AVALIAÇÃO DE TRATABILIDADE DO N-METIL-2-PIRROLIDONA E SUA TOXICIDADE - USO DA RESPIROMETRIA NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDUSTRIA DE PETRÓLEO

José Gilson Santos Fernandes[(1)]
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.
Maiza Ferreira Santos[(2)]
Mestre em Gerenciamento de Processos Ambientais pela UFBA. Coordenadora de Novos Negócios da Cetrel de águas e efluentes.
Cristiano Nastro[(3)]
Engenheiro Ambiental pela FTC. Especialista em Soluções Ambientais para Polos Industriais.
Osair Sena da Silva Junior[(4)]
Químico pela Universidade Federal da Bahia. Analista de Qualidade do laboratório da Cetrel.

Endereço[(1)]**:** 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

RESUMO

As refinarias de petróleo são geradoras de efluentes potencialmente tóxicos para os sistemas de tratamento de efluentes. Estes efluentes gerados não apresentam biodegradabilidade suficiente para manutenção da microbiota dos sistemas de tratamento biológico e demandam controle de processo requerendo cuidados nas etapas do tratamento e sus disposição final.

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 n-metil-2-pirrlidona (NMP). Os afluentes às estações com elevadas concentrações deste contaminante podem trazer grandes problemas para o sistema de lodos ativados. O presente trabalho apresenta uma avaliação de tratabilidade do NMP na principal etapa de tratamento dos efluentes, neste caso, os reatores biológicos e, possíveis impactos na qualidade do efluente tratado final. Neste trabalho foi possível, através da técnica de respirométria em planta piloto, avaliar o perfil respirométrico do licor misto, na presença do NMP, quanto a possível toxicidade em diversas concentrações, de modo a identificar queda na qualidade do efluente tratado final.

PALAVRAS-CHAVE: Toxicidade de efluentes, respirometria, n-metil-2-pirrolidona.

INTRODUÇÃO

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.

A avaliação de tratabilidade surge como alternativa para conhecer os aspectos qualitativos e quantitativos da capacidade de tratamento das estações de tratamento 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, 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 NMP.

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

Verificar se o NMP pode causar algum tipo de impactos no desempenho do processo biológico de tratamento e na qualidade do efluente final tratado.

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

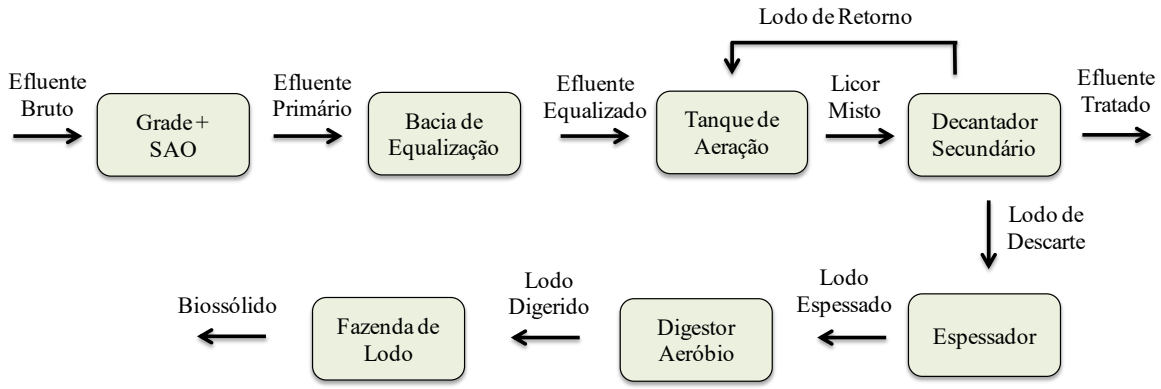
Avaliar os efeitos da toxicidade/inibição aguda na presença do NMP.

Estabelecer a concentração máxima de NMP a ser tratada na Estação de Tratamento de Efluentes.

METODOLOGIA

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

Figura 1 – Fluxograma da Estação de Tratamento de Efluentes



Fonte: Autoria própria, 2025.

Em sistemas aeróbios 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, consequentemente, 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, o n-metil-2-pirrolidona (NMP).

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.

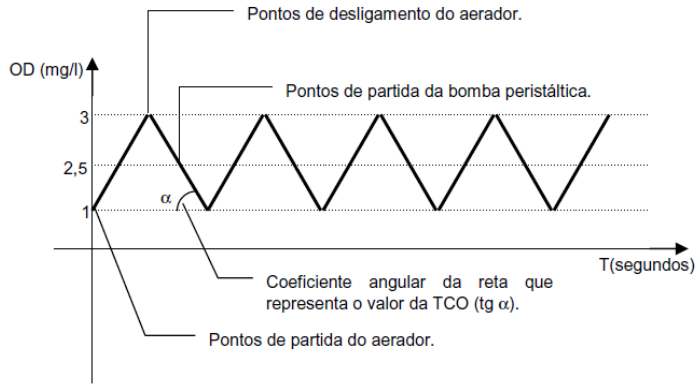


Fonte: Autoria própria, 2025.

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 (ODsup), quando, então, a aeração é interrompida, havendo redução na concentração de OD pelas bactérias, até chegar à concentração de OD mínima (ODinf), pré-estabelecida.

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



Fonte: Autoria propria, 2008.

