

## *Tese de Doutorado*

# **Estudo da Influência de Compostos Recalcitrantes na Remoção de Matéria Orgânica Biodegradável no Tratamento de Efluente de Refinarias de Petróleo**

**Laerte de Medeiros Barros Júnior**

**Natal, dezembro de 2008**

# **Laerte de Medeiros Barros Júnior**

## **Estudo da Influência de Compostos Recalcitrantes na Remoção de Matéria Orgânica Biodegradável no Tratamento de Efluente de Refinarias de Petróleo**

Tese apresentada ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pré-requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação do Prof<sup>ª</sup>. Dra. Gorete Ribeiro de Macedo e co-orientação do Prof. Dr. Willibaldo Schmidell Netto.

**Natal / RN  
Dezembro de 2008**

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Barros Júnior, Laerte de Medeiros.

Estudo da influência de compostos recalcitrantes na remoção de matéria orgânica biodegradável no tratamento de efluente de refinarias de petróleo / Laerte de Medeiros Barros Júnior – Natal, RN, 2008.

206 f. : il.

Orientadora : Gorte Ribeiro de Macedo.

Co-Orientador : Willibaldo Schmidell Netto.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Respirimetria – Tese. 2. Toxicidade – Tese. 3. Processo fotoquímico - Tese. 4. Processo biológico – Tese. 5. Adaptação da biomassa – Tese. 6. Lodos ativados – Tese. I. Macedo, Gorte Ribeiro de. II. Schmidell Netto, Willibaldo. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 66.0 (043.2)

# Resumo

BARROS JÚNIOR, L. M. – **Estudo da Influência de Compostos Recalcitrantes na Remoção de Matéria Orgânica Biodegradável no Tratamento de Efluente de Refinarias de Petróleo.** Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Áreas de Concentração: Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural, Natal, Rio Grande do Norte.

**Orientadores:** Profa. Dra. Gorete Ribeiro de Macedo e Prof. Dr. Willibaldo Schmidell

---

Os despejos líquidos provenientes de refinarias de petróleo contêm elevadas concentrações de compostos de difícil degradação, dos quais destacam-se: fenóis, amônia, cianetos, óleos e graxas e os aromáticos mono e polinucleares: benzeno, tolueno e xileno (BTX), acenafteno, naftaleno e nitrobenzeno. Sabe-se que a atividade de microrganismos pode ser reduzida na presença de substâncias, genericamente chamadas de inibidores, afetando adversamente um processo biológico de tratamento de águas residuárias. A escassez de dados na literatura sobre o assunto, motivou a realização de um levantamento bibliográfico, objetivando inicialmente avaliar o estado da arte. O presente trabalho teve como principal objetivo avaliar a influência de moléculas tóxicas, presentes em despejos de refinarias de petróleo, na biodegradação de matéria orgânica. Tomou-se como modelo de substrato a glicose em virtude de ser um composto facilmente biodegradável. O trabalho foi dividido em três etapas: i) levantamento dos compostos recalcitrantes e investigação da estratégia de remoção de fenol através de processos biológico e fotoquímico-biológico, ii) adaptação da biomassa e iii) avaliação do efeito inibitório de alguns compostos na biodegradação da glicose. Os ensaios de degradação do fenol foram realizados em um sistema de lodos ativados e em reator fotoquímico. Os resultados mostraram que o processo fotoquímico – biológico foi o mais eficiente na degradação do fenol, mostrando o potencial da utilização do tratamento combinado, fotoquímico – biológico, em relação ao processo biológico na remoção de fenol presente em efluentes industriais. Na etapa de adaptação, foi empregado um lodo proveniente de uma indústria petroquímica. Os resultados mostraram, para as condições operacionais utilizadas ( $\text{pH} = 7,0$ ;  $\text{OD} \geq 2,0 \text{ mg/L}$ ;  $R_S = 20$  dias e  $\theta_H$  de 31,2 e 20,4 horas), uma rápida adaptação da biomassa a um despejo sintético contendo os principais compostos inibidores presentes em efluentes de refinarias de petróleo. Outra etapa deste estudo consistiu no uso da respirometria para avaliação da toxicidade dos compostos selecionados sobre a velocidade de consumo de oxigênio, tanto para biomassa não adaptada como para adaptada à presença dos compostos inibidores. O lodo adaptado apresentou maior capacidade de degradação, tendo menor sensibilidade aos seus efeitos tóxicos. A metodologia de respirometria mostrou-se atraente e prática, pois utilizando-se análises laboratoriais simples e rápidas, tais como: Demanda Química de Oxigênio (DQO), oxigênio dissolvido (OD) e Sólidos em Suspensão Voláteis (SSV), é possível efetuar a seleção de lodos para a partida de instalações, os quais permitem prever o comportamento futuro em sistemas de tratamento aeróbio, pelo menos no início da operação.

## Palavras chaves:

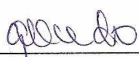
Toxicidade, Refinaria de Petróleo, Fotoquímico, Biológico, Adaptação, Respirometria.

**Laerte de Medeiros Barros Júnior**

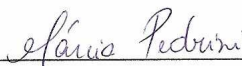
**Estudo da Influência de Compostos Recalcitrantes na Remoção de Matéria Orgânica  
Biodegradável no Tratamento de Efluentes de Refinarias de Petróleo.**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Aprovado em 15 de dezembro de 2008.



Prof. Dra. Gorete Ribeiro de Macedo  
Orientador – UFRN



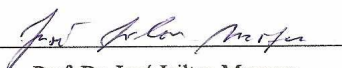
Prof. Dra. Márcia Regina da S. Pedrini  
Membro Interno – UFRN



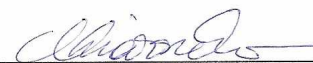
Prof. Dr. Willibaldo Schmidell Netto  
Co-Orientador - UFSC



Dr. Wilaci Eutrópio Fernandes Júnior  
Membro Externo – UNRNCE/Petrobras



Prof. Dr. José Jailton Marques  
Membro Externo - UFS



Prof. Dr. Osvaldo Chivovone Filho  
Membro Interno - UFRN

# Abstract

BARROS JÚNIOR, L. M. – **Studies of hard-to-degrade compounds influence on removal of biodegradable organic material from petroleum refinery wastewaters.** Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Áreas de Concentração: Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural, Natal, Rio Grande do Norte.

**Orientadores:** Profa. Dra. Gorete Ribeiro de Macedo e Prof. Dr. Willibaldo Schmidell

Petroleum Refinery wastewaters (PRW) have hard-to-degrade compounds, such as: phenols, ammonia, cyanides, sulfides, oils and greases and the mono and polynuclear aromatic hydrocarbons: benzene, toluene and xylene (BTX), acenaphthene, nitrobenzene and naphthalene. It is known that the microorganisms activity can be reduced in the presence of certain substances, adversely affecting the biological process of wastewater treatment. This research was instigated due the small number of studies regarding to this specific topic in the available literature. This body of work aims to evaluate the effect of toxic substances on the biodegradability of the organic material found in PRW. Glucose was chosen as the model substrate due to its biodegradable nature. This study was divided into three parts: i) a survey of recalcitrant compounds and the removal of phenol by using both biological and photochemical-biological processes; ii) biomass acclimation and iii) evaluation of the inhibitory effect certain compounds have on glucose biodegradation. The phenol degradation experiments were carried out in an activated sludge system and in a photochemical reactor. The results showed the photochemical-biological process to be more effective on phenol degradation, suggesting the superiority of a combined photochemical-biological treatment when compared with a simple biological process for phenol removal from industry wastewaters. For the acclimation step, was used an activated sludge from industrial wastewaters. A rapid biomass acclimation to a synthetic solution composed of the main inhibitory compounds found in a PRW was obtained using the following operation condition: (pH = 7,0; DO  $\geq$  2,0 mg/L;  $R_S$  = 20 days e  $\theta_H$  = 31,2 and 20,4 hours), The last part was consisted of using respirometry evaluation toxicity effects of selected compounds over oxygen uptake rate to adapted and non adapted biomass in the presence of inhibitory compounds. The adapted sludge showed greater degradation capacity, with lower sensibility to toxic effects. The respirometry has proved to be very practical, as the techniques used were simple and rapid, such as: Chemical Oxygen Demand (COD), Dissolved Oxygen (DO), and Volatile Suspended Solids (VSS). Using the latter it is possible to perform sludge selection to begin the process; thus allowing its use for aerobic treatment system's behavior prediction.

## Key Words:

Toxicity, Petroleum Refinery, Photochemical, Biological, Acclimation, Respirometry.

*“O sucesso é medido não tanto pela posição que alguém alcançou na vida, mas pelos obstáculos que ela ultrapassou enquanto tentava vencer.”*  
*Brooker T. Washington*

*À minha Família:*

*Luciani Paola Rocha Cruz Barros*

*Leonardo Rocha Cruz de Freitas Barros*

*Margarida Fernandes de Freitas Barros*

*Laerte de Medeiros Barros*

*Marcus Aurélio de Freitas Barros*

*Que foram os alicerces de meu crescimento como pessoa e como profissional. A vocês, minha inesgotável gratidão.*



# Agradecimentos

Agradeço a Deus por sua infinita bondade em propocionar-me condições de realizar esta caminhada, iluminando o caminho para que eu pudesse concluir mais esta etapa da minha vida;

Aos professores doutores Gorete Ribeiro de Macedo e Willibaldo Schmidell que me orientaram com objetividade, profissionalismo e bastante dedicação. Agradeço também pela paciência e por acreditarem na conclusão deste trabalho, mesmo com tantas interrupções que ocorreram durante o período;

Ao Laboratório de Engenharia Bioquímica da UFRN, que forneceu toda a estrutura para realização da parte experimental do trabalho;

À minha esposa e meu filho, pelo apoio e amor que tornaram mais fácil o caminho para conclusão deste trabalho;

Aos meus pais, que com seu eterno amor e carinho me apóiam por todos estes anos;

Aos professores do PPGEQ que tiveram sempre a paciência e boa vontade em transmitir suas disciplinas de forma clara e precisa;

Aos professores Doutores Osvaldo Chiavone e Cláudio Oller, coordenadores do projeto PROCAD, programa este que possibilitou a realização dos ensaios no Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo;

Aos professores Doutores Everaldo Silvino e Márcia Pedrini, pela colaboração para conclusão do trabalho;

Aos amigos do Laboratório de Simulação e Controle de Processos da USP, Antônio Carlos, Douglas, Ermílio, Airton, Geane, Isabela, Sara, Roseane e Denise pela colaboração nos trabalhos de laboratório;

Aos amigos do Laboratório de Engenharia Bioquímica, Márcio, Sanderson, Eliane, Alex, Edmilson, Franklin, Albina, Andréia, Daniele, Júlio e Ângela pela colaboração e incentivo;

Aos funcionários do PPGEQ, Cecília, Mazinha, Medeiros e Tyrone, pela ajuda constante e precisa na realização deste trabalho;

À ANP, pela concessão da bolsa.

Á todos que contribuíram direta e indiretamente pela realização deste trabalho.

# Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>2</b>
<b>2. ASPECTOS TEÓRICOS .....</b>	<b>6</b>
2.1 GERAÇÃO DOS DESPEJOS DE REFINARIAS DE PETRÓLEO.....	6
2.2 TRATAMENTO DE DESPEJOS DE REFINARIAS DE PETRÓLEO .....	9
2.3 DEGRADAÇÃO POR REAÇÃO FOTOQUÍMICA .....	11
2.4 TRATAMENTO SECUNDÁRIO DE EFLUENTES .....	12
2.4.1. <i>Considerações iniciais</i> .....	12
2.4.2. <i>Tratamento aeróbio de efluentes</i> .....	13
2.5 LODOS ATIVADOS .....	14
2.5.1. <i>Nitrificação</i> .....	20
2.5.2. <i>Microbiologia de lodos ativados</i> .....	22
2.5.3. <i>Sedimentação de lodo ativado</i> .....	24
2.5.3.1. Causas do surgimento de lodo filamentoso .....	24
2.5.3.2. Escuma nos decantadores secundários .....	26
2.5.4. <i>Adaptação da biomassa</i> .....	27
2.5.5. <i>Tratamento e disposição final de lodo</i> .....	28
2.5.6. <i>Tratamento de lodo estabilizado</i> .....	29
2.6 TRANSFERÊNCIA DE OXIGÊNIO E RESPIRAÇÃO MICROBIANA .....	30
2.6.1. <i>Transferência de oxigênio</i> .....	31
2.6.2. <i>Respiração microbiana</i> .....	35
2.7 PRINCÍPIOS DA RESPIROMETRIA .....	37
2.8 TOXICIDADE AOS MICRORGANISMOS .....	44
2.8.1. <i>Inibição competitiva</i> .....	45
2.8.2. <i>Inibição não-competitiva</i> .....	46
2.8.3. <i>Inibição incompetitiva</i> .....	47
<b>3. ESTADO DA ARTE.....</b>	<b>50</b>
3.1 TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTES CONTENDO SUBSTÂNCIAS TÓXICAS.....	50
3.2 PROCESSO FOTOQUÍMICO-BIOLÓGICO PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS .....	55
3.3 RESPIROMETRIA .....	58
3.3.1. <i>Desenvolvimento da metodologia</i> .....	58
3.3.2. <i>Aplicação da Técnica</i> .....	67
3.3.2.1. Quantificação de cargas tóxicas .....	68
3.3.2.2. Determinação de parâmetros cinéticos.....	75
<b>4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>79</b>
4.1 ESPAÇO FÍSICO.....	79
4.2 REAGENTES .....	79
4.3 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS .....	80
4.4 RESPIROMETRIA .....	81
4.4.1 <i>Microrganismos e meio</i> .....	81
4.4.2. <i>Aparelhagem para o experimento de respirometria</i> .....	81
4.4.3. <i>Procedimento</i> .....	82
4.4.4. <i>Adaptação do teste para compostos orgânicos voláteis</i> .....	84
4.5 DEGRADAÇÃO DE FENOL ATRAVÉS DE PROCESSOS BIOLÓGICO E FOTOQUÍMICO – BIOLÓGICO .....	84
4.5.1. <i>Descrição dos sistemas</i> .....	85
4.5.1.1. Reator fotoquímico .....	85
4.5.1.2. Reator biológico.....	87
4.6 ADAPTAÇÃO .....	88
4.6.1. <i>Despejo utilizado</i> .....	89
4.6.2. <i>Adaptação da biomassa</i> .....	90
4.6.3. <i>Sistema de lodos ativados</i> .....	91
4.6.4. <i>Operação do sistema</i> .....	93
4.6.5. <i>Localização dos pontos de amostragem e variáveis analisadas</i> .....	94
4.6.6. <i>Frequência de amostragem</i> .....	95

4.6.7. <i>Ensaio complementares</i> .....	95
4.6.7.1. Determinação do índice volumétrico de lodo (IVL).....	95
4.6.7.2. Determinação da velocidade de consumo de oxigênio (QO <sub>2</sub> ) .....	96
4.7 MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS.....	96
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>99</b>
5.1 LEVANTAMENTO DOS COMPOSTOS TÓXICOS .....	99
5.2. SELEÇÃO DO COMPOSTO RECALCITRANTE .....	100
5.3 ENSAIOS DE TOXICIDADE COM FENOL.....	101
5.4 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DO FENOL.....	103
5.4.1. <i>Processo Biológico</i> .....	103
5.4.2. <i>Processo Fotoquímico – Biológico</i> .....	105
5.5 ENSAIOS DE ATIVIDADE ESPECÍFICA COM LODO NÃO ADAPTADO.....	108
5.5.1. <i>Ensaio com glicose</i> .....	108
5.5.2. <i>Ensaio de inibição na presença de glicose</i> .....	115
5.5.2.1. Ensaio na presença de fenol.....	115
5.5.2.2. Ensaio na presença de sal .....	118
5.5.2.3. Ensaio na presença de óleo diesel.....	120
5.5.2.4. Ensaio na presença de amônia .....	123
5.5.2.5. Ensaio na presença de benzeno e tolueno.....	124
5.6 ADAPTAÇÃO .....	128
5.6.1. <i>Tempo de detenção hidráulico de 31,2 horas</i> .....	129
5.6.2. <i>Tempo de detenção hidráulico médio de 20,4 horas</i> .....	134
5.6.3. <i>Ensaio complementares</i> .....	140
5.7 ENSAIOS DE ATIVIDADE ESPECÍFICA COM LODO ADAPTADO .....	143
5.8 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE ATIVIDADE ESPECÍFICA COM LODO NÃO ADAPTADO E ADAPTADO À PRESENÇA DOS COMPOSTOS TÓXICOS .....	150
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>156</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>161</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>171</b>

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1. Condições operacionais para o processo de lodos ativados. Fonte: Dezzotti (2003).....	20
Tabela 2.2. Tipos de lodo filamentosos como indicadores das condições causando intumescimento. Fonte: Handell & Marais (1999).....	25
Tabela 2.3. Comparação dos métodos de medição da VCO. Fonte: Guimarães (2003).....	38
Tabela 2.4. Efeitos dos diferentes tipos de inibição sobre os parâmetros $V_{max}$ e $K_M$ . Fonte: Volskay et al., (1990). ....	48
Tabela 3.1. Velocidade de respiração para a biodegradação do ácido butírico na presença de clorobenzeno e tolueno. Fonte: Volskay Jr.; Grady Jr.; Tabak (1990).....	69
Tabela 3.2. Tipo de inibição causada por compostos orgânicos da lista do RCRA. Fonte: Volskay et al., (1990). ....	70
Tabela 3.3. Constantes cinéticas do modelo de Monod para a biodegradação do ácido butírico. Fonte: Volskay Jr; Grady Jr; Tabak (1990). ....	75
Tabela 4.1. Meio sintético básico. Fonte: Xiong et al., (1998).....	81
Tabela 4.2. Condições operacionais do processo fotoquímico. ....	86
Tabela 4.3. Tempo no reator fotoquímico em função da concentração de fenol para o processo combinado fotoquímico - biológico. ....	86
Tabela 4.4. Condições operacionais do processo biológico. ....	88
Tabela 4.5. Relação dos compostos constituintes do despejo sintético. ....	89
Tabela 4.6. Concentrações dos compostos inibidores do despejo sintético.....	90
Tabela 4.7. Número de análises nos diversos pontos de amostragem. ....	95
Tabela 5.1. Caracterização físico-química do afluente do sistema de tratamento biológico da refinaria de Capuava (SP).....	100
Tabela 5.2. Parâmetros cinéticos para degradação do fenol obtido pelo modelo de Andrews Modificado. ....	103
Tabela 5.3. Parâmetros cinéticos para degradação da glicose, obtidos pelos modelos de Monod e Andrews. ....	113
Tabela 5.4. Constantes cinéticas do modelo de Monod para os ensaios respirométricos com glicose utilizando a metodologia de respirometria adaptada para compostos orgânicos voláteis.....	115
Tabela 5.5. Parâmetros cinéticos do modelo de Andrews para biodegradação da glicose na presença de fenol, com os respectivos erros padrões. ....	117
Tabela 5.6. Parâmetros cinéticos para degradação da glicose na presença de sal obtidos pelo modelo Andrews, com os respectivos erros padrões. ....	120
Tabela 5.7. Parâmetros cinéticos do Modelo de Andrews Modificado para biodegradação da glicose na presença de óleo diesel. ....	122
Tabela 5.9. Parâmetros cinéticos para degradação da glicose na presença de benzeno e tolueno obtidos pelo modelo Andrews, com os respectivos erros padrões. ....	127
Tabela 5.10. Constantes cinéticas do modelo de Monod para os ensaios com glicose.....	144
Tabela 5.11. Constantes cinéticas do modelo de Andrews para os ensaios respirométricos com glicose na presença de cloreto. ....	147
Tabela 5.12. Constantes cinéticas do modelo de Monod para os ensaios respirométricos com glicose na presença de amônia.....	150
Tabela A.1. Variação da concentração de OD com o tempo para uma concentração de 50 mg/L de fenol (Figura 5.1).....	173
Tabela A.2. Resultados dos ensaios com fenol como única fonte de carbono e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews Modificado (Figura 5.2). ....	174
Tabela A.3. DQO afluente, efluente e eficiência de Remoção de fenol em função do período estudado para o sistema de lodos ativados (Figura 5.3).....	175
Tabela A.4. Variação da concentração de SSV e SST no tanque de aeração do sistema de lodos ativados (Figura 5.4).....	175
Tabela A.5. Eficiências de remoção de fenol em função dos processos fotoquímico e biológico para as concentrações iniciais de 60 e 1000 mg/L de fenol (figura 5.5).....	176
Tabela A.6. Eficiências de remoção do fenol em função dos processos biológico e fotoquímico-biológico para as concentrações iniciais de 60 e 1000 mg fenol/L (figura 5.6).....	176
Tabela B.1. Variação da concentração de OD com o tempo para uma concentração de 100 mg/L de glicose (Figura 5.7).....	178

