

## **II-297 - EFEITO DO TEMPO DE DETENÇÃO HIDRÁULICA E DA RECIRCULAÇÃO DE EFLUENTE NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS BTEX**

### **Raquel Studart de Farias**

Tecnóloga em Processos Químicos pelo Instituto Federal do Ceará (UFC). Mestre em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Doutoranda em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

### **Paulo Igor Milen Firmino**

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Saneamento Ambiental pela UFC. Doutorando em Saneamento Ambiental pela UFC.

### **Amanda Nascimento de Barros**

Graduando em Engenharia Ambiental na Universidade Federal do Ceará (UFC).

### **Alexandre Colzi Lopes**

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo. Doutor em Engenharia Química e Tecnologia do Meio ambiente pela Universidad de Valladolid. Pesquisador pós-doc (Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental - UFC).

### **André Bezerra dos Santos<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Saneamento Ambiental pela UFC. Doutor em Saneamento Ambiental pela Wageningen University. Professor Adjunto IV do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental na UFC.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Avenida Mister Hull S/N - Campus do Pici - Bloco 713 - Pici - Fortaleza – Ceará – CEP: 60455-900 – Brasil - Tel: (85) 3366-9490 - e-mail: [andre23@ufc.br](mailto:andre23@ufc.br)

## **RESUMO**

Os BTEX são os hidrocarbonetos monoaromáticos que agregam maior risco ao meio ambiente, principalmente devido às características tóxicas e carcinogênicas. Dentre os métodos usualmente aplicados na remoção de BTEX em águas contaminadas, o tratamento anaeróbico tem merecido destaque principalmente em relação aos baixos custos. Nesse sentido, buscou-se avaliar diferentes estratégias de remoção de BTEX em condições anaeróbicas. Foram realizados ensaios em fluxo contínuo em um biorreator anaeróbico que foi alimentado com solução sintética de BTEX ( $\sim 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de cada composto) solubilizados em etanol e operados a 27°C. As concentrações dos BTEX foram determinadas por cromatografia. No biorreator foram analisadas as seguintes influências: 1) do TDH (48 h, 36 h e 24 h); 2) e da recirculação do efluente. O reator avaliado mostrou-se bastante estável durante todas as fases do experimento. Com relação à remoção de BTEX, de uma forma geral, as menores eficiências de remoção foram encontradas para o benzeno, indicando a difícil biodegradação desse composto sob condições anaeróbicas, enquanto que as maiores eficiências foram observadas para os xilenos e o tolueno, chegando a remoções de até 90%. Tais valores levam em conta possíveis interferências de adsorção e de volatilização. Também foi notado que deve haver uma sinergia entre os distintos compostos, podendo esta exercer um forte efeito sobre as eficiências de remoção dos BTEX. O reator biológico forneceu elevadas eficiências na remoção de DQO, superiores a 80% em média, produzindo biogás (predominantemente na forma de gás metano), não acumulando ácidos graxos voláteis, e com alcalinidade suficiente para tamponar o meio em pH neutro.

**PALAVRAS-CHAVE:** Tratamento anaeróbico, hidrocarbonetos monoaromáticos, TDH e recirculação do efluente.

## **INTRODUÇÃO**

As indústrias petroquímicas são responsáveis pela geração de grandes quantidades de efluentes líquidos, os quais são formados durante as etapas de produção, transporte e refino. Esses efluentes, muitas vezes, apresentam um elevado potencial de toxicidade. Portanto, reduzir e controlar a poluição têm sido um desafio para a indústria, especialmente porque o impacto ambiental e os acidentes ecológicos são dois fatores ainda não totalmente dominados (MELLO, 2007).

Dentre os diversos compostos que compõem o petróleo e os seus derivados, estão os hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), os quais possuem como característica principal a presença do anel benzênico em sua estrutura, o que os torna compostos bastante estáveis, dificultando, assim, as suas remoções do meio ambiente (JO *et al.*, 2008; YANG; JIANG; SHI, 2006). Os BTEX, além de serem encontrados em derivados de petróleo, também são largamente utilizados em indústrias químicas como matérias-primas para síntese de outros produtos como, por exemplo, colas e óleos (PHELPS; YOUNG, 2001; RIBEIRO, 2005).

A exposição humana a tais compostos pode gerar desde danos ao sistema nervoso central até o desenvolvimento de câncer, em especial o benzeno, o qual é reconhecidamente o composto mais tóxico do grupo e classificado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) como potente agente carcinogênico, podendo causar leucemia e até levar o indivíduo à morte em caso de exposição aguda ao composto (ES'HAGHI; EBRAHIMI; HOSSEINI, 2011; RANA; VERMA, 2005; SINGH; FULEKAR, 2010). Os demais compostos, tolueno, etilbenzeno e xilenos, também são considerados tóxicos, porém nenhum tipo de câncer foi comprovadamente atribuído a estes (BRITO *et al.*, 2005; FORTE, 2007).

Normalmente, os tratamentos físico-químicos convencionais utilizados para a remoção de BTEX do meio ambiente, além de demandarem elevados custos operacionais, não destroem os contaminantes, mas apenas os transportam de fase. Nesse sentido, os processos biológicos são considerados como uma tecnologia eficiente na remoção de BTEX de águas contaminadas e efluentes, especialmente por causa da sua simplicidade operacional e baixo custo quando comparado a outros métodos (BERTIN *et al.*, 2007; MASSALHA *et al.*, 2007; MAZZEO *et al.*, 2010).

Dentre os benefícios apresentados pelo processo de tratamento anaeróbio, podem-se citar: baixo consumo de energia e produção de lodo, requer espaços menores, tem baixos custos, além de produzir metano- um gás combustível com alto poder calorífico (DEMIREL; YENIGUN, 2002; LEMA; OMIL, 2001; LETTINGA; HULSHOFF, 1991; LIGERO *et al.*, 2001).

Diversas configurações de reatores anaeróbios, como os reatores anaeróbios horizontais de leito fixo (RAHLF) (CATTONY *et al.*, 2005; DE NARDI *et al.*, 2002, 2005; GUSMÃO *et al.*, 2006, 2007) e reatores de manta de lodo e fluxo ascendente (UASB) (MARTÍNEZ; CUERVO-LÓPEZ; GOMEZ, 2007), têm sido usadas para remediação de efluentes contaminados com compostos monoaromáticos.

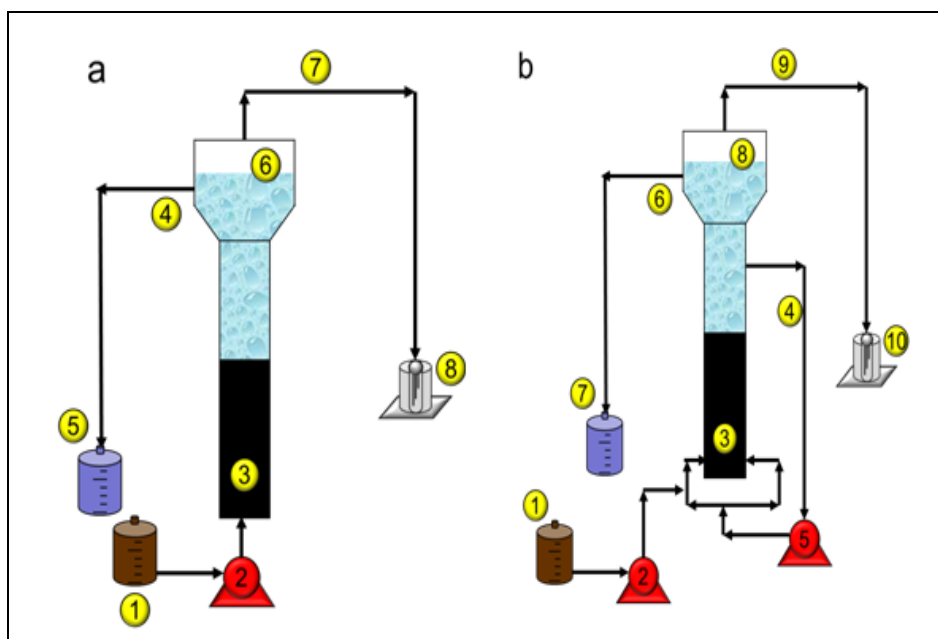
A presente pesquisa visa avaliar a remoção anaeróbia de BTEX em biorreatores operados sob condições metanogênicas, desnitrificantes e sulfetogênicas, para o estabelecimento de diferentes estratégias operacionais que aumentem a eficiência de degradação de BTEX em condições anaeróbias.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **Reator Anaeróbio**

O reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente de 3,3 L de volume total foi operado em fluxo contínuo e escala laboratorial. O lodo utilizado foi coletado em um reator de circulação interna (IC) de uma indústria de cerveja (Horizonte, Ceará, Brasil). Foi feita análise gravimétrica para caracterizar o lodo, sendo utilizada uma concentração inicial de 50 g de SSV (Sólidos Suspensos Voláteis)/L no reator. Os detalhes do tipo de reator anaeróbio, armazenamento do esgoto sintético contendo BTEX e forma de coleta e medição do biogás podem ser observados na Figura 1.

Foi feito o monitoramento do biogás por meio de avaliação diária da vazão de gás, a partir da leitura da quantidade de pulsos gerados em um quadro elétrico. O volume diário de biogás era determinado pela variação do deslocamento do líquido contido num recipiente contendo água, previamente calibrado.



**Figura 1: Esquema dos biorreatores anaeróbios. a)** 1) Tanque afluente. 2) Bomba peristáltica de alimentação. 3) Biorreator anaeróbio. 4) Linha de efluente. 5) Tanque efluente. 6) Headspace do reator. 7) Coleta de biogás. 8) Medidor de biogás. **b)** 1) Tanque afluente. 2) Bomba peristáltica de alimentação. 3) Biorreator anaeróbio. 4) Linha de recirculação. 5) Bomba de recirculação. 6) Linha de efluente. 7) Tanque efluente. 8) Headspace do reator. 9) Coleta de biogás. 10) Medidor de biogás.

### Afluente Sintético

Para preparação de afluente sintético, foram adicionados os compostos BTEX: benzeno (pureza de 99,5%, Dinâmica Química Contemporânea), tolueno (pureza de 99,5%, Vetec) etilbenzeno (pureza de 99,0%, Sigma-Aldrich), orto-xileno (pureza de 98,0%, Fluka), meta-xileno (pureza de 99,0%, Sigma-Aldrich) e para-xileno (pureza de 99,0%, Sigma-Aldrich). Os BTEX foram adicionados sempre a uma concentração total de aproximadamente  $18 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $3 \text{ mg.L}^{-1}$  de cada composto).

Como co-substrato foi utilizado o etanol (pureza de 99,0%, Vetec). A concentração do etanol era de aproximadamente  $1800 \text{ mg.L}^{-1}$ . O meio basal era composto por macronutrientes e micronutrientes, de acordo com Dos Santos (2005). O meio basal foi tamponado com bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) na proporção de 1 g de  $\text{NaHCO}_3$  para cada 1 g de DQO aplicada.

O afluente era armazenado em frasco com volume total de 7 L, pressurizados com bolsas de Tedlar para amostragem de gás (Supelco) contendo nitrogênio (4.6 FID, pureza 99,996%, White Martins) a fim de evitar a volatilização dos BTEX dentro dos frascos de alimentação e minimizar o contato do afluente com o oxigênio do ar. O afluente foi mantido a uma temperatura de aproximadamente  $5^\circ\text{C}$ .

### Procedimento Experimental

Os experimentos foram executados em cinco fases, incluindo o período de aclimação do lodo (Fase I), durante a qual não foram adicionados os BTEX, ou seja, a única fonte de carbono e energia era o etanol, o qual apresentava uma DQO total de  $1.800 \text{ mg O}_2/\text{L}$ , com um carga orgânica volumétrica (COV) de  $0,9 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ . Nesta fase, o reator foi operado com um TDH de 48 horas. Após a estabilização do reator os BTEX foram adicionados, iniciando-se assim a Fase II. Das Fases II a IV buscou-se investigar o efeito do tempo de detenção hidráulica (TDH) na eficiência de remoção dos compostos monoaromáticos. O TDH da Fase II, III e IV era de 48 h, 36 h e 24 h, respectivamente. Na Fase V, investigou-se o efeito da recirculação do efluente na capacidade de remoção dos compostos BTEX em um TDH de 48 h.

### **Análises laboratoriais**

Foram realizadas análises de DQO, pH, sulfato e sulfeto de acordo com Standard Methods (APHA, 2005) e de ácidos graxos voláteis (AGV) pelo método de titulação de Kapp (BUCHAUER, 1998). O biogás ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  e  $CO_2$ ) foi caracterizado e quantificado por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo GC 17A, marca Shimadzu acoplado a um detector de condutividade térmica (TCD).

Os compostos BTEX foram determinados por extração por headspace estático (triphas HS, Thermo Scientific, EUA), seguida de cromatografia em fase gasosa com detecção de fotoionização (HS-GC-PID) (Trace GC Ultra, Thermo Scientific, EUA), como descrito por Carneiro (2012). As concentrações de p-xileno e de m-xileno não puderam ser determinadas isoladamente pelo método cromatográfico. Assim, para efeito de comparação das concentrações individuais de BTEX observadas, a concentração de m-xileno e p-xileno será a metade da concentração total obtida.

### **Análises Estatísticas**

Para comparar o desempenho do reator, durante os diferentes períodos experimentais, foi utilizado o software Statgraphics Centurion XV sendo aplicado o Rank Sum Mann-Whitney e teste de Kruskal-Wallis ANOVA, em rankings de testes não-paramétricos. Os resultados dos ensaios foram avaliados de acordo com o valor de p. Se  $p \leq 0,050$ , a hipótese nula era rejeitada, ou seja, os grupos de dados eram considerados estatisticamente diferentes.

### **Análises dos Resultados**

Cabe ressaltar que a análise dos resultados foi realizada de acordo com eficiência de remoção ou por carga de remoção uma vez que era muito difícil de manter as concentrações afluentes de DQO e de BTEX constantes de uma fase para outra. Quando nos estudos estatísticos os afluentes não apresentaram diferenças significativas usou-se a eficiência de remoção caso o contrário usou-se a carga de remoção.

## **RESULTADOS**

Durante todo o experimento, aos valores de pH variaram de 7 a 8, as concentrações de AGVs mantiveram-se abaixo de  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  e a alcalinidade foi aproximadamente de  $1300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Além disso, não se observou perda de sólidos no decorrer do experimento. Face ao exposto, verifica-se estabilidade operacional ao longo de todas as fases do experimento, sendo a discussão pautada na remoção de matéria orgânica, dos BTEX, produção de gás e balanço de massa.

### **Influência do TDH**

- DQO

Na Tabela 1, são mostrados os valores médios de DQO afluente e efluente, carga de DQO removida, eficiência de remoção de DQO e COV aplicada no sistema metanogênico para as etapas I, II, III e IV. Durante todo o experimento a carga orgânica volumétrica (COV) variou de 0,8 a  $1,6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}$ , já a eficiência de remoção de DQO variou de 89% a 96%, sendo que a fase de aclimação (fase I) apresentou bons resultados.

De Nardi *et al.* (2005) usaram reatores RAHLF preenchidos com espuma de poliuretano para tratar águas contaminadas e obtiveram eficiência de remoção de DQO médias de 96%. Enright *et al.* (2007) trabalharam com um reator híbrido (EGSB-FA), em condições psicrófilas, para remoção de tolueno usando como co-substrato o etanol e obtiveram remoções de DQO variando de 70 a 90%.

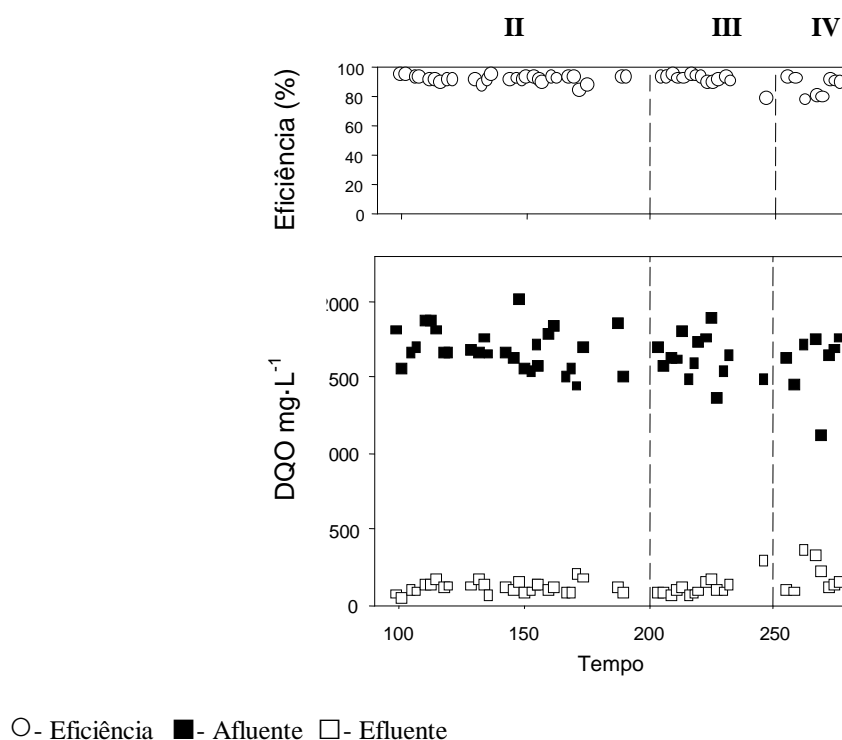
**Tabela 1 - Valores de DQO média afluente e efluente, carga de DQO removida, eficiência de remoção de DQO e COV aplicada no sistema metanogênico durante as fases I, II, III e IV.**

Fase	DQO Afluente (mg·L <sup>-1</sup> )	DQO Efluente (mg·L <sup>-1</sup> )	Carga de DQO removida (mg·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	Eficiência de remoção de DQO (%)	COV (kg·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> )
I	1833 (103)	72 (24)	1780 (183)	96,1 (1,4)	0,92 (0,10)
II	1585 (308)	114 (57)	735 (157)	93,3 (2,4)	0,80 (0,10)
III	1634 (141)	114 (60)	1013 (99)	93,0 (3,9)	1,09 (0,30)
IV	1603 (201)	188 (105)	1436 (222)	89,4 (7,3)	1,60 (0,10)

Observação: o desvio padrão encontra-se entre parênteses.

Da fase II para a III, o TDH diminuiu de 48 para 36 h, e não foi observada diferença significativa no desempenho de remoção de DQO entre as fases em termos de eficiência de remoção ( $p = 0,29$ ) e qualidade do efluente ( $p = 0,27$ ), conforme ilustrado na Figura 2. No entanto, a produção de metano aumentou com a redução do TDH, passando de 5,89 g·d<sup>-1</sup> (etapa II) para 7,56 g·d<sup>-1</sup> (etapa III) (Tabela 2), o que pode ser justificado pelo aumento da carga de substrato, particularmente o etanol.

Na quarta fase, o reator passou a ser operado com um TDH de 24 h, e a eficiência de remoção de DQO não foi afetada ( $p = 0,16$ ) (Figura 2). Ramakrishnan e Gupta (2008) estudaram a influência da mudança do TDH de 36 para 24 h na remoção de compostos fenólicos, os quais são semelhantes aos BTEX em termos aromaticidade, em um sistema combinado de UASB com filtro anaeróbico e observaram redução da eficiência de remoção de DQO de 94 para 86,5%. Por outro lado, De Nardi *et al.* (2005) ao analisarem a variação do TDH de 20 para 16 h não verificaram alterações nas concentrações médias de DQO removidas.



**Figura 2 - Valores de DQO afluente e efluente ao sistema metanogênico e as correspondentes eficiências de remoção durante as fases II, III e IV.**

Como esperado, mais uma vez, a produção de  $\text{CH}_4$  aumentou da etapa III para a IV (Tabela 2), estando de acordo com o trabalho de Ramakrishnan e Gupta (2008), os quais constataram uma elevação da produção de metano de  $0,331 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \text{DQO}$  (TDH de 36 h) para  $0,349 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \text{DQO}$  (TDH de 24 h).

**Tabela 2 - Massa de metano, gás carbônico, gás sulfídrico e amônia presentes no biogás do sistema metanogênico.**

	Fase II	Fase III	Fase IV
$\text{Ar} (\text{g} \cdot \text{d}^{-1})$	1,04 (0,40)	1,45 (0,27)	1,85 (1,00)
$\text{CH}_4 (\text{g} \cdot \text{d}^{-1})$	5,89 (1,20)	7,56 (1,90)	9,19 (1,60)
$\text{CO}_2 (\text{g} \cdot \text{d}^{-1})$	2,60 (0,60)	3,21 (0,80)	3,84 (0,90)
$\text{H}_2\text{S} (\text{g} \cdot \text{d}^{-1})$	0,01 (0,00)	0,01 (0,00)	0,01 (0,00)
$\text{NH}_3 (\text{g} \cdot \text{d}^{-1})$	0,03 (0,00)	0,03 (0,00)	0,03 (0,00)

Observação: Os valores de desvio padrão, que se encontram entre parênteses, foram arredondados para 0 quando este era abaixo de 0,1.

