

## II-463 - USO DA RESPIROMETRIA AERÓBIA NA AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DO FENOL EM UM PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES POR LODOS ATIVADOS

**Carolina Lucena Rezende<sup>(1)</sup>**

Engenheira Ambiental pela Universidade de Caxias do Sul. Especialista em Engenharia de Segurança e do Trabalho. Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias pela Universidade de Caxias do Sul (UCS). Doutoranda em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental no Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IPH/UFRGS).

**Lademir Luiz Beal**

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental no Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Doutor em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental no Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IPH/UFRGS).

**Maurício Mouro da Silveira**

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Doutor em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo (USP). Pós-doutorado na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Avenida Bento Gonçalves, 9500 – Porto Alegre – Rio Grande do Sul - RS - CEP: 91501-970-Brasil - Tel: (54) 9988000 - e-mail: [clrezen1@hotmail.com](mailto:clrezen1@hotmail.com)

### RESUMO

Em um sistema de lodos ativados associados a membranas, uma técnica de monitoramento importante para avaliar a atividade da biomassa do reator ao longo do tempo é a respirometria aeróbia. A respirometria é a medida e interpretação da taxa de consumo de oxigênio (OUR), que através da concentração de sólidos suspensos voláteis nos reatores, pode-se obter a taxa de consumo específica de oxigênio (SOUR). Esta técnica torna-se mais relevante quando o efluente contém diferentes compostos que podem conferir inibição à atividade da biomassa. Um composto altamente tóxico encontrado nos efluentes é o fenol. Devido à sua toxicidade, o fenol deve ser removido dos efluentes durante o processo de tratamento. Neste aspecto o artigo apresenta resultados relacionados a ensaios de respirometria aeróbia com o efluente do reator aeróbio de uma indústria de papelão ondulado sob influência de várias concentrações de fenol adicionadas a biomassa. Os valores de SOUR (Specific Oxygen Uptake Rate) variaram de 0,05 mgDQO.mgSSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> a 0,346 mgDQO.mgSSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> (valores médios). As concentrações de fenol estudadas foram 5 mg.L<sup>-1</sup>, 10 mg.L<sup>-1</sup>, 20 mg.L<sup>-1</sup>, 50 mg.L<sup>-1</sup>, 100 mg.L<sup>-1</sup>, 200 mg.L<sup>-1</sup>, 400 mg.L<sup>-1</sup>, 800 mg.L<sup>-1</sup>, 1.000 mg.L<sup>-1</sup>, 2.000 mg.L<sup>-1</sup> e a uma inibição máxima de 86% foi obtida. Os testes respirométricos se mostraram favoráveis no monitoramento e avaliação da inibição das bactérias na presença de concentrações elevadas de fenol e foi possível determinar a representação matemática a exemplo do que é feito na cinética enzimática com o método de Lineweaver-Burk descrevendo a inibição obtida nos testes de fenol, para este lodo específico.

**PALAVRAS-CHAVE:** Respirometria aeróbia, MBR, fenol, toxicidade e SOUR.

### INTRODUÇÃO

Muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas para estudar os processos de tratamento de efluentes sanitários e industriais, buscando a sua otimização e, conseqüentemente, maior eficiência.

Em um sistema de tratamento de efluentes, os impactos gerados por substâncias tóxicas na maioria das vezes ocorrem de forma não controlada e podem causar prejuízos à eficiência do processo. Assim, os compostos tóxicos acabam sendo detectados de forma tardia, quando já causaram danos ao tratamento.

Um composto altamente tóxico encontrado nos efluentes é o fenol. Quando existe a presença de nitrogênio e fenol, deve-se prever no tratamento a remoção simultânea dos dois compostos. Na presença de fenol, mesmo em baixas concentrações, o processo de nitrificação pode ser inibido (AMOR *et al.*, 2005).

Devido à sua toxicidade, o fenol deve ser removido dos efluentes durante o processo de tratamento. A exposição pode se dar através de inalação, causando dificuldades de respiração, paralisia, irritação de mucosas; ingestão, queimaduras na boca e garganta, tremores e convulsões; contato pela pele, queimaduras e absorção, dermatites e erupções (TAKESHITA, 2003).

Cavalcanti (2012), afirma que altas concentrações de fenóis (a partir  $200 \text{ mg.L}^{-1}$ ) podem prejudicar o processo de tratamento biológico de efluentes, exigindo uma maior atividade das bactérias não aclimatadas ou diminuindo a eficiência do processo. Em processos biológicos de tratamento de efluentes por lodos ativados, concentrações de fenóis na faixa de 50 a  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  trazem inibição da atividade microbiana, sendo que  $40 \text{ mg.L}^{-1}$  são suficientes para a inibição da nitrificação.

Em biorreatores aeróbios (lodos ativados) associados a membranas, a respirometria aeróbia é uma técnica de monitoramento do efluente importante para avaliar a atividade da biomassa do reator ao longo do tempo ou sob a influência de compostos tóxicos, como por exemplo, o fenol. A respirometria é a medida e interpretação da velocidade de consumo de oxigênio, OUR (Oxygen Uptake Rate). Esta técnica atualmente vem sendo utilizada com regularidade para o monitoramento do processo de lodos ativados, detecção de efeitos de compostos inibitórios sobre a atividade microbiana aeróbia e para a avaliação da cinética do processo.

O uso da respirometria para avaliar tanto o desempenho do processo quanto os efeitos tóxicos em um sistema de lodos ativados se mostra eficaz, pois possibilita detectar em curto período de tempo as variações do processo e pode auxiliar na tomada de decisões para reduzir o efeito tóxico sobre o processo. Esta técnica torna-se mais relevante quando o efluente é de origem industrial e pode ser gerado em diversos pontos do processo, contendo assim compostos que podem conferir inibição à atividade da biomassa.

Copp e Spanjers (2004) afirmam que muitas vezes o efluente a ser tratado possui algum grau de toxicidade e o processo de tratamento não possui um protocolo de detecção ou de mitigação destes efeitos, o que torna as atividades de controle do sistema, como a respirometria aeróbia, importante no monitoramento e desempenho do mesmo.

O objetivo principal deste trabalho é a utilização de testes de respirometria aeróbia como ferramenta para avaliar a toxicidade do sistema de tratamento de efluentes, em especial do fenol em um sistema de lodos ativados associados a membranas (MBR).

O desenvolvimento desse trabalho contou com o apoio do Laboratório de Tecnologias Ambientais da Universidade de Caxias do Sul (LATAM/UCS) e da PETROBRAS.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Uma estação de tratamento de águas residuárias experimental (ETAR) foi instalada no Laboratório de Tecnologias Ambientais para a realização dos testes,

A ETAR experimental deste trabalho (Figura 1) é composta de um reator anóxico, com volume útil de 1,6 litros, um reator aeróbio com volume útil de 3,2 litros e um tanque de membranas com volume útil 3 litros, onde estão instalados em paralelo dois módulos de membranas de ultrafiltração, produzidos pela General Eletric (GE), modelo Zee Weed ZW 1-3 em PVDF (Fluoreto de Polivinilideno) com o diâmetro médio dos poros de  $0,04 \mu\text{m}$ .



**Figura 1: Estação de tratamento de águas residuárias experimental**

O respirômetro utilizado nos ensaios é do tipo fechado composto por garrafas de DBO (Figura 2) e a leitura da concentração de oxigênio dissolvido é efetuada através de sondas de oxigênio dissolvido da marca Mettler Toledo do tipo InPro 6050/120 (Figura 3) e os dados foram obtidos através um equipamento denominado OD\_Logger desenvolvido pela empresa TrendTech (Figura 4). Este equipamento foi desenvolvido para ler e registrar automaticamente a concentração de oxigênio dissolvido de até cinco reatores, simultaneamente.



