43	7,3	7,6	5,9	105	7,1	7,2	4,7
44	7,6	7,6	4,6	106	7,2	7,3	5,1
45	7,7	7,6	6,3	107	6,9	7,2	4,5
46	7,6	7,6	5,6	108	7,3	7,6	4,9
47	7,6	7,5	5,8	109	7,3	7,6	5,1
49	7,5	7,5	6,5	111	7,1	7,2	4,8
50	7,5	7,4	6,7	112	7,2	7,3	5,8
51	7,5	7,5	5,2	113	7,2	7,5	5,8
52	7,4	7,2	5,2	115	7,2	7,2	5,3
53	7,6	7,5	6,1	117	7,2	7,1	5,6
55	7,4	7,6	6,1	118	7,1	7,1	4,4
56	7,5	7,6	6,2	119	7,0	7,2	5,1
57	8,0	7,5	5,5	120	7,3	7,4	5,1
58	7,4	7,4	6,9	121	7,2	7,3	5,2
59	7,1	7,5	6,9	122	7,2	7,4	6,0
60	7,5	7,6	7,4	123	7,2	7,5	4,8

Tabela 1: Valores de pH do período de operação do Sistema 1 (continuação)

Dias de operação	Pontos de coleta			Dias de operação	Pontos de coleta		
	EB	FA	BAS		EB	FA	BAS
124	7,0	7,0	5,8	149	7,2	7,2	5,3
126	7,1	7,4	6,4	150	7,2	7,4	7,3
127	7,0	7,2	6,4	151	7,3	7,3	7,3
128	7,0	7,1	6,4	152	7,2	7,3	7,1
129	7,2	7,3	6,5	154	7,3	7,3	6,9
130	7,2	7,2	6,2	155	7,1	7,2	4,6
132	7,5	7,3	6,2	156	7,3	7,1	5,9
133	7,3	7,3	7,3	157	7,3	7,4	6,3
134	7,1	7,2	7,1	158	7,3	7,4	5,9
135	7,4	7,3	7,4	160	7,1	7,3	5,7
136	7,6	7,4	7,6	161	7,1	7,1	5,7
137	7,1	7,1	7,5	162	7,3	7,4	6,0
139	7,1	7,1	7,6	163	7,4	7,2	7,5
140	7,1	7,3	6,0	164	7,5	7,4	7,7
141	7,0	7,1	7,4	165	7,0	7,2	4,8
142	7,4	7,5	5,9	166	7,2	7,2	4,5
143	7,3	7,4	6,9	168	7,2	7,1	4,5
144	7,1	7,3	7,0	170	7,1	7,2	5,7
146	7,0	7,3	7,1	172	7,2	7,2	4,9
147	7,3	7,6	6,7	173	7,1	7,2	4,0

Tabela 2: Alcalinidade parcial, alcalinidade total, AOV e AI/AP do período de operação do Sistema 1

Parâmetro	Alcalinidade Parcial (mg CaCO ₃ /L)			Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)			AOV (mg HAc/L)			AI/AP
	EB	FA	BAS	EB	FA	BAS	EB	FA	BAS	FA
2	288	259	0	326	307	0	45	59	31	0,19
4	317	298	0	355	365	0				0,23
7	336	326	0	365	360	19	48	40	37	0,10
9	322	326	34	336	350	48	40	43	35	0,07
16	238	283	29	331	317	43	32	29	26	0,11
18	192	221	38	230	250	53	37	23	23	0,13
21	178	202	58	216	230	72	35	35	32	0,14
23	149	206	62	178	235	72	23	29	35	0,14
25	230	269	144	269	307	163	58	29	40	0,14
28	264	317	211	312	355	226				0,12
30	269	269	115	298	317	130	52	40	26	0,18
32	298	245	10	331	278	19	46	29	29	0,14
35	235	278	158	307	326	182	90	68	45	0,17
37	245	125	0	274	144	10	42	28	48	0,15
42	283	269	0	298	288	62	40	34	37	0,07
44	288	288	0	336	341	2	45	76	42	0,18
46	269	312	0	322	355	5	131	128	112	0,14
49	278	307	5	326	331	19	137	117	205	0,08
53	283	276	5	326	298	10	131	142	74	0,08
56	283	240	5	326	283	10	128	328	66	0,18
58	278	278	29	326	326	38	197	137	76	0,17
60	250	221	63	326	346	77	197	188	82	0,56

Tabela 2: Alcalinidade parcial, alcalinidade total, AOV e AI/AP do período de operação do Sistema 1 (continuação)

Parâmetro Dias de operação	Alcalinidade Parcial (mg CaCO ₃ /L)			Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)			AOV (mg HAc/L)			AI/AP
	EB	FA	BAS	EB	FA	BAS	EB	FA	BAS	FA
65	283	307	278	355	374	336	150	109	139	0,22
67	278	298	48	350	360	58	183	123	98	0,21
70	283	317	5	355	360	10	142	109	101	0,14
72	298	307	0	355	403	10	150	142	150	0,31
77	298	293	5	360	350	10	128	158	101	0,2
79	288	322	259	350	384	312	134	137	126	0,19
81	293	326	5	312	379	10	137	115	98	0,16
84	307	317	0	384	336	5				0,06
87	288	274	5	360	326	5	123	205	134	0,20
91	326	341	0	398	408	5	90	117	139	0,20
93	278	216	5	278	216	5	128	96	126	0,25
98	139	154	0	168	192	5	109	87	71	0,25
101	125	139	0	144	173	0	68	54	49	0,24
106	154	144	0	154	144	0	90	92	55	0,25
108	125	125	0	154	158	0	109	109	60	0,27
112	187	211	0	221	283	10	205	109	117	0,34
115	307	245	0	413	346	5	235	289	79	0,41
120	264	269	0	336	341	5	115	98	74	0,27
123	293	298	0	389	389	0	227	213	25	0,31
126	288	298	10	374	374	19	287	137	82	0,26
129	302	341	10	408	432	14	94	77	52	0,27
133	317	355	14	446	403	19	118	87	52	0,14
136	336	360	101	456	466	125	94	80	84	0,29
140	317	374	0	442	485	10	139	111	35	0,29
143	322	336	29	437	442	62	80	59	45	0,31
149	326	394	0	456	499	5	125	77	52	0,27
150	336	365	72	461	494	96	143	87	63	0,36
154	355	384	38	461	490	48	94	77	35	0,28
157	355	379	10	485	494	19	107	70	38	0,30
162	336	360	0	480	504	48	84	52	35	0,40
164	365	360	120	494	394	158	87	56	45	0,16
166	341	408	0	456	518	0	87	63	58	0,27
170	336	389	0	442	490	5	70	49	52	0,26
173	283	341	0	413	461	72	195	101	52	0,35

Tabela 3: Concentração de DQO e porcentagem de remoção de DQO do período de operação do Sistema 1

Parâmetro Dias de operação	DQO (mg/L)			Remoção de DQO (%)		
	EB	FA	BAS	FA	BAS	Sistema
8	644	181	148	72	18	77
15	347	173	61	50	65	82
22	440	489	112	0	77	75
36	807	252	145	69	42	82
43	662	209	102	68	51	85
50	670	227	155	66	32	77
57	545	171	120	69	30	78
64	519	891	76	0	91	85

Tabela 3: Concentração de DQO e porcentagem de remoção de DQO do período de operação do Sistema 1 (continuação)

Parâmetro Dias de operação	DQO (mg/L)			Remoção de DQO (%)		
	EB	FA	BAS	FA	BAS	Sistema
71	519	120	84	77	30	84
78	479	326	143	32	56	70
85	509	794	115	0	86	78
92	272	154	62	43	60	77
99	119	89	54	25	39	55
106	319	112	64	65	43	80
113	429	104	64	76	38	85
120	357	157	62	56	61	83
127	617	230	97	63	58	84
142	879	282	92	68	67	90
149	894	602	177	33	71	80
155	499	362	127	27	65	75
162	582	539	82	7	85	86
168	924	219	94	76	57	90

Tabela 4: Valores de pH do período de operação do Sistema 1 com aplicação de 50 mg/L de formaldeído

Dias de operação	Pontos de coleta			Dias de operação	Pontos de coleta		
	Efluente Bruto	Efluente FA	Efluente BAS		Efluente Bruto	Efluente FA	Efluente BAS
1	6,9	7,0	4,8	16	7,4	7,2	7,4
2	7,0	7,2	6,2	17	6,9	6,9	7,3
3	7,2	7,1	7,0	18	7,1	7,2	7,3
4	7,2	7,2	7,4	20	7,2	7,1	7,3
5	7,1	7,1	7,4	21	7,1	7,2	7,5
7	7,1	7,2	7,5	22	7,2	7,0	7,4
8	7,2	7,2	7,4	23	7,0	7,0	7,5
9	7,2	7,2	7,5	24	7,2	7,1	7,5
10	7,4	7,3	7,5	27	7,2	7,1	7,3
11	7,0	7,1	7,4	28	7,2	7,2	7,6
13	7,2	7,0	7,4	29	7,2	7,2	7,3
14	7,1	7,2	7,4	30	7,6	7,2	7,4
15	7,2	7,1	7,5				

Tabela 5: Concentração de DQO e porcentagem de remoção de DQO do período de operação do Sistema 1 com aplicação de 50 mg/L de formaldeído

Parâmetro Dias de operação	DQO (mg/L)			Remoção de DQO (%)		
	EB	FA	BAS	FA	BAS	Sistema
1	697	324	109	53	66	84
8	697	372	92	47	75	87
15	530	360	59	32	84	89
22	774	576	77	26	86	90
29	798	682	125	15	82	84

Tabela 6: Alcalinidade parcial, alcalinidade total, AOV e AI/AP do período de operação do Sistema 1 com aplicação de 50 mg/L de formaldeído

Parâmetro Dias de operação	Alcalinidade Parcial (mg CaCO ₃ /L)			Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)			AOV (mg HAc/L)			AI/AP
	EB	FA	BAS	EB	FA	BAS	EB	FA	BAS	FA
2	230	298	0	346	413	10	115	91	35	0,39
4	253	331	90	382	494	112	94	174	56	0,49
7	292	337	157	398	449	185	73	91	31	0,33
9	266	325	113	284	419	135	94	167	35	0,30
11	261	306	90	388	446	135	73	132	42	0,46
14	306	329	81	419	424	104	97	73	35	0,29
16	306	325	81	415	455	108	97	70	31	0,40
18	293	316	77	415	460	108	70	56	35	0,45
21	293	325	108	424	446	135	129	101	38	0,37
23	275	288	153	424	455	207	188	261	52	0,58
28	288	320	126	419	446	167	125	97	42	0,39
30	293	334	144	406	460	162	115	87	70	0,38

Tabela 7: Concentração de SST e SSV e as porcentagem de remoção de no FA do período de operação do Sistema 1 com aplicação de 50 mg/L de formaldeído

Parâmetro Dias de operação	SST (mg/L)			SSV (mg/L)			Remoção SST (%)	Remoção SSV (%)
	EB	FA	BAS	EB	FA	BAS	FA	FA
1	310	105	67	260	100	52	66	62
8	306	147	110	255	136	88	52	46
15	233	127	98	189	101	59	45	47
22	223	160	76	220	125	70	29	43
29	205	128	146	152	114	123	38	25

Tabela 8: Valores de pH do período de operação do Sistema 2 sem aplicação de formaldeído

Dias de operação	Pontos de coleta			Dias de operação	Pontos de coleta		
	EB	FA	BAS		EB	FA	BAS
5	7,4	7,4	8,3	27	7,2	7,3	7,3
6	7,4	7,4	8,4	28	7,1	7,2	7,0
7	7,5	7,5	8,3	29	7,2	7,4	6,9
8	7,4	7,5	8,0	30	7,4	7,3	6,5
9	7,5	7,5	8,1	32	7,3	7,2	6,1
10	7,6	7,5	8,0	33	7,3	7,4	6,3
11	7,9	7,9	7,2	34	7,1	7,3	6,8
12	7,6	7,5	6,2	35	7,2	7,3	6,6
14	7,3	7,5	6,5	36	7,4	7,2	6,9
15	7,2	7,5	6,9	37	7,0	7,3	7,1
16	7,0	7,5	5,8	38	7,2	7,3	7,0
17	7,4	7,6	6,6	39	7,6	7,3	6,7
18	7,3	7,5	6,3	40	7,0	7,2	7,1
19	6,8	7,3	6,8	42	7,2	7,4	7,1
21	7,1	7,3	6,3	43	7,0	7,0	6,8
22	7,3	7,3	7,0	44	7,0	7,1	7,4
23	7,0	7,1	6,7	45	7,3	7,3	7,4
24	7,4	7,4	6,6	46	7,4	7,3	7,4
25	7,3	7,5	7,4	48	7,2	7,2	6,2

Tabela 8: Valores de pH do período de operação do Sistema 2 sem aplicação de formaldeído (continuação)

Dias de operação	Pontos de coleta			Dias de operação	Pontos de coleta		
	EB	FA	BAS		EB	FA	BAS
49	6,6	7,3	7,2	98	7,0	7,0	5,8
50	7,2	7,1	7,2	99	7,7	7,0	6,2
51	7,1	7,1	7,2	100	7,1	7,1	6,4
52	7,5	7,4	6,0	101	7,2	6,9	6,5
53	7,3	7,1	7,1	102	7,5	7,1	6,7
55	7,2	7,1	7,2	104	7,5	7,1	5,1
56	7,3	7,3	7,6	105	7,0	7,0	5,4
57	6,9	7,0	6,3	106	7,2	7,0	6,2
58	7,5	7,4	6,4	107	7,2	7,0	6,2
59	7,5	7,3	7,0	108	7,2	6,9	4,9
60	7,6	7,4	7,4	109	7,3	7,0	5,0
62	7,0	7,2	6,5	111	7,3	6,9	5,1
63	7,4	7,3	6,4	112	7,1	7,0	6,0
65	7,4	7,5	7,0	113	7,3	7,1	6,3
66	7,4	7,2	7,1	114	7,4	7,1	6,1
67	7,5	7,3	6,8	115	7,2	7,1	6,2
68	7,4	7,2	6,5	116	7,2	7,1	6,2
70	7,6	7,5	6,5	118	7,4	7,0	5,7
71	7,4	7,2	6,6	119	6,9	7,0	6,0
72	7,4	7,5	7,6	120	7,3	7,3	6,5
73	7,2	7,2	6,0	121	7,2	6,9	6,1
74	7,2	7,3	5,8	126	7,3	7,3	6,5
76	6,9	7,0	5,6	127	6,9	6,9	6,4
77	7,0	7,0	6,5	128	7,1	7,1	5,9
78	6,9	7,6	7,4	129	7,4	7,1	4,6
79	7,3	7,3	5,4	130	7,2	7,2	5,2
80	7,4	7,2	5,1	132	6,9	7,2	5,6
81	7,3	7,4	6,2	133	7,3	7,4	6,8
84	7,3	7,1	6,4	134	7,5	7,1	5,4
85	7,3	7,3	6,1	135	7,0	7,0	7,2
86	7,3	7,2	6,1	136	7,5	7,2	6,2
87	7,4	7,3	6,1	137	7,0	6,9	5,7
88	6,9	7,1	6,5	139	7,1	6,9	6,7
90	7,3	7,0	5,1	140	7,1	6,9	7,2
91	6,9	7,0	6,1	141	7,3	7,2	5,9
92	7,6	7,2	5,8	143	7,3	7,3	6,6
93	7,1	7,0	5,7	144	7,0	7,0	5,5
94	7,1	7,1	6,5	146	6,9	7,1	5,2
95	7,1	7,0	6,0	147	7,3	7,2	5,9
96	7,1	7,0	5,6	148	7,4	7,5	6,5

Tabela 9: Alcalinidade parcial, alcalinidade total, AOV e Al/AP do período de operação do Sistema 2 sem aplicação de formaldeído

Parâmetro	Alcalinidade Parcial (mg CaCO ₃ /L)			Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)			AOV (mg HAc/L)			Al/AP
	EB	FA	BAS	EB	FA	BAS	EB	FA	BAS	
7	173	216	226	211	254	264	79	112	79	0,18
9	202	206	187	264	264	221	98	128	97	0,28
11	192	202	62	235	250	96	101	112	101	0,24
14	130	144	5	154	178	10	82	68	66	0,23

Tabela 9: Alcalinidade parcial, alcalinidade total, AOV e AI/AP do período de operação do Sistema 2 sem aplicação de formaldeído (continuação)

Parâmetro	Alcalinidade Parcial (mg CaCO ₃ /L)			Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)			AOV (mg HAc/L)			AI/AP
	EB	FA	BAS	EB	FA	BAS	EB	FA	BAS	FA
16	96	125	0	125	158	5	82	96	55	0,27
18	96	110	0	125	144	5	63	46	22	0,30
22	110	115	10	139	144	14	107	60	92	0,25
23	98	110	6	141	152	149	136	56	47	0,38
25	187	192	34	250	245	67	248	147	25	0,28
28	202	206	43	336	302	58	328	191	82	0,47
30	235	226	5	307	302	19	229	167	90	0,34
32	240	250	5	317	331	10	178	150	112	0,33
35	240	250	10	409	341	19	235	178	63	0,37
37	264	274	43	384	384	58	347	208	90	0,37
38	264	283	34	360	389	58	238	311	190	0,37
42	269	298	48	365	398	72	289	259	109	0,34
45	322	317	72	418	422	96	115	97	49	0,33
46	302	326	53	413	427	77	108	97	31	0,31
52	317	331	0	432	456	5	122	94	59	0,38
56	499	336	230	509	446	254	108	84	45	0,33
58	322	370	10	427	461	24	212	84	38	0,25
60	326	350	72	432	456	96	143	150	52	0,30
63	326	365	10	451	480	19	160	59	38	0,32
65	336	365	38	432	461	53	97	66	38	0,26
67	350	365	34	461	485	48	84	77	52	0,33
70	322	408	10	403	504	19	118	118	35	0,24
72	355	389	192	461	485	240	80	80	59	0,25
74	341	379	0	451	499	48	157	84	49	0,32
77	322	398	29	480	547	62	174	122	45	0,37
81	365	394	5	461	528	14	87	167	35	0,34
85	341	389	0	451	504	14	91	63	45	0,30
86	302	350	5	418	485	14	87	191	42	0,38
92	309	303	0	421	415	11	80	59	104	0,37
94	297	348	17	426	477	28	139	118	52	0,37
102	198	325	0	316	446	0	157	122	31	0,37
106	230	352	0	361	473	5	157	80	45	0,35
113	338	338	5	451	460	14	104	70	52	0,36
115	302	347	5	424	478	14	91	97	42	0,38
116	266	284	0	343	383	14				0,35
120	288	320	5	410	455	18	139	139	35	0,42
126	248	275	9	338	370	14	56	38	35	0,34
128	221	302	5	334	356	9	66	87	28	0,18
130	252	316	0	347	401	5	80	52	35	0,21
133	325	329	18	406	428	0	244	118	34	0,30
136	329	347	0	428	460	18	51	68	81	0,32
141	239	338	0	361	464	5	105	118	34	0,37
143	284	334	14	383	428	23	64	44	27	0,28
148	325	361	5	428	442	18	64	44	34	0,22

Tabela 10: Concentração de DQO e porcentagem de remoção de DQO do período de operação do Sistema 2 sem aplicação de formaldeído

Parâmetro Dias de operação	DQO (mg/L)			Remoção de DQO (%)		
	EB	FA	BAS	FA	BAS	Sistema
8	304	129	74	58	43	76
15	212	39	32	81	20	85
22	519	79	49	85	38	91
29	1172	177	74	85	68	94
36	834	167	79	80	52	91
43	1429	284	122	80	57	91
58	704	234	124	67	47	82
65	729	324	112	56	66	85
71	607	554	132	9	76	78
78	999	569	162	43	72	84
86	969	497	114	49	77	88
92	539	289	236	46	18	56
99	782	192	152	75	21	81
106	847	249	151	71	39	82
113	679	545	86	20	84	87
120	586	391	105	33	73	82
127	471	162	86	66	47	82
134	324	118	64	64	46	80
141	543	398	86	27	78	84
147	455	219	91	52	58	80

Tabela 11: Concentração de SST e SSV e porcentagem de remoção no FA do período de operação do Sistema 2 sem aplicação de formaldeído

Parâmetro Dias de operação	SST (mg/L)			SSV (mg/L)			Remoção SST (%)	Remoção SSV (%)
	EB	FA	BAS	EB	FA	BAS	FA	FA
8	114	19	13	84	18	11	84	78
15	109	22	4	11	20	3	79	0
22	525	30	17	269	22	13	94	92
29	2014	33	8	1068	25	5	98	98
36	593	35	7	346	31	7	94	91
58	282	79	108	220	60	81	72	73
65	390	123	180	286	87	110	69	70
78	229	161	135	174	130	105	29	25
92	295	93	136	160	82	96	68	49
99	632	218	165	554	191	133	65	66
106	372	221	136	282	158	134	41	44
113	130	326	211	119	275	170	0	0
120	209	82	94	208	71	77	61	66
127	210	73	45	185	56	34	65	70
134	419	81	22	285	62	17	81	78
141	318	242	80	228	150	59	24	34
147	473	106	82	289	51	47	78	82

Tabela 12: Curva analítica para determinação de formaldeído

Concentração de formaldeído (mg/L)	Absorbância (580 nm)
0,1	0,026
0,25	0,058
0,63	0,133
1,13	0,233
1,75	0,356
2,4	0,48

Tabela 13: Concentração de formaldeído para cada frasco do teste em batelada

Horas	Frasco			
	A1	A2	E1	E2
0	131,3	128,1	125,9	128,6
3	133,3	129,8	131,4	131,2
7	132,3	131,5	132,0	131,5
11	132,2	131,3	131,5	134,3
24	133,3	128,4	126,0	129,1
31	129,2	130,0	100,8	111,1
96	127,8	130,5	0,0	0,0
144	133,8	134,0	0,0	0,0

Tabela 14: Porcentagem de remoção de formaldeído nas 4 fases de estudo do Sistema 2

Fases de operação	Dias de Operação	Remoção de Formaldeído (%)		
		FA	BAS	Sistema
Fase 1 (50 mg L ⁻¹)	9	81	87	98
	10	86	80	97
	17	50	70	85
	23	33	90	93
	29	47	75	87
	32	56	91	96
Fase 2 (100 mg L ⁻¹)	36	58	97	99
	42	44	97	98
	50	49	90	95
	64	77	87	97
	65	55	95	98
	84	60	93	97
Fase 3 (200 mg L ⁻¹)	100	23	96	97
	105	36	99	99
	107	30	99	99
	110	32	98	98
	113	71	98	99
	121	57	97	99
Fase 4 (400 mg L ⁻¹)	149	75	96	99
	154	58	96	98
	162	56	96	98

Tabela 15: Carga orgânica aplicada e removida em kg DQO/m³.d no Sistema 2, durante as 4 fases de estudo

FA		BAS		Sistema	
Aplicada	Removida	Aplicada	Removida	Aplicada	Removida
0,98	0,46	0,52	0,36	0,51	0,42
1,47	0,67	0,80	0,56	0,76	0,64
1,42	0,50	0,92	0,71	0,73	0,62
1,67	0,57	1,10	0,88	0,86	0,74
1,92	1,15	0,77	0,55	0,99	0,87
1,80	-0,05	1,84	1,58	0,92	0,79
1,81	0,49	1,32	1,12	0,93	0,83
1,53	0,32	1,20	0,97	0,79	0,67
1,93	1,23	0,70	0,51	0,99	0,90
1,18	0,41	0,77	0,53	0,61	0,49
1,26	0,35	0,91	0,69	0,65	0,54
1,23	0,53	0,71	0,45	0,63	0,50
1,39	0,73	0,66	0,45	0,72	0,61
0,94	0,21	0,73	0,51	0,45	0,34
0,74	0,31	0,44	0,13	0,37	0,21
1,84	0,30	1,55	1,18	0,95	0,76
1,66	0,38	1,28	0,87	0,85	0,64
1,13	-0,60	1,73	1,46	0,58	0,44
1,88	0,29	1,59	1,40	0,97	0,87
1,92	0,43	1,49	1,19	0,99	0,83
2,52	1,46	1,06	0,78	1,30	1,15
2,84	0,14	2,70	2,50	1,46	1,36
2,82	0,32	2,50	2,23	1,45	1,31
2,96	1,24	1,71	1,46	1,52	1,39
3,69	1,96	1,73	1,47	1,90	1,77
2,45	0,70	1,75	1,52	1,26	1,14

Tabela 16: Carga de formaldeído aplicada e removida em kg HCHO/m³.d no Sistema 2, durante as 4 fases de estudo

FA		BAS		Sistema	
Aplicada	Removida	Aplicada	Removida	Aplicada	Removida
0,08	0,07	0,01	0,01	0,04	0,04
0,07	0,06	0,01	0,01	0,04	0,03
0,05	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02
0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01
0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
0,20	0,11	0,08	0,08	0,10	0,10
0,15	0,06	0,08	0,08	0,07	0,07
0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
0,06	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
0,12	0,06	0,05	0,05	0,06	0,06
0,08	0,05	0,03	0,03	0,04	0,04
0,40	0,29	0,11	0,11	0,20	0,20
0,25	0,14	0,10	0,10	0,12	0,12
0,35	0,13	0,22	0,22	0,18	0,17
0,24	0,08	0,16	0,16	0,12	0,12
0,30	0,09	0,21	0,21	0,15	0,15
0,24	0,06	0,18	0,18	0,12	0,12
0,82	0,62	0,20	0,19	0,41	0,41
0,58	0,33	0,25	0,24	0,29	0,29
0,63	0,37	0,26	0,25	0,32	0,31

Tabela 17: Valores de pH durante as 4 fases de operação do Sistema 2

Fase de operação	Dias de operação	Pontos de coleta			Fase de operação	Dias de operação	Pontos de coleta		
		EB	FA	BAS			EB	FA	BAS
Fase 1 (50 mg/L)	2	7,5	7,1	6,5	Fase 2 (100 mg/L)	66	7,2	7,1	7,2
	3	6,9	7,1	6,9		69	7,1	7,0	7,0
	4	6,9	6,9	5,9		70	7,5	7,5	6,8
	5	7,3	7,4	7,3		71	7,0	7,1	6,3
	7	7,5	7,2	7,5		76	7,3	7,1	6,7
	8	7,5	7,7	7,0		78	7,2	7,1	6,8
	9	7,0	7,1	6,9		80	7,4	7,2	6,5
	10	7,2	7,2	7,0		82	7,6	7,1	6,6
	11	7,5	7,1	7,8		83	7,2	7,1	6,6
	13	6,9	7,3	6,0	Fase 3 (200 mg/L)	85	7,4	7,1	6,8
	14	7,1	7,3	7,3		86	7,3	7,1	5,7
	15	7,4	7,2	7,6		87	7,4	7,1	6,0
	16	7,3	7,2	7,4		88	7,2	7,1	5,7
	17	7,5	7,3	7,7		91	7,6	7,7	6,8
	18	7,2	7,2	7,7		92	7,9	7,3	5,6
	19	7,6	7,3	7,7		93	7,9	7,8	6,5
	21	7,6	7,4	7,6		94	7,7	7,1	6,6
	22	7,7	7,5	7,6		96	7,5	6,9	6,0
	23	7,6	7,2	7,5		97	7,3	7,0	6,2
	24	7,3	7,1	7,1		99	7,3	7,0	6,8
	25	7,2	7,1	7,4		101	7,3	7,0	7,5
	27	7,7	7,1	7,3		103	6,8	6,9	6,0
	28	7,2	7,3	7,6		104	7,2	7,0	7,5
	29	7,6	7,6	7,4		105	7,2	7,4	7,4
	31	7,8	7,4	7,5		106	7,2	7,0	7,5
	32	7,4	7,1	7,5		108	7,5	7,2	7,3
	33	7,3	7,2	7,6		109	7,0	6,9	7,2
Fase 2 (100 mg/L)	34	7,1	7,0	7,5		110	7,4	7,1	7,3
	35	7,6	7,4	7,2		111	7,3	7,2	7,3
	36	7,2	7,0	7,2		112	7,3	7,0	7,3
	37	7,5	7,1	7,2		114	7,2	6,9	7,3
	38	7,6	7,3	7,4		116	7,0	6,9	7,3
	40	7,4	7,1	7,1		117	7,0	6,9	7,0
	41	7,4	7,3	7,1		119	7,6	7,6	7,1
	42	7,4	7,5	7,5		120	7,4	6,9	6,4
	43	7,2	7,1	6,4		121	7,0	6,9	7,2
	44	7,4	7,2	6,7		122	7,1	7,0	7,0
	45	7,3	7,0	6,9		124	7,2	7,0	6,9
	47	7,3	7,1	6,6		126	6,9	7,1	7,1
	48	7,7	7,2	6,5		127	7,1	7,0	7,5
	49	7,3	7,1	7,2		128	7,2	7,0	7,7
	50	7,4	7,1	7,3		131	7,2	7,0	7,6
	51	6,9	6,9	7,2		133	7,4	7,2	7,7
	52	7,6	7,0	5,1		135	7,2	6,9	7,5
	55	7,2	7,4	6,3		137	6,8	6,8	7,6
	56	7,4	7,1	7,1		139	7,0	6,9	7,5
	57	7,4	7,1	7,1		141	7,6	7,4	6,1
	58	7,3	7,2	7,1		142	7,1	7,1	7,5
	59	7,2	7,1	7,1		145	7,2	6,8	7,6
	62	7,1	7,4	5,8					
	63	7,5	7,3	7,1					
	64	7,5	7,3	7,3					

Tabela 17: Valores de pH durante as 4 fases de operação do Sistema 2 (continuação)

Fase de operação	Dias de operação	Pontos de coleta		
		EB	FA	BAS
Fase 4 (400 mg/L)	148	7,0	6,8	7,8
	150	7,2	6,6	7,6
	152	7,0	6,6	7,9
	153	6,9	6,6	7,7
	154	7,4	7,0	7,7
	155	7,3	6,8	7,8
	156	7,2	6,7	7,8
	157	7,2	6,7	7,8
	160	7,1	6,7	7,7
	161	7,5	6,8	7,8
	162	7,2	6,7	7,6

Tabela 18: Valores de alcalinidade parcial e alcalinidade total durante as 4 fases de operação do Sistema 2

Parâmetro	Alcalinidade Parcial (mg CaCO ₃ /L)				Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)				
Fase de operação	Dias de operação	Pontos de coleta			Fase de operação	Pontos de coleta			
		EB	FA	BAS		Dias de operação	EB	FA	BAS
Fase 1 (50 mg/L)	3	397	320	36	Fase 1 (50 mg/L)	3	406	428	45
	7	297	306	81		7	397	424	108
	9	279	325	27		9	406	424	36
	11	257	275	90		11	370	392	113
	15	270	288	108		15	397	410	149
	17	329	361	135		17	446	473	171
	18	270	306	135		18	433	469	207
	21	311	329	176		21	437	451	225
	23	325	352	104		23	451	478	140
	25	239	284	77		25	356	415	104
	28	261	306	113		28	383	406	153
	31	311	365	122		31	392	437	153
Fase 2 (100 mg/L)	34	275	338	113	Fase 2 (100 mg/L)	34	406	464	140
	36	279	306	86		36	397	437	104
	38	257	279	90		38	361	392	108
	41	239	270	77		41	338	374	99
	43	270	297	14		43	365	419	18
	45	270	306	18		45	374	428	45
	48	252	297	18		48	361	419	45
	50	257	288	81		50	365	401	104
	52	248	325	0		52	361	451	5
	57	252	311	50		57	352	410	72
	58	261	279	41		58	356	370	54
	62	329	234	0		62	419	297	5
	64	252	297	68		64	338	388	90
	69	257	370	36		69	361	478	45
	71	243	261	9		71	361	374	14
	76	275	316	23		76	370	424	32
	78	338	279	36		78	415	379	54
	83	225	284	23		83	325	383	32

Tabela 18: Valores de alcalinidade parcial e alcalinidade total durante as 4 fases de operação do Sistema 2 (continuação)

Parâmetro	Alcalinidade Parcial (mg CaCO ₃ /L)				Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)				
Fase de operação	Dias de operação	Pontos de coleta			Fase de operação	Dias de operação	Pontos de coleta		
		EB	FA	BAS			EB	FA	BAS
Fase 3 (200 mg/L)	85	248	293	27	Fase 3 (200 mg/L)	85	338	379	36
	87	212	279	3		87	288	383	9
	92	288	279	0		92	347	365	5
	94	275	279	9		94	356	374	23
	97	225	275	5		97	302	379	14
	99	185	225	41		99	261	320	63
	101	221	248	81		101	297	352	108
	104	230	234	90		104	325	329	117
	106	252	239	108		106	347	343	122
	108	248	266	59		108	343	361	72
	110	194	225	81		110	279	311	113
	112	212	221	54		112	297	311	72
	114	203	230	63		114	270	316	90
	117	194	221	59		117	288	316	81
	119	225	252	36		119	306	338	50
	121	203	257	41		121	288	356	54
	124	176	259	22		124	253	380	33
	126	216	220	55		126	231	314	66
	128	198	237	154		128	297	347	193
	131	176	220	171		131	270	319	204
Fase 4 (400 mg/L)	135	193	248	138	Fase 4 (400 mg/L)	135	292	363	182
	139	193	226	132		139	297	347	154
	142	198	220	127		142	275	303	55
	145	209	237	204		145	325	369	264
	148	248	237	237		148	363	396	292
	150	220	193	248		150	336	352	308
	153	215	204	248		153	347	363	297
	155	187	198	248		155	292	330	286
	157	176	215	259		157	259	336	303
	160	176	182	259		160	275	308	303
	162	198	198	253		162	297	352	319

Tabela 19: Valores de AOV e relação AI/AP durante as 4 fases de operação do Sistema 2

Parâmetro	AOV (mg HAc/L)				AI/AP		
Fase de operação	Dias de operação	Pontos de coleta			Fase de operação	Dias de operação	FA
		EB	FA	BAS			
Fase 1 (50 mg/L)	3	81	54	31	Fase 1 (50 mg/L)	3	0,34
	7	91	85	44		7	0,38
	9	203	122	47		9	0,31
	11	183	91	58		11	0,43
	15	68	105	44		15	0,42
	17	132	102	47		17	0,31
	18	135	102	47		18	0,53
	21	115	146	47		21	0,37
	23	58	78	44		23	0,36
	25	139	95	54		25	0,46
	28	115	85	44		28	0,32
	31	91	74	51		31	0,20
Fase 2 (100 mg/L)	34	142	118	44	Fase 2 (100 mg/L)	34	0,37
	36	125	149	37		36	0,43
	38	115	91	34		38	0,40
	41	112	95	41		41	0,38
	43	85	98	51		43	0,41
	45	135	122	51		45	0,40
	48	81	68	20		48	0,41
	50	81	68	51		50	0,39
	52	88	61	44		52	0,39
	55	51	47	27		55	0,37
	57	88	64	41		57	0,32
	58	115	78	31		58	0,32
	62	51	44	41		62	0,27
	64	68	61	27		64	0,30
	69	102	74	47		69	0,29
	71	139	108	44		71	0,43
Fase 3 (200 mg/L)	76	203	68	51	Fase 3 (200 mg/L)	76	0,34
	78	220	149	75		78	0,35
	83	85	78	135		83	0,35
	85	152	71	61		85	0,29
	87	64	47	31		87	0,37
	92	37	58	14		92	0,31
	94	44	61	27		94	0,34
	97	64	74	37		97	0,38
	99	81	74	34		99	0,42
	101	81	91	41		101	0,42
	104	71	68	37		104	0,40
	106	71	78	31		106	0,43
	108	58	78	37		108	0,36
	110	125	81	34		110	0,38
	112	64	88	31		112	0,41
	114	74	78	27		114	0,37
	117	132	105	64		117	0,43
	119	74	85	47		119	0,34
	121	85	91	37		121	0,39
	124	91	64	31		124	0,47
	126	146	102	21		126	0,43
	128	122	108	34		128	0,47