- **BTEX**

As concentrações médias dos compostos BTEX no afluente e efluente, carga de BTEX removida e eficiência de remoção de BTEX no sistema metanogênico, para as fases II, III e IV, são mostrados na Tabela 3. Na fase II, o sistema mostrou-se viável para remoção de BTEX, obtendo eficiência de remoção total de BTEX de 76,8%, valor similar aos encontrados por De Nardi *et al.* (2005). Esses autores usaram reatores RAHLF preenchidos com espuma de poliuretano para tratar águas contaminadas com BTEX com concentração afluente de  $3,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  e obtiveram eficiências de remoção de BTEX variando de 82 a 93% em TDHs maiores que 12 h.

Quando o reator passou a ser operado a um TDH de 36 h (fase III), não foi observada diferença significativa na carga total de BTEX removida quando se comparou com a etapa que tinha o TDH de 48 h ( $p = 0,37$ ). Analisando-se os BTEX individualmente, observa-se que não houve diferença significativa na carga removida de benzeno e o-xileno entre as fases II e III ( $p_{\text{BZ}} = 0,35$  e  $p_{\text{OX}} = 0,11$ ), conforme Tabela 3.

De Nardi *et al.* (2005), tratando água contaminada com gasolina comercial, observaram que ao mudar o TDH de 20 para 16 h não houve alterações nas eficiências de remoções para os BTX, que mantiveram-se entre 93 a 100%. Já Ramakrishnan e Gupta (2008) estudaram a influência da mudança do TDH de 36 para 18 h em um sistema combinado de UASB com filtro anaeróbio com concentração afluente do composto fenólico de  $752 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  e obtiveram uma diminuição de 7% na remoção dos compostos aromáticos.

Para os demais compostos BTEX nas etapas II e III, observa-se que eficiência de remoção de etilbenzeno e m,p- xileno diminuíram aproximadamente 7% (Tabela 3). No entanto, houve um decréscimo de suas concentrações afluentes ( $p_{\text{EB}} < 0,01$ ;  $p_{\text{MPX}} < 0,01$ ) (Figura 4), o que pode ter contribuído para a diminuição das eficiências. Todavia, verificou-se que as concentrações médias efluentes desses compostos aumentaram (Tabela 3). Portanto, aparentemente, a redução do TDH pode ter afetado o desempenho de remoção do reator, pois as cargas aplicadas desses poluentes foram maiores na fase III (Tabela 3). Muito provavelmente, os micro-organismos responsáveis pela degradação desses compostos não tiveram um crescimento proporcional ao aumento da carga aplicada devido suas propriedades cinéticas (baixa afinidade pelo substrato). Isso pode ser reforçado pelas cargas removidas desses aromáticos, as quais permaneceram similares entre as duas primeiras fases (Tabela 3).

Na fase III, para o composto tolueno, verificou-se um aumento das eficiências de remoção, mesmo para concentrações afluentes menores do que as da fase II (Figura 4). Além disso, observou-se uma melhor qualidade efluente, ou seja, diminuição da concentração efluente (Figura 4). Logo, o tolueno foi o único composto cuja biodegradação foi mais eficiente com a diminuição do TDH de 48 para 36 h. Para justificar este fato podem ser levantadas duas hipóteses, a primeira é que a capacidade de degradação do tolueno máxima do reator não foi atingida, já que segundo alguns autores o tolueno é o composto menos tóxico e o mais facilmente degradado pelos micro-organismos (SHINODA *et al.*, 2005; WEELINK *et al.*, 2010). A segunda hipótese é que com o decorrer das fases houve uma maior adaptação do inóculo ao composto.

De modo geral, para a fase IV, a concentração afluente de todos os compostos foi menor do que na fase III, o que resultou em menores valores de eficiências nessa fase (exceto para o tolueno) (Tabela 3). Mesmo assim, a



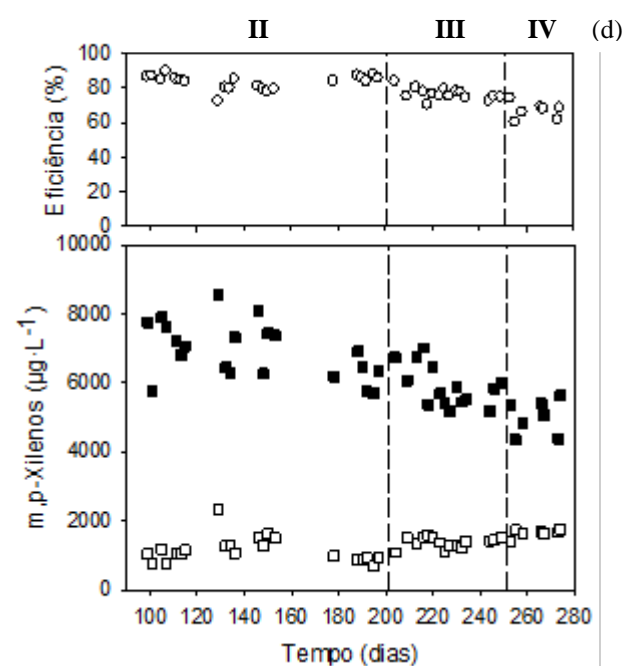
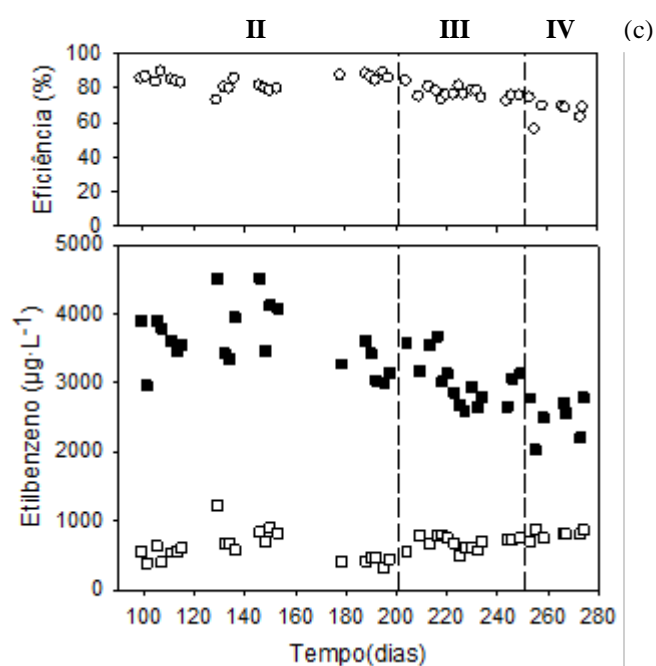
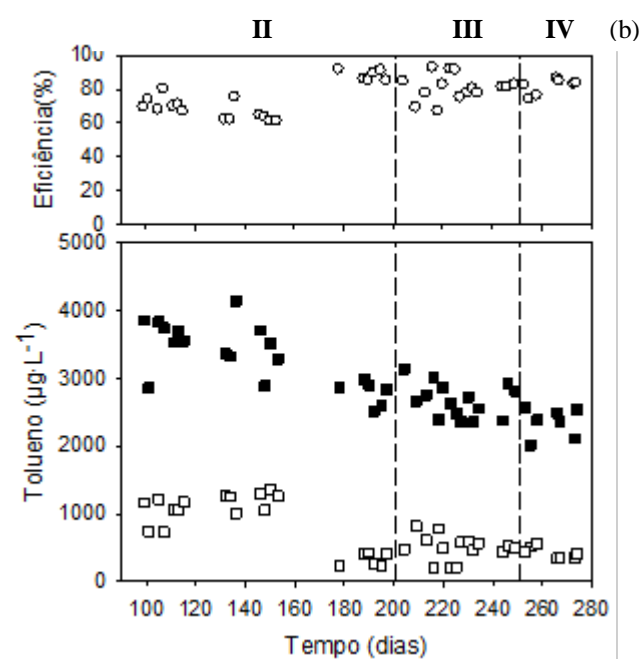
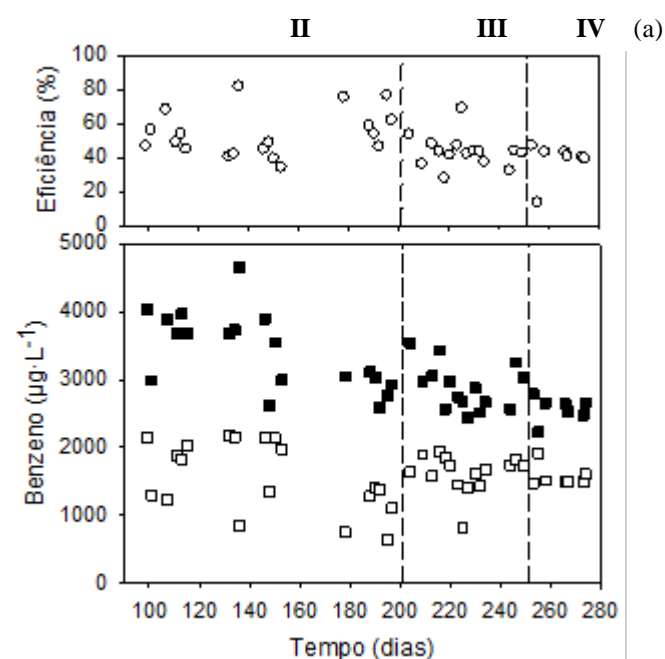
redução do TDH provavelmente não influenciou na concentração efluente de benzeno e tolueno (Figura 4). Todavia, para os demais compostos, a mudança do TDH parece ter influenciado negativamente na remoção, já que concentrações efluentes maiores foram detectadas (Tabela 3).

Finalmente, com relação ao desempenho de remoção total de BTEX, observou-se que não houve melhora no sistema entre as fases III (36 h) e IV (24 h), pois, em ambas as fases, os efluentes e carga total de BTEX removida foram estatisticamente iguais ( $p = 0,30$  e  $p = 0,08$ , respectivamente).

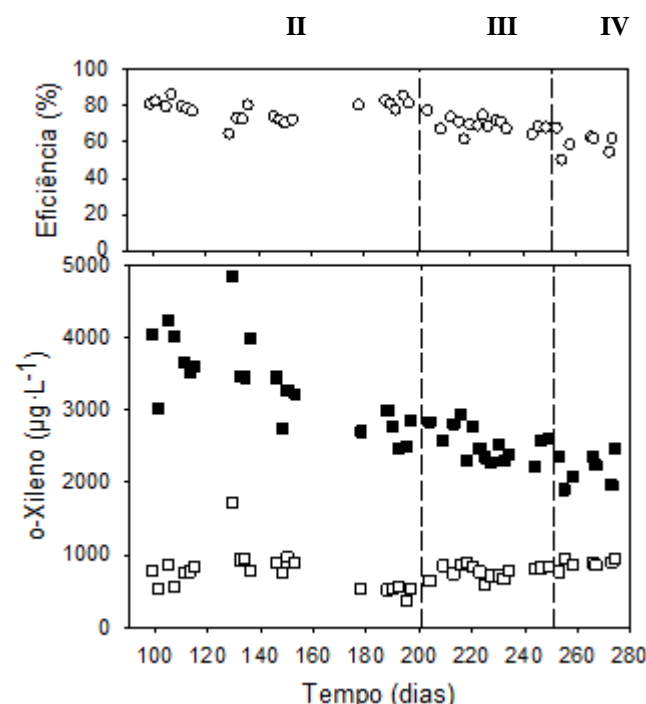
**Tabela 3 - Concentrações médias dos BTEX no afluente e efluente ao sistema metanogênico, carga de BTEX aplicada e removida, e eficiência de remoção obtida nas fases II, III e IV.**

Parâmetros		Fase II	Fase III	Fase IV
<b>Benzeno</b>	Afluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	3414 (548)	2887 (335)	2567 (183)
	Carga de Benzeno aplicada ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )	1707 (274)	1925 (223)	2567 (183)
	Efluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	1546 (518)	1622 (275)	1569 (160)
	Carga de Benzeno removida ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )	934 (304)	843 (224)	998 (324)
	Eficiência (%)	54,6 (13,5)	43,5 (9,5)	38,3 (11,2)
<b>Tolueno</b>	Afluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	3294 (456)	2673 (250)	2356 (215)
	Carga de Tolueno aplicada ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )	1647 (228)	1782 (167)	2356 (215)
	Efluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	867 (401)	496 (184)	423 (87)
	Carga de Tolueno removida ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )	1214 (160)	1451 (223)	1933 (246)
	Eficiência (%)	74,5 (10,6)	81,2 (7,5)	81,8 (4,5)
<b>Etilbenzeno</b>	Afluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	3600 (451)	3031 (349)	2509 (293)
	Carga de Etilbenzeno aplicada ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )	1800 (226)	2021 (233)	2509 (293)
	Efluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	592 (209)	686 (93)	808 (61)
	Carga de Etilbenzeno removida ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )	1504 (158)	1563 (219)	1701 (324)
	Eficiência (%)	83,8 (4,0)	77,2 (3,1)	67,3 (5,9)
<b>m, p-Xileno</b>	Afluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	6882 (808)	5897 (599)	4993 (498)
	Carga de m,p-Xileno aplicada ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )	3441 (404)	3931 (399)	4993 (498)
	Efluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	1133 (373)	1369 (155)	1638 (127)
	Carga de m,p-Xileno removida ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )	2875 (318)	3019 (405)	3356 (535)
	Eficiência (%)	83,7 (4,0)	76,6 (3,3)	66,9 (4,7)
<b>o-Xileno</b>	Afluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	3379 (608)	2532 (230)	2201 (219)
	Carga de o-Xileno aplicada ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )	1690 (304)	1688 (153)	2201 (219)
	Efluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	755 (280)	768 (88)	883 (63)
	Carga de o-Xileno removida ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )	1312 (226)	1176 (153)	1318 (246)
	Eficiência (%)	77,9 (5,4)	69,5 (4,0)	59,5 (5,9)
<b>BTEX</b>	Afluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	20230 (2383)	17020 (1704)	14626 (1366)
	Carga de BTEX aplicada ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )	10115 (1192)	11347 (1136)	14626 (1366)
	Efluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4724 (1423)	4943 (676)	5321 (386)
	Carga de BTEX removida ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )	7753 (955)	8052 (1125)	9305 (1604)
	Eficiência (%)	76,8 (5,8)	70,8 (4,4)	63,2 (5,7)

Observação: o desvio padrão encontra-se entre parênteses







○- Eficiência ■- Afluente □- Efluente

**Figura 4 - Benzeno (a), tolueno (b), etilbenzeno (c), m,p-xileno (d) e o-xileno (e) afluentes e efluentes ao sistema metanogênico e as correspondentes eficiências de remoção durante as fases II, III e IV.**

#### Efeito da recirculação do efluente

- DQO

Na Tabela 4, são mostrados os valores médios de DQO afluente e efluente, carga de DQO removida, eficiência de remoção de DQO e COV aplicada no sistema metanogênico para as etapas II e V. Na Figura 5, são exibidos os valores da DQO e das eficiências com o decorrer do tempo para essas fases. Já, na Figura 6, podem-se visualizar os diagramas de caixas e bigodes de DQO afluente e efluente para as etapas em questão.

Os resultados sugerem que a aplicação da recirculação do efluente não teve efeito significativo nas eficiências de remoção de DQO (Tabela 4). Quanto ao biogás, não se notou grandes diferenças na produção dos gases que o compõem entre os períodos II e V (Tabela 5).

**Tabela 4 – Valores de DQO média afluente e efluente, carga de DQO removida, eficiência de remoção de DQO e COV aplicada no sistema metanogênico durante as fases II e V.**

Fase	DQO Afluente (mg·L <sup>-1</sup> )	DQO Efluente (mg·L <sup>-1</sup> )	Carga de DQO removida (mg·L <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )	Eficiência de remoção de DQO (%)	COV (kg·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> )
II	1585 (308)	114 (57)	735 (157)	93,3 (2,4)	0,80 (0,10)
V	1644 (255)	188 (105)	727 (111)	90,0 (4,4)	0,82 (0,10)

Observação: o desvio padrão encontra-se entre parênteses.

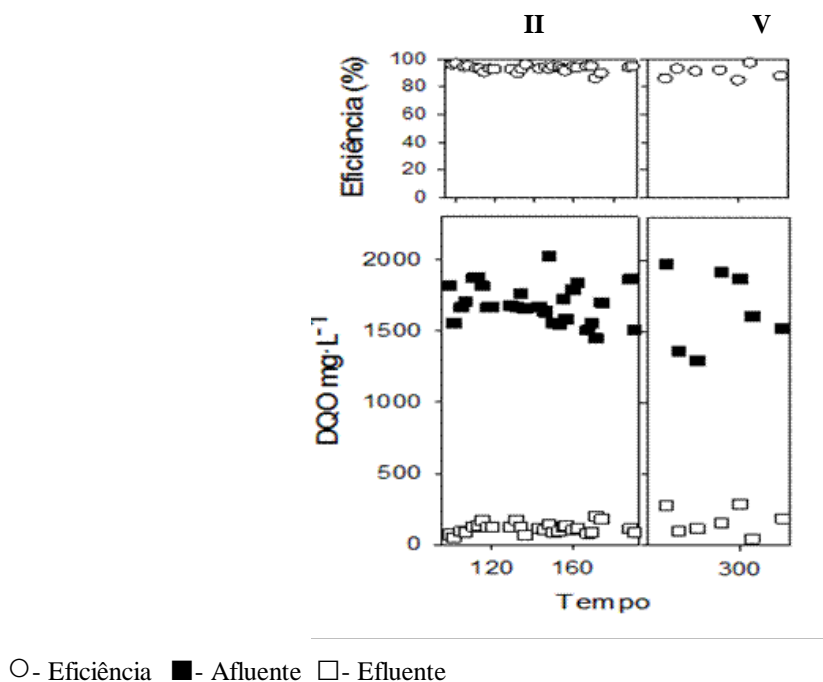


Figura 5 - Valores de DQO afluente e efluente ao sistema metanogênico e as correspondentes eficiências de remoção durante as fases II e V.

**Tabela 5 - Massa de metano, gás carbônico, gás sulfídrico e amônia presentes no biogás do sistema metanogênico.**

	Fase II	Fase V
Ar (g·d <sup>-1</sup> )	1,04 (0,40)	1,11 (0,14)
CH <sub>4</sub> (g·d <sup>-1</sup> )	5,89 (1,20)	5,60 (0,40)
CO <sub>2</sub> (g·d <sup>-1</sup> )	2,60 (0,60)	2,50 (0,20)
H <sub>2</sub> S (g·d <sup>-1</sup> )	0,01 (0,00)	0,01 (0,00)
NH <sub>3</sub> (g·d <sup>-1</sup> )	0,03 (0,00)	0,02 (0,00)

Observação: Os valores de desvio padrão, que se encontram entre parênteses.

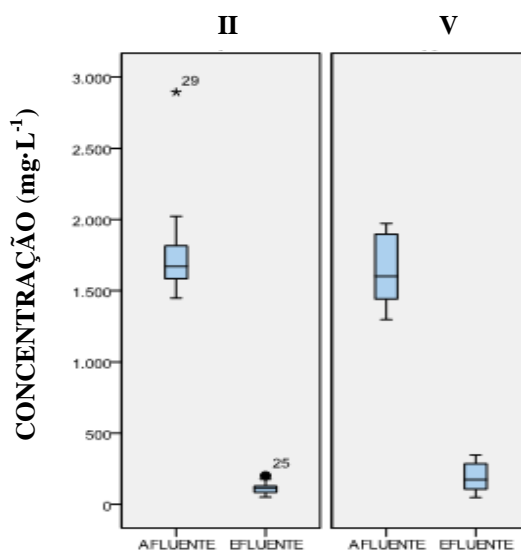


Figura 6 – Diagramas de caixas e bigodes de DQO afluente e efluente ao sistema metanogênico nas fases II e V.

- BTEX

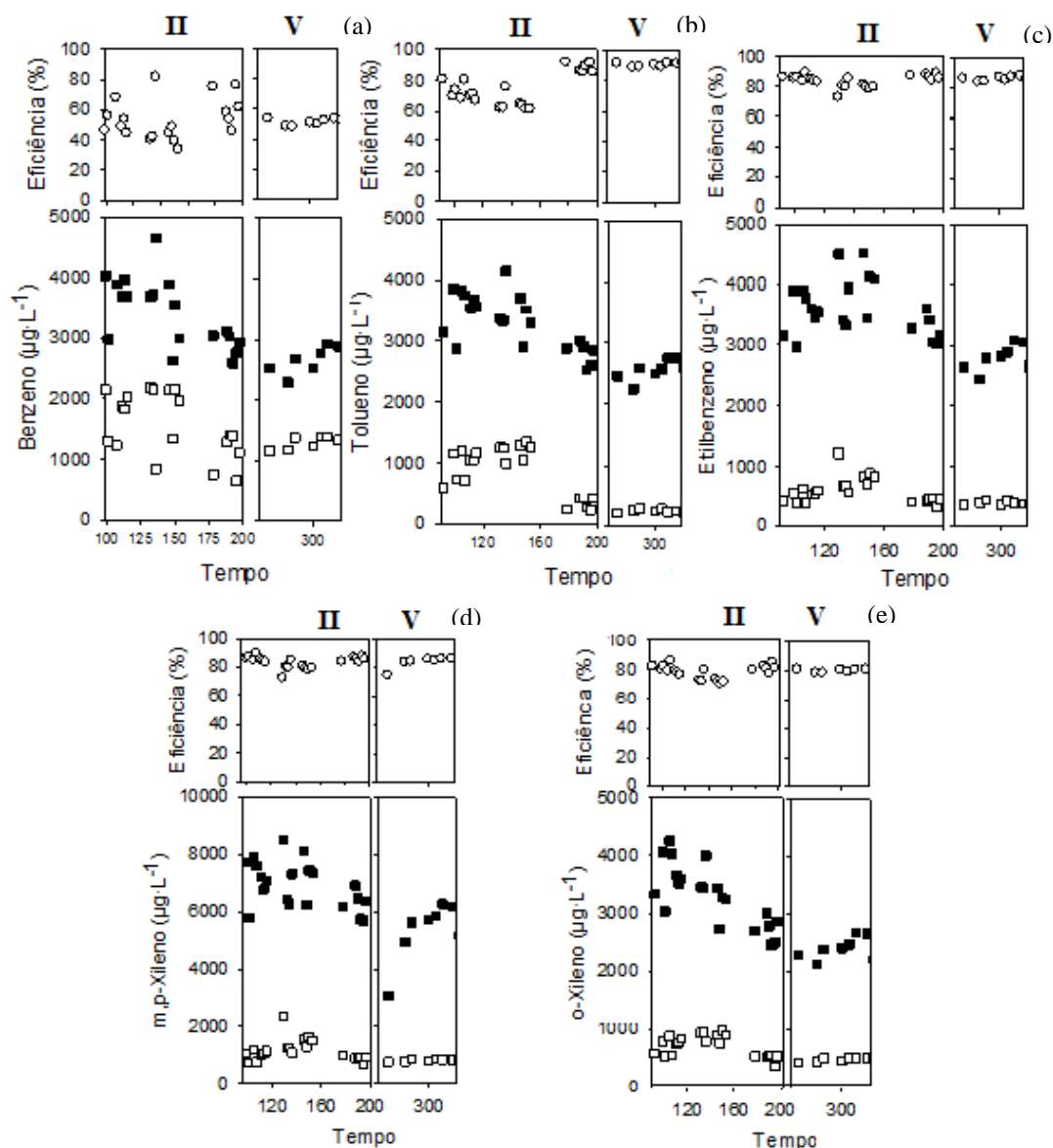
As concentrações médias dos compostos BTEX no afluente e efluente, carga de BTEX removida e eficiência de remoção de BTEX no sistema metanogênico, para as fases II e V, são mostrados na Tabela 6. Estudando os coeficientes de variação da fase V (Tabela 6), nota-se que a introdução da recirculação melhorou a estabilidade do reator, pois, para todos os compostos BTEX, o desvio padrão das concentrações efluentes dessa fase foi o menor registrado durante o estudo.

Analisando-se os períodos II e V (influência da recirculação com altas COV), observa-se que os valores das eficiências de remoção de todos os BTEX, exceto para o tolueno, foram iguais estatisticamente, apesar de as concentrações afluentes terem diminuído da fase II para a fase V (Figura 7). Todavia, a remoção do tolueno melhorou, uma vez que, apesar da concentração afluente da etapa V ser bem menor do que a da etapa II, houve um aumento de aproximadamente 16% no valor médio da eficiência da fase V (Tabela 6). Alguns estudos mostram que a degradação anaeróbia do tolueno é relativamente fácil, uma vez que esse composto é considerado menos tóxico aos micro-organismos (SHINODA *et al.*, 2005; WEELINK *et al.*, 2010).

**Tabela 6 – Concentrações médias dos BTEX no afluente e efluente ao sistema metanogênico, carga de BTEX aplicada e removida, e eficiência de remoção obtida nas fases II e V.**

Parâmetros		Fase II	Fase V
<b>Benzeno</b>	Afluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	3414 (548)	2658 (226)
	Efluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	1546 (518)	1294 (102)
	Carga de Benzeno removida ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )	934 (304)	682 (75)
	Eficiência (%)	54,6 (13,5)	51,2 (2,3)
<b>Tolueno</b>	Afluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	3294 (456)	2545 (177)
	Efluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	867 (401)	240 (25)
	Carga de Tolueno removida ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )	1214 (160)	1152 (89,6)
	Eficiência (%)	74,5 (10,6)	90,5 (1,2)
<b>Etilbenzeno</b>	Afluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	3600 (451)	2818 (221)
	Efluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	592 (209)	395 (30)
	Carga de Etilbenzeno removida ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )	1504 (158)	1211 (112)
	Eficiência (%)	83,8 (4,0)	85,9 (1,6)
<b>m,p-Xileno</b>	Afluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	6882 (808)	5385 (1110)
	Efluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	1133 (373)	814 (40)
	Carga de m,p- Xileno removida ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )	2875 (318)	2286 (541)
	Eficiência (%)	83,7 (4,0)	84,2 (4,1)
<b>o-Xileno</b>	Afluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	3379 (608)	2438 (193)
	Efluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	755 (280)	484 (33)
	Carga de o- Xileno removida ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )	1312 (226)	977 (86)
	Eficiência (%)	77,9 (5,4)	80,1(1,2)
<b>BTEX</b>	Afluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	20230 (2383)	15843 (1745)
	Efluente ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4724 (1423)	3227 (212)
	Carga de BTEX removida ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )	7753 (955)	6308 (795)
	Eficiência (%)	76,8 (5,8)	79,5 (1,5)

Observação: o desvio padrão encontra-se entre parênteses.



○- Eficiência ■- Afluente □- Efluente

**Figura 7 – Benzeno (a), tolueno (b), etilbenzeno (c), m,p-xileno (d) e o-xileno (e) afluentes e efluentes ao sistema metanogênico e as correspondentes eficiências de remoção durante as fases II e V.**

## CONCLUSÕES

Com relação à remoção de BTEX, de uma forma geral, as menores eficiências de remoção foram encontradas para o benzeno, indicando a difícil biodegradação desse composto sob condições anaeróbias, enquanto que as maiores eficiências foram observadas para os xilenos e o tolueno, chegando a remoções de até 90%. Tais valores levam em conta possíveis interferências de adsorção e de volatilização.

Também foi notado que deve haver uma sinergia entre os distintos compostos, podendo esta exercer um forte efeito sobre as eficiências de remoção dos BTEX. Em relação ao estudo dos diferentes tempos de detenção hidráulicos (TDH) no sistema metanogênico, pode-se afirmar que não houve variação na eficiência de remoção de DQO. Todavia, para os BTEX, pode-se observar de maneira geral que quando o TDH foi diminuído alguns

compostos mantiveram suas eficiências de remoção iguais e outros pioraram. Logo, o TDH inicial (48 h) pode ser considerado o mais eficiente para a biodegradação dos BTEX.