**Figura 2: Respirômetro em garrafas de DBO, durante ensaio de OUR**

Esta metodologia é apresentada também por Schmidell *et al.* (2001) e denominada de método dinâmico com *headspace*.

Quando a velocidade é representada por unidade mássica de biomassa, avalia-se então a velocidade de consumo específico de oxigênio, SOUR, a qual é mais consistente, pois independe da concentração de biomassa utilizada nos testes (SPANJERS *et al.*, 1996), (VANROLLEGHEM, 2002).



Figura 3: Sensores de oxigênio dissolvido

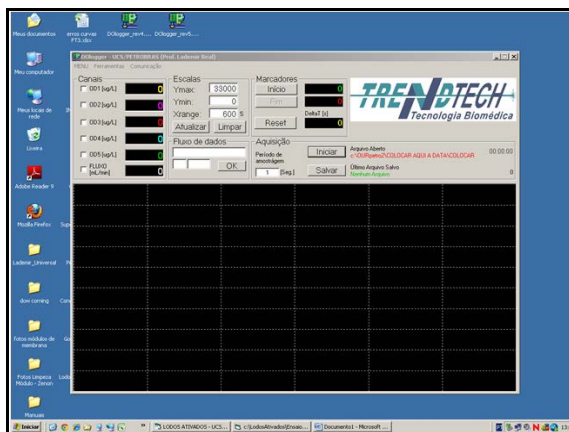


Figura 4: Tela inicial do software OD\_logger

Para a realização dos testes de respirometria as amostras de biomassa foram coletadas do tambor onde a mesma era acondicionada. A biomassa utilizada neste teste foi coletada do reator aeróbio da indústria de embalagens de papelão ondulado.

Primeiramente foi feita a aeração da mistura biomassa/efluente até a saturação de oxigênio dissolvido e em seguida foi interrompida a aeração. Após esta etapa, foi monitorado o consumo de oxigênio dissolvido o qual tende a diminuir devido à atividade metabólica realizada pelas bactérias heterotróficas e autotróficas nitrificantes, caso essas não sejam inibidas. Ao final do ensaio, quando a concentração lida é estabilizada em um valor mínimo, construiu-se a curva de concentração de OD em função do tempo e considerou-se que o valor da inclinação da mesma é a OUR.

Acetato de sódio, como uma fonte de DQO rapidamente biodegradável foi acrescentado em cada teste. O volume utilizado foi calculado através da relação A/M de 0,1 kgDQO.KgSSV<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>.

Devido à variação de volume em cada garrafa de DBO utilizada, foi considerado o volume único de 270 mL de amostra e, conseqüentemente, um volume variável de headspace. Os ensaios foram realizados em triplicata, sendo feitas três saturações de OD por ensaio e, por consequência, foram obtidos três valores de OUR, o que pode ser constatado na Figura 5.