Tabela 19: Valores de AOV e relação AI/AP durante as 4 fases de operação do Sistema 2 (continuação)

Parâmetro	AOV (mg HAc/L)				AI/AP		
Fase de operação	Dias de operação	Pontos de coleta			Fase de operação	Dias de operação	FA
		EB	FA	BAS			
Fase 3 (200 mg/L)	131	102	135	34	Fase 3 (200 mg/L)	131	0,45
	135	95	95	44		135	0,47
	139	125	91	41		139	0,54
	142	98	149	34		142	0,38
	145	135	129	41		145	0,56
Fase 4 (400 mg/L)	148	139	179	58	Fase 4 (400 mg/L)	148	0,67
	150	146	162	122		150	0,83
	153	149	118	51		153	0,78
	155	129	166	27		155	0,67
	157	102	132	31		157	0,56
	160	146	173	47		160	0,70
	162	108	149	47		162	0,78

Tabela 20: Valores de DQO e porcentagem de remoção de DQO durante as 4 fases de operação do Sistema 2

Parâmetro	DQO (mg/L)				Remoção de DQO (%)				
Fase de operação	Dias de operação	Pontos de coleta			Fase de operação	Dias de operação	Pontos de coleta		
		EB	FA	BAS			FA	BAS	Sistema
Fase 1 (50 mg/L)	8	506	268	84	Fase 1 (50 mg/L)	8	47	57	84
	16	759	412	123		16	46	70	84
	22	732	474	111		22	35	77	85
	29	857	565	113		29	34	80	87
Fase 2 (100 mg/L)	35	987	398	113	Fase 2 (100 mg/L)	35	60	72	89
	42	924	948	136		42	0	86	85
	44	931	677	102		44	27	85	90
	49	786	619	119		49	21	81	85
	57	994	360	97		57	64	67	90
	64	608	394	121		64	35	70	80
	70	647	467	111		70	30	76	83
	77	634	363	131		77	43	64	79
Fase 3 (200 mg/L)	84	717	341	111	Fase 3 (200 mg/L)	84	52	67	85
	91	448	373	111		91	17	70	75
	98	373	226	158		98	39	30	57
	105	948	796	191		105	16	76	80
	111	852	657	208		111	23	68	76
	119	582	892	138		119	0	84	76
	125	967	817	96		125	16	88	90
	133	985	765	155		133	22	80	84
Fase 4 (400 mg/L)	139	1295	545	145	Fase 4 (400 mg/L)	139	58	73	89
	148	1460	1390	103		148	5	93	93
	150	1450	1285	138		150	11	89	91
	154	1520	880	130		154	42	85	91
	156	1900	890	135		156	53	85	93
	161	1263	900	120		161	29	87	90

Tabela 21: Valores de SST e SSV e porcentagem de remoção do FA durante as 4 fases de operação do Sistema 2

Parâmetro	SST (mg/L)				Rem. (%)*	SSV (mg/L)					Rem. (%)**
Fase de operação	Dias de operação	Pontos de coleta			FA	Fase de operação	Dias de operação	Pontos de coleta			FA
		EB	FA	BAS				EB	FA	BAS	
Fase 1 (50 mg/L)	8	270	49	45	82	Fase 1 (50 mg/L)	8	253	43	33	83
	16	440	298	383	32		16	350	224	301	36
	22	760	260	204	66		22	370	219	173	41
	29	739	105	257	86		29	611	99	217	84
Fase 2 (100 mg/L)	35	314	241	231	23	Fase 2 (100 mg/L)	35	223	189	183	15
	42	483	643	355	0		42	337	442	273	0
	49	285	315	577	0		49	226	253	469	0
	57	647	143	190	78		57	442	112	145	75
	64	279	899	163	0		64	227	209	141	44
	70	433	250	110			70	267	150	100	
					42						44
Fase 3 (200 mg/L)	84	233	154	183	34	Fase 3 (200 mg/L)	84	131	129	164	2
	91	89	67	83	25		91	60	43	57	28
	98	102	54	142	47		98	74	42	116	43
	105	525	422	358	20		105	394	327	281	17
	111	481	272	542	43		111	337	214	414	36
	119	320	600	480	0		119	240	450	360	0
	125	380	333	200	12		125	300	300	160	0
	133	285	227	400	20		133	228	184	317	19
Fase 4 (400 mg/L)	139	877	159	214	82	Fase 4 (400 mg/L)	139	570	144	169	75
	148	468	230	64	51		148	341	192	51	44
	154	469	227	156	52		154	326	174	128	47
	161	340	302	398	11		161	269	254	368	6

* Remoção de SST; ** Remoção SSV.

Tabela 22: Valores de Nitrogênio amoniacal, porcentagem de conversão no BAS, nitrato e nitrito durante as 4 fases de operação do Sistema 2

Parâmetro	Nitrogênio amoniacal				Conversão N. Amon. (%)	Nitrato (mg/L)	Nitrito (mg/L)
Fase de operação	Dias de operação	Pontos de coleta				BAS	BAS
		EB	FA	BAS	BAS		
Fase 1 (50 mg/L)	8	90	106	41	62	60,0	0,9
	16	97	101	63	38	45,5	0,4
	22	108	116	64	44	36,0	0,5
	29	92	96	58	40	34,0	0,8
Fase 2 (100 mg/L)	35	113	114	54	52	44,5	0,4
	42	106	109	56	48	42,0	0,5
	49	108	108	53	51	41,0	0,3
	57	103	103	36	65		
	64	103	102	50	51		
	70	75	77	30	61		
	84	83	86	24	72	57,5	0,2

Tabela 22: Valores de Nitrogênio amoniacal, porcentagem de conversão no BAS, nitrato e nitrito durante as 4 fases de operação do Sistema 2 (continuação)

Parâmetro	Nitrogênio amoniacal (mg/L)				Conversão N. Amon. (%)	Nitrato (mg/L)	Nitrito (mg/L)
Fase de operação	Dias de operação	Pontos de coleta					
		EB	FA	BAS	BAS	BAS	BAS
Fase 3 (200 mg/L)	91	92	91	36	61		
	98	90	92	39	58	68,0	0,2
	105	82	83	46	45	49	0,3
	111	83	82	45	45	56,5	1,0
	119	85	88	38	57	80,5	1,1
	125	65	69	26	63	42	0,4
	133	60	65	32	51	50	1,2
Fase 4 (400 mg/L)	148	94	98	63	35	15	0,2
	154	82	80	55	31	10	0,0
	161	79	78	56	28	9	0,2

Tabela 23: Relação da concentração de nitrogênio amoniacal convertido em função da afluente de formaldeído no BAS, durante as 4 fases de operação do Sistema 2.

Formaldeído afluente ao BAS (mg/L)	N. amoniacal convertido (mg/L)
7,5	65
5	39
10	51
4	38
41,5	60
41,3	53
14,3	56
17,1	53
8,5	62

Tabela 24: Valores de pH após o choque ácido no Sistema 2

Dias de operação	Pontos de coleta			Dias de operação	Pontos de coleta		
	Efluente Bruto	Efluente FA	Efluente BAS		Efluente Bruto	Efluente FA	Efluente BAS
1	2,0	1,9	2,0	18	6,9	7,2	7,5
2	7,1	2,9	2,4	19	7,1	7,0	7,9
3	7,5	6,0	3,5	20	7,8	7,4	7,6
4	7,6	6,6	6,8	21	7,8	7,1	7,5
5	7,7	7,0	7,9	22	7,8	7,2	7,5
6	7,5	7,0	7,8	25	7,0	7,2	7,0
7	7,0	7,0	8,0	26	7,3	7,5	7,6
8	7,6	7,2	8,0	27	7,1	7,1	7,7
9	6,9	6,9	7,9	28	7,3	7,2	7,7
10	7,5	7,3	8,0	29	7,2	7,3	7,8
11	7,4	7,1	8,1	30	6,8	7,2	7,5
12	7,0	6,9	7,9	32	6,82	7,14	7,48
13	7,6	7,0	8,0	34	7,86	7,58	7,78
14	6,9	7,2	8,0	36	7,76	7,17	7,87
15	6,9	6,9	8,1	39	7,17	7,18	7,81
16	7,0	7,0	8,1				

Tabela 25: Concentração DQO e porcentagem de remoção após o choque ácido no Sistema 2

Parâmetro Dias de operação	DQO (mg/L)			Remoção de DQO (%)		
	EB	FA	BAS	FA	BAS	Sistema
5	575	275	195	52	29	66
12	1028	513	110	50	78	89
20	1706	568	158	67	72	91
26	1882	293	68	84	77	96
34	2488	930	210	64	52	83

Tabela 26: Alcalinidade parcial, alcalinidade total, AOV e relação Al/AP após o choque ácido no Sistema 2

Parâmetro Dias de operação	Alcalinidade Parcial (mg CaCO ₃ /L)			Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ /L)			AOV (mg HAc/L)			Al/AP
	EB	FA	BAS	EB	FA	BAS	EB	FA	BAS	FA
4	264	121	17	330	182	44	58	61	51	0,5
5	270	215	132	352	281	154	61	81	17	0,31
6	253	220	231	358	336	286	101	112	27	0,53
7	209	259	292	308	374	374	122	122	34	0,45
8	248	237	292	336	352	358	85	102	37	0,49
11	248	248	292	352	369	369	74	122	31	0,49
12	242	231	292	369	358	374				
13	220	231	297	319	352	363	88	115	34	0,52
14	231	270	303	347	358	385				0,33
15	231	231	297	352	358	374	135	183	68	0,55
19	270	259	198	391	374	248	114	135	71	0,45
20	270	275	204	369	374	242				0,36
21	275	253	143	319	385	176	29	116	42	0,52
22	275	253	154	352	363	187				0,43
25	264	275	44	358	396	83	100	145	55	0,44
26	238	242	143	385	347	193				0,43
27	242	253	149	363	369	182	100	114	32	0,46
28	281	259	176	462	380	226				0,47
29	275	281	187	380	396	253	63	106	37	0,41
32							50	85	108	
33	295	295	169	426	432	213				0,46
36	328	295	208	415	426	279	77	74	48	0,44
39	295	284	219	410	415	257	66	74	26	0,46

Tabela 27: SST e SSV e porcentagem de remoção após o choque ácido no Sistema 2

Parâmetro Dias de operação	SST (mg/L)			SSV (mg/L)			Remoção SST (%)	Remoção SSV (%)
	EB	FA	BAS	EB	FA	BAS	FA	FA
5	464	129	86	311	82	67	72	74
12	970	162	42	659	138	36	83	79
20	1532	304	94	1000	244	78	80	76
26	1167	80	153	876	68	139	93	92
34	1492	429	218	1188	354	185	71	70

Tabela 28: Nitrogênio amoniacal, porcentagem de conversão no BAS, nitrato e nitrito, após o choque ácido

Parâmetro	Nitrogênio amoniacal (mg/L)			Conversão de nitrogênio amoniacal (%)	Nitrato (mg/L)	Nitrito (mg/L)
Dias de operação	EB	FA	BAS	BAS	BAS	BAS
5	53	75	73	2,2	9,5	0,0
12	63	75	77	-2,1	3,6	0,0
20	70	82	53	35,1	26,5	1,7
26	69	71	41	42,8	38	11,3
34	78	85	52	38,7	34,5	9,2