No que tange à influência da recirculação na eficiência de remoção da DQO e dos BTEX no sistema metanogênico, observou-se que não houve alterações com presença ou ausência de recirculação.

## AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (Processo 481270/2010-8), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES (Processo PNPd 3022/2010) e Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Funcap (Processo 078.01.00/09) pelo financiamento da pesquisa e bolsas de estudos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 21<sup>a</sup> ed. Washington: American Public Health Association, 2005.
2. BERTIN, L. *et al.* Biodegradation of polyethoxylated nonylphenols in packed-bed biofilm reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 6681–6687, 2007.
3. BRITO, F. V. *et al.* Estudo da contaminação de águas subterrâneas por BTEX oriundas de postos de distribuição no Brasil. In: 3<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, 2005, Salvador. [Anais eletrônicos]. Salvador: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP, 2005. Disponível em: [http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0563\\_05.pdf](http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0563_05.pdf). Acesso: 20 de jan. 2011.
4. BUCHAUER, K. A comparison of two simple titration procedures to determine volatile fatty acids in effluents to wastewater and sludge treatment processes. *Water SA*, v. 24, p. 49-56, 1998.
5. CARNEIRO, Patrícia Marques. Remoção de BTEX em biorreatores anaeróbios sob condições metanogênicas, desnitrificantes e sulfetogênicas. 2012. 130f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
6. CATTONY, E. B. *et al.* Ethanol and toluene removal in a horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor in the presence of sulphate. *Biotechnology Bioengineering*, v. 91 n<sup>o</sup>. 2, p. 244–253, 2005.
7. DE NARDI, I. R. *et al.* Anaerobic degradation of BTEX in a packed-bed reactor. *Water Science Technology*, v. 45, n<sup>o</sup>. 10, p. 175–180, 2002.
8. DE NARDI, I. R. *et al.* Anaerobic packed-bed reactor for bioremediation of gasoline-contaminated aquifers. *Process Biochemical*, v. 40, n<sup>o</sup>. 2, p. 587–592, 2005.
9. DEMIREL, B.; YENIGUN, O. Two-phase anaerobic digestion processes: A Review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 743-755, 2002.
10. DOS SANTOS, A. B. Aplicação conjunta de tratamento anaeróbio termofílico por lodo granular e de mediadores redox na remoção de cor de águas residuárias têxteis. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 10, p. 253-259, 2005.
11. ENRIGHT, A. M.; COLLINS, G.; O'FLAHERTY, V. O. Low-temperature anaerobic biological treatment of toluene-containing wastewater. *Waters Research*, v. 41, p. 1465 – 1472, 2007.
12. FORTE, E. J. *et al.* Contaminação de aquíferos por hidrocarboneto: estudo de caso na vila Tubi, Porto Velho-Rondônia. *Química Nova*, v. 30, p. 1539-1544, 2007.
13. GUSMÃO, V. R. *et al.* BTEX and ethanol removal in horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor, under denitrifying condition. *Process Biochemical* v. 41, n<sup>o</sup>. 6, p. 1391–1400, 2006.
14. GUSMÃO, V. R. *et al.* Performance of a reactor containing denitrifying immobilized biomass in removing ethanol and aromatic hydrocarbons (BTEX) in a short operating period. *Journal Hazardous Materials*, v. 139 n<sup>o</sup>. 2, p. 301–309, 2007.
15. JO, M. S. *et al.* An analysis of synergistic and antagonistic behavior during BTEX removal in batch system using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 1276-1284, 2008.
16. LEMA, J.M.; OMIL, F. Anaerobic treatment: a key technology for sustainable management of wastes in Europe. *Water Science and Technology*, 44, 133-140, 2001.
17. LETTINGA, G.; HULSHOFF-POL, L.W. UASB process designs for various types of wastewaters. *Water Science and Technology*, 24, 87-107, 1991.
18. LIGERO, P., de VEGA, A.; SOTO, M. Influence of HRT (hydraulic retention time) and SRT (solid retention time) on the hydrolytic pre-treatment of urban wastewater. *Water Science and Technology*, 44, 7-14, 2001.

19. MACKAY D.M., DE SIEYES N.R., EINARSON M.D., FERIS K.P., PAPPAS Wood I.A., JACOBSON L., JUSTICE L.G., NOSKE M.N., SCOW K.M., WILSON J.T.. Impact of ethanol on the natural attenuation of benzene, toluene, and o-xylene in a normally sulfate-reducing aquife . Environ. Sci. Technol., v. 40, p. 6123–6130, 2006.
20. MARTÍNEZ, S.; CUERVO-LÓPEZ, F. M.; GOMEZ, J. Toluene mineralization by denitrification in an up flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. Bioresource Technology, v. 98, p. 1717–1723, 2007.
21. MASSALHA, N.; BASHERR, S.; SABBAAH, I. Effect of adsorption and bead size of immobilized biomass on the rate of biodegradation of phenol at high concentration levels. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 46, p. 6820–6824, 2007.
22. MAZZEO, D E. C. *et al.* BTEX biodegradation by bacteria from effluents of petroleum refinery. Science of the Total Environment, v. 408, p. 4334–4340, 2010.
23. MELLO, Josiane Maria Muneron. Biodegradação dos BTEX em um reator com biofilme. 2007. 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
24. PHELPS, C. D.; YOUNG, L. Y. Biodegradation of BTEX under anaerobic conditions: a review. Advances in Agronomy, v. 70, p. 329–357, 2001.
25. POWERS S.E., RICE D., DOOHER B., ALVAREZ P.J.J. Will ethanol-blended gasoline affect groundwater quality? Environ. Sci. Technol., v. 35, p. 24A–30A, 2001
26. RAMAKRISHNAN, A., GUPTA, S. K. Effect of hydraulic retention time on the biodegradation of complex phenolic mixture from simulated coal wastewater in hybrid UASB reactors. Journal of Hazardous Materials, v. 153, p. 843–851, 2008a.
27. RANA, S.V. VERMA, Y. Biochemical toxicity of benzene, Journal Environmental Biology, v. 26, p. 157–168, 2005.
28. RIBEIRO, Rogers. Recuperação de águas contaminadas com gasolina utilizando reatores de leito fixo. 2005. 186p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
29. SHINODA, Y., AKAGI J., UCHIHASHI, Y., HIRAISHI, A., YUKAWA H., YURIMOTO, H., SAKAI, Y., KATO, N. Anaerobic degradation of aromatic and degradation genes. Biosci Biotechnol. Biochem, v. 69, p. 1483-1491, 2005.
30. SINGH, D.; FULEKAR, M. H. Benzene bioremediation using cow dung microflora in two phase partitioning bioreactor. Journal of Hazardous Materials, v. 175, p. 336-343, 2010.
31. WEELINK, S. A. B.; VAN EEKERT, M. H. A.; STAMS, A. J. M. Degradation of BTEX by anaerobic bacteria: physiology and application. Review Environmental Science Biotechnology, v. 9, p. 359-385, 2010.
32. YANG, H.; JIANG, Z.; SHI S. Aromatic compounds biodegradation under anaerobic conditions and their QSBR models. Science of the Total Environment, v. 358 , p. 265-276, 2006.