

## **AVALIAÇÃO DE TRATABILIDADE DO BENZENO, TOLUENO E ETILBENZENO EM LODOS ATIVADOS E SUA TOXICIDADE - USO DA RESPIROMETRIA NO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS**

**José Gilson Santos Fernandes<sup>(1)</sup>**

Mestre em Engenharia Civil na área de Recursos Hídricos/Sub-área Engenharia Sanitária pela Universidade Federal de Campina Grande- PB. Químico Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba.

**Cassia dos Santos Lopes<sup>(2)</sup>**

Engenharia Química pela UNIFACS. Especialista em Recursos Hídricos pelo SENAI.

**Natália Scarlet Ribeiro Chong<sup>(n)</sup>**

Engenharia Sanitária e Ambiental pela Universidade Federal da Bahia.

**Mauro Freitas Salatiel<sup>(n)</sup>**

Engenheiro Químico pela Universidade Federal da Bahia. Líder da área de efluentes/ETE da Cetrel.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Via Atlântica, Km 9 - Polo Industrial - Camaçari - BA - 42810-000 - Brasil - Tel: +55 (71) 98117-2357 e +55 (71) 98122-8886 - e-mail: [fernandes@cetrel.com](mailto:fernandes@cetrel.com)

### **RESUMO**

Nas últimas décadas, o uso da técnica da respirometria tem sido utilizada para avaliar a qualidade dos efluentes industriais enviados para tratamento nas estações e, tem sido desafio para os técnicos que operam estas plantas, em especial quando ocorre a chegada de efluentes contaminadas com espécies químicas que demandam controle ambiental e de processo, neste caso, efluentes contendo benzeno, tolueno e etilbenzeno. Os afluentes às estações com elevadas concentrações destes contaminantes podem trazer grandes problemas para o sistema de lodos ativados. O presente trabalho apresenta uma avaliação de tratabilidade do benzeno, tolueno e etilbenzeno na principal etapa de tratamento, neste caso, os reatores biológicos e, possíveis impactos na qualidade do efluente tratado final. Neste trabalho foi possível, através da técnica de respirometria em planta piloto, avaliar o perfil respirométrico do licor misto, na presença destes compostos voláteis, quanto a possível toxicidade em diversas concentrações, de modo a identificar queda na qualidade do efluente tratado final.

**PALAVRAS-CHAVE:** Toxicidade de efluentes, respirometria, lodos ativados.

### **INTRODUÇÃO**

A Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da Cetrel vem tratando, de forma contínua, efluentes industriais provenientes de mais de 70 empresas do Polo Industrial de Camaçari (PIC). A tecnologia de tratamento de efluentes é por processo biológico aeróbico por lodos ativados.

Todas essas empresas que são interligadas ao sistema de coleta e transporte de efluentes da Cetrel devem atender aos limites de lançamento, estabelecidos na Licença de Operação (LO) do PIC, a saber, Portaria INEMA 16.507/18, Anexo II. No que concerne a Cetrel, essa Licença estabelece os padrões de lançamento contidos no Anexo IV (INEMA, 2018).

Alguns poluentes presentes nestes efluentes em determinadas concentrações podem inibir ou promover toxicidade no sistema de tratamento de efluentes por lodos ativados. Consequentemente, a qualidade do efluente final tratado na ETE pode ficar comprometida, podendo até violar a legislação.

Especificamente, no caso de correntes afluentes à Cetrel, que são provenientes das empresas do Polo, uma das principais preocupações é o possível impacto na estação de tratamento de efluentes associado ao incremento de poluentes que possam trazer demandas de controle de processo e controle ambiental.

Importante destacar que, segundo o Anexo II da Portaria INEMA 16.507/18, não existe limite de concentrações para lançamento para os compostos Benzeno, Tolueno e Etilbenzeno pelas empresas no sistema da Cetrel.

Nesta mesma portaria e, segundo o Anexo IV, estabelece um limite de concentrações para o lançamento no sistema de disposição oceânica para:

- Benzeno de 1,18 mg/L.
- Tolueno de 1,2 mg/L.
- Etilbenzeno de 0,84 mg/L.

A avaliação de tratabilidade surge como alternativa para conhecer os aspectos qualitativos e quantitativos da capacidade de tratamento da ETE da Cetrel quando da presença de poluentes, a partir de estudos específicos em planta piloto, com uso da técnica da respirometria. Em sistemas aeróbicos de tratamento de efluentes, como no caso da Cetrel, há o consumo de oxigênio por parte da colônia de microorganismos, em especial bactérias heterotróficas e autotróficas, para oxidação da matéria orgânica e nitrogenada, respectivamente, sendo nesta avaliação de tratabilidade oportunamente avaliar estes microorganismos responsáveis pela oxidação do ciclo do carbono e do nitrogênio, quando da presença de hidrocarbonetos.

A título de exemplo, a entrada de uma concentração ligeiramente fora do esperado de um dado poluente pode trazer variações da TCO, indicando a presença de material potencialmente tóxico que possivelmente irá abalar a estabilidade operacional do sistema de tratamento (FERNANDES et al. 2001).

## OBJETIVOS

Avaliação de Tratabilidade dos compostos: Benzeno, Tolueno e Etilbenzeno em sistemas de tratamento biológico por lodos ativados. Estabelecer a concentração máxima de Benzeno, Tolueno e Etilbenzeno a ser tratada na Estação de Tratamento de Efluentes da Cetrel que não proporcione impactos no desempenho do processo biológico de tratamento e na qualidade do efluente tratado final.

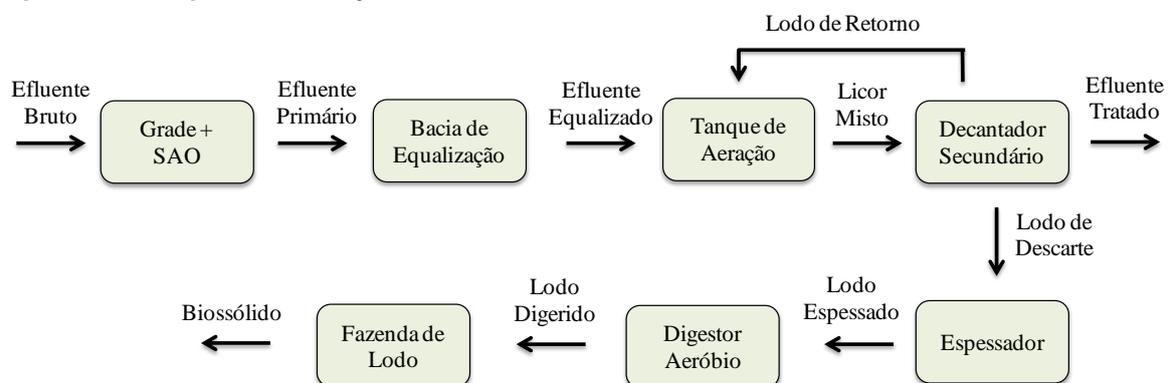
Obter e avaliar o perfil respirométrico do licor misto dos reatores biológicos da ETE quanto aos organismos autotróficos e heterotróficos quando da presença destes hidrocarbonetos.