Para o caso da Figura 3, a 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.

$$TCO = (ODsup - ODinf)/(\Delta t) \quad (1)$$

Onde:

TCO = Taxa de Consumo de Oxigênio (mg/L.h).
ODsup = Oxigênio Dissolvido superior (mg/L).
ODinf = 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:

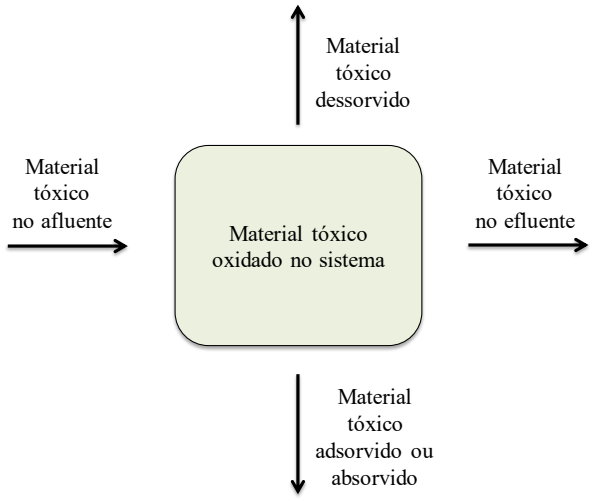
O primeiro é a transformação – onde ocorre a oxidação biológica da substância tóxica com formação de novos produtos.

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.

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

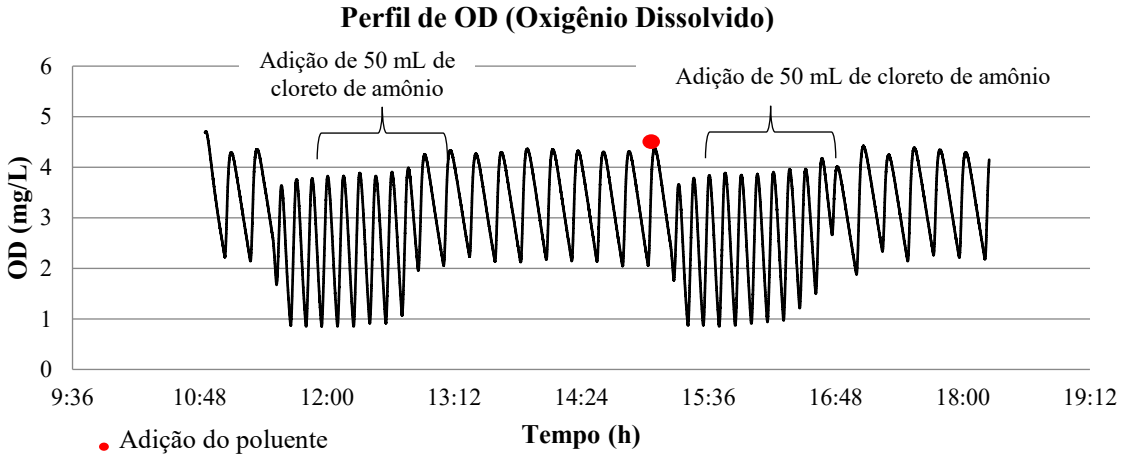


Fonte: FERNANDES et al. 2015.

Nesta avaliação de tratabilidade, em se tratando de compostos orgânicos do ciclo do carbono, espera-se que ocorra preferencialmente a oxidação do material nos reatores nas unidades de tratamento biológica por lodos ativados com aeração prolongada.

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.



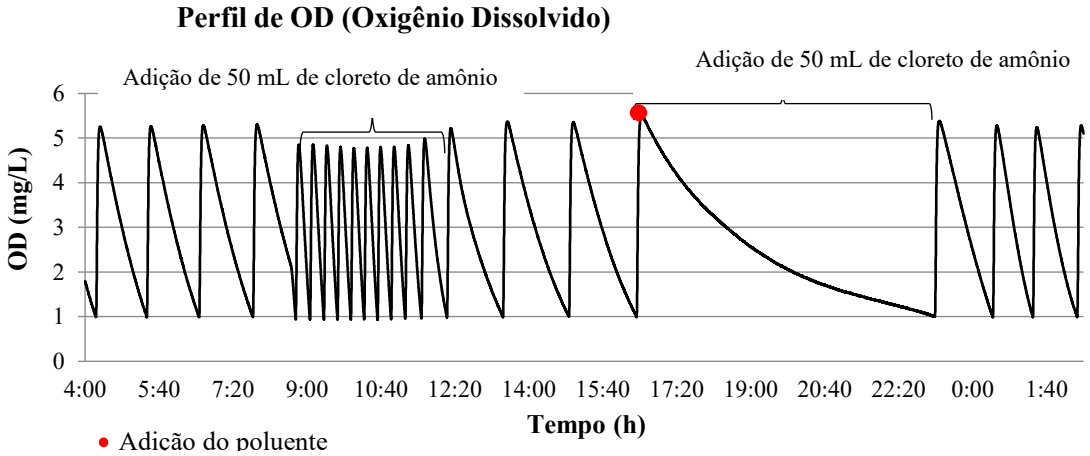
Fonte: Autoria própria, 2025.

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-adição 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, 2025.

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).

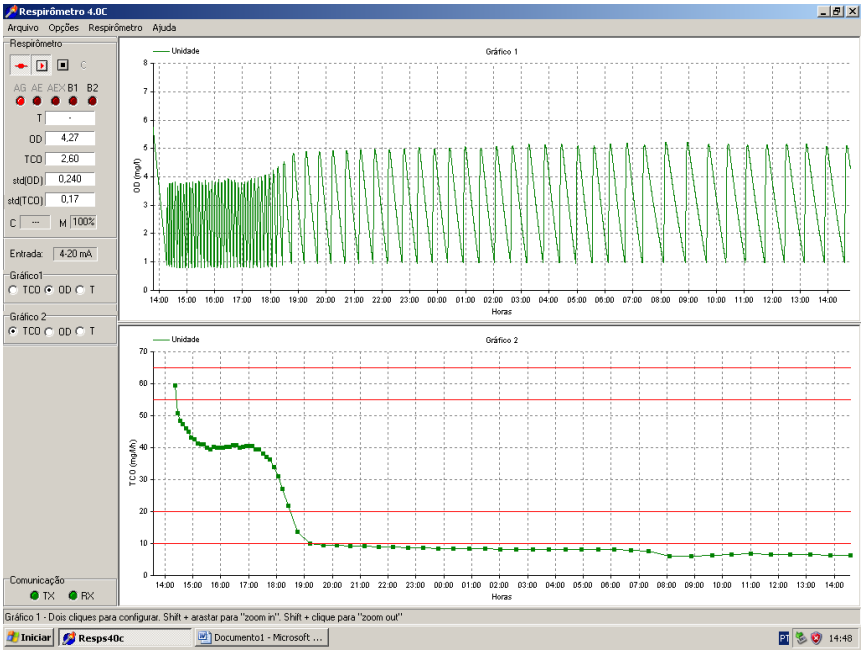
Se nenhum dos mecanismos ocorrerem, o material será lançado no efluente tratado final. Em se tratando de NMP espera-se que ocorra a oxidação para compostos associados ao ciclo do nitrogênio, dióxido de carbono nos reatores biológicos estritamente aeróbios.

Os ensaios foram realizados sob aquecimento de modo a refletir com fidelidade a temperatura em escala real, que opera na faixa de 28°C a 34°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 – Respirograma do perfil respirométrico da fase endógena do lodo do licor misto.



Fonte: Autoria própria, 2021.

ARANJO EXPERIMENTAL

Para simular o sistema de tratamento biológico por lodos ativados foi utilizado uma planta piloto em escala de bancada laboratorial, dotado de um reator em acrílico com volume de seis litros para simular o que ocorre no tanque de aeração em escala real, sendo utilizado um respirômetro para geração dos respectivos respirogramas.

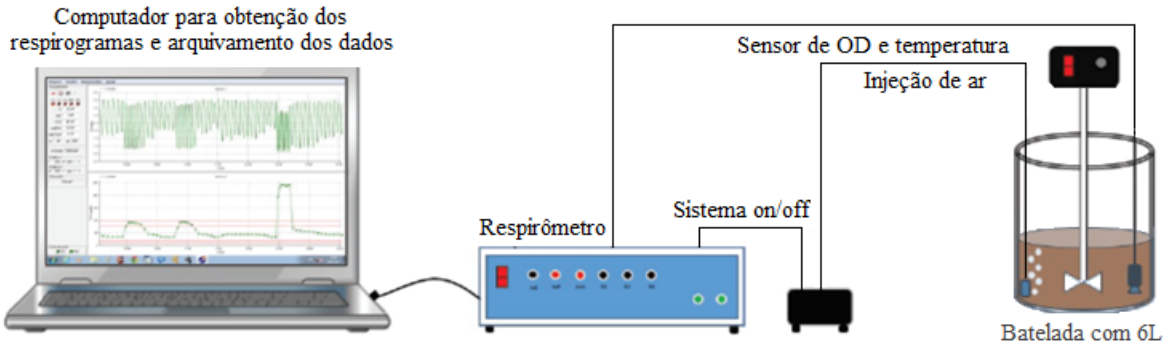
O respirômetro é composto de um computador e unidades periféricas com destaque para o reator biológico, sonda de oxigênio dissolvido do tipo ótico dotado de sensor de temperatura, agitador, aerador e aquecedor. Neste experimento foi utilizado o respirômetro Beluga®.

No reator, foi utilizado o licor misto (lodo ativado) proveniente do sistema de tratamento por lodos ativados em escala real, pois representam fielmente as condições de tratamento da ETE.

A agitação e aeração promovem a homogeneização e oxigenação do licor misto, nessa ordem. O sensor de OD acompanha as variações de oxigênio dissolvido no meio, o qual indica o momento para adição do poluente e/ou substrato.

A Figura 8 mostra um esquema simplificado do respirômetro Beluga® e suas unidades periféricas.

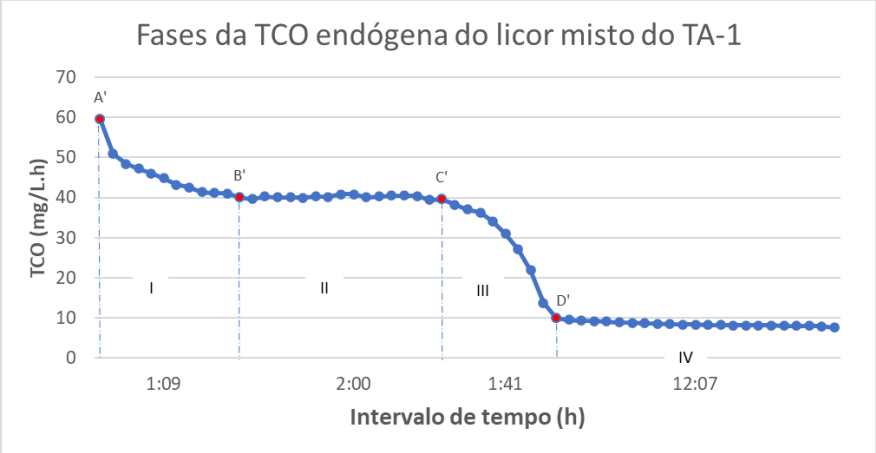
Figura 8 – Esquemático do equipamento utilizado.



Fonte: Adaptado de SILVA FILHO et al. 2015.

A Figura 9 mostra de forma simplificada, as diversas fases da respiração exógena e endógena do licor misto por lodos ativados de um dos reatores em escala real. As áreas identificadas podem ser resumidas conforme considerações abaixo.

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



Fonte: Autoria própria, 2025

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

Área (I)/TCO exógena – 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)/TCO exógena – 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)/TCO exógena – 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.

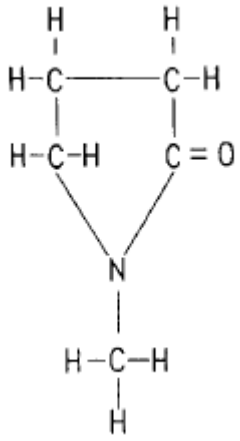
Área (IV)/TCO endógena –. Esta área representa a fase endógena do lodo. Nesta área, a taxa de decaimento do resíduo endógeno é lenta e, pode ocorrer por um longo período. Nesta fase a biomassa de microorganismos respira para manutenção das suas principais funções vitais.