Tabela B.2. Resultados dos ensaios com glicose como única fonte de carbono e ajuste ao modelo de Andrews para o lodo doméstico (Figura 5.8).	179
Tabela B.3. Resultados dos ensaios com glicose como única fonte de carbono e ajuste ao modelo de Andrews para o lodo industrial (Figura 5.9).	180
Tabela B.4. Resultados dos ensaios para faixa de concentração de glicose em que não foi observada inibição e ajuste ao modelo de Monod para o lodo doméstico (Figura 5.10).	181
Tabela B.5. Resultados dos ensaios a faixa de concentração de glicose em que não foi observada inibição e ajuste ao modelo de Monod para o lodo industrial (Figura 5.11).	182
Tabela B.6. Resultados experimentais e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod utilizando a metodologia de respirometria adaptada para compostos orgânicos voláteis (Figura 5.12).	182
Tabela B.7. Resultados dos ensaios com fenol na presença de glicose e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews para o lodo doméstico (Figura 5.13).	183
Tabela B.8. Resultados dos ensaios com fenol na presença de glicose e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews para o lodo industrial (Figura 5.14).	184
Tabela B.9. Inibição da biomassa em função concentração de fenol para o lodo doméstico e industrial e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod (Figura 5.15).	185
Tabela B.10. Resultados dos ensaios na presença de cloreto e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews (Figura 5.16).	186
Tabela B.11. Inibição da biomassa em função concentração de cloreto e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod (Figura 5.17).	187
Tabela B.12. Resultados dos ensaios com óleo diesel na presença de glicose e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews Modificado (Figura 5.18).	188
Tabela B.13. Inibição da biomassa em função concentração de óleo diesel e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod (Figura 5.19).	189
Tabela B.14. Resultados dos ensaios respirométricos na presença de amônio (Figura 5.20).	190
Tabela B.15. Estudo cinético de evaporação do benzeno sob contínua aeração e agitação em um frasco aberto (Figura 5.21).	190
Tabela B.16. Resultados dos ensaios com glicose na presença de benzeno e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews (Figura 5.22).	191
Tabela B.17. Resultados dos ensaios com glicose na presença de tolueno e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews (Figura 5.23).	192
Tabela B.18. Inibição da biomassa em função concentração de benzeno e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod (Figura 5.24).	193
Tabela B.19. Inibição da biomassa em função concentração de tolueno e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod (Figura 5.25).	194
Tabela C.1. Resultados obtidos para um tempo de detenção hidráulico de 31,2 horas.	196
Tabela C.2. Resultados obtidos para um tempo de detenção hidráulico de 20,4 horas.	198
Tabela C.3. Eficiências de remoção medianas de DQO total, DQO solúvel e fenol em função do tempo de detenção hidráulico.	199
Tabela C.4-1. Resultados obtidos para a alimentação.	199
Tabela C.4-2. Resultados obtidos para o tanque de aeração.	199
Tabela C.4-3. Resultados obtidos para o efluente final.	199
Tabela D.1. Resultados dos ensaios de respirometria com glicose e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod (Figura 5.40).	201
Tabela D.2. Resultados dos ensaios de respirometria com glicose na presença de fenol e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod (Figura 5.42).	202
Tabela D.3. Resultados dos ensaios de respirometria com glicose na presença de cloreto e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews (Figura 5.43).	203
Tabela D.4. Inibição da biomassa em função concentração de cloreto e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod (Figura 5.44).	204
Tabela D.6. Resultados dos ensaios de respirometria com glicose na presença de amônia e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod (Figura 5.46).	206

## Índice de Figuras

Figura 2.1. Etapas de remoção de matéria orgânica pela biomassa.....	14
Figura 2.2. Representação esquemática do princípio de funcionamento do sistema de lodo ativado.....	15
Figura 2.3. Esquema de um floco de lodo ativado.....	17
Figura 2.4. Resistências associadas à dissolução e ao consumo de oxigênio. ....	30
Figura 2.5. Interface gás-líquido com as películas estagnadas.. ....	32
Figura 2.6. Representação esquemática da variação de $QO_2$ com C, segundo a equação de Monod. ....	36
Figura 2.7. Cinética de inibição pelo substrato (curva A) e sem inibição (- - -; Eq. 2.30).. ....	43
Figura 3.1. Fluxograma da estação de tratamento de efluentes industriais da refinaria de petróleo Petrobrás-Capuava S.P. ....	51
Figura 3.2. Variação da concentração de SSV no tanque de aeração. ....	53
Figura 3.3. Porcentagem de remoção de COT após o tratamento fotoquímico (com custo de energia) e fotoquímico-biológico para a solução de <i>p</i> -NTS.....	56
Figura 3.4. Diagrama esquemático do respirômetro de Warburg. ....	59
Figura 3.5. Respirômetro aberto descontínuo.....	60
Figura 3.6. Respirômetro fechado utilizado no teste RIKA.....	62
Figura 3.7. Esquema do “ROD TOX”.....	63
Figura 3.8. Respirômetro “on line” N-COM BIOSCAN.....	65
Figura 3.9. Aparato para a medição automática da evolução do $CO_2$ . ....	67
Figura 3.10. Inibição da respiração da biomassa devido a um efluente sintético contendo NaCl ..... 74	74
Figura 3.11. Velocidade específica de consumo de oxigênio em função da concentração de glicose, bem como o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.....	76
Figura 4.1. Aparato experimental utilizado nos ensaios de respirometria. ....	82
Figura 4.2. Reator fotoquímico. ....	85
Figura 4.3. Sistema de lodos ativados. ....	87
Figura 4.4. Vista geral do sistema de lodos ativados, com suas respectivas ligações.....	92
Figura 4.5. Tanque de aeração.....	92
Figura 4.6. Decantador secundário. ....	93
Figura 4.7. Localização dos pontos de amostragem. ....	94
Figura 5.1. Variação da concentração de OD com o tempo para uma concentração de 50 mg/L de fenol. .....	101
Figura 5.2. Velocidade específica de respiração do lodo industrial em função da concentração de fenol e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews Modificado. ....	102
Figura 5.3. DQO afluente e efluente ao tanque de aeração e eficiência de remoção da DQO para o sistema de lodo ativado. ....	104
Figura 5.4. Variação da concentração de SSV e SST no tanque de aeração.....	105
Figura 5.5. Variação da eficiência de remoção de fenol em função dos processos fotoquímico e biológico para as concentrações iniciais de 60 e 1000 mg/L de fenol.....	106
Figura 5.6. Variação da eficiência de remoção do fenol em função do tipo de processo utilizado. ....	107
Figura 5.7. Variação da concentração de OD com o tempo. ....	109
Figura 5.8. Velocidade específica de respiração do lodo doméstico em função da concentração de glicose e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews. ....	110
Figura 5.9. Velocidade específica de respiração do lodo industrial em função da concentração de glicose e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews.....	110
Figura 5.10. Resultados experimentais e ajuste ao modelo de Monod para o lodo doméstico.....	111
Figura 5.11. Resultados experimentais e ajuste ao modelo de Monod para o lodo industrial. ....	112
Figura 5.12. Velocidade específica de respiração em função da concentração de glicose e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod para o lodo industrial.....	114
Figura 5.13. Velocidade específica de respiração em função da soma das concentrações de fenol e glicose e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews para o lodo doméstico. ....	116
Figura 5.14. Velocidade específica de respiração em função da soma das concentrações de fenol e glicose e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews para o lodo industrial. ....	116
Figura 5.15. Inibição da biomassa em função concentração de fenol para o lodo doméstico e industrial e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.....	118
Figura 5.16. Velocidade específica de respiração em função da concentração de cloreto e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews.....	119

Figura 5.17. Inibição da biomassa em função da concentração de cloreto e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.....	120
Figura 5.18. Velocidade específica de respiração em função da soma das concentrações de óleo diesel e glicose e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews.....	121
Figura 5.19. Inibição da biomassa em função da concentração de óleo diesel e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.....	122
Figura 5.20. Velocidade específica de respiração em função da concentração de amônio.....	123
Figura 5.21. Variação da concentração de benzeno com o tempo para o sistema sob agitação e aeração.....	124
Figura 5.22. Velocidade específica de respiração em função da soma das concentrações benzeno e glicose expressa em DQO e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews.....	125
Figura 5.23. Velocidade específica de respiração em função da soma das concentrações tolueno e glicose expressa em DQO e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews.....	126
Figura 5.24. Inibição da biomassa em função da concentração de benzeno e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.....	127
Figura 5.25. Inibição da biomassa em função da concentração de tolueno e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.....	128
Figura 5.26. Concentrações de DQO solúvel na alimentação e DQO total e solúvel no efluente final do sistema de lodo ativado.....	130
Figura 5.27. Eficiências de remoção de DQO total e solúvel para o sistema de lodos ativados.....	131
Figura 5.28. Variação da concentração de fenol na alimentação e efluente e eficiência de remoção de fenol para o sistema de lodos ativados.....	132
Figura 5.29. Valores de pH no interior do tanque de aeração do sistema de lodos ativados.....	133
Figura 5.30. Variação da concentração de SST e SSV no tanque de aeração do sistema de lodos ativados.....	134
Figura 5.31. Variação da concentração de DQO na alimentação e de DQO total e solúvel no efluente final do sistema de lodos ativados.....	135
Figura 5.32. Eficiências de remoção de DQO total e solúvel para o sistema de lodos ativados.....	136
Figura 5.33. Variação da concentração de fenol na alimentação e efluente e eficiência de remoção de fenol para o sistema de lodo ativado.....	137
Figura 5.34. Variação dos valores de pH no interior do tanque de aeração do sistema de lodos ativados.....	138
Figura 5.35. Variação das concentrações de SST e SSV no interior do tanque de aeração do sistema de lodos ativados.....	138
Figura 5.36. Flotação do lodo no decantador secundário.....	139
Figura 5.37. Resultados de IVL em função dos tempos de detenções hidráulicos médios.....	140
Figura 5.38. Micrografia do lodo biológico no início do processo de adaptação. Aumento: 200x.....	141
Figura 5.39. Micrografia do lodo biológico intumescido após o processo de adaptação. Aumento: 200x.....	142
Figura 5.40. Resultados das velocidades específicas de respiração para os diferentes tempos de detenções hidráulicos médios utilizados.....	142
Figura 5.41. Velocidade específica de respiração em função da concentração de glicose e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.....	144
Figura 5.42. Velocidade específica de respiração em função da soma das concentrações de fenol e glicose expressa em DQO e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.....	145
Figura 5.43. Velocidade específica de respiração em função da concentração de cloreto e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews.....	146
Figura 5.44. Inibição da biomassa em função da concentração de cloreto e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.....	148
Figura 5.45. Velocidade específica de respiração em função da soma das concentrações de óleo diesel e glicose expressa em DQO.....	148
Figura 5.46. Velocidade específica de respiração em função da concentração de amônio e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.....	149
Figura 5.47. Velocidade específica de consumo de oxigênio em função da concentração de glicose para o lodo não adaptado e adaptado à presença de glicose.....	151
Figura 5.48. Velocidade específica de consumo de oxigênio em função da soma das concentrações de glicose e fenol expressa em DQO para o lodo não adaptado e adaptado à presença de fenol.....	151
Figura 5.49. Velocidade específica de consumo de oxigênio em função da concentração de cloreto para o lodo não adaptado e adaptado à presença de cloreto.....	152

Figura 5.50. Velocidade específica de consumo de oxigênio em função da soma das concentrações de glicose e óleo diesel expressa em DQO para o lodo não adaptado e adaptado à presença de óleo diesel.....	152
Figura 5.51. Velocidade específica de consumo de oxigênio em função da soma das concentrações de glicose e amônio para o lodo não adaptado e adaptado à presença de amônio.....	153
Figura 5.52. Esquema de um processo para avaliação da toxicidade de águas residuárias. ....	154