Avaliar os efeitos da toxicidade aguda devido a presença dos hidrocarbonetos.

## METODOLOGIA

Abaixo na Figura 1, um resumo das principais etapas de tratamento da ETE.

**Figura 1 – Fluxograma da Estação de Tratamento de Efluentes da Cetrel**



Fonte: Autoria própria, 2022.

Em sistemas aeróbicos de tratamento de efluentes há o consumo de oxigênio por parte da colônia de microorganismos, em especial bactérias, para oxidação da matéria orgânica ou nitrogenada. A colônia de bactérias é composta principalmente por organismos heterótrofos e autótrofos. Ambos os organismos utilizam o oxigênio dissolvido para crescimento e sobrevivência.

O metabolismo bacteriano é constituído de duas partes, a saber, catabolismo e anabolismo. A transformação química do material orgânico é chamada de catabolismo, representando 1/3 do metabolismo. O restante, (2/3) denominado anabolismo, é a síntese ou assimilação de nova massa celular (HAANDEL e MARAIS, 1999).

É de fundamental importância entender a relação entre a absorção de oxigênio, dado pela taxa de consumo de oxigênio (TCO) e, a oxidação do material orgânico e nitrogenado pelos organismos. Para essa oxidação, faz-se referência a respiração exógena, onde haverá aumento e variação da TCO para degradação dos substratos presentes. Quando há decaimento e uma constância no valor da TCO, tem-se a respiração endógena que é o oxigênio necessário para sustentar as funções das células, isto é, para a respiração do lodo ativado (ANDREOTTOLA et al. 2005).

Para os organismos heterotróficos, a relação de oxidação se dá na proporção de 1:1, ou seja, 1 unidade de matéria orgânica solúvel biodegradável que será oxidada vai requerer 1 unidade de oxigênio para essa oxidação, em concentração.

Já para os organismos autotróficos nitrificantes, essa relação é diferente. Neste caso, para a oxidação de 1 mg/L de nitrogênio na forma de amônia são requeridos 4,57 mg/L de oxigênio caso seja conduzida a nitrificação convencional (SILVA FILHO et al. 2015).

De posse do conhecimento da TCO para oxidação dos materiais orgânico e nitrogenado, somado ao conhecimento prévio da estequiometria de rendimento celular desses organismos, é possível aplicar a respirometria para avaliação dos metabolismos heterotrófico e autotrófico (SILVA FILHO et al. 2015).

## **RESPIROMETRIA**

“Os primeiros a se ocuparem da técnica respirométrica foram Jenkins (1960) e Montgomery (1967), tendo como base seus próprios estudos experimentais sobre a quantificação do consumo de oxigênio dissolvido em sistemas de lodos ativados” segundo Andreotolla et al. (2005).

Em consonância com Spanjers (1995; 1999) *apud* Silva Filho et al. (2015) a respirometria é definida como:

Uma técnica capaz de auxiliar na caracterização dos parâmetros cinéticos de populações microbianas mistas ou puras através da medida do consumo de algum oxidante mediante pulso anterior de um substrato específico, que, por sua vez, será metabolizado.

Essa ferramenta é deveras útil para operações de estações de tratamento de efluentes, na predição de variações que ocorreram no processo, de modo a antecipar e minimizar seus efeitos e, também, acompanhamento simultâneo do desempenho do sistema, consistindo em uma técnica que avalia o desempenho dos processos biológicos a partir da TCO dos organismos.

De forma mais específica e em concordância com a APHA (2017) os métodos respirométricos são úteis para:

Avaliar a biodegradação de produtos químicos específicos, a tratabilidade dos resíduos industriais orgânicos, o efeito de quantidades conhecidas de compostos tóxicos na reação de consumo de oxigênio de uma água de teste ou de uma substância química orgânica, a concentração na qual um poluente ou efluente inibe de forma mensurável a degradação biológica.

O princípio de funcionamento do respirômetro baseia-se no consumo de oxigênio dissolvido (OD). São estabelecidos limites superior e inferior para a concentração de OD, composto por períodos com e sem aeração. Durante os períodos com aeração, a concentração de OD sobe até atingir seu valor máximo ( $OD_{sup}$ ), quando, então, a aeração é interrompida, havendo redução na concentração de OD pelas bactérias, até chegar à concentração de OD mínima ( $OD_{inf}$ ), pré-estabelecida.

Para realização do experimento foi utilizada a técnica de respirometria para determinar a ocorrência de possível toxicidade e/ou inibição ao tratamento biológico.

Através da respirometria e, conseqüentemente, a determinação da TCO é possível evidenciar uma possível redução da atividade metabólica dos microorganismos autotróficos e/ou heterotróficos (toxicidade) logo após a adição de poluentes específicos, neste caso, Benzeno, Tolueno e Etilbenzeno.

A Figura 2 mostra a planta piloto utilizada para realização da avaliação de tratabilidade. Foram utilizadas duas unidades piloto de modo a permitir análise em duplicata.

**Figura 2 – Planta Piloto utilizada nos experimentos.**

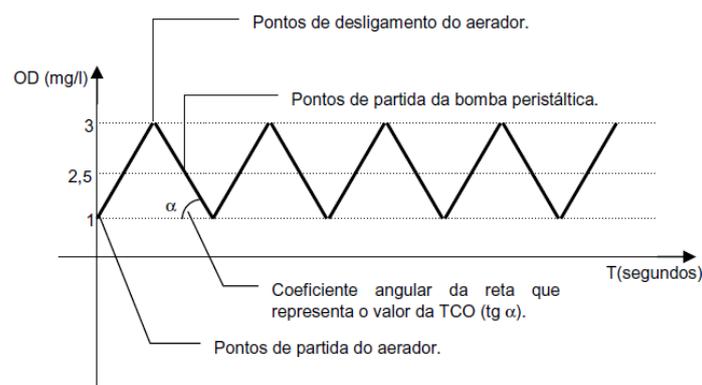


Fonte: Autoria própria, 2022.

Para realização dos testes será utilizada a técnica de determinação da Taxa de Consumo de Oxigênio - TCO. Este método permite determinar a ocorrência de possível toxicidade, que promove a redução da atividade metabólica dos microrganismos logo após a adição de poluentes específicos.

O princípio de funcionamento do respirômetro baseia-se no consumo de oxigênio dissolvido (OD), sendo o perfil ilustrado na Figura 3. São estabelecidos limites superior e inferior para a concentração de OD, composto por períodos com e sem aeração. Durante os períodos com aeração, a concentração de OD sobe até atingir seu valor máximo (OD<sub>sup</sub>), quando, então, a aeração é interrompida, havendo redução na concentração de OD pelas bactérias, até chegar à concentração de OD mínima (OD<sub>inf</sub>), pré-estabelecida.

**Figura 3 – Perfil do oxigênio dissolvido no cálculo da TCO.**



Fonte: Adaptado de Cetrel, 2008.

Para o caso da Figura 3, TCO representará a inclinação durante o consumo de oxigênio dissolvido entre 1 e 3 mg/L, assim o comportamento do gráfico assemelha-se a um “zig-zag” entre os valores 1 e 3 (FERNANDES et al. 2001). A Equação 1 resume o cálculo da TCO.

$$\text{TCO} = (\text{OD}_{\text{sup}} - \text{OD}_{\text{inf}})/(\Delta t) \quad (1)$$

Onde:

TCO = Taxa de Consumo de Oxigênio (mg/L.h).

OD<sub>sup</sub> = Oxigênio Dissolvido superior (mg/L).

OD<sub>inf</sub> = Oxigênio Dissolvido inferior (mg/L).

Δt = Variação de tempo.

### **TOXICIDADE E/OU INIBIÇÃO**

Segundo Goldstein (1988) *apud* Santos (2007), “a toxicidade é uma propriedade inerente à substância ou ao agente químico que produz efeitos danosos a um organismo quando este se expõe, durante um determinado tempo, a uma concentração específica”.

Os testes de toxicidade de compostos específicos são de grande relevância no controle de estações de tratamento, pois podem evitar o colapso permanentemente ou temporário (inibição), da atividade do lodo (SANTOS, 2007). A inibição de funções vitais é a maneira mais usada para avaliar efeitos tóxicos. A respiração é um parâmetro confiável para se monitorar a toxidez aguda em microorganismos (GUIMARÃES, 1995, *apud* SANTOS, 2007).

A respirometria permite a avaliação das toxicidades aguda e crônica, que são assim classificadas com base no tempo de resposta. A aguda é aquela em que os efeitos tóxicos são produzidos por uma única ou por múltiplas exposições a uma substância, por um breve período, inferior a um dia. Geralmente as manifestações ocorrem rapidamente. Já a crônica é aquela em que os efeitos tóxicos ocorrem depois de repetidas exposições, por um longo período (FIOCRUZ, 2018).

Para ajuizamento do efeito de toxicidade, a TCO serve como parâmetro fundamental. Materiais tóxicos afetam a velocidade dos processos metabólicos das bactérias, afetando a TCO diretamente (SANTOS, 2007). Haandel e Marais (1999) *apud* Fernandes et al. (2001) afirmam que uma diminuição do valor da TCO, sem redução da carga orgânica aplicada, pode ser indicativa da presença de substâncias tóxicas ou inibidoras na entrada de um dado processo. Nesse caso o teste respirométrico é também chamado de toximetria.

A remoção do material tóxico no sistema de lodo ativado em princípio pode ocorrer por três mecanismos distintos:

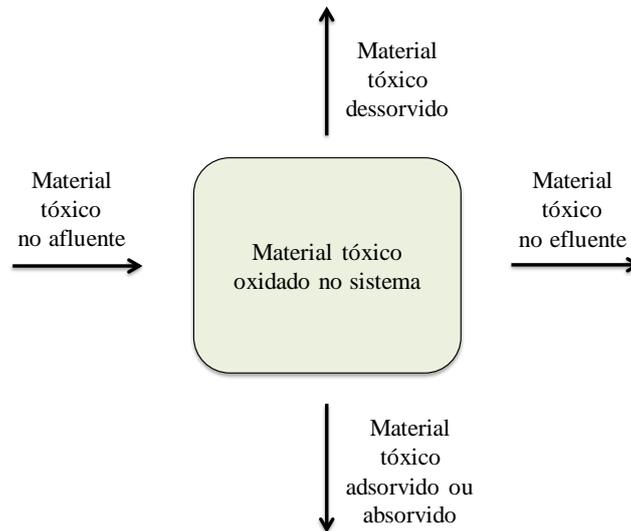
O primeiro é a destruição – onde ocorre a oxidação biológica da substância tóxica.

O segundo é a dessorção – onde ocorre a transferência do material tóxico do licor misto para o ar.

O terceiro e último é a adsorção ou absorção – que é a transferência do material tóxico da fase líquida para fase sólida, denominada lodo.

A Figura 4 apresenta esquematicamente os três mecanismos. Se nenhum dos mecanismos ocorrerem, o material será lançado no efluente tratado final. Nesta avaliação, em se tratando de compostos orgânicos espera-se que ocorra oxidação do material nos reatores e sua dessorção para o ar nas unidades de tratamento com muita agitação.

**Figura 4 – Representação dos mecanismos de remoção de material tóxico e/ou inibidor.**

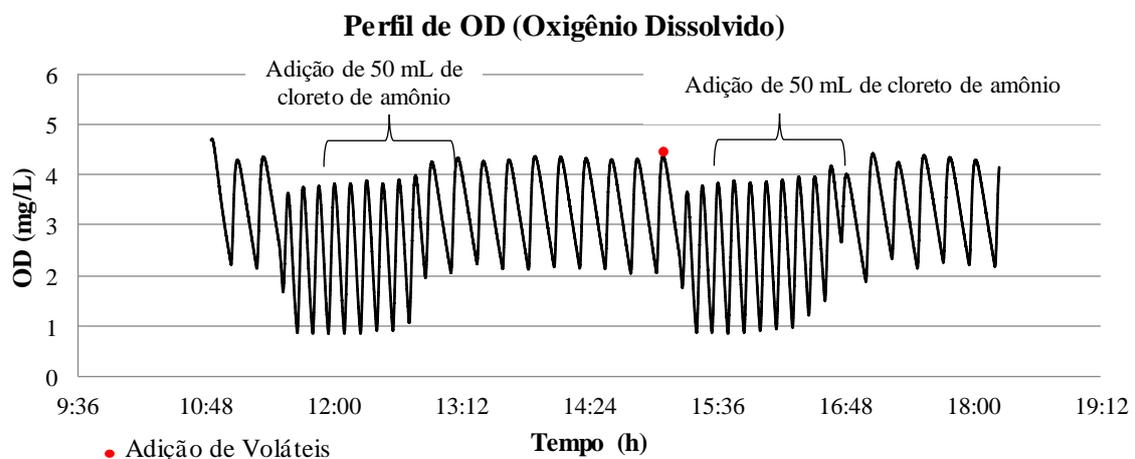


Fonte: FERNANDES et al. 2015.

Os principais processos biológicos existentes no sistema de tratamento da Cetrel são a biodegradação aeróbia do material orgânico e a nitrificação de espécies químicas nitrogenadas. A remoção de compostos em fase livre e sobrenadante de hidrocarbonetos, devem ser removidos em sistemas que requer tratamento específico.

Para evidenciar os efeitos de toxicidade, os perfis do OD, expostos nas Figuras 5 e 6, são excelentes ferramentas. A Figura 5 traz o resultado do perfil de OD durante os experimentos. Observa-se que o comportamento das bactérias frente à adição de cloreto de amônio foi semelhante antes e após a adição dele. Ou seja, essa adição não demandou maior atividade metabólica, como também não ocorreu redução desta atividade por parte desses microorganismos.

**Figura 5 – Resultado do OD durante os ensaios.**



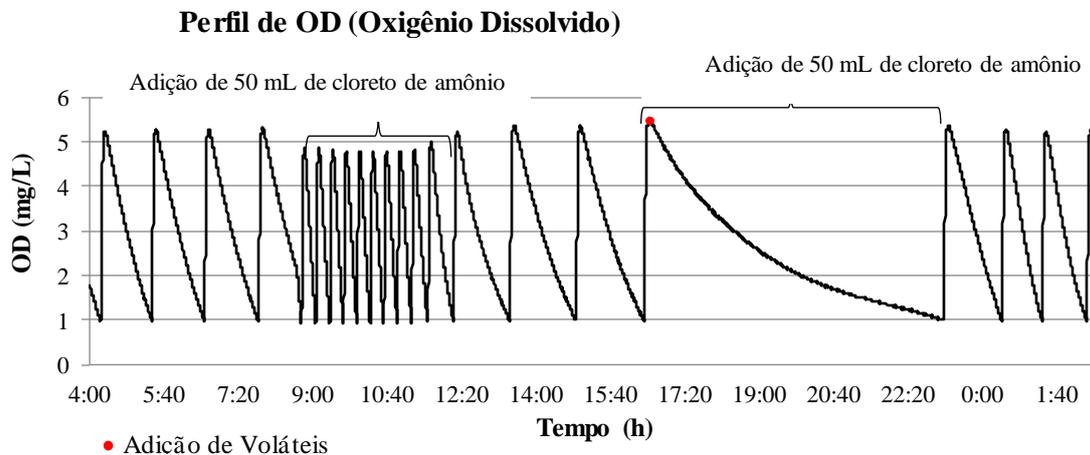
Fonte: Autoria própria, 2022.

Foi sugerido que o decaimento atendesse o intervalo de 5 minutos e não o set-point de 1 a 3 mg/L, na respiração endógena, que sugere um maior acompanhamento do consumo do OD. Quando da adição do cloreto de amônio, a respirometria das autotróficas atinge o set-point em menos de 5 minutos, por isso há um comportamento distinto associado a atividade metabólica dos microorganismos.

Já no ensaio com concentrações mais elevada de cloreto de amônio, o perfil de OD foi modificado após a adição do poluente. A condicional de tempo de 5 minutos foi desabilitada no *software* de modo a acompanhar a inclinação nas fases endógena e quando da adição do poluente, para verificar a influência dele nos microorganismos.

Nota-se, pela análise da Figura 6, que o tempo exigido pelas bactérias autotróficas pós-adicação do poluente foi bem maior para degradar a mesma concentração de cloreto de amônio. Isso é reflexo da inibição causada pelo poluente e que tornou a oxidação do material nitrogenado de mais difícil assimilação.

**Figura 6 – Resultado do OD durante os ensaios.**



Fonte: Autoria própria, 2022.

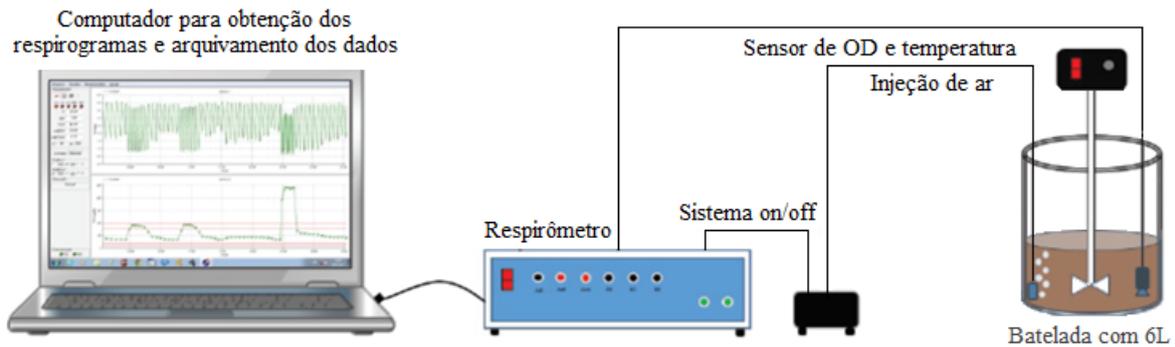
A remoção do material tóxico no sistema de lodo ativado em princípio pode ocorrer por três mecanismos distintos. O primeiro é a destruição, onde ocorre a oxidação biológica da substância tóxica. O segundo é a transferência do material tóxico do licor misto para o ar, denominado de dessorção. O terceiro e último é a adsorção ou absorção que é a transferência do material tóxico da fase líquida para fase sólida, denominado lodo (CETREL, 2018).

Os ensaios foram realizados sob aquecimento de modo a refletir com fidelidade a temperatura em escala real, que opera na faixa de 29,2°C a 38,6°C, pois “a temperatura exerce dois efeitos significantes sobre a população microbiana no lodo: (1) afeta a taxa de difusão de substratos e nutrientes na célula bacteriana e (2) afeta a taxa da atividade enzimática”, em consonância com PUC (2018). Nos reatores, foi utilizado o licor misto (poluente e/ou substrato + lodo ativado) proveniente do sistema de tratamento por lodos ativados, pois representam fielmente as condições de tratamento de uma ETE.

Inicialmente, o licor misto é adicionado aos reatores e a respiração endógena é atingida, com a TCO de menor valor, aproximadamente 10 mg/L.h. Em seguida, adiciona-se o poluente ou efluente, denominado de substrato. Após a utilização do substrato e o retorno à fase endógena, obtêm-se o perfil respirométrico.

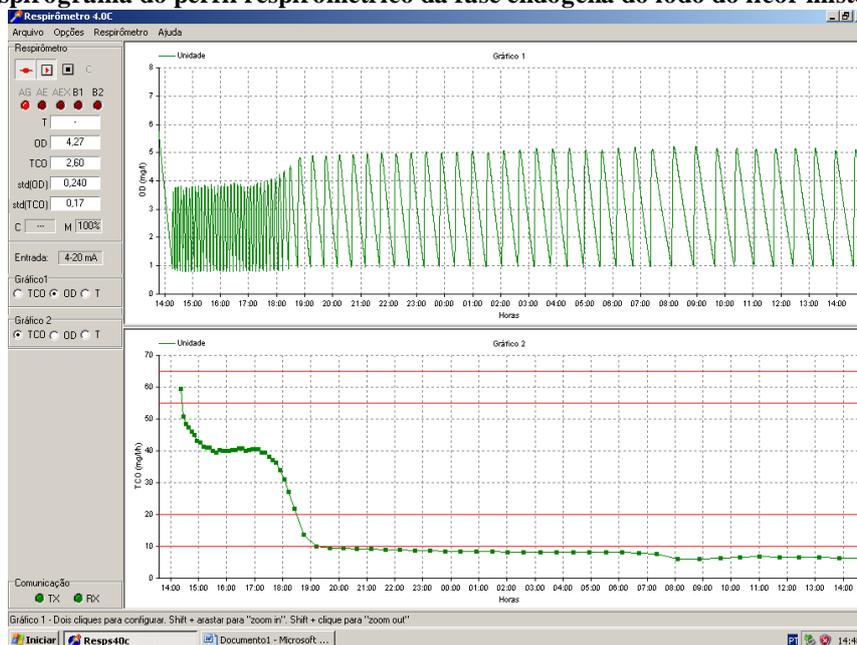
Um exemplo de respirograma obtido nos ensaios em escala de bancada está ilustrado na Figura 7 que apresenta o perfil respirométrico do licor misto do reator em planta piloto. Na tela da IHM, o gráfico superior, temos o perfil do oxigênio dissolvido no meio e com o decaimento do mesmo, o cálculo da Taxa de Consumo de Oxigênio - TCO, conforme Equação 1, é realizado, gerando pontos no gráfico inferior.

**Figura 7 – Esquemático do equipamento utilizado.**



Fonte: Adaptado de SILVA FILHO et al. 2015.

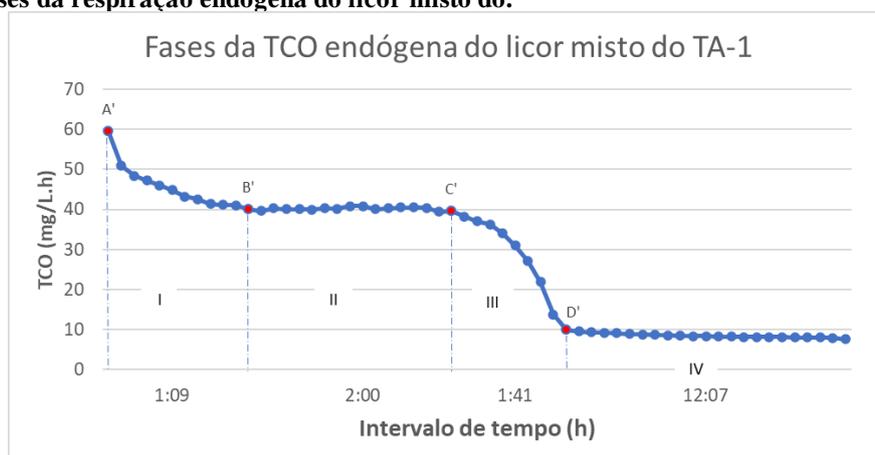
**Figura 8 – Respirograma do perfil respirométrico da fase endógena do lodo do licor misto.**



Fonte: Autoria própria, 2021.

A Figura 9 mostra de forma simplificada, as diversas fases da respiração endógena do licor misto por lodos ativados. As áreas identificadas podem ser resumidas conforme considerações abaixo.

**Figura 9: Fases da respiração endógena do licor misto do.**



Fonte: Autoria própria, 2023

A TCO máxima Ponto (A') obtida foi de aproximadamente 60 mg/L.h (59,48 mg/L.h).

Área (I) – Nas condições aeróbias, a TCO cai de 59,48 mg/L.h (ponto A') para 39,94mg/L.h (ponto B') em um período de 1:09h. Esta área representa a oxidação de compostos que foram metabolizados no novo ambiente com maior disponibilidade de oxigênio dissolvido. Importante destacar que em escala real o licor misto opera na maior parte do tempo com uma concentração média de oxigênio dissolvido na saída do reator inferior a 0,5 mg/L.

Área (II) – Nas condições aeróbias, a TCO se manteve estável na faixa de aproximadamente 40 mg/L.h em um período de 2:00h. Esta área representa a oxidação de compostos lentamente biodegradável.

Área (III) – Nas condições aeróbias, a TCO cai de 38,28 mg/L.h (ponto C') para 9,90 mg/L.h (ponto D') em um período de 1:41h. Esta área representa o final da oxidação dos compostos lentamente biodegradáveis.

Área (IV) – Esta área representa a fase endógena do lodo. Nesta área, a taxa de decaimento do resíduo endógeno é lenta e, pode ocorrer por um longo período. Nesta fase a biomassa de microorganismos respira para manutenção das suas principais funções vitais.

## **CARACTERÍSTICAS DOS COMPOSTOS**

### **BENZENO**

- Fórmula molecular: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.
- Peso molecular: 78 g/mol.
- Estado físico: Líquido.
- Cor: Incolor.
- Solubilidade em água: 0,18 g/100 mL de água a 20 °C.
- Densidade: 0,879 kg/L = 0,879 g/mL.

### **TOLUENO**

- Fórmula molecular: C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>.
- Peso molecular: 92 g/mol.
- Estado físico: Líquido.
- Cor: Incolor.
- Solubilidade em água: 0,05 g/100 mL de água a 20 °C.
- Densidade: 0,867 kg/L = 0,867 g/mL.

### **ETILBENZENO**

- Fórmula molecular: C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>.
- Peso molecular: 106 g/mol.
- Estado físico: Líquido.
- Cor: Incolor.
- Solubilidade em água: 0,02 g/100 mL de água a 20 °C.
- Densidade: 0,867 kg/L = 0,867 g/mL.

### **CLORETO DE AMÔNIA**

- Fórmula molecular: NH<sub>4</sub>Cl
- Peso molecular: 53,5 g/mol.
- Estado físico: Sólido.
- Cor: Branco.
- Solubilidade em água: 39,6 g/100 mL de água a 25 °C.
- Densidade: 1,5274 kg/L = 1,5274 g/mL.

## ACETATO DE SÓDIO

- Fórmula molecular:  $C_2H_3O_2Na$
- Peso molecular: 82,03 g/mol.
- Estado físico: Sólido.
- Cor: Branco.
- Solubilidade em água: 123g/100 mL de água a 20 °C.
- Densidade: 1,528 kg/L = 1,528 g/mL.

## RESULTADOS OBTIDOS

Foi realizado um experimento representando o perfil respirométrico das bactérias autotróficas e heterotróficas para cada composto. Para os microorganismos autotróficos foi utilizado o substrato padrão de cloreto de amônia e para os microorganismos heterotróficos foi utilizado o substrato padrão de acetato de sódio.

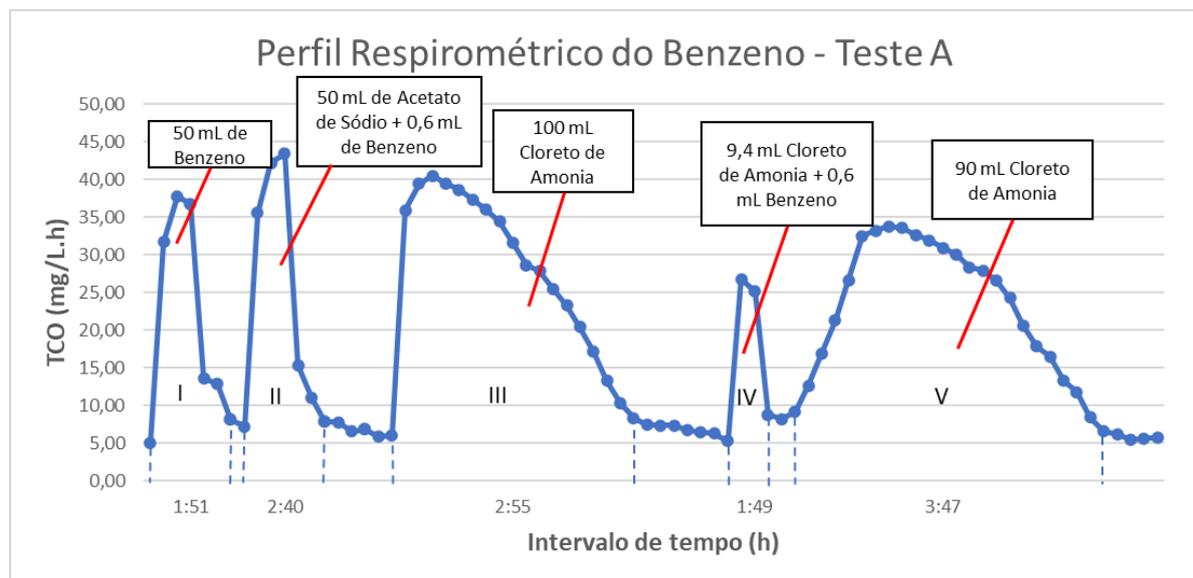
### Respirometria Benzeno

No experimento com Benzeno, foi adicionado um volume de 0,6 mL de uma solução contendo 99,9% de benzeno, o que corresponde no reator de 6,0 L uma concentração final de aproximadamente **88 mg/L**.

O licor misto utilizado no experimento foi proveniente do Tanque de Aeração em escala real.

A Figura 10 abaixo traz o respirograma referente ao experimento A com o hidrocarboneto benzeno.

**Figura 10: perfil respirométrico do benzeno.**



Inicialmente o licor misto proveniente do reator em escala real foi submetido a aeração e agitação sem adição de substrato padrão (alimento) de modo a alcançar a respiração endógena de referência inferior a 10 mg/L.h.

A primeira área (I) é referente a adição de 50 mL de benzeno, que representa uma adição de aproximadamente 80 vezes superior a concentração máxima a ser testada. Após a adição do hidrocarboneto verificou-se a presença de fase livre sobrenadante, indicando que sua remoção ocorre por dessorção gasosa e uma pequena parte é oxidada pelas bactérias heterotróficas no reator biológico atingindo TCO máxima de aproximadamente 37 mg/L.h.

A segunda área (II) representa o metabolismo das bactérias heterotróficas na presença de substrato padrão misturado com benzeno na concentração máxima de 88 ppm atingindo uma TCO máxima de aproximadamente

44 mg/L.h. É possível afirmar que o benzeno adicionado na área I não promoveu toxicidade nos organismos heterotróficos quando da presença de substrato padrão de acetato de sódio.

Os perfis respirométricos obtidos nas áreas I e II, indicam apenas que a presença de Benzeno não promoveu inibição no metabolismo das bactérias heterotróficas.

A terceira área (III) é referente à oxidação de 100 mL de Cloreto de Amônia. O metabolismo das bactérias autotróficas ocorreu em um tempo estimado em 2,55 h atingindo uma TCO máxima de aproximadamente 40 mg/L.h, até atingir novamente a respiração endógena.

A quarta área (IV) representa a oxidação de 9,4 mL de cloreto de amônia misturados com 0,6 mL de benzeno pelos microorganismos autotróficos. A quantidade de benzeno adicionada de 0,6 mL não promoveu variação na taxa de consumo de oxigênio prevalecendo nos testes a remoção do benzeno por dessorção gasosa.

A quinta área (V) representa a oxidação de 90 mL de cloreto de amônia atingindo uma TCO máxima de aproximadamente 35 mg/L.h e, quando comparado com a área III verifica-se uma redução discreta da TCO máxima de aproximadamente 13%.

O efluente tratado final após a adição do benzeno e do cloreto de amônia apresentou resultado de benzeno inferior ao limite de detecção menor que 5 ppb, a DQO apresentou concentrações entre 263 mg/L e 276 mg/L e nitrogênio amoniacal concentração menor que 0,5 mg/L.

### Respirometria do tolueno

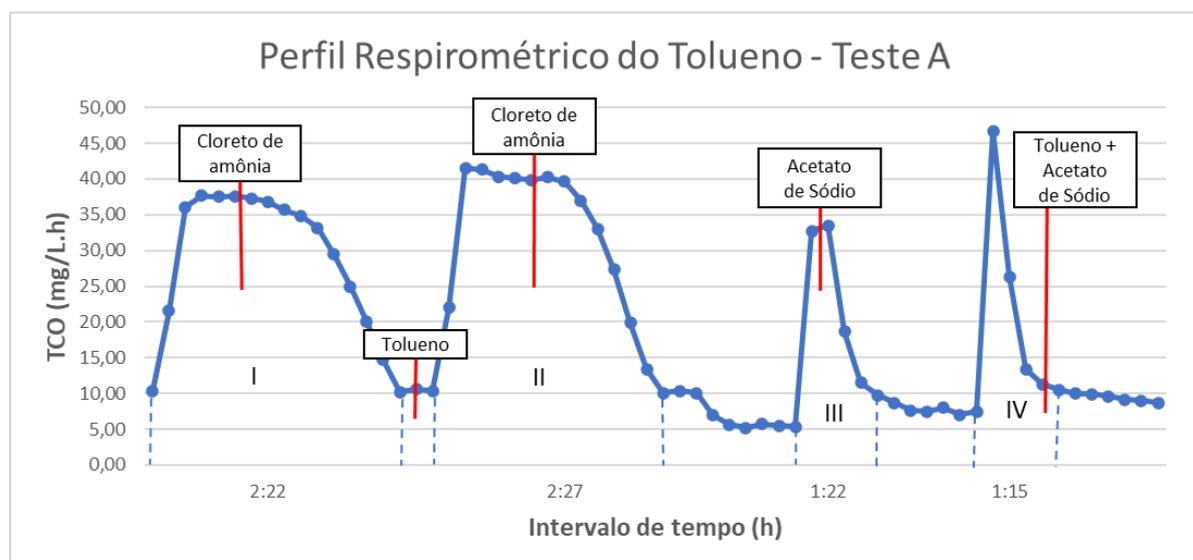
Foram realizados experimentos representando o perfil respirométrico das bactérias autotróficas e heterotróficas. Para os microorganismos autotróficos foi utilizado o substrato padrão de cloreto de amônia e para os microorganismos heterotróficos foi utilizado o substrato padrão de acetato de sódio.

Nestes experimentos com Tolueno, foi adicionado um volume de 0,2 mL de uma solução contendo 95,2% de tolueno, o que corresponde no reator de 6,0 L uma concentração final de aproximadamente **28 mg/L**.

O licor misto utilizado no experimento foi proveniente do Tanque de Aeração em escala real.

A Figura 11 abaixo traz o respirograma referente ao experimento A com o hidrocarboneto tolueno.

**Figura 11: Perfil respirométrico do Tolueno no reator em escala de bancada.**



Fonte: Autoria própria, 2023.

Inicialmente o licor misto proveniente do reator em escala real foi submetido a aeração e agitação sem adição de substrato (alimento) de modo a alcançar a respiração endógena de aproximadamente 10 mg/L.h.

A primeira área (I) representa a oxidação de 100 mL de cloreto de amônia. O metabolismo das bactérias para degradar o cloreto de amônia, ocorreu no tempo de aproximadamente 2,22 h até atingir novamente a respiração endógena.

Em seguida foi adicionado 0,2 mL de tolueno a 95,2% em solução que corresponde a 28 mg/L aproximadamente. A adição do tolueno não promoveu variações na taxa de consumo de oxigênio durante a fase endógena.

A segunda área (II) se refere a oxidação de 100 mL de cloreto de amônia, após a adição do tolueno, atingindo uma TCO máxima de aproximadamente 42 mg/L.h e, quando comparado com a área I verifica-se um aumento discreta da TCO máxima, requerendo praticamente o mesmo tempo para a oxidação do cloreto de amônia correspondente a 2,27 h. É possível afirmar que a presença do hidrocarboneto tolueno estimulou o metabolismo dos microorganismos autotróficos.

É possível afirmar que o maior tempo exigido na oxidação do substrato padrão misturado com benzeno está associado ao processo metabólico de aclimação identificado também no experimento A.

A terceira área (III) representa a oxidação de 50 mL de acetato de sódio pelas bactérias heterotróficas no reator biológico atingindo TCO máxima de aproximadamente 34 mg/L.h.

A quarta área (IV) representa a oxidação de 50 mL de acetato de sódio misturado com 0,2 mL de tolueno. Foi verificado aumento da TCO máxima de aproximadamente 34 mg/L.h para 47 mg/L.h. Este aumento indica que a presença de Tolueno promoveu aumento no metabolismo do substrato padrão para os microorganismos heterotróficos e, pode estar associado a uma fração de maior biodegradabilidade.

Durante o ensaio as emissões no reator na forma de desorção gasosa medido no medidor do tipo multiRae foi de 139,9 mg/L.

Durante o ensaio foi realizada a coleta de amostras para determinação de tolueno, DQO e amônia, apresentados a seguir.

O licor misto na fase endógena apresentou resultado de tolueno inferior a 5 ppb, ou seja, menor que o limite de detecção. Após a adição de tolueno no licor misto foi quantificado uma concentração de tolueno de 1175 ppb.

O efluente tratado final após a adição do tolueno e do cloreto de amônia apresentou resultado de tolueno inferior ao limite de detecção menor que 5 ppb, a DQO apresentou concentração de 269 mg/L e nitrogênio amoniacal de 2,7 mg/L.

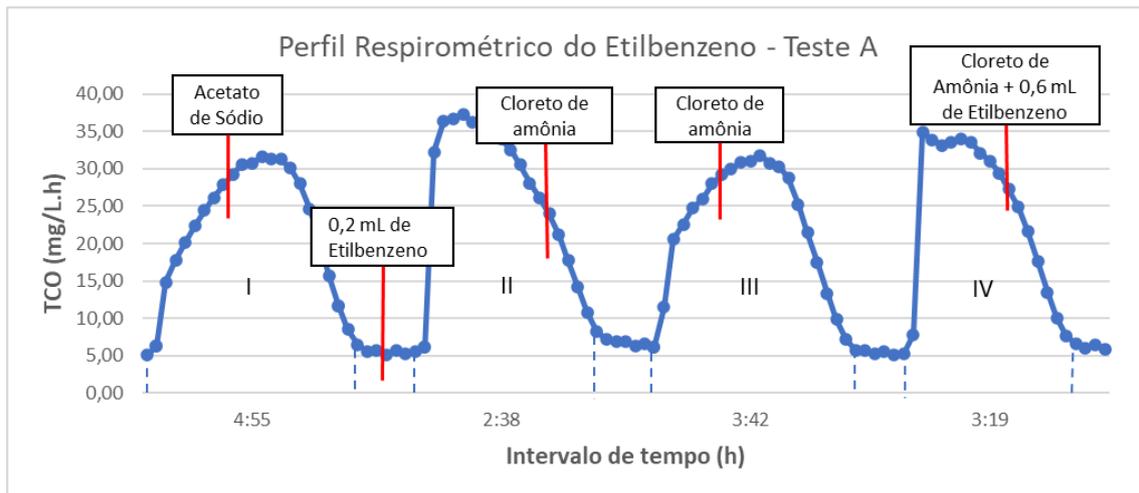
### **Respirometria do etilbenzeno**

Foram realizados experimentos representando o perfil respirométrico das bactérias autotróficas e heterotróficas. Para os microorganismos autotróficos foi utilizado o substrato padrão de cloreto de amônia e para os microorganismos heterotróficos foi utilizado o substrato padrão de acetato de sódio.

Nestes experimentos com Etilbenzeno, foram adicionado volume entre 0,2 mL e 0,6 mL de uma solução contendo 99,9% de Etilbenzeno, o que corresponde no reator de 6,0 L uma concentração final entre **29 mg/L** e **87 mg/L**, respectivamente.

O licor misto utilizado no experimento foi proveniente do Tanque de Aeração em escala real. A Figura 12 abaixo traz o respirograma referente ao experimento A com o hidrocarboneto Etilbenzeno.

**Figura 12: Perfil respirométrico do Etilbenzeno no reator em escala de bancada.**



Fonte: Autoria própria, 2023.

Inicialmente o licor misto proveniente do reator em escala real foi submetido a aeração e agitação sem adição de substrato (alimento) de modo a alcançar a respiração endógena de aproximadamente 5 mg/L.h.

A primeira área (I) representa a oxidação do acetato de sódio pelas bactérias heterotróficas no reator biológico atingindo TCO máxima de aproximadamente 32 mg/L.h.

Em seguida foi adicionado 0,2 mL de Etilbenzeno com concentração de 99,9% que corresponde a aproximadamente 29 mg/l. A adição do Etilbenzeno não promoveu variações na taxa de consumo de oxigênio na fase endógena.

A segunda área (II) se refere a oxidação de 100 mL de cloreto de amônia, após a adição do Etilbenzeno, atingindo uma TCO máxima de aproximadamente 37 mg/L.h, requerendo um tempo para a oxidação do cloreto de amônia correspondente a 2:38 h.

A terceira área (III) se refere a oxidação de 100 mL de cloreto de amônia, após a primeira adição do cloreto de amônia de acordo com o perfil da área II, atingindo uma TCO máxima de aproximadamente 32 mg/L.h. Comparando com a TCO máxima registrada na área II verifica-se uma redução de 14%, sendo requerido um tempo maior para a oxidação do cloreto de amônia, correspondente a 3:42 h. É possível afirmar que o maior tempo exigido na oxidação do cloreto de amônia associado ao perfil das taxas de consumo de oxigênio entre a fase endógena até atingir a TCO máxima indica que a presença do etilbenzeno estabelece no licor misto processo metabólicos de aclimação.

A quarta área (IV) representa a oxidação de cloreto de amônia misturado com etilbenzeno, agora na concentração de 87 ppm (0,6 mL de etilbenzeno). Foi verificado aumento da TCO máxima de aproximadamente 32 mg/L.h para 35 mg/L.h, quando comparado com a área III. Quando comparado com a área II, verifica-se uma redução da TCO máxima de aproximadamente 37 mg/L.h para 35 mg/L.h. Estas variações são discretas e naturais em sistemas de tratamento por lodos ativados e, demonstram a capacidade de adaptabilidade da biomassa de microrganismos dos reatores da ETE da Cetrel principalmente quando da presença destes compostos em um ambiente onde os microrganismos já encontram-se adaptados.

O efluente tratado final, após a adição do etilbenzeno e do cloreto de amônia, apresentou resultado de Etilbenzeno inferior ao limite de detecção menor que 5 ppb, a DQO apresentou concentrações entre 247 mg/L e 291 mg/L e nitrogênio amoniacal menor que 0,05 mg/L.

## ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### Respirometria do Benzeno

No experimento com Benzeno, quando submetido a concentração máxima de aproximadamente **88 mg/L** não foi evidenciado toxicidade/inibição para os organismos heterotróficos e autotróficos obtidos a partir do perfil respirométrico obtido entre as áreas (II) e a área (V).

### Respirometria do Tolueno

Para o experimento com Tolueno, quando submetido a concentração máxima de aproximadamente **28 mg/L** não foi evidenciado toxicidade/inibição para os organismos heterotróficos e autotróficos obtidos a partir do perfil respirométrico obtido entre as áreas (I) e a área (V).

### Respirometria do etilbenzeno

Nos experimentos com Etilbenzeno, quando submetidos as concentrações de **29 mg/L** e **87 mg/L** não foi evidenciado toxicidade/inibição para os organismos heterotróficos e autotróficos obtidos a partir do perfil respirométrico obtido entre as áreas (I) e a área (IV).

Os resultados indicam que o benzeno, tolueno e etilbenzeno não apresentaram toxicidade/inibição em caráter agudo nas concentrações avaliadas.

## CONCLUSÕES

A obtenção dos perfis respirométricos do lodo ativado da ETE da Cetrel, quando da presença dos hidrocarbonetos Benzeno, Tolueno e Etilbenzeno, apresentaram na superfície livre do líquido no interior do reator, traços destes compostos em fase livre sobrenadante por se tratar de compostos orgânicos com características químicas semelhantes e não miscíveis em solução aquosa.

A avaliação de tratabilidade, pela técnica da respirometria, se mostrou uma boa alternativa para conhecer os aspectos qualitativos e quantitativos dos hidrocarbonetos a serem tratados na ETE e seus impactos no sistema de tratamento da ETE da Cetrel.

Com base nos resultados apresentados, foi possível afirmar a partir dos resultados dos perfis respirométricos que os compostos Benzeno (88 mg/L), Tolueno (28 mg/L) e Etilbenzeno (87 mg/L máxima), não demonstraram serem capazes de promover processos de inibição no metabolismo para os microorganismos heterotróficos e autotróficos nas concentrações testadas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABREU, A. F.; CATUNDA, Y. S. C.; GUIMARÃES, P.; VAN HAANDEL, A. Uso da Respirometria para a Determinação Experimental da Cinética de Nitrificação. ABES, 2017.
2. ALLEN, R. *Difference Between Heterotrophs and Autotrophs*. Sciencing, 2017. Disponível em: <<https://sciencing.com/difference-between-heterotrophs-autotrophs-8274633.html>>. Acesso em: 10/06/2018.
3. ANDREOTTOLA, G.; OLIVEIRA, E. L.; FOLADORI, P.; DALLAGO, L.; PETERLINI, R.; CADONNA, M. Método respirométrico para o monitoramento de processos biológicos. Engenharia Sanitaria e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 10, Jan/Mar 2005.
4. FERNANDES, J. G. S.; HAANDEL, A. V.; CAVALCANTI, P. F. F.; COURA, L. R. Utilização da Respirometria no Controle Operacional de Sistemas Aerobios de Tratamento de Águas Residuárias - A Experiência da Cetrel. Engenharia Sanitária e Ambiental, 6, out/dez 2001.
5. FERNANDES, J. G. S.; SILVA, M. F. S.; LIMA, E. P. C.; BRANDÃO, P. V. R. Toxicidade do arsênio, cobalto e níquel em sistemas de tratamento aeróbio por lodos ativados – Uso da respirometria no tratamento de efluentes industriais. In: XXVIII CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA

- SANITÁRIA E AMBIENTAL, 28, 2015. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental AESABESP - Associação dos Engenheiros da Sabesp.
6. HAANDEL, A. V.; MARAIS, G. O. Comportamento do Sistema de lodo Ativado. Campina Grande: Editora Eletronica, v. 1, 1999.
  7. INEMA. Instituto do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Portaria INEMA 16.507, 13 de julho de 2018- Licença de Operação do Polo.
  8. INEMA. Instituto do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. INEMA 1.985/2012 - Licença de Operação do Sistema de Tratamento de Efluentes Líquidos.
  9. LIMA, E. P. C.; HAANDEL, A. V.; KIPERSTOK, A.; FERNANDES, J. G. S. Respirometria aplicada ao tratamento biológico de efluentes com poluentes inibidores da nitrificação. I Congresso Baiano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Trabalho apresentado ao I Congresso Baiano de Engenharia Sanitária e Ambiental - I COBESA. Salvador – BA. 2010.
  10. PUC. Cinética Aplicado dos Lodos Ativados. Maxwell, 18 Julho 2018. Disponível em: <[https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/15510/15510\\_5.PDF](https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/15510/15510_5.PDF)>. Acesso em: 18/07/2018.
  11. SANTOS, T. G. Utilização da respirometria para avaliar o grau de toxicidade de poluentes prioritários em sistemas biológicos de tratamento de águas residuárias. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB, 2007.
  12. SILVA FILHO, H. A.; BARROS, A. R. M.; DOS SANTOS, E. V. M.; DE SOUSA, J. T.; HAANDEL, A. C. Seleção de substratos padrões para ensaios respirométricos aeróbios com biomassa de sistemas de lodo ativado. Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro, v. 20, p. 141-150, Janeiro/Marco 2015.
  13. SUSCHKA, S.; FERREIRA, E. *Activated Sludge respirometric measurements*. *Water Research*, v. 20, n. 2, p. 137-144, February 1986. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043135486900035>>. Acesso em: 07/08/2018.