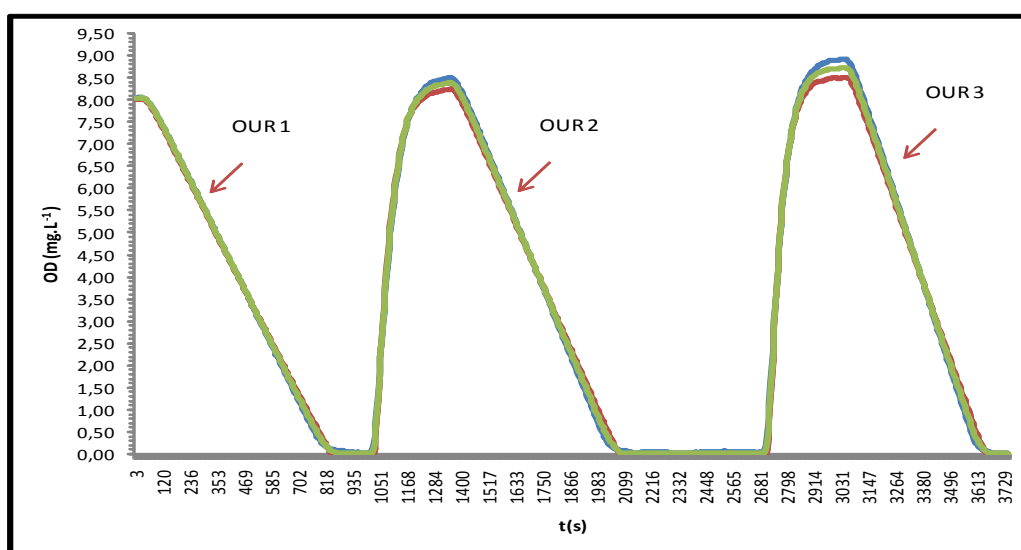


Figura 5: Curvas típicas de resposta ao ensaio de respirometria aeróbia.



## ETAPAS E ATIVIDADES

As concentrações estudadas foram 5 mg.L<sup>-1</sup>, 10 mg.L<sup>-1</sup>, 20 mg.L<sup>-1</sup>, 50 mg.L<sup>-1</sup>, 100 mg.L<sup>-1</sup>, 200 mg.L<sup>-1</sup>, 400 mg.L<sup>-1</sup>, 800 mg.L<sup>-1</sup>, 1.000 mg.L<sup>-1</sup> e 2.000 mg.L<sup>-1</sup>. Estas concentrações foram escolhidas devido ao fato de fazerem parte dos valores encontrados na literatura que podem causar inibição ao lodo ativado por fenol.

A inibição foi calculada através da comparação dos resultados dos ensaios com um ensaio em branco, sendo esse composto por uma amostra de biomassa do reator aeróbio, sem nenhum acréscimo de fenol (Equação 1).

$$\% \text{inibição} = \frac{\text{SOUR}_b - \text{SOUR}_t}{\text{SOUR}_b} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

SOUR<sub>b</sub>: SOUR no teste do branco;

SOUR<sub>t</sub>: SOUR durante os testes.

Os ensaios de respirometria foram realizados em duplicata sendo feitas três saturações de OD por ensaio.

## RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

A atividade respirométrica do lodo ativado foi monitorada quando submetida a elevadas concentrações de fenol.

A Figura 6 apresenta os resultados para os testes respirométricos em diferentes concentrações de fenol. São apresentados os valores de SOUR para os três consumos de oxigênio dissolvidos realizados no decorrer do teste.

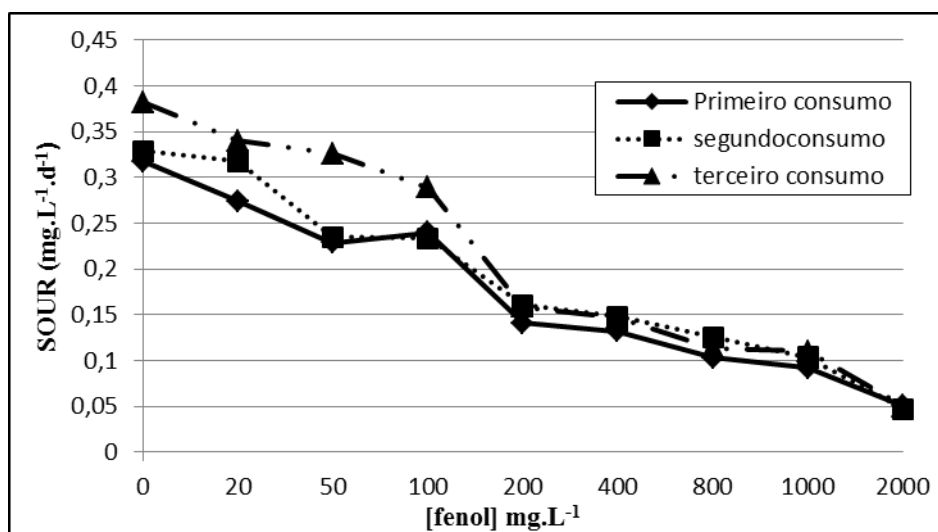
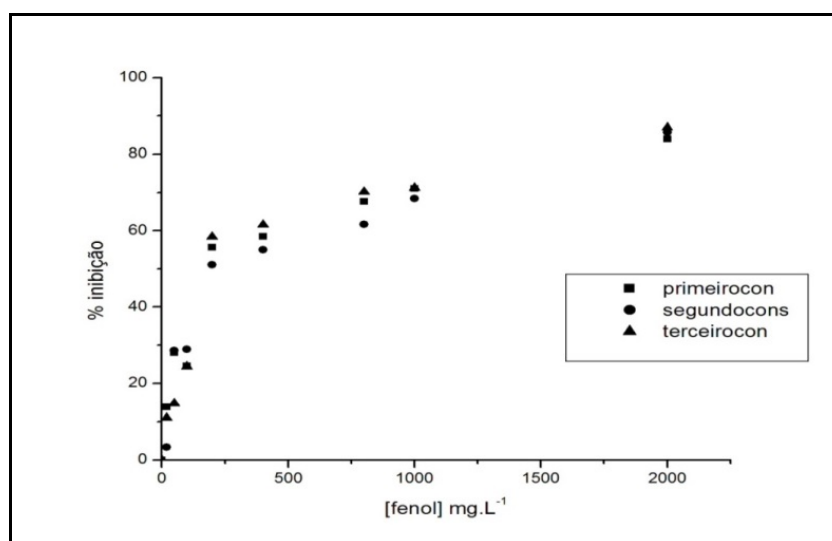


Figura 6: Velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) em função do tempo para estudo de fenol

Conforme é observado na Figura 6, ocorre uma elevada diminuição da SOUR ao longo dos testes respirométricos, onde as concentrações de fenol foram aumentadas. Os valores estudados foram escolhidos devido ao fato de pertencerem à faixa de valor encontrado na literatura para a presença de fenol em efluentes de refino de petróleo. Yavuz *et al.* (2010) relata a presença de 20-200 mg.L<sup>-1</sup> de fenol em refinarias de petróleo, já Vieiro *et al.* (2008) relata a presença de 523 até 875 mg.L<sup>-1</sup> de fenol em um efluente de refinaria de petróleo.

A Figura 7 apresenta o percentual de inibição para estes testes em cada uma das concentrações estudadas.



**Figura 7: % de inibição da atividade microbiana durante os testes em relação à diferentes concentrações de fenol.**

Conforme apresentado na Figura 7, pode-se constatar que quanto mais elevada a concentração de fenol, maior a inibição.

Uma inibição de aproximadamente 86% foi obtida no teste de 2.000 mg.L<sup>-1</sup> de fenol, onde a SOUR passou de 0,43 mgO<sub>2</sub>.d<sup>-1</sup>.mgSSV<sup>-1</sup> para 0,049 mgO<sub>2</sub>.d<sup>-1</sup>.mgSSV<sup>-1</sup> (valores médios para os três consumos).

Já nas concentrações de 20 mg.L<sup>-1</sup>, 50 mg.L<sup>-1</sup>, 100 mg.L<sup>-1</sup>, 200 mg.L<sup>-1</sup>, 400 mg.L<sup>-1</sup>, 800 mg.L<sup>-1</sup> e 1.000 mg.L<sup>-1</sup> os percentuais de inibição foram os seguintes: 9,3%, 24,2%, 25,9%, 55,1%, 58,6%, 66,8% e 70,3%, respectivamente.

A Figura 6 tem a aparência de uma semi-hipérbole e, com isso, pode-se buscar uma representação matemática para descrever o comportamento da inibição obtida nesses testes, sendo descrita pela Equação 2.

$$\%inibição = \%inibição_{\max} \times \frac{[composto_i]}{k_{composto} + [composto_i]} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

$[composto_i]$ : concentração do composto estudado;

$k_{composto}$ : concentração do composto estudado que inibe a atividade das bactérias em 50%.

Para a determinação das constantes  $\%inibição_{\max}$  e  $K_{composto}$ , a Equação 2 foi transformada na sua forma duplo-recíproca (Equação 3), a exemplo do que é feito na cinética enzimática com o método de Lineweaver-Burk (BORZANI *et al.*, 2001).

$$\frac{1}{\%inibição} = \frac{1}{\%inibição_{\max}} + \frac{k_{composto}}{\%inibição_{\max}} \times \frac{1}{[composto_i]} \quad \text{Equação 3}$$

A partir da Equação 3 construiu-se a Figura 8, utilizando-se a média dos resultados obtidos nos três testes respirométricos.

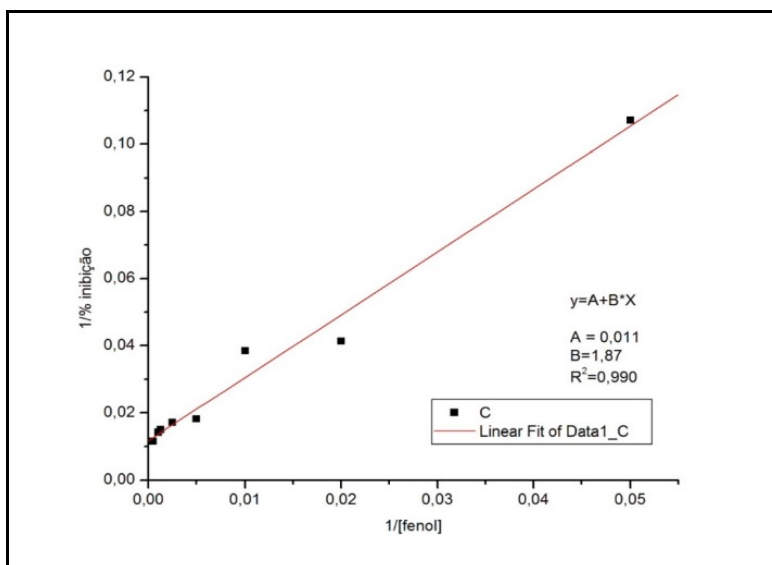


Figura 8: Linearização do % de inibição em relação à concentração de fenol.

Os valores determinados para a % de inibição<sub>máx</sub> e  $K_{\text{compost}}$  foram 100% e 187  $\text{mg.L}^{-1}$ , ficando a Equação 2 descrita da seguinte forma:

$$\% \text{inibição} = 100\% \times \frac{[\text{fenol}]}{187 + [\text{fenol}]}$$

Analisando-se a Equação 2, é possível afirmar que para essa biomassa e para este efluente, na concentração de 187  $\text{mg.L}^{-1}$  de fenol ocorre a inibição de 50% da atividade metabólica da biomassa presente no lodo ativado.

Batista *et al.* (2005) encontraram a concentração de 52  $\text{mg.L}^{-1}$  de fenol que inibia 50% da atividade metabólica do lodo ativado, para um efluente e biomassa de uma estação de tratamento de efluentes domésticos.

Pode-se concluir que o lodo estudado por Batista *et al.* (2005) é mais sensível a diferentes concentrações de fenol do que o lodo utilizado neste trabalho.

A diferença entre os valores encontrados neste trabalho e o proposto por Batista *et al.* (2005) reforçam o fato de que a equação para a inibição encontrada nos trabalhos desenvolvidos fazem sentido apenas quando aplicadas a um lodo específico.

## CONCLUSÕES

Com base no estudo realizado, concluiu-se que:

- Os testes respirométricos são eficazes no monitoramento e avaliação da inibição das bactérias na presença de concentrações elevadas de fenol.
- Os ensaios cinéticos mostraram que a inibição que ocorre é caracterizada por uma inibição devido ao substrato que é acrescentado ao lodo, ocorrem inibições crescentes conforme é elevada a quantidade de substrato. Uma inibição de aproximadamente 86% no valor da SOUR foi obtida no teste de 2.000  $\text{mg.L}^{-1}$ .
- Foi possível determinar a representação matemática a exemplo do que é feito na cinética enzimática com o método de Lineweaver-Burk que descreve o comportamento da inibição obtida nos testes de

fenol, para este lodo específico. Através disso pode-se determinar que na concentração de 187 mg.L<sup>-1</sup> de fenol ocorre a inibição de 50% da atividade metabólica da biomassa presente no lodo ativado.

- É possível através dos resultados, prever que é necessária uma remoção prévia dos compostos fenólicos, para que não ocorram prejuízos na eficiência do processo de tratamento de efluentes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMOR, L.; EIROA, M.; KENNES, C.; VEIGA, M.C. Phenol biodegradation and its effect on the nitrification process. *Water Research* 39 (2005) 2915-2920.
2. BATISTA, J. A.; SANTOS, F. N.; BARROS, JR, L. M.; SCHMIDELL, W.; MACEDO, G. R. Uso da respirometria na avaliação da toxicidade do fenol em um lodo doméstico. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Unicamp (2005).
3. BORZANI, W.; SCHMIDELL, W.; LIMA, U.A.; AQUARONE, E; *Biotechnology Industrial*, v.1, 254p., 2001.
4. CAVALCANTI, J. E.W de A. Manual de tratamento de efluentes industriais. São Paulo: Engenho Editora Técnica LTDA, 500 p. 2012.
5. COPP, J. B.; SPANJERS, H. Respirometry in control of the activated sludge process: benchmarking control strategies. *Intl Water Assn*, 1 ed. 206 p. 2002.
6. COPP, J. B.; SPANJERS, H.; Simulation of respirometry-based detection and mitigation of activated sludge toxicity. *Control Engineering Practice* 12 (2004) 305-313.
7. SANTOS, T. G. Utilização da respirometria para avaliar o grau de toxicidade de poluentes prioritários em sistemas biológicos de tratamento de águas residuárias. 2007. 96 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB.
8. SCHMIDELL, W.; LIMA, U.A.; AQUARONE, E; BORZANI, W; *Biotechnology Industrial*, v.2, 541p., 2001.
9. SPANJERS, H; VANROLLEGHEM, P; OLSSON, G; DOLD, P; Respirometry in control of the activated sludge process. *Intl Water Assn* 1 ed. 64 p. 1996.
10. TAKESHITA, E. V. Simulação numérica da descarga de efluentes líquidos das indústrias do petróleo e gás em mananciais hídricos. 2003. 82 p. Trabalho de conclusão de curso – UFSC, Florianópolis- SC.
11. VANROLLEGHEM, P. A. Principles of Respirometry in Activated Sludge Wastewater Treatment. 2002. 19f. Department of applied Mathematics Biometrics and Process Control, 2002. Disponível em: <www:http://biomath.rug.ac.br>. Acesso em: 17 jan. 2012.
12. VIEIRO, A. F.; MELO, T. M.; TORRES, A. P. R.; FERREIRA, N. R.; SANT'ANNA JR, G. L.; BORGES, C. P.; SANTIAGO, V. M. J.; The effects of long-term feeding of high organic loading in a submerged membrane bioreactor treating oil refinery wastewater. *Journal of Membrane Science* 319 (2008) 223-230.
13. YAVUZ, Y; KOPARAL, A. S; OGUTVEREN, U. B. Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods. *Desalination* 258 (2010) 201-205.