



II-090 – CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DE ESGOTO SANITÁRIO CONTENDO FORMALDEÍDO EM SISTEMA COMBINADO FILTRO ANAERÓBIO/BIOFILTRO AERADO SUBMERSO

Edson Aparecido Abdul Nour⁽¹⁾

Engenheiro de Alimentos e Tecnólogo em Saneamento pela UNICAMP. Mestre em Engenharia Civil pela FEC/UNICAMP e Doutor em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Professor DSA/FEC/UNICAMP.

Vanessa Mastrodomenico Batista

Engenheira Química pela UFPR. Mestre em Engenharia Civil pela FEC/UNICAMP. Atualmente funcionária da EATON Brasil na área Ambiental.

Angela dos Santos Barretto

Bióloga Marinha pela FAMATh. Mestre e Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Pesquisadora Colaboradora do DSA/FEC/UNICAMP.

Endereço⁽¹⁾: Rua Albert Einstein, 951 – Cidade Universitária Zeferino Vaz - Campinas - SP - CEP: 13083-852 - Brasil - Tel: + 55 (19) 3521-2379 - e-mail: ednour@fec.unicamp.br

RESUMO

Neste estudo utilizou-se um sistema composto de um Filtro Anaeróbio (FA) seguido de um Biofiltro Aerado Submerso (BAS), ambos em escala de bancada. Os reatores continham volume total de 20 L e volume útil de 17,6 L, e operaram com tempo de detenção hidráulica (TDH) igual, de 12 horas, num total para o sistema combinado de 24 horas. Foram utilizados como material suporte anéis do tipo Rashing. Foi adicionado formaldeído nas seguintes concentrações: 0, 100, 200, 400, 600, 800 e 1000 mg HCHO/L, sendo que a duração de cada etapa foi definida pelo desempenho do sistema.

Foram avaliadas a concentração de formaldeído, a demanda química de oxigênio (DQO) total e filtrada, os sólidos totais e suspensos, fixos e voláteis, pH, alcalinidade. Para os ensaios de avaliação da biomassa (lodo), foram retirados ao longo da operação do sistema o lodo anaeróbio e aeróbio contidos na parte inferior de cada sistema, que foram conservadas em geladeira. Os ensaios foram realizados em bateladas com lodos coletados ao longo da operação do sistema, no qual foram adicionadas diversas concentrações de formaldeído, avaliando-se assim os parâmetros cinéticos e capacidade de adaptação de sua biomassa anaeróbia e aeróbia frente ao efeito tóxico do formaldeído.

Pode-se concluir que: o sistema combinado reduziu a concentração de formaldeído até uma carga aplicada de 1,121 Kg HCHO/ m³.d, não sendo atingida a carga máxima de redução da concentração de formaldeído e DQO; a redução média de formaldeído foi de 94 ± 2 %, com concentração média no efluente do sistema combinado de $5 \pm 2,4$ mg HCHO/L; a biomassa aeróbia apresentou maiores velocidades de consumo de formaldeído e maior capacidade de redução da concentração de DQO que a biomassa anaeróbia nos ensaios de obtenção dos parâmetros cinéticos; o sistema combinado FA/BAS se mostrou extremamente adequado e viável ao tratamento de efluentes sanitários contendo elevadas concentrações de formaldeído.

PALAVRAS-CHAVE: Formaldeído, Cinética, Reator Aeróbio, Reator Anaeróbio.

INTRODUÇÃO

O formaldeído é um produto químico utilizado largamente na indústria química, processos têxteis, indústria de papel e processamento de madeira. Assim, os efluentes gerados destes processos podem conter quantidades significantes de formaldeído comprometendo o tratamento biológico destes efluentes por possuir caráter inibitório dos processos biológicos de tratamento comprovado por vários pesquisadores (BATISTA, 2007).

Segundo GONZALEZ-GIL *et. al.* (2001), a literatura disponível sobre tratamento de efluentes contendo formaldeído é de difícil interpretação, ainda insuficientes para fins de projeto.

Tendo em vista a literatura existente e a preocupação com a problemática ambiental devido ao lançamento de efluentes contendo substâncias tóxicas, uma linha de pesquisa importante vem sendo desenvolvida com o intuito de fornecer subsídios para outras pesquisas, projetos e tratamento de efluentes contendo formaldeído.

Esta proposta tem como base o estudo de um sistema combinado filtro anaeróbio seguido por biofiltro aerado submerso, tratando um efluente sanitário de rede coletora municipal de esgotos contendo uma substância tóxica, o formaldeído. O sistema combinado tem com características aliar os benefícios do tratamento de efluentes por via anaeróbia e aeróbia, de modo que a eficiência global do sistema seja maior do que as tecnologias isoladamente, além de utilizar as adequadas características de boa resistência a choques de cargas orgânica e hidráulica que as unidades com biomassa aderida apresentam.

O objetivo principal foi avaliar a tratabilidade de esgoto doméstico contendo formaldeído por meio da determinação da cinética de degradação pela biomassa anaeróbia e aeróbia.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo utilizou-se um sistema composto de um Filtro Anaeróbio (FA) seguido de um Biofiltro Aerado Submerso (BAS), ambos em escala de bancada, o mesmo utilizado no trabalho de CASTAGNATO (2006).

Na Figura 1 é apresentado o sistema de tratamento de estudo, com seus reatores constituintes. Nesta figura, o ponto de amostragem 1 refere-se a alimentação do sistema, ou seja, o efluente bruto, constituído por esgoto sanitário e formaldeído, que alimentava o FA. O ponto 2 corresponde ao efluente do FA (afluente ao BAS) e ponto de amostragem 3 corresponde ao efluente do BAS e conseqüentemente o efluente tratado pelo sistema.

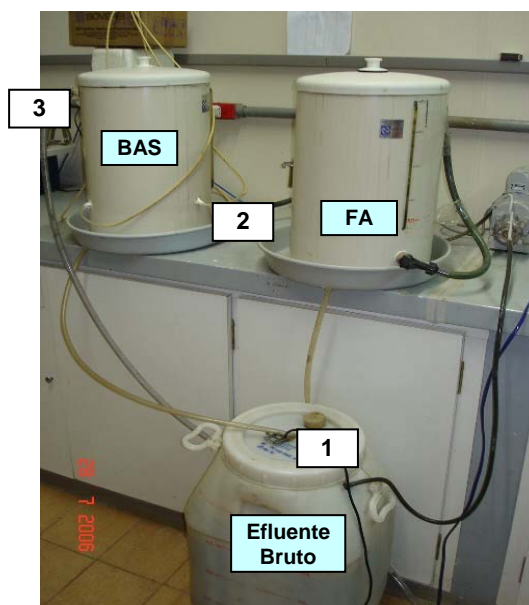


Figura 1: Sistema combinado com os pontos de amostragens: (1) entrada do FA; (2) saída do FA e entrada do BAS; (3) saída do BAS e do sistema.

Ambos os reatores continham volume total de 20 L e volume útil de 17,6 L, e ambos operaram com tempo de retenção hidráulica (TDH) igual, de 12 horas, num total para o sistema combinado de 24 horas. Foram utilizados como material suporte anéis do tipo Rashing, de 1,5 cm de altura e 1,5 cm de diâmetro, em ambos os reatores.

O formaldeído foi dosado a partir da solução de Formaldeído P.A. (aproximadamente 38% de formaldeído e 10% de metanol), também conhecida por Formalina, no 1, nas seguintes concentrações: 0, 100, 200, 400, 600, 800 e 1000 mg HCHO/L, sendo que a duração de cada etapa foi definida pelo desempenho do sistema. Foram avaliadas a concentração de formaldeído, a demanda química de oxigênio (DQO) total e filtrada, os sólidos totais e suspensos, fixos e voláteis, pH, alcalinidade, O_2 . Para tanto foram utilizadas as metodologias contidas no Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater (APHA, 1998), exceto para o formaldeído onde se utilizou a metodologia descrita por CASTANAGTO (2006).

Para os ensaios de avaliação da biomassa (lodo), foram retirados ao longo da operação do sistema o lodo anaeróbio e aeróbio contidos na parte inferior de cada sistema, que foram conservadas sob refrigeração



(4 °C). Os ensaios cinéticos foram realizados em bateladas com lodos coletados ao longo da operação do sistema, no qual foram adicionadas diversas concentrações de formaldeído, avaliando-se assim os parâmetros cinéticos e capacidade de adaptação de sua biomassa anaeróbia e aeróbia frente ao efeito tóxico do formaldeído.

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

A partir dos dados da variação temporal das médias da concentração do formaldeído durante o ensaio, foram obtidos os valores da constante K da velocidade de reação para reações de primeira ordem segundo gráficos originados de planilha gráfica, determinação realizada por meio de cálculos de regressão linear das concentrações de formaldeído em função do tempo, cujo coeficiente angular da equação da reta ajustada corresponde ao K.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De forma geral, valores de pH mantiveram-se, ao longo da operação do sistema, na faixa adequada para tratamento biológico de efluentes: $7,0 \pm 0,7$; $6,8 \pm 0,7$; e, $7,5 \pm 0,9$, respectivamente para o efluente bruto, o efluente do FA e o efluente do BAS

As concentrações reais de formaldeído no ponto 1 variaram bastante, mas esta oscilação foi bem assimilada pelo sistema como um todo ao longo do período de operação, como observado na Tabela 1. Durante toda a aplicação de formaldeído, a média da concentração no ponto 3, o efluente do BAS e do sistema combinado, foi de $5,1 \pm 2,4$ mg HCHO/L. A concentração máxima de formaldeído encontrada no efluente do sistema combinado foi de 11 mg/L, que ocorreu quando a concentração teórica de formaldeído era de 1.000 mg/L.

Tabela 1: Concentração média real de formaldeído em cada faixa (etapa) de concentração aplicada.

Dias de Operação do Sistema Combinado	Duração de cada etapa (dias)	Formaldeído afluente teórico (mg/L)	Efluente Bruto (mg/L)		Efluente FA (mg/L)		Efluente BAS (sistema) (mg/L)	
			média	dp	média	dp	média	dp
43	73	100	56,6	58,6	32,3	29,3	2,2	0,3
116	60	200	90,8	55,9	17,3	11,7	3,7	1,8
176	56	400	267,5	53,3	23,2	16,9	4,9	1,4
232	65	600	420,1	137,0	101,4	92,4	6,7	1,3
297	74	800	533,6	174,2	124,0	121,0	4,2	3,1
371	49	1.000	946,6	131,5	252,4	87,0	6,6	2,5

Em relação à redução da concentração de formaldeído do sistema combinado, esta se manteve estável e acima de 95 %, exceto durante o primeiro período de aplicação de formaldeído, período necessário para que o sistema atingisse o equilíbrio dinâmico. Ao se avaliar a eficiência em cada um dos reatores de forma isolada, ocorreu uma alternância de comportamento entre os dois reatores, ou seja, enquanto que para o FA a porcentagem de redução da concentração de formaldeído estava alta, no BAS esta esteve mais baixa, e vice-versa (Figura 2). Esta ocorrência vem indicar que o sistema operou de forma equilibrada e consistente, característica importante e necessária para sistemas que tratam efluentes com elevada toxicidade.

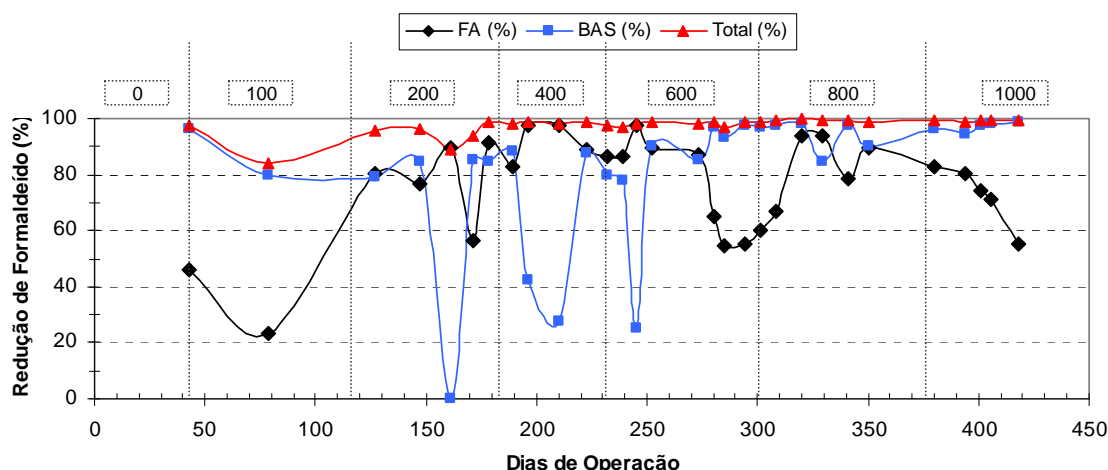


Figura 2: Perfil temporal da porcentagem de redução da concentração de formaldeído ao longo de todas as etapas de operação do sistema combinado.

A máxima carga de formaldeído aplicada no sistema foi de 1,121 Kg HCHO/m³.d e a removida foi 1,116 Kg HCHO/m³.d. (FIGURA 3). Analisando os reatores individualmente, a carga máxima aplicada e removida no FA foi, respectivamente, de 2,243 e 1,68 Kg HCHO/m³.d. Já para o BAS, a carga máxima aplicada e a removida foi, respectivamente, de 0,720 e 0,710 Kg HCHO/m³.d. Portanto, praticamente toda a carga de formaldeído aplicada ao sistema foi removida. Estas cargas de formaldeído aplicadas e removidas foram muito superiores das encontradas por CASTAGNATO (2006), 0,41 Kg HCHO/m³.d no sistema combinado e de 0,80 e 0,25 Kg HCHO/m³.d no FA e BAS, respectivamente, que também obteve uma tendência linear.

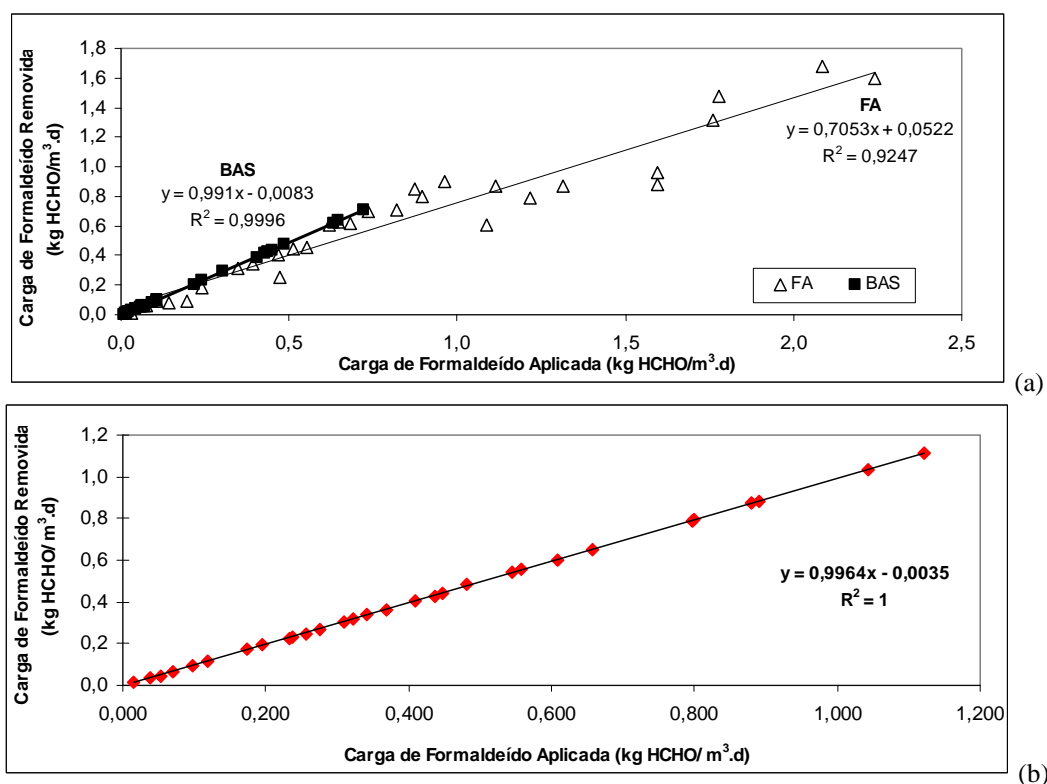


Figura 3: Carga de formaldeído removida em relação à carga de formaldeído aplicada: (a) no FA e BAS, (b) no sistema combinado.



Foram realizados 5 ensaios cinéticos para obtenção dos parâmetros cinéticos da biomassa anaeróbia e aeróbia presentes, respectivamente, no FA e BAS. O primeiro ensaio serviu mais para estabelecer condições adequadas, tais como, concentrações iniciais aplicadas, tempo de duração dos ensaios, etc. do que fornecer dados para obtenção dos parâmetros cinéticos, que foram determinados nos outros quatro ensaios.

Nas Tabelas 2 e 3 são apresentados os valores obtidos da constante cinética K (constante de reação) para todos os ensaios e respectivos coeficientes de correlação das equações encontrados para as primeiras doze horas de reação, para as biomassas aeróbia e anaeróbia. Este monitoramento de 12 horas foi considerado porque representa o período de maior taxa de reação encontrada e também o tempo de detenção hidráulica proposto em cada reator do sistema combinado.

Tabela 2: Valores obtidos da constante K (ordem 1) nos ensaios cinéticos com biomassa anaeróbia.

Formaldeído utilizado no ensaio (mg HCHO/L)	Ensaio Cinético	Concentração de HCHO aplicada ao sistema (mg/L)	K (min ⁻¹)	R ²
400 *	2°	420 ± 137	0,00030	0,9444
400	2°	420 ± 137	0,00024	0,8694
200	3°	533 ± 174	0,00038	0,949
200	4°	533 ± 174	0,00170	0,9825
200	5°	946 ± 131	0,00120	0,9956

Obs: * único ensaio com adição de nutrientes de acordo com Qu & Bhattacharya (1997).

Tabela 3: Valores obtidos da constante K (ordem 1) nos ensaios cinéticos com biomassa aeróbia.

Formaldeído utilizado no ensaio (mg HCHO/L)	Ensaio Cinético	Concentração de HCHO aplicada ao sistema (mg/L)	K (min ⁻¹)	R ²
200	2°	420 ± 137	0,00080	0,9592
400	3°	533 ± 174	0,00056	0,9859
200	4°	533 ± 174	0,00110	0,9502
200	5°	946 ± 131	0,00228	0,9740

Como mostrado nas Tabelas 2 e 3, os coeficientes de correlação encontrados para as reações de primeira ordem foram muito próximos de 1, correspondendo ao bom ajuste matemáticos dos dados obtidos empiricamente. Não obstante, outros pesquisadores encontraram que as reações que melhor representam o consumo de formaldeído são as equações segundo Monod ou equações de primeira ordem (PEREIRA, 2007). A grande maioria dos resultados publicados indica que o modelo de primeira ordem foi o mais adequado, confirmando os resultados encontrados neste trabalho.

Nas Tabelas 4 e 5 estão relacionadas às velocidades de reação (r) de primeira ordem para o consumo de formaldeído para a biomassa aeróbia e anaeróbia, respectivamente. Se considerado que a taxa de consumo de um substrato depende também da concentração inicial de biomassa, temos as velocidades específicas de reação (r') de acordo com as concentrações iniciais dos STV presentes nas amostras.

Tabela 4: Valores das constantes de velocidade K e K' (específica), da velocidade de reação (r), e da velocidade específica de reação (r') encontrados nos ensaios cinéticos com biomassa anaeróbia.

Formaldeído utilizado no ensaio (mg HCHO/L)	Ensaio Cinético	Formaldeído aplicado ao sistema (mg HCHO/L)	K (min ⁻¹)	K' (L/g.min)	r (mg HCHO/L.h)	r' (mg HCHO/g STV.h)
400*	2°	420 ± 137	0,00030	0,00015	0,120	0,059
400	2°	420 ± 137	0,00024	0,00013	0,096	0,052
200	3°	533 ± 174	0,00038	0,00020	0,076	0,041
200	4°	533 ± 174	0,00170	0,00060	0,340	0,121
200	5°	946 ± 131	0,00120	0,00032	0,240	0,065

Obs: * único ensaio com adição de nutrientes de acordo com Qu & Bhattacharya (1997).



Tabela 5: Valores das constantes de velocidade K e K' (específica), da velocidade de reação (r), e da velocidade específica de reação (r') encontrados nos ensaios cinéticos com biomassa aeróbia.

Formaldeído utilizado no ensaio (mg HCHO/L)	Ensaio Cinético	Formaldeído aplicado ao sistema (mg HCHO/L)	K (min^{-1})	K' (L/g.min)	r (mg HCHO/L.h)	r' (mg HCHO/g STV.h)
200	2º	420 ± 137	0,00080	0,00229	0,160	0,457
400	3º	533 ± 174	0,00056	0,00093	0,224	0,373
200	4º	533 ± 174	0,00110	0,00071	0,220	0,141
200	5º	946 ± 131	0,00228	0,00142	0,455	0,285

A maior velocidade específica de consumo de formaldeído encontrada para a biomassa aeróbia foi de 0,457 mg HCHO/g STV.h, sendo sua média igual a $0,325 \pm 0,120$ mg HCHO/g STV.h. Para a biomassa anaeróbia, estes valores foram inferiores, sendo a maior velocidade encontrada de 0,360 mg HCHO/g STV.h e sua média para todos os experimentos de $0,135 \pm 0,117$ mg HCHO/g STV.h. Portanto, a biomassa anaeróbia mostrou-se mais susceptível a toxicidade do formaldeído do que a aeróbia. Por outro lado, se considerado que a carga de formaldeído aplicada ao FA foi muito superior a da aplicada ao BAS, a susceptibilidade da biomassa anaeróbia pode estar relacionada à inibição devido a altas concentrações de formaldeído aplicada ao FA.

Pode ser notado nos resultados contidos nas Tabelas 4 e 5 que as constantes de velocidade específicas de velocidade variaram ao longo da operação do sistema e de acordo com o tipo de biomassa existente em cada reator. Para a biomassa anaeróbia (Tabela 4), a adição de nutrientes não interferiu significativamente no valor de r' (ensaio 2). Os ensaios 3 e 4 indicaram que a eficiência da biomassa anaeróbia melhorou ao longo do tempo de operação do reator, indicando a adaptação desta biomassa. O valor de r' sofreu influência negativa quando do aumento da concentração de formaldeído que foi aplicado ao sistema de tratamento na última etapa de operação, onde a concentração de formaldeído foi de 946 ± 131 mg HCHO/L. A diminuição no valor de r' no quinto ensaio cinético indicou que a biomassa anaeróbia começou a perder qualidade quanto ao rendimento específico de conversão de formaldeído. Este fato provavelmente foi decorrente de: um estresse provocado pela alta concentração; pela baixa população de microrganismos utilizados no ensaio (pouca quantidade, em massa, de lodo utilizada) ou pela incipiente adaptação da biomassa existente no reator a nova concentração de formaldeído aplicada. Fato confirmado pelos dados apresentados na Figura 2.

Foi observado em todos os frascos utilizados nos ensaios cinéticos que praticamente não houve redução significativa da concentração de DQO. Este fato pode ser atribuído ao acúmulo de intermediários da biodegradação do formaldeído, como o metanol e o ácido fórmico.

Já para a biomassa aeróbia, os resultados presentes na Tabela 5 indicaram que o aumento da concentração de formaldeído utilizado nos ensaios não diminuiu o valor da velocidade de reação (ensaios 2 e 3), resultado que mostra a adaptação da biomassa do reator BAS, resultado confirmado quando se compara os valores da velocidade de reação dos ensaios 3 e 4. Da mesma forma a diminuição nos valores de r' do ensaio 3 para o 4 reafirma que a biomassa aeróbia avaliada do BAS quando o sistema recebia 533 ± 174 mg HCHO/L havia atingido uma adaptação importante a degradação do formaldeído.

Os resultados de r e r' no ensaio cinético 5 da biomassa aeróbia (Tabela 5) indicaram que a velocidade de transformação do formaldeído não sofreu decréscimo quando do aumento da concentração deste composto, reafirmando que a biomassa aeróbia existente no BAS atingiu uma capacidade de adaptação muito importante, tornando o sistema de tratamento robusto e equilibrado.

Todos os resultados indicaram até o presente momento que o sistema não atingiu a sua capacidade máxima de degradação de formaldeído quando este estava presente em esgoto sanitário. Contudo como concentrações maiores que 1.000 mg HCHO/L não são encontradas de forma regular em sistema de esgotamento sanitário, a ampliação destes valores de concentração para verificar a capacidade do sistema não são de interesse no presente momento.



CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

O sistema combinado foi adequado para redução da concentração de formaldeído até uma carga aplicada de 1,121 Kg HCHO/m³.d. Durante todo o período de estudo a redução de concentração foi 94±2 %, sendo que a concentração média de formaldeído no efluente do sistema combinado foi de 5±2,4 mg/L.

Não foi atingida a carga máxima de redução da concentração de formaldeído e DQO do sistema combinado.

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

Foi possível verificar a adaptação tanto da biomassa anaeróbia como aeróbia na biodegradação do formaldeído, onde o equilíbrio operacional obtido pelo BAS foi obtido com maior rapidez e consistência.

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

O sistema combinado FA/BAS se mostrou extremamente adequado e viável ao tratamento de efluentes sanitários contendo elevadas concentrações de formaldeído, devido ao elevado grau de adaptabilidade e robustez do sistema.

Os resultados confirmaram também que a utilização de reatores contendo biomassa aderida são os que apresentam os melhores desempenhos no tratamento de efluentes com elevada toxicidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN HEALTH ASSOCIATION, Microbiological examination. In: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. APHA, AWWA, WEF, Washington, 1998.
2. BATISTA, V.M. **Tratamento de esgoto sanitário contendo formaldeído utilizando filtro anaeróbio seguido de biofiltro aerado submerso: desempenho e avaliação da biomassa.** – Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade de Campinas, Campinas, 2007.
3. CASTAGNATO, R. **Tratabilidade de esgoto sanitário contendo formaldeído em um sistema combinado filtro anaeróbio – biofiltro aerado submerso.** Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade de Campinas, Campinas, 2006.
4. GONZALEZ-GIL G, KLEEREBEZEM R, LETTING G. Conversion & Toxicity Characteristics of formaldehyde in acetoclastic methanogenic sludge. **Biotechnology & bioengineering**, V79, nº 3, pp 314-322, 2001.
5. PEREIRA, N. S. **Degradação anaeróbia de formaldeído em reator operado em bateladas sequenciais contendo biomassa imobilizada.** 2007. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo.
6. QU, M; BHATTACHARYA, S. K. Toxicity & biodegradation of formaldehyde in anaerobic methanogenic culture. **Biotechnology & bioengineering**, V55, nº 5, pp 727-736, 1997.