CARACTERÍSTICAS DOS COMPOSTOS

n-metil-2-pirrolidona

O N-Metil-2-Pirrolidona (NMP) é um solvente polar de alto desempenho, utilizado principalmente em aplicações industriais que exigem forte poder de solvência, estabilidade química e térmica.

Características	Fórmula

Fórmula molecular: C_5H_9NO. Peso molecular: 99,13 g/mol. Estado físico: Líquido. Cor: Incolor. Concentração: 99,9% Solubilidade em água: solúvel em água. Densidade: 1,028 - 1,035.	

No caso dos reatores da ETE da cetrel onde existe uma variedade de aceptores de elétrons disponíveis no licor misto, as bactérias utilizam a espécie química mais disponível e que produz maior energia, neste caso, o oxigênio dissolvido, em seguida o nitrato, fosfato, sulfatos e por último o dióxido de carbono.

Cloreto de amônia

- Fórmula molecular: NH_4Cl
- 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 ºC.
- Densidade: 1,528 kg/L = 1,528 g/mL.

RESULTADOS OBTIDOS

Foi realizado uma série de 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 o substrato padrão de acetato de sódio.

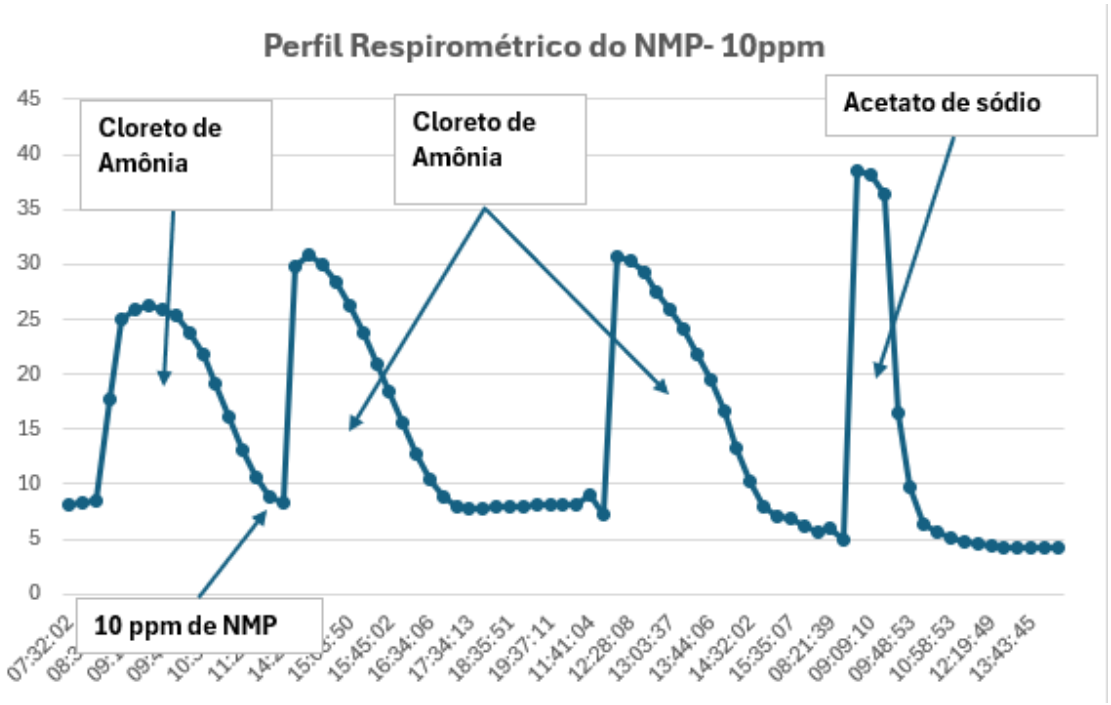
Experimento 1 – 10 mg/L de NMP

No experimento 1, conforme Figura abaixo o perfil respirométrico do licor misto do reator biológico por lodos ativados da ETE, submetido a concentração de 10 ppm de NMP, cloreto de amônia e acetado de sódio.

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 1 com o NMP.

Figura 10: perfil respirométrico do NMP (10ppm).



O perfil respirométrico foi construído a partir do licor misto do reator da ETE da Cetrel denominado de TA-1.

Quando obtido a TCO endógena menor que 10mg/L.h, foi adicionado 50 mL do cloreto de amônia e, conforme o gráfico indicou a ocorrência de nitrificação para o licor misto do reator do TA-1 da ETE.

Em seguida foi adicionado o volume de 100 mL de uma solução contendo 10ppm de NMP e, conforme o gráfico não ocorreu demanda de consumo de oxigênio quando da adição do NMP na fase endôgena.

Uma nova adição de cloreto de amônia ocorreu e, conforme o gráfico a TCO máxima se manteve em 31 mg/L.h quando comparado com a adição de cloreto de amônia anterior, indicando a ocorrência de nitrificação para o licor misto do reator do TA-1 da ETE após a adição do NMP. Verifica-se que o NMP na concentração de 10 mg/L não promoveu nenhum tipo de inibição/toxicidade na biomassa de microrganismos do reator biológico por lodos ativados.

Uma nova adição de 50 mL de cloreto de amônia foi realizada para confirmar a capacidade de nitrificação do sistema de tratamento biológico por lodos ativados e evidenciar que os organismos autotróficos responsáveis pela oxidação do ciclo do nitrogênio não foram afetados.

Finalmente foi adicionado à solução padrão de acetado de sódio para evidência que não existe inibição para os organismos heterotróficos nesta concentração.

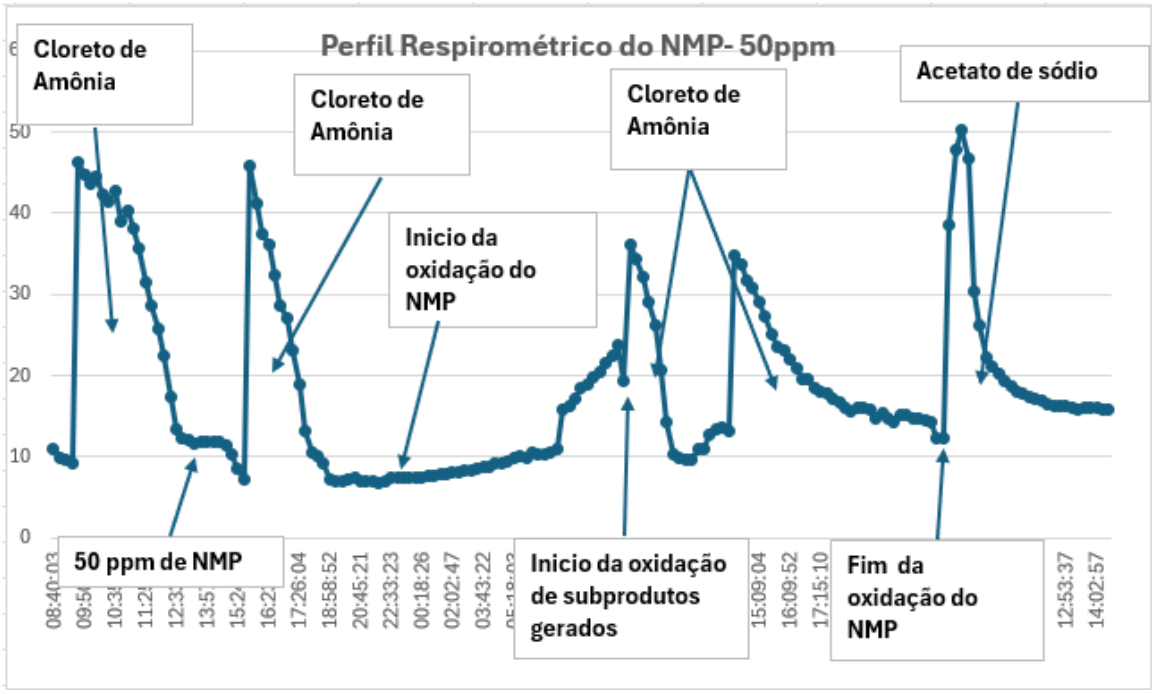
Experimento 2 – 50 mg/L de NMP.

No experimento 2, conforme Figura 11 abaixo, o perfil respirométrico do licor misto do reator biológico por lodos ativados da ETE, submetido a concentração de 50 ppm de NMP, cloreto de amônia e acetado de sódio.

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

A Figura abaixo traz o respirograma referente ao experimento 2 com o NMP.

Figura 11: perfil respirométrico do NMP (50ppm).



O perfil respirométrico foi construído a partir do licor misto do reator da ETE da Cetrel denominado de TA-1.

Quando obtido a TCO próximo da endógena de 10 mg/L.h, foi adicionado 50 mL do cloreto de amônia e, conforme o gráfico indicou a ocorrência de nitrificação para o licor misto do reator do TA-1 da ETE.

Em seguida foi adicionado o volume de 100 mL de uma solução contendo 50ppm de NMP e, conforme o gráfico não ocorrendo demanda de consumo de oxigênio quando da adição do NMP na fase endôgena.

Uma nova adição de cloreto de amônia ocorreu e, conforme o gráfico a TCO máxima se manteve em 46 mg/L.h quando comparado com a adição de cloreto de amônia anterior, indicando a ocorrência de nitrificação para o licor misto do reator do TA-1 da ETE após a adição do NMP. Verifica-se que o tempo para a oxidação do cloreto de amônia após a adição do NMP aumentou em aproximadamente uma hora indicando potencial inibição do NMP na biomassa de microrganismos.

Após aproximadamente 09 (nove) horas de lançamento de 50ppm de NMP, o perfil respirométrico indica que as bactérias heterotróficas iniciaram um processo de oxidação do NMP com uma taxa de consumo de oxigênio exponencial atingindo uma TCO máxima de 24mg/L.h. Este comportamento indica que o NMP na concentração testada de 50 mg/L será metabolizado no tempo.

Uma nova adição de 50 mL de cloreto de amônia foi realizada no início do processo de oxidação do NMP. A área associada a degradação do cloreto de amônia quando comparada com as duas áreas antes e após a adição do NMP indica a ocorrência de uma inibição/toxicidade para os organismos autotróficos responsáveis pela oxidação do ciclo do nitrogênio, sendo esta inibição avaliada em 33% considerada neste ensaio como uma significativa inibição/toxicidade.

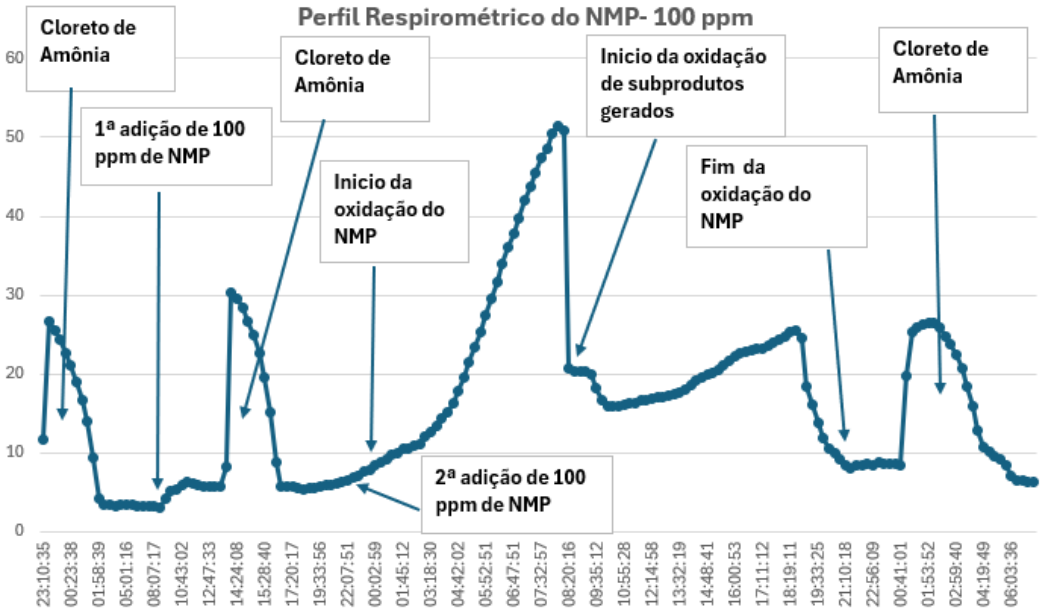
Experimento 3 – 100 mg/L de NMP.

No experimento 3, conforme Figura 12 abaixo o perfil respirométrico do licor misto do reator biológico por lodos ativados da ETE, submetido a concentração de 100ppm de NMP, cloreto de amônia e acetado de sódio.

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

A Figura abaixo traz o respirograma referente ao experimento 3 com o NMP.

Figura 12: perfil respirométrico do NMP (100ppm).



O perfil respirométrico foi construído a partir do licor misto do reator da ETE da Cetrel denominado de TA-1.

Quando obtido a TCO próximo da endógena, foi adicionado 50 mL do cloreto de amônia e, conforme o gráfico indicou a ocorrência de nitrificação para o licor misto do reator do TA-1 da ETE da Cetrel.

Em seguida adicionado o volume de 100 mL de uma solução contendo 100ppm de NMP e, conforme o gráfico ocorreu pequena demanda de consumo de oxigênio quando da adição do NMP na fase endôgena.

Uma nova adição de cloreto de amônia ocorreu e, conforme o gráfico indicou uma pequena elevação da TCO máxima quando comparando com a adição do cloreto de amônia antes do NMP, TCO máxima de 27mg/L.h para 30mg/L.h indicando a ocorrência de nitrificação para o licor misto do reator do TA-1 da ETE da Cetrel após a adição do NMP naquele instante.

Após aproximadamente 15 (quinze) horas de lançamento de 100ppm de NMP, o perfil respirométrico indica que as bactérias heterotróficas iniciaram um processo de oxidação do NMP que durou aproximadamente 8(oito) horas com uma taxa de consumo de oxigênio exponencial com TCO máxima de 51mg/L.h. Foi coletado uma amostra do sobrenadante do reator nesta etapa e o resultado sugere que o compostos n-metil-2-pirrolidona está sendo gradativamente oxidado para o 2-pirrolidona e o composto metano-amina.

Após atingir a TCO máxima de 51mg/L.h, ocorreu uma redução imediata da TCO para 20mg/L.h, iniciando neste instante um processo de degradação de espécies químicas lentamente biodegradável possivelmente associado a presença do 2-pirrolidona e metano-amina considerada neste perfil como frações mais assimiláveis pela biomassa de bactérias do tratamento por lodos ativados. Este período necessitou de aproximadamente 12(doze) horas. Após este período chega-se a TCO endógena de 8,0mg/L.h.

E finalmente, a adição de 50 mL de cloreto de amônia. A área associada a degradação do cloreto de amônia quando comparada com a área após a adição do NMP promoveu uma inibição/toxicidade para os organismos autotróficos responsáveis pela oxidação do ciclo do nitrogênio de 25% considerada significativa inibição/ toxicidade.

O resultado de N-Metil-2-Pirolidona no sobrenadante do licor misto do reator da ETE da Cetrel foi de 0,182 mg/L.

O resultado de N-Metil-2-Pirolidona no lodo do licor misto do reator da ETE da Cetrel no final do ensaio foi de 0,010 mg/L e, no sobrenadante final foi de 0,010mg/L.

O resultado de N-Metil-2-Pirolidona no efluente tratado final foi de 0,241 mg/L no final do teste na concentração de 100ppm.

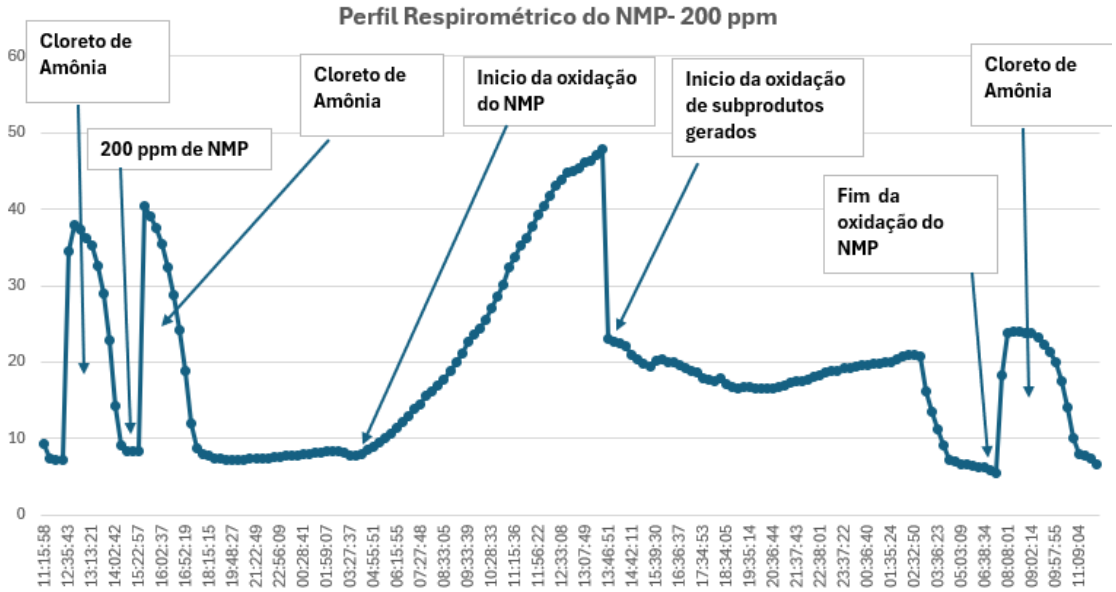
Experimento 4 – 200 mg/L de NMP

No experimento 4, conforme Figura 13 abaixo o perfil respirométrico do licor misto do reator biológico por lodos ativados da ETE, submetido a concentração de 200ppm de NMP, cloreto de amônia e acetado de sódio.

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

A Figura 13 abaixo traz o respirograma referente ao experimento 4 com o NMP.

Figura 13: perfil respirométrico do NMP (200ppm).



O perfil respirométrico foi construído a partir do licor misto do reator da ETE da Cetrel denominado de TA-1.

Quando obtido a TCO endógena menor que 10 mg/L.h, foi adicionado 50 mL do cloreto de amônia e, conforme o gráfico indicou a ocorrência de nitrificação para o licor misto do reator do TA-1 da ETE da Cetrel.

Em seguida adicionado o volume de 100 mL de uma solução contendo 200ppm de NMP e, conforme o gráfico não ocorreu nenhuma demanda de consumo de oxigênio quando da adição do NMP.

Uma nova adição de cloreto de amônia ocorreu e, conforme o gráfico indicou uma pequena elevação da TCO máxima quando comparando as duas adições de cloreto de amônia de 37mg/L.h para 40mg/L.h indicando uma melhora na ocorrência de nitrificação para o licor misto do reator do TA-1 da ETE após a adição do NMP.

Após aproximadamente 14 (quatorze) horas de lançamento de 200ppm de NMP, o perfil respirométrico indica que as bactérias heterotróficas iniciaram um processo de oxidação do NMP que durou aproximadamente 8(oito) horas com uma taxa de consumo de oxigênio exponencial com TCO máxima de 48mg/L.h. Foi coletado uma amostra do sobrenadante do reator nesta etapa e o resultado sugere que o compostos n-metil-2-pirrolidona está sendo gradativamente oxidado para o 2-pirrolidona e o composto metano-amina.

O perfil respirométrico após as oito horas aproximadas, apresentou uma TCO máxima de 48mg/L.h e, reduziu para 23mg/L.h, iniciando neste instante um processo de degradação de espécies químicas lentamente biodegradável possivelmente associado a presença do 2-pirrolidona e metano-amina. Este período necessitou de aproximadamente 13(treze) horas. Após este período chega-se a TCO endógena de 5,5mg/L.h.

E finalmente, a adição de 50 mL de cloreto de amônia. A área associada a degradação do cloreto de amônia quando comparada com a área após a adição do NMP promoveu uma inibição/toxicidade para os organismos autotróficos responsáveis pela oxidação do ciclo do nitrogênio de 44% considerada toxicidade aguda. Com a continuidade da adição do poluente existe potencial para se converter em uma toxicidade crônica.

O licor misto do reator antes da adição do NMP apresentou concentração de sólidos suspensos de 5300mg/L, sólidos suspensos fixos de 800mg/L e de sólidos suspensos voláteis de 4500mg/L.

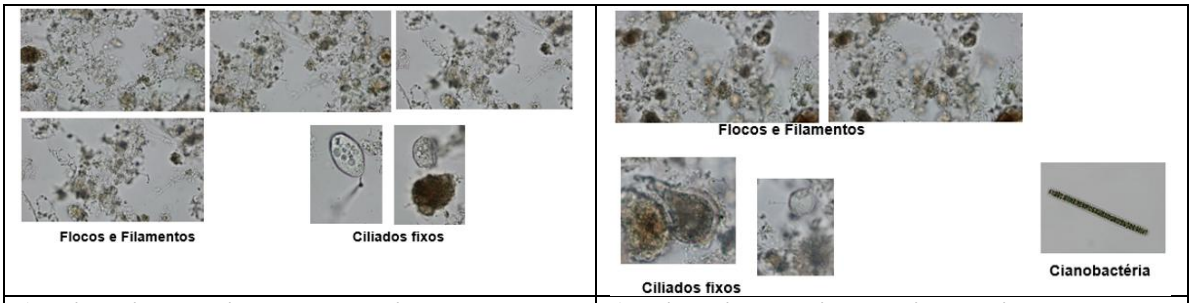
O licor misto do reator da ETE no final do ensaio com NMP(200ppm) apresentou concentração de sólidos suspensos de 4850mg/L, sólidos suspensos fixos de 725mg/L e de sólidos suspensos voláteis de 4125mg/L.

O resultado de N-Metil-2-Pirolidona no efluente tratado final foi de 0,241 mg/L no final do teste para concentração de 200ppm.

Avaliação Microscópica do licor misto dos reatores

Durante as dosagens do NMP e dos substratos nos reatores biológicos, foram coletadas amostras do lodo para análise microscópica para identificar possível correlação entre os organismos vivos do reator biológico quando da presença do NMP.

A Figura 14 abaixo apresentam os organismos vivos do reator biológico antes e depois da adição do NMP.



Análise microscópica antes da adição do NMP	Análise microscópica depois da adição do NMP

Figura 14 – Organismos no licor misto da planta piloto.

A diversidade de protozoários encontrados no licor misto, com destaque para os filamentos em média densidade, ciliados fixos raros e cianobactérias raras evidenciam um ambiente em condições saudáveis e em equilíbrio, associados a uma boa formação do floco evidenciado em todas as concentrações de NMP testadas.

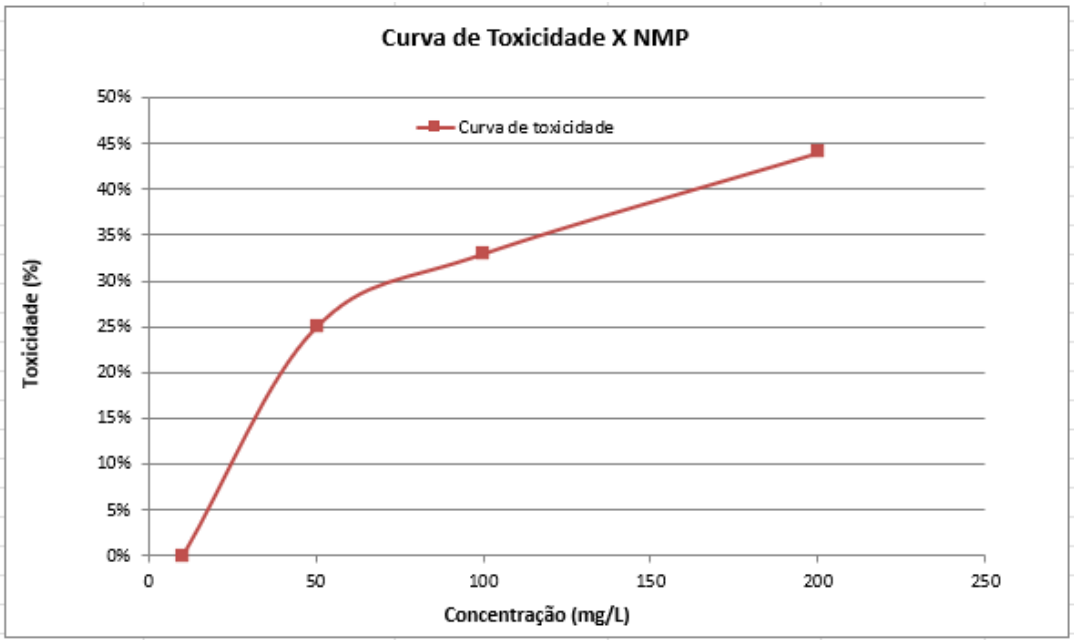
ANÁLISE E DISCUSÃO DOS RESULTADOS

Curva de toxicidade

A partir dos respirogramas obtidos das diversas concentrações testadas do composto NMP, foi possível construir uma curva de toxicidade apresentada na Figura 15.

A curva de toxicidade foi obtida mediante a redução percentual da taxa máxima de consumo de oxigênio dos organismos nitrificantes. Esta redução está associada à exposição dos microrganismos autotróficos com o NMP, sendo estes seres autotróficos os mais sensíveis no processo aeróbio por lodos ativados no interior dos reatores biológicos em escala real.

Figura 15: Perfil da curva de toxicidade para o NMP



O perfil da toxicidade vario entre 0%(10mg/L de NMP) e 44%(200mg/L de NMP).

CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, foi possível fazer as seguintes considerações:

A obtenção dos perfis respirométricos do lodo ativado da ETE da Cetrel, quando da presença de NMP indicaram nas concentrações testadas ocorrência de toxicidade para os organismos autotróficos para concentrações acima de 10mg/L de NMP.

Os perfis respirométricos obtidos com o lodo ativado da ETE da Cetrel, quando em contato com o NMP nas concentrações de 200mg/L, 100mg/L e 50mg/L apresentaram toxicidade em caráter agudo de 44%, 33% e 25%, respectivamente.

È possível afirmar de acordo com a curva de toxicidade do NMP, que concentrações acima de 10mg/L devem ser mais bem avaliadas em uma escala de concentrações menores, devido ao comportamento de inflexão da curva de modo a permitir a partir de qual concentração de NMP que ocorre a degradação por organismos heterotróficos a partir da fase endógena do licor misto gerando subprodutos menos biodegradáveis e consequentemente toxicidade para os organismos autotróficos.

Para o perfil respirométrico obtido com o lodo ativado da ETE da Cetrel na concentração de 10mg/L, não foi evidenciado toxicidade em contato com o NMP.

Foi possível concluir a partir dos testes com NMP nas concentrações de 200mg/L, 100mg/L e 50mg/L, que ocorre a formação de subprodutos lentamente biodegradáveis na fase endógena do licor misto por lodos ativados, sendo seu principal mecanismo de oxidação possivelmente com uso de enzimas específicas pela via oxidativa por adsorção e/ou absorção destes no lodo do licor misto dos reatores biológicos aplicados aos organismos heterotróficos.

A avaliação de tratabilidade, pela técnica da respirometria, se mostrou uma boa alternativa para conhecer os aspectos qualitativos e quantitativos do NMP quanto a sua toxicidade caso forem tratados na ETE da Cetrel e seus impactos no sistema de tratamento.

O NMP não foi capaz de promover processos de inibição no metabolismo para os microorganismos heterotróficos do licor misto do reator da ETE da Cetrel nas concentrações testadas.

A tentativa de uso do NMP, utilizado como solvente, de modo a permitir sua substituição ao Fenol, por exemplo, não apresentou resultados satisfatórios quanto a biodegradabilidade para sistemas de tratamento biológico por lodos ativados devido a sua toxicidade evidenciada nos ensaios a partir da concentração de 10mg/L

Estudos realizados por (FERNANDES et al. 2014), indicaram que o Fenol em concentrações inferiores a 10mg/L apresentou ser mais tóxico quando comparado com o NMP.

Desta forma, entende-se que há grande probabilidade de ocorrer impactos na saúde do licor misto dos reatores biológicos com destaque para os organismos autotróficos responsáveis pelo ciclo do nitrogênio nas etapas de nitrificação.

Portanto, não recomendamos o uso do NMP em substituição ao Fenol como solvente na indústria de petróleo quando em seu efluentes apresentarem concentrações acima de 10mg/L sob o risco de descumprimento dos parâmetros de controle operacional do sistema de tratamento biológico por lodos ativados e consequentemente descumprimento legal.

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. Disponivel 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. **APHA (2017)** (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*).

5. 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.

6. 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 aerobio 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.

7. FIOCRUZ. Toxicidade. **Fiocruz**. Disponivel em: <http://www.fiocruz.br/biosseguranca/Bis/lab_virtual/toxidade.html>. Acesso em: 10 jun. 2018.

8. HAANDEL, A. V.; MARAIS, G. O. Comportamento do Sistema de lodo Ativado. Campina Grande: Editora Eletronica, v. 1, 1999.

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. 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.

11. 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.

12. 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.