## **Lista de Abreviaturas**

AP – *Aeração prolongada*

ATP – *Adenosina Trifosfato*

ARIKA – *Automated Respiration Inhibition Kinetics Analysis*

CLAE – *Cromatografia líquida de alta eficiência*

COD – *Carbono Orgânico Dissolvido*

COV – *Compostos Orgânicos Voláteis*

COT – *Carbono orgânico total*

DBO – *Demanda bioquímica de oxigênio*

DQO – *Demanda química de oxigênio*

DQO\_Andrews – *Demanda química de oxigênio para o modelo de Andrews*

DQO<sub>sol</sub> - *Demanda química de oxigênio solúvel*

E - *Enzima*

EI – *Complexo enzima-substrato*

ESI – *Complexo enzima-substrato-inibidor*

ETE – *Estação de tratamento de efluentes*

IV – *Índice de viscosidade*

IVL – *Índice volumétrico de lodo*

OD – *Concentração de oxigênio dissolvido*

OECD – *Organization for Economic Cooperation and Development*

p-NTS – *Ácido p-nitrotolueno-orto-sulfônico*

PTFE – *Politetrafluoretileno*

RCRA – *Resource Conservation and Recovery Act*

RECAP – *Refinaria de Capuava*

RIKA – *Respiration Inhibition Kinetics Analysis*

S - *Substrato*

SST – *Sólidos em suspensão totais*

SSV – *Sólidos em suspensão voláteis*

VCO – *Velocidade de consumo de oxigênio*

## Lista de Símbolos

$A_i$ - Área interfacial de transferência de massa	( $m^2$ )
$E$ - Eficiência de remoção de DQO	(%)
$E_{max}$ - Eficiência máxima de remoção de DQO	(%)
$q_s$ - Velocidade específica de consumo de substrato	(mgS/gbiomassa.min)
$S^*$ - Concentração crítica de substrato	(mg/L)
$Q$ - Vazão volumétrica	(L.dia <sup>-1</sup> )
$Q_{max}$ - Velocidade específica máxima de consumo de substrato	(mgS/gbiomassa.min)
$K_s$ - Constante de saturação	(mg.L <sup>-1</sup> )
EC50 - Concentração que causa 50% de inibição	(mg.L <sup>-1</sup> )
$k$ - Constante de velocidade da reação	(min <sup>-1</sup> )
$t$ - Tempo	(h)
$n$ - Ordem da reação	adimensional
$n_{O_2}$ - Fluxo de oxigênio por unidade de área interfacial	(g O <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> .h)
$k_g$ - Coeficiente de transferência de massa da película gasosa	(m/h)
$k_L$ - Coeficiente de transferência de massa da película líquida	(m/h)
$C_s$ - Concentração de O <sub>2</sub> dissolvido no líquido em equilíbrio	(g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> )
$C_i$ = Concentração de O <sub>2</sub> na interface gás/líquido (g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> )	(g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> )
$C$ - Concentração de oxigênio no seio do líquido	(g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> )
$a$ - área interfacial de troca de massa	(m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )
$n_{O_2a}$ - velocidade de transferência de oxigênio	(g O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> .h)
$K_i$ - Constante de inibição	(mg.L <sup>-1</sup> )
$QO_{2max}$ - Velocidade específica máxima de consumo de oxigênio	(mg O <sub>2</sub> g SSV <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )
$V_{max}$ - Máxima velocidade de formação de produto da reação	(mg P/gbiomassa.min)
$K_M$ - Constante de Michaelis-Menten	(mg.L <sup>-1</sup> )
$C_p$ - Sinal do eletrodo	(mg/L)
$k_p$ - Constante de atraso do eletrodo	(min <sup>-1</sup> )
$K_{La}$ - Coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio	(min <sup>-1</sup> )
$QO_2$ - Velocidade específica de respiração	(mgO <sub>2</sub> /gSSV.min)
$QO_{2\_Andrews}$ - Velocidade específica de respiração obtida pelo modelo de Andrews	(mgO <sub>2</sub> /gSSV.min)
$QO_{2X}$ - Velocidade de respiração	(mgO <sub>2</sub> /L.min)
$m_0$ - Coeficiente de manutenção para o O <sub>2</sub>	(g O <sub>2</sub> /gSSV.h)
$Y_0$ - Fator de conversão de O <sub>2</sub> para células	(g cel/gO <sub>2</sub> )

$\mu$ - Velocidade específica de crescimento	(h <sup>-1</sup> )
$\mu_{\text{máx}}$ - Velocidade máxima específica de crescimento	(h <sup>-1</sup> )
$Y_{X/O}$ - Fator de conversão de oxigênio para células	Adimensional
$f_v$ - Relação Alimento/microrganismos	(gDQO/gSSV.d)
$r_{OD}$ - Velocidade de variação da concentração de OD na fase líquida	(mg.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
$r_a$ - Velocidade de variação de OD devido à aeração	(mg.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
$r_c$ - Velocidade de variação de OD devido ao consumo para oxidação da matéria orgânica	(mg.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
$r_{ab}$ - Velocidade de variação de OD devido à absorção de oxigênio	(mg.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
$r_h$ - Velocidade de variação de OD devido ao efeito hidráulico	(mg.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
$A$ - Área sob o pico do respirograma registrado	(mgO <sub>2</sub> /.L.min)
$A_0$ - Área sob o pico do respirograma registrado antes da adição da substância teste	(mgO <sub>2</sub> /.L.min)
$A_i$ - Área sob o pico do respirograma registrado após a adição da substância teste	(mgO <sub>2</sub> /.L.min)
$I$ - Inibição	(%)
$V_{\text{reator}}$ - Volume do tanque de aeração	(L)
$X$ - Concentração celular	(mg.L <sup>-1</sup> )
$R_S$ - Idade do lodo	(d)
$MX_{\text{tr}}$ - Massa de lodo no sistema	(mg)
$ME_t$ - Descarga diária de lodo de excesso	(mg/dia)
$V_T$ - Volume total de líquido	(m <sup>3</sup> )
$X_{\text{tr}}$ - Concentração de sólidos voláteis no reator	(g/L)
$X_{\text{trc}}$ - Concentração de sólidos voláteis na linha de reciclo	(g/L)
$\theta_H$ - Tempo de detenção hidráulico	(h)
$q$ - Vazão volumétrica de lodo excedente	(L/d)
$R$ - Razão de recirculação	(%)
$R^2$ - Coeficiente de correlação	(%)
$DQO_e$ - DQO na entrada do processo	(mg.L <sup>-1</sup> )
$DQO_s$ - DQO na saída do processo	(mg.L <sup>-1</sup> )

---

**CAPÍTULO 1**  
**INTRODUÇÃO**

---

## 1. Introdução

No decorrer deste século, vários tipos de tratamento de efluentes industriais foram desenvolvidos e aperfeiçoados com a finalidade de atenuar a poluição causada pelo lançamento de águas residuárias industriais em corpos d'água receptores. Com o desenvolvimento de novas tecnologias, os efluentes provenientes das indústrias vêm sofrendo constantes alterações em suas composições, através da inclusão de grande número de compostos químicos utilizados ou gerados nas linhas de processamento industriais.

Sendo um dos setores industriais onde o enquadramento às normas ambientais se torna mais urgente, a indústria do petróleo tem nos seus sistemas produtivos vários processos onde as correntes de efluentes aquosos contêm altas quantidades de compostos tóxicos, os quais provocam danos claros ao meio ambiente (Piras, 2000).

Dentre outros compostos de difícil degradação presentes nesse tipo de efluente líquido, destacam-se nitrogênio amoniacal, óleos e graxas, cianetos, sulfetos e os aromáticos mono e polinucleares: benzeno, compostos fenólicos, tolueno, xileno, acenafteno, naftaleno e nitrobenzeno (Damato, 1997).

Diante da crescente preocupação com a qualidade das águas, do crescente desenvolvimento da indústria de processamento de petróleo e da responsabilidade sócio-ambiental que este tipo de indústria tem com a sociedade e os ecossistemas que circunvizinham suas unidades industriais, faz-se necessário buscar alternativas de reduzir a presença de compostos tóxicos nos efluentes da indústria de petróleo ou desenvolver processos que permitam a sua eliminação.

O processo fotoquímico tem se apresentado nos últimos anos como uma importante alternativa em tecnologias aplicadas ao meio ambiente através de processos de degradação de substâncias orgânicas em efluentes líquidos e gasosos. No tratamento de efluentes líquidos, a sua aplicação nas indústrias está aumentando, principalmente como um processo de pré-tratamento para diminuir a toxicidade e posterior tratamento biológico.

Até o momento, os métodos de tratamento biológico constituem o processo mais econômico de tratamento secundário de efluente aquoso, sendo um exemplo clássico de aplicação bem sucedida de processo em grande escala na área de biotecnologia, resultante da aplicação de conhecimentos coordenados da engenharia e da microbiologia (Santiago, 1985).

Os microrganismos têm demonstrado serem capazes de degradar diversos compostos presentes no meio ambiente. No entanto, sabe-se que a atividade enzimática pode ser reduzida na presença de substâncias chamadas de inibidores, afetando adversamente o processo biológico de estabilização de poluentes.

A degradação de alguns compostos orgânicos presentes em efluentes industriais pode ser realizada de maneira eficiente quando a unidade de tratamento possui microrganismos que já se encontram adaptados para tais compostos. Entretanto, quando o inóculo a ser utilizado não apresenta os microrganismos adequados para essa finalidade, torna-se necessário adaptar esse inóculo e torná-lo capaz de degradar substâncias orgânicas que poderiam ser-lhes tóxicas ou inibidoras. Uma vez descoberta a relação de degradabilidade dessas substâncias que se deseja remover com a atividade dos microrganismos, o sistema poderá produzir efluentes com baixas concentrações de compostos de difícil degradação (Costa, 1999).

A busca de formas de determinação da concentração limite de um dado composto inibidor levou à proposição de um número considerável de metodologias experimentais em escala de laboratório. (Ros, 1993).

Entre esses métodos, a respirometria, objeto de estudo do presente trabalho, é utilizada para determinar a velocidade de processos metabólicos nos sistemas de tratamento aeróbio com lodo em suspensão. Ros (1993) demonstrou a utilização deste método para a avaliação da toxicidade de poluentes específicos em sistemas de lodos ativados.

O método tem se mostrado bastante prático, exceto em casos quando se faz necessária a inclusão de análises de compostos específicos. As análises laboratoriais são simples e rápidas, tais como: Demanda Química de Oxigênio (DQO), oxigênio dissolvido (OD) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), sendo executável com aparato existente em laboratórios de pequeno e médio portes.

Porém, como todo método de avaliação de toxicidade, a interpretação dos dados obtidos é um grande desafio, sendo ainda necessário pesquisar o efeito de diferentes condições operacionais e inóculos. Por esta razão, iniciou-se o presente trabalho, que é a parte integrante de uma linha de pesquisa do Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB-UFRN) no Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, tendo por objetivo principal avaliar a influência de moléculas tóxicas, presente em despejos de refinarias de petróleo, na biodegradação da glicose.

Os objetivos específicos que nortearam este trabalho foram:

- Seleção dos principais compostos recalcitrantes presentes em efluentes de refinarias de petróleo;
- Comparação do desempenho do processo biológico em relação ao processo combinado: fotoquímico-biológico para remoção de fenol;
- Utilização da técnica de respirometria para avaliação da toxicidade de alguns compostos selecionados, na biodegradação da glicose com biomassa não adaptada e adaptada à presença destes compostos;
- Adaptação da biomassa de sistemas de lodos ativados à mistura sintética característica de refinarias de petróleo.

Para uma melhor compreensão dividiu-se este trabalho em capítulos. Iniciando-se por esta introdução, correspondente ao Capítulo 1. Os Capítulos 2 e 3 abrangem a revisão da literatura, compreendendo tópicos teóricos e o estado da arte relativo aos processos biológicos, fotoquímico, transferência de oxigênio, respirometria e mecanismos de inibição aos microrganismos.

No Capítulo 4 descreve-se a metodologia experimental aplicada à operação dos sistemas de lodos ativados, reator fotoquímico e utilização da técnica de respirometria para avaliação da toxicidade de efluentes industriais.

Os resultados obtidos experimentalmente são apresentados e discutidos no Capítulo 5 e serviram como base para as conclusões descritas no Capítulo 6. Por fim, no Capítulo 7 estão apresentadas as referências bibliográficas consultadas para realização deste trabalho.

---

**CAPÍTULO 2**  
**ASPECTOS TEÓRICOS**

---



## **2. Aspectos teóricos**

Neste capítulo foi realizada uma revisão bibliográfica sobre tratamento de efluentes de refinarias de petróleo, destacando o efeito da presença de cargas tóxicas ... tratamento biológico. Inicialmente, foi realizado um levantamento das principais fontes de geração de despejos no processo de refino e os processos de tratamento de efluentes mais utilizados neste tipo de indústria. Nos itens 2.3, 2.4 e 2.5, será apresentada uma descrição dos processos fotoquímico e biológico, destacando o processo de lodos ativados para remoção de matéria orgânica e amônia. Um estudo sobre transferência de oxigênio e respiração microbiana, bem como a técnica de respirometria para a quantificação de cargas tóxicas, serão apresentados nos itens 2.6 e 2.7. Por fim, no item 2.8 será realizada uma descrição sucinta dos principais mecanismos de toxicidade aos microrganismos.

### **2.1 Geração dos despejos de refinarias de petróleo**

Os efluentes industriais têm origem nas águas utilizadas na área de processos e/ou utilidades industriais. Sua caracterização está extremamente ligada à natureza da indústria, das matérias-primas processadas, das etapas de transformação utilizadas no processo, da incorporação de substâncias indesejáveis à água, do porte da indústria e do modelo de gestão empregado.

Os efluentes em uma refinaria são divididos em diversas correntes, de acordo com suas características, com a finalidade de proporcionar maior economia e efetividade ao seu tratamento. Segundo Novato et al. (2006), as principais fontes de geração de efluentes oriundos de processos de refino são:

- Transferência e Estocagem do Óleo Cru e dos Derivados

A produção de um poço de petróleo se constitui numa mistura de óleo, água e gás natural. Apesar da separação da água do óleo durante o transporte, parte da água de fundo se acumula durante a estocagem. Essa água fica então, com um alto conteúdo de matéria orgânica.

O armazenamento dos produtos finais pode gerar efluentes alcalinos de alta DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio). Já os efluentes oriundos da limpeza dos tanques podem conter grandes quantidades de óleo, sólidos em suspensão e terem alta DQO (Demanda Química de Oxigênio), compostos de enxofre, óleo, fenol, lodo, borras, cianetos, sólidos suspensos, amônia, metais, salinidade e emulsões.

- Dessalinização do Óleo Cru

O processo de dessalgação é um grande contribuinte para a geração de efluentes de processo. Ele gera uma lama de dessalgação e uma corrente quente de efluentes, que normalmente é enviada para a estação de tratamento de efluentes.

Os efluentes oriundos da etapa de dessalinização do óleo cru possuem alta DBO, alta DQO, óleo livre e emulsionado, amônia, fenóis, sólidos em suspensão e altos teores de cloreto.

- Fracionamento – colunas atmosférica e a vácuo

Os efluentes das etapas de destilação são gerados no topo dos fracionadores. Os condensadores barométricos, que são equipamentos utilizados para promover a redução da pressão na destilação a vácuo, também geram efluentes que contém emulsões de óleo em água muito estáveis, ácidos inorgânicos, sulfetos, hidrocarbonetos, amônia, coque, sais inorgânicos, fenóis e salinidade.

- Extração de aromáticos de óleos lubrificantes

O processo de desaromatização a fenol em óleos básicos é utilizado para correção do índice de viscosidade (IV). Na seção de purificação do solvente (fenol) ocorre a separação do solvente da fase aquosa. Qualquer descontrole operacional pode gerar um efluente com alta concentração de fenol.

- Craqueamento Catalítico

O efluente do craqueamento catalítico é gerado nos retificadores a vapor e nos topos das fracionadoras. Essa é uma das etapas que produz maior quantidade de efluente alcalino, que possui altas DBO e DQO, teor de óleo, sulfetos, amônia, compostos nitrogenados, cianetos, fenóis e tiofenos.

- Coqueamento

O efluente do coqueamento é altamente alcalino, contém sulfetos, amônia, sólidos em suspensão e tem alta DQO.

- Hidrotratamento

Os efluentes são gerados principalmente nos vasos acumuladores das fracionadoras e nas retificadoras a vapor, e contém sulfetos e amônia, podendo também conter fenóis. Esses efluentes são tratados em estações de tratamento de efluentes nas próprias refinarias, e após este processo, ou são devolvidas a corpos receptores, ou são enviadas para estações de tratamento de efluentes públicas, variando de acordo com a legislação local vigente.

Dois sistemas são empregados no tratamento das correntes de efluentes industriais de uma refinaria: as esgotadoras de água ácida e as estações de tratamento de efluentes industriais. As esgotadoras de água ácida são empregadas nas unidades de processo para o pré-tratamento das águas contendo alta concentração de  $H_2S$  e amônia. Estas águas são tratadas diretamente nas unidades de processo em que são geradas, pois são altamente nocivas à saúde humana.

As estações de tratamento de efluentes industriais tratam todas as águas contaminadas pelos processos industriais da refinaria. Os fatores locais como o clima, critérios de disposição, espaço disponível e outras considerações podem influenciar tipos diferentes de processos de tratamento destas águas para chegar a um nível de tratamento adequado para o efluente final. Os processos de tratamento destes efluentes têm, entretanto, similaridades nos seus objetivos: maximizar a recuperação de óleos e minimizar o despejo de outros poluentes.

## 2.2 Tratamento de despejos de refinarias de petróleo

Neste item são apresentados os processos de tratamento mais utilizados no tratamento de águas residuárias de refinarias de petróleo. O trabalho desenvolvido por Damato (1997) contém uma revisão bibliográfica sobre este assunto que é descrito a seguir:

- Separador de óleo API

A separação de óleo por gravidade, através de um separador de óleo tipo API, é largamente utilizada para remoção de material menos denso que a água, como óleo flotável e graxas, ou material sedimentável. Os sólidos oleosos são separados por flotação gravitacional, enquanto a fração oleosa é removida pelo raspador, retornando à unidade de destilação básica.

Os principais fatores que determinam o projeto do separador de óleo são: a) densidade do óleo; b) densidade da água residuária; c) temperatura da água residuária; d) presença ou ausência de emulsões; e) concentração de sólidos em suspensão.

Na maioria das refinarias, as concentrações de óleos e graxas no despejo bruto são inferiores a 80 mg/L. Segundo Ford (1978), a separação de óleos em separadores API é uma das formas mais eficientes e econômicas para o tratamento de águas residuárias de refinarias de petróleo.

Poucos trabalhos foram realizados visando evidenciar a remoção de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares por separadores API. Em revisão realizada pelo Ministério do Meio Ambiente de Ontário, constatou-se que, entre os aromáticos polinucleares que apresentam maiores concentrações no despejo bruto estão: acenafteno, fluoreno, naftaleno e fenantreno. A maior parte dos hidrocarbonetos aromáticos polinucleares são removidos no sistema API e pelos flotadores com ar induzido.

- Flotação

O emprego de ar comprimido para flotação é um processo habitual no tratamento de efluentes em refinarias de petróleo. Este sistema é, geralmente, precedido de um separador de óleo gravitacional que remove as maiores quantidades de óleo livre e de matéria em suspensão.

Emprega-se o ar comprimido para diminuir a densidade aparente dos sólidos. O método consiste na saturação do efluente líquido (total ou parcialmente) com ar, a uma pressão de 170 a 500 Pa. Essa água pressurizada é mantida em um tanque por um período de aproximadamente dois minutos e, então, é liberada à pressão atmosférica no tanque de flotação. A rápida redução da pressão resulta na formação de bolhas de ar, de tamanho extremamente reduzido, que aderem às partículas em suspensão, sólidas e oleosas, que são recolhidas por meio de raspadores.

Para facilitar a agregação de bolha às partículas livres, várias refinarias de petróleo utilizam a coagulação e a floculação antes da flotação, obtendo-se a remoção de 70 a 75% de óleos e graxas, 50 a 85% de sólidos em suspensão e entre 20 e 70% de DBO.

- Controle do pH

Normalmente a neutralização é um procedimento necessário no tratamento de efluentes de refinarias de petróleo. Isto se deve ao fato de que muitos dos efluentes oriundos do processo de refino são altamente ácidos ou alcalinos. Embora os efluentes de diversas linhas sejam, individualmente, altamente ácidos ou alcalinos, o efluente combinado é ligeiramente básico, situando-se em um pH de 7 a 10.

- Coagulação e precipitação

O emprego de coagulantes é eficiente em determinadas linhas de efluentes de refinarias. Para o referido autor, a aplicação deste processo na remoção dos poluentes pode ser determinada em escala de laboratório pelo emprego do ensaio de jarros, verificando-se assim as alterações de compostos orgânicos ou de poluentes críticos que estejam em concentrações acima das permitidas na legislação.

Entre os coagulantes mais empregados estão o sulfato de alumínio, o cloreto férrico e o cloreto de alumínio. Às vezes as próprias substâncias presentes nos resíduos servem como coagulantes, como é o caso de bicarbonato de cálcio e carbonato de magnésio. Este processo é bastante eficiente na remoção de matéria em suspensão e a concentração de óleo pode ser reduzida a seu nível de solubilidade. A DBO de substâncias presentes inicialmente como colóides é parcialmente removida.

- Tratamento biológico do efluente

O tratamento biológico é intensamente utilizado nos resíduos líquidos de refinarias. Filtros biológicos, lagoas aeradas e, principalmente lodos ativados, têm sido utilizados com bons resultados. Em algumas refinarias, o tratamento biológico tem-se limitado a efluentes específicos, geralmente contendo compostos fenólicos. Com as crescentes exigências legais, há uma forte tendência para o tratamento biológico do efluente total, excluindo somente águas pluviais de áreas livres de óleo.

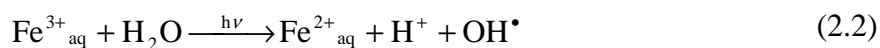
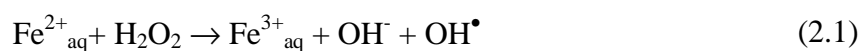
Os compostos fenólicos são conhecidos como os principais contaminantes, junto com outros derivados de hidrocarbonetos. O tipo e a quantidade destas substâncias dependem inteiramente do processo de refino utilizado.

### 2.3 Degradação por reação fotoquímica

Efluentes líquidos contendo substâncias orgânicas não biodegradáveis, ou mesmo tóxicas, são gerados por uma grande variedade de processos industriais. A oxidação dessas substâncias por processos fotoquímicos e fotocatalíticos consiste em alternativa de interesse industrial crescente, pois geram-se substâncias menos tóxicas, ou mais facilmente degradáveis, podendo ocorrer a oxidação completa (formando-se CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O). A aplicação de tais processos no tratamento de efluentes tem sido estudada nos últimos dez anos, podendo ser viável em locais de grande concentração industrial. A reação fotoquímica de Fenton é considerada como a alternativa mais promissora quanto à aplicação industrial no tratamento de efluentes, havendo na literatura várias citações de aplicações (Lipczynska-Kochany, 1991; Pignatello, 1992).

O processo foto-Fenton pode ser descrito como uma combinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com íons Fe<sup>2+</sup>, em presença de radiação UV. A primeira etapa do processo consiste na reação de Fenton (2.1).

Os íons Fe<sup>3+</sup> sofrem fotólise (2.2), pela ação da radiação UV, reduzindo-se ao seu número de oxidação inicial, os quais reagem novamente com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, conforme a Equação (2.1), promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila.



Os radicais hidroxila formados reagem com as espécies orgânicas presentes no meio (RH), promovendo a oxidação das mesmas (2.3), gerando substâncias menos tóxicas que possam ser degradadas por processos biológicos que são as formas de tratamento mais baratas para remoção de compostos orgânicos.



Um exemplo clássico dessa reação é a decomposição do fenol. Nesta reação ocorre o rompimento do anel aromático gerando como produto final gás carbônico, água e alguns ácidos (acético, fórmico, malônico, oxálico, etc.) que podem ser facilmente degradados por processos biológicos.

## **2.4 Tratamento secundário de efluentes**

### **2.4.1. Considerações iniciais**

O processo biológico para tratamento de efluentes, também conhecido como tratamento secundário, depende da ação de microrganismos e reproduz, em uma unidade previamente projetada, os fenômenos biológicos que ocorrem na natureza.

Os microrganismos utilizam a matéria orgânica presente no efluente como fonte de carbono e a transforma em substâncias químicas simples, como: sais minerais, gás carbônico e outros. Obviamente, nem toda matéria orgânica será transformada, sendo que as substâncias químicas mais resistentes são denominadas persistentes; recalcitrantes; refratárias.

No tratamento secundário, os mais usados são:

- Processo de lodo ativado;
- Filtro biológico;
- Lagoas de estabilização aeróbias (facultativa e aerada).

### **2.4.2. Tratamento aeróbio de efluentes**

Quando um efluente com componentes biodegradáveis é lançado em um corpo receptor há um decréscimo da concentração de oxigênio. Próximo ao ponto de lançamento se estabelece uma população microbiana que desdobra as substâncias orgânicas consumindo o oxigênio dissolvido da água.

Nos processos biológicos de tratamento o fenômeno de degradação bacteriana, tal como observado nos cursos d'água, é a essência do seu funcionamento.

A remoção da poluição dos compostos de carbono, no tratamento aeróbio, emprega uma microbiota altamente heterogênea (biomassa), que metaboliza as substâncias orgânicas, levando a produtos de metabolismo, principalmente ao CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

Os processos aeróbios de tratamento caracterizam-se pela heterogeneidade. A biomassa é constituída de diversas espécies microbianas, incluindo predominantemente bactérias, fungos e protozoários. As substâncias orgânicas presentes no efluente podem se apresentar na forma solúvel, coloidal ou particulada e a sua composição química pode ser variada. Segundo Dezotti (2003), a remoção do material poluente biodegradável pela biomassa pode seguir as seguintes etapas (Figura 2.1):

- 1 – adsorção e absorção de poluentes orgânicos coloidais ou solúveis pelos flocos bacterianos (fenômeno físico-químico).
- 2 – degradação das substâncias adsorvidas pela ação de enzimas extracelulares que transformam estruturas moleculares complexas em moléculas simples assimiláveis.
- 3 – metabolização de substratos no interior das células. Essas reações bioquímicas fornecem energia para a síntese celular.
- 4 – auto-oxidação progressiva dos conteúdos celulares, fenômeno que é acentuado em carência de substrato e que provoca a devolução ao meio de diversos produtos orgânicos.



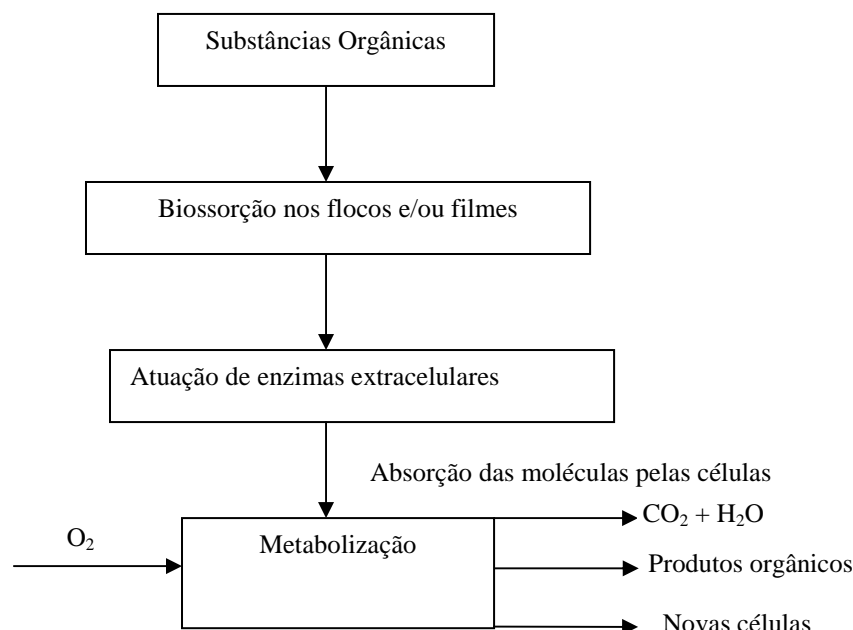


Figura 2.1. Etapas de remoção de matéria orgânica pela biomassa. Fonte: Dezotti (2003).

## 2.5 Lodos ativados

Dentre os processos aeróbios, o processo de lodo ativado é um dos mais aplicados e também de maior eficiência, sendo o mais utilizado em localidades de grande concentração urbana.

O termo lodos ativados designa a massa microbiana floculenta que se forma quando esgotos e outros efluentes biodegradáveis são submetidos à aeração.

A biofloculação é governada pelo estado fisiológico das células, não sendo um privilégio de uma espécie. O efeito que parece contribuir à biofloculação está ligado à excreção ou à liberação, após a lise das células, de polímeros ou polissacarídeos. Estas moléculas agem como polieletrólitos de síntese e sua parte fixa as células como um revestimento aderente (Dezotti, 2003).

Desta forma, em um floco microbiano, têm-se vários microrganismos presentes unidos por polímeros.

A primeira unidade, em escala real, para tratamento de esgotos foi instalada no ano de 1914 em Manchester (Dezotti, 2003). Desde então o processo de lodos ativados

ganhou grande difusão e incorporou modificações técnicas, mantendo-se ativo no mercado de processos de tratamento de efluentes.

Atualmente, o sistema de lodos ativados é amplamente utilizado, em nível mundial, para o tratamento de despejos domésticos e industriais, em situações em que são necessários uma elevada qualidade do efluente e reduzidos requisitos de área. No entanto, o sistema de lodos ativados inclui um índice de mecanização superior ao de outros sistemas de tratamento, implicando em uma operação mais sofisticada e em maiores consumos de energia elétrica (Dezotti, 2003).

O princípio do lodo ativado é que, em um reator, uma comunidade de microrganismos é constantemente fornecida juntamente com a matéria orgânica e oxigênio. Os microrganismos consomem a matéria orgânica e transformam por meio de metabolismo aeróbio em biomassa microbiana nova e dióxido de carbono, água e minerais.

A Figura 2.2 mostra o esquema básico de um sistema de lodo ativado: o reator biológico opera com sua capacidade tomada por um licor misto. No licor misto os flocos de lodo são mantidos em suspensão através da agitação provocada pela aeração, que também fornece o oxigênio necessário para respiração das células. A entrada contínua de água residuária afluenta causará a descarga também contínua de licor misto para o decantador, onde haverá separação da fase sólida - o lodo e a fase líquida – o efluente. O efluente é descarregado, enquanto que parte do lodo é recirculado para o reator biológico (Haandel & Marais, 1999).

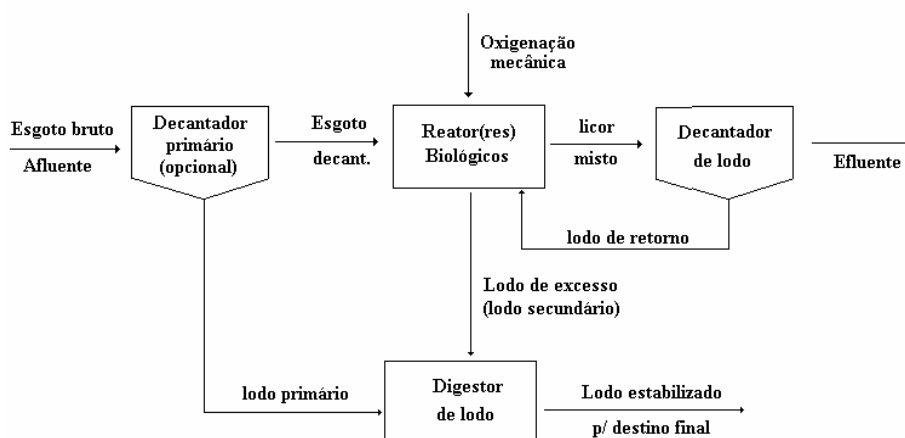


Figura 2.2. Representação esquemática do princípio de funcionamento do sistema de lodo ativado. Fonte: Haandel e Marais (1999).

Na Figura 2.2 observa-se ainda que no sistema há uma descarga proposital de lodo ativado. Esta descarga se torna necessária, porque sem ela o crescimento contínuo de lodo no reator provocaria um aumento da sua concentração. Entretanto, na prática, a concentração de lodo não pode exceder um determinado valor máximo, garantindo o funcionamento adequado do decantador de lodo como unidade de separação de fases. Quando esse valor da concentração é atingido, haverá descarga de lodo, de tal modo que no reator biológico se mantenham massa e concentração de lodo constante: a descarga é igual ao crescimento de lodo. O lodo descarregado do sistema chama-se de lodo de excesso (Haandel e Marais, 1999).

Existe a necessidade de encontrar um método adequado para o tratamento e a disposição final do lodo de excesso. Na prática, o lodo de excesso geralmente é submetido a um processo biológico de estabilização, cujo objetivo é reduzir a fração de material vivo (que é biodegradável) no lodo, evitando a putrefação do mesmo. Em seguida remove-se grande parte da água do lodo, obtendo-se um produto final sólido ou semi-sólido, que pode ser usado na agricultura, ser enterrado ou incinerado.

Com relação à morfologia dos aglomerados microbianos, os microrganismos presentes nos sistemas de tratamento, em geral, se aglomeram na forma de flocos microbianos ou de filmes (biofilmes).

Esses aglomerados são constituídos de células microbianas envolvidas por uma massa orgânica de exopolímeros extracelulares. Esses exopolímeros celulares funcionam como uma espécie de “cola” entre os microrganismos, é como se fossem “barbantes” amarrados nas membranas celulares (Dezotti, 2003). Uma ilustração de um floco de lodo ativado é apresentada por Von Sperling (1997) na Figura 2.3.

No caso de flocos microbianos, a aglomeração se dá a tal nível, que as dimensões dos flocos conduzem a uma decantação relativamente rápida. Assim, a separação das células do efluente tratado se faz com relativa simplicidade. Algumas aglomerações microbianas apresentam número apreciável de protozoários ou formações bacterianas na forma de filamentos, sendo que neste caso os flocos podem apresentar dificuldades de decantação.

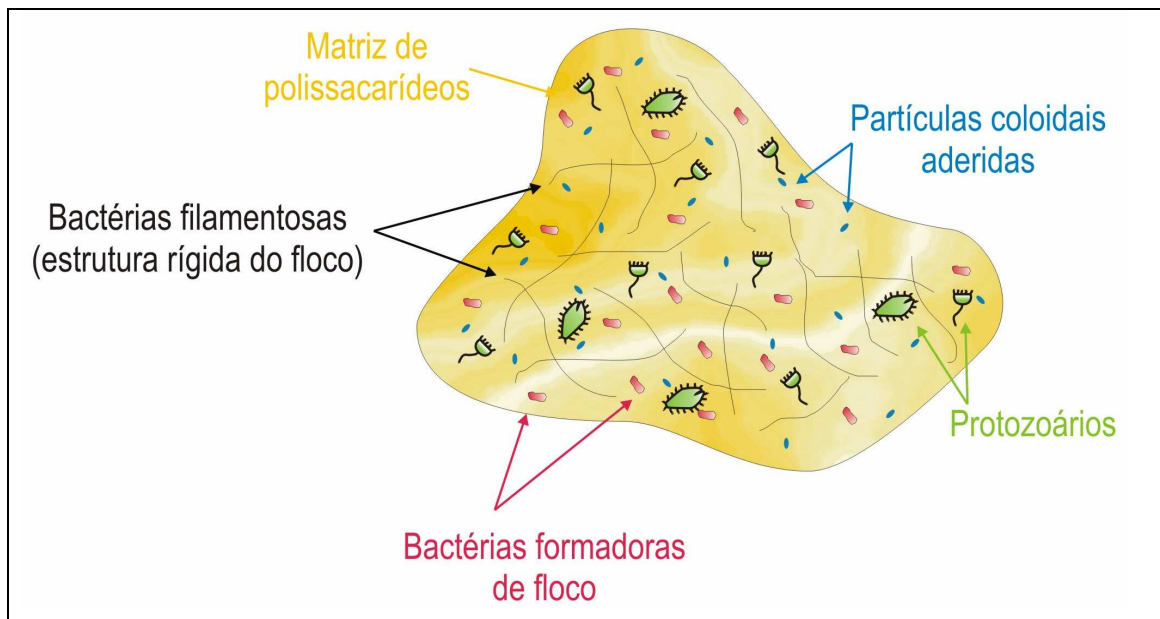


Figura 2.3. Esquema de um floco de lodo ativado. Fonte: Von Sperling (1997).

A DQO do despejo, que corresponde à fração de matéria orgânica do despejo quimicamente oxidável, decresce com o tempo, à medida que o substrato sofre oxidação por via biológica, isto é, vai sendo metabolizado pelos microrganismos aeróbios/facultativos presentes no lodo ativado. A DQO remanescente, após um longo período de aeração, corresponde à concentração de substrato não-biodegradável do efluente.

Concomitantemente com o decréscimo da DQO, a concentração de sólidos aumenta no intervalo de tempo correspondente ao início da aeração, pois, nesse intervalo, é elevada a concentração e a disponibilidade de substrato metabolizável pelos microrganismos, que o incorpora para a formação de novas células e para atender às suas demandas energéticas. Essa fase é denominada fase de síntese, na qual a taxa de produção de novas células excede a taxa de sua destruição.

Assim, os microrganismos consomem os poluentes do efluente como fonte de carbono, para suas demandas energéticas e para produzir outras células. Este processo apresenta excelentes remoções de DQO, mas há um preço: uma grande produção de lodo que terá também que ser disponibilizado. Quanto maior for a vazão do efluente maior a produção de lodo e menor a eficiência do processo. Maiores tempos de retenção, no entanto, necessitam de maiores áreas, que nem sempre estão disponíveis.

Há três classes para os processos de lodos ativados descrito para esgotos, que variam o tempo de residência e a concentração de biomassa no reator. A escolha vai depender da eficiência desejada e da área disponível para a implantação do processo. Essas classes são facilmente acessíveis na literatura (Von Sperling, 1997; Haandel & Marais, 1999; Metcalf e Eddy, 1991).

O funcionamento do processo está condicionado pela capacidade de decantação do lodo. Para esgoto doméstico a literatura, relativamente abundante, permite indicar faixas operacionais, que asseguram boa sedimentabilidade do lodo, viabilizando o processo. Para efluentes industriais, devido à sua especificidade, deve ser realizado um trabalho experimental para assegurar um projeto criterioso de lodos ativados (Dezotti, 2003).

A idade do lodo ( $R_s$ ) indica o tempo médio de permanência do lodo no sistema e é definida como a razão entre a massa de lodo presente no sistema e a massa descarregada diariamente (Haandel & Marais, 1999). Quando o lodo de excesso é descarregado do tanque de aeração,  $X_{tr}$  é igual a  $X_{trc}$ , e a idade do lodo pode ser representada por:

$$R_s = \frac{MX_{tr}}{ME_t} = \frac{V_r X_{tr}}{qX_{trc}} = \frac{V_r}{q} \quad (2.4)$$

onde:

$R_s$  = idade de lodo (dia)

$MX_{tr}$  = massa de lodo no sistema (mg)

$ME_t$  = descarga diária de lodo de excesso (mg/dia)

$V_r$  = volume do reator (L)

$X_{tr}$  = concentração de sólidos voláteis no reator (g/L)

$X_{trc}$  = concentração de sólidos voláteis na linha de reciclo (g/L)

$q$  = vazão volumétrica de lodo de excesso (L/d)

A Equação (2.4) pode ser escrita também de outra forma:

$$q = \frac{V_r}{R_s} \quad (2.5)$$

A equação (2.5) expressa que a vazão de lodo de excesso, “q”, quando descarregada do reator biológico, é uma fração  $1/R_s$  do volume desse reator, ou seja, num período de  $R_s$  dias descarrega-se um volume de licor misto, igual àquele presente no reator biológico.

A idade do lodo é a variável operacional mais importante do sistema de lodos ativados, de modo que a escolha do valor dessa grandeza é de grande importância. Em climas tropicais é bastante utilizada uma idade do lodo curta ( $R_s = 2$  a 3 dias). Todavia o pequeno tempo de permanência do lodo é insuficiente para respiração endógena extensiva. Desse modo o consumo de oxigênio no sistema será relativamente baixo, mas, em compensação, a produção de lodo será grande e a fração de lodo ativo no lodo de excesso será elevada. Desse modo precisa-se de grandes unidades de tratamento de lodo, enquanto o volume do reator biológico é relativamente pequeno (Guimarães, 2003).

Uma desvantagem de uma baixa idade de lodo é que os predadores de bactérias livres não se desenvolvem. Desse modo a qualidade do efluente de sistemas com baixas idades de lodo não é muito boa: o lodo ativo composto de bactérias não agregadas tende a ser descarregado junto com o efluente conferindo uma DBO relativamente alta e uma turbidez elevada, devida à presença de colóides (bactérias livres). No caso de uma idade de lodo acima de 3 a 5 dias (temperaturas acima dos  $18^{\circ}\text{C}$ ), os predadores das bactérias livres se desenvolvem bem e o efluente terá uma DBO muito baixa (na faixa de 5 mg/L) e um aspecto límpido com baixa turbidez, se o decantador secundário funcionar bem (Guimarães, 2003).

Uma vez escolhida a idade do lodo, essa deve ser mantida no sistema através da descarga adequada do lodo de excesso. Essa descarga pode ser feita diretamente do reator biológico (o chamado controle hidráulico da idade de lodo) ou então da vazão de lodo de retorno. Se o lodo for descarregado da linha de retorno, tem-se a vantagem de descarregar um volume menor do lodo de retorno já que este lodo é mais concentrado. Esta vantagem deixa de existir quando se aplica um adensador de lodo de excesso: este adensador fornecerá a mesma concentração de lodo adensado independente da concentração de lodo que nele entra (Guimarães, 2003).

Um tipo particular do processo de lodos ativados é o de aeração prolongada (AP). A idéia básica deste processo é a de reduzir, o máximo possível, o excesso de lodo ativado produzido. Essa redução da concentração de lodo é conseguida pelo simples aumento do tempo de aeração, ou seja, pelo aumento do tempo de residência no reator.

Dessa forma, o excesso de lodo é consumido por respiração endógena. Se operada de forma adequada, a planta de tratamento de despejos por AP não produz efeitos deletérios ao meio ambiente (odor) podendo, portanto, ser instalada em locais de grande concentração populacional.

As condições operacionais para o tratamento de efluentes por lodos ativados são resumidas na Tabela 2.1 (Dezotti, 2003).

Tabela 2.1. Condições operacionais para o processo de lodos ativados. Fonte: Dezzotti (2003).

Variáveis	Valores
pH	6 – 8
Temperatura	30°C
Oxigênio Dissolvido	2,0 mg/L
DBO	100 mg/L
N	5 mg/L
P	1 mg/L

Efluentes de refinarias de petróleo podem apresentar elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal. Devido a isto, sistemas de lodos ativados podem ser projetados para remoção deste composto. O próximo item deste capítulo apresenta uma revisão bibliográfica do processo de nitrificação.

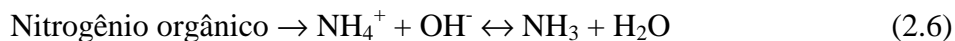
### 2.5.1. Nitrificação

A nitrificação é a oxidação biológica de amônia a nitrato, tendo-se o oxigênio como oxidante. No caso das águas residuárias municipais, a demanda de oxigênio para nitrificação é mais ou menos a metade daquela para remoção do material orgânico. Para o sistema de lodos ativados é necessário aumentar a idade do lodo (diminuir a descarga do lodo de excesso). Isto se deve ao lento crescimento das bactérias responsáveis pela oxidação da amônia, que implica na necessidade de um tempo de permanência longo dessas no reator biológico.

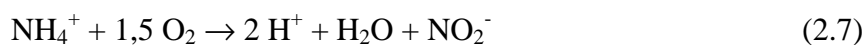
Como as bactérias autotróficas caracterizam-se pela utilização de carbono inorgânico para síntese celular, ao invés de carbono orgânico, como as heterotróficas, haverá uma produção de biomassa por unidade de substrato utilizado inferior à produzida pelas bactérias heterotróficas. A energia necessária para o crescimento desse grupo específico de bactérias é derivada da oxidação dos compostos nitrogenados inorgânicos presentes na solução.

As *Nitrosomonas sp* e *Nitrobacter sp* são as principais espécies de bactérias da família *Nitrobacteriaceae*, responsáveis pelas reações sequenciais de oxidação, que caracterizam o processo de nitrificação, e por serem organismos aeróbios obrigatórios, suas atividades bioquímicas são desenvolvidas somente na presença de oxigênio dissolvido. As *Nitrosomonas sp* realizam a oxidação do nitrogênio amoniacal para nitrito, enquanto a passagem de nitrito para nitrato é efetuada pela espécie *Nitrobacter sp*.

Em sistemas de tratamento aeróbio, o nitrogênio orgânico presente é convertido em amônia através de reação de amonificação, na qual a amônia está em solução como íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) ou amônia livre ( $\text{NH}_3$ ), dependendo do pH da solução.

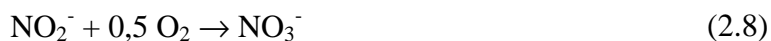


Considerando que para valores de pH próximos de 7,0, o nitrogênio amoniacal apresenta-se na forma iônica  $\text{NH}_4^+$ , a reação de oxidação da amônia para nitrito pode ser escrita da seguinte maneira (Costa, 1999).



A liberação de íons  $\text{H}^+$  durante a etapa de oxidação de amônio para nitrito produz uma queda no pH da solução, que pode provocar inibição ou até mesmo interrupção do processo de nitrificação em sistemas de lodos ativados com longos tempos de detenção celular.

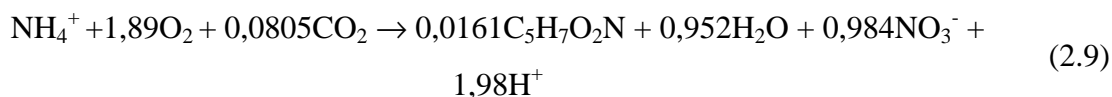
A segunda etapa do processo, ou seja, a oxidação de nitrito para nitrato, é representada pela seguinte relação estequiométrica:





As bactérias *Nitrosomonas sp* obtêm mais energia por mol de nitrogênio oxidado que as do gênero *Nitrobacter sp*. A energia liberada pela Equação (2.7), na faixa de 58 a 84 kcal/mol, é superior à variação de 15,4 a 20,9 kcal/mol determinada pela Equação (2.8) (Costa, 1999).

Assumindo a formulação empírica  $C_5H_7O_2N$  para formação de novas células, e incluindo as etapas de síntese celular a partir da adoção dos coeficientes de rendimento de 0,08 g SSV/g  $NH_4^+$  e 0,05 g SSV/g  $NO_2^-$  para *Nitrosomonas sp* e *Nitrobacter sp*, respectivamente, em que SSV são os Sólidos Suspensos Voláteis. A equação geral de nitrificação pode ser estequiometricamente representada pela Equação (2.9) (Costa, 1999).



De acordo com a Equação (2.9) é possível concluir que para cada grama de nitrogênio amoniacal oxidado, são necessários 4,3 g de oxigênio para produzir cerca de 0,13 g de novas células, através do consumo de 0,07 g de carbono inorgânico. A liberação de íons  $H^+$  e o consumo de dióxido de carbono afetam diretamente o equilíbrio do sistema carbônico da solução, abaixando o pH e provocando a destruição de cerca de 7,14 g de alcalinidade ( $CaCO_3$ )/g  $NH_4^+-N$  oxidado a  $NO_3^-$ . A quantidade de oxigênio obtida através de estequiometria da reação geral de nitrificação (4,3 g  $O_2$ /g  $NH_4^+-N$ ), é bastante similar ao valor de 4,57 g  $O_2$ /g  $NH_4^+-N$  recomendado para projeto por Metcalf & Eddy (1991).

Um problema comum aos sistemas com simples e duplo estágio é a redução do pH, que requer o indispensável ajuste do mesmo nos tanques de aeração, caso a alcalinidade presente no despejo seja insuficiente para impedir a queda do pH.

### 2.5.2. Microbiologia de lodos ativados

A composição química dos microrganismos depende também das condições do meio.

A população microbiana presente no floco é constituída de um conjunto extremamente complexo de microrganismos, tais como: bactérias, fungos e protozoários.

As bactérias mais frequentes nos lodos ativados são a *Zooglea ramigera*, considerada a única responsável pela floculação, as bactérias filamentosas *Sphaerotilus natans* e outras como *Thiotrix*, *Beggiatoa* e *Nocardia*. As bactérias filamentosas, se estiverem em grande quantidade, podem provocar intumescimento do lodo, ou seja, impedem a formação de flocos maiores provocando um aumento excessivo de volume, gerando arraste para o efluente final (Haandel e Marais, 1999).

Os fungos não são muito comuns em lodos ativados e, quando presentes, em geral são Deuteromicetos (fungos imperfeitos). São encontradas espécies do gênero *Geotrichum*. Os fungos também podem causar intumescimento do lodo (Haandel & Marais, 1999).

De acordo com Haandel & Marais (1999), a microfauna mais encontrada são os ciliados pedunculados (*Vorticella*, *Operculária*, *Epistylis* etc.), os ciliados livres, predadores do floco (*Aspidisca*, *Euplotes* etc.), as amebas (*Amoeba*, *Arcella*, *Diffflugia* etc.), os rotíferos (*Philodina*, *Rotaria*, etc.) e anelídeos (*Elosoma*).

Na depuração da matéria orgânica, as bactérias multiplicam-se aglomerando-se em flocos, com o crescimento contínuo do mesmo, facilitando a sua separação do meio líquido por simples sedimentação no decantador. O floco apresenta uma estrutura heterogênea que contém material orgânico adsorvido, material inerte dos despejos, material microbiano produzido para a matriz, células vivas e mortas.

As bactérias se agregam formando flocos biológicos, que também congregam bactérias filamentosas. Na superfície desses flocos fixam-se protozoários sésseis, ciliados pedunculados ou peritriquias. Há protozoários que vivem em estreita ligação com os flocos, alimentando-se destes e mantendo-se sempre em torno destes sem, no entanto, estarem fisicamente a eles ligados (ciliados hipotriquias). Movendo-se nos espaços entre os flocos, encontram-se os ciliados livre-natantes, os flagelados e as amebas, podendo estes dois últimos estarem preferencialmente tanto na superfície do floco quanto no espaço entre eles (Haandel & Marais, 1999).

### **2.5.3. Sedimentação de lodo ativado**

Decantadores de lodo ativado são aplicados para efetuar a separação do sólido (o lodo biológico) e líquido (o efluente) do licor misto. Os decantadores operam em regime contínuo, descarregando o efluente essencialmente livre de sólidos para o corpo receptor, enquanto os sólidos sedimentados são recirculados para o reator biológico. Os decantadores de lodo ativado também são chamados de decantadores finais ou de decantadores secundários. Esta última denominação é dada para distinguir a decantação de licor misto da decantação do afluente bruto, que às vezes é aplicada nos chamados decantadores primários (Haandel & Marais, 1999).

Os decantadores finais em sistemas de lodo ativado desempenham simultaneamente dois papéis (1) clarificação, isto é, a separação das fases sólida e líquida do licor misto necessária para a produção de um efluente livre de sólidos e (2) adensamento, isto é, aumento da concentração de sólidos em suspensão durante a sua passagem pelo decantador. Dependendo das características de sedimentabilidade do lodo e das condições operacionais, uma ou outra função limita a taxa máxima de sólidos que pode ser aplicada que, por sua vez, determina a área mínima necessária do decantador e, conseqüentemente, o seu volume (Haandel & Marais, 1999).

Na prática dois problemas comuns podem prejudicar o desempenho de decantadores: o aparecimento de lodo filamentosos e espuma superficial.

#### **2.5.3.1. Causas do surgimento de lodo filamentosos**

A capacidade de sedimentação do lodo varia e isto pode ocasionalmente causar problemas de separação sólido-líquido, mesmo quando o dimensionamento e a operação do sistema de lodo ativado estão corretos. Para discutir problemas ligados ao surgimento de lodo com más características de sedimentabilidade, é necessário deter-se primeiramente na questão porque o lodo ativado se apresenta na forma de flocos macroscópicos. Vários pesquisadores mostraram que a macro estrutura de flocos de lodo se deve à presença de microrganismos filamentosos, ou seja, microrganismos que produzem uma espécie de tentáculos na sua superfície muitas vezes mais longos que o diâmetro dos microrganismos (Haandel & Marais, 1999).

Quando os microrganismos filamentosos crescem em excesso, a sedimentabilidade do lodo diminui por causa de dois fatores: (a) o floco fica menos denso, ou seja, a estrutura do floco se torna mais difusa e (b) a aproximação de dois flocos é dificultada devido aos filamentos longos que formam uma espécie de ponte entre flocos que funcionam como barreiras contra a aproximação destes (Haandel & Marais, 1999).

Com a identificação dos organismos filamentosos, Haandel & Marais (1999) obtiveram dados experimentais que determinavam as condições que estimulam o crescimento excessivo dos mesmos. Desse modo, foi possível correlacionar o surgimento de certos tipos de bactérias filamentosas às condições operacionais no sistema de tratamento ou às características do esgoto bruto. A Tabela 2.2 mostra as condições que favorecem o surgimento de lodo filamentoso e o tipo de bactéria que se desenvolverá.

Tabela 2.2. Tipos de lodo filamentoso como indicadores das condições causando intumescimento. Fonte: Handell & Marais (1999).

<b>Condição operacional</b>	<b>Tipo indicativo de bactéria filamentosa</b>
OD baixo	Tipo 1701; <i>S. natans</i> ; <i>H. hydrossis</i>
Esgoto séptico	<i>Thiotrix sp.</i> ; <i>Beggiatoa</i> e tipo 021N
Deficiência de N & P	<i>Thiotrix sp.</i> ; <i>S. natans</i> ; tipo 021N, ( <i>H. hydrossis</i> ; tipos 0041 e 0675)
pH baixo	Fungos
Anóxico/Aeróbio	<i>M. parvicella</i> ; <i>H. hydrossis</i> ; <i>Nocardia sp.</i> ; Tipo 021N; 0042; 0675; 0092; 0581; 0961 e 0803

A informação sobre lodo filamentoso da Tabela 2.2 é bastante útil. Sendo possível a determinação da causa do surgimento de lodo filamentoso pela identificação do tipo de bactéria nele presente. Eliminando-se a causa, supostamente, resolve-se o problema do lodo filamentoso.

### 2.5.3.2. Escuma nos decantadores secundários

A formação de escuma no sistema de lodo ativado se deve a organismos que retêm gás nos flocos de maneira que estes tendem a flotar. Os gêneros mais importantes são *Parvicella* e *Norcadia*. A escuma se apresenta como uma camada superficial grossa e viscosa quando o ambiente é tranquilo como nos reatores anóxicos ou no decantador final, ou então, como uma espuma nos reatores aerados. A presença de escuma pode causar problemas operacionais severos, com redução da eficiência de transferência de oxigênio pelos aeradores de superfície, além da escuma se espalhar nas unidades de tratamento e áreas adjacentes, tornando-as escorregadias. Em situações críticas a escuma formada pode ser tão volumosa que contém uma fração considerável de lodo ativado, prejudicando a eficiência do tratamento. Em regiões de clima quente a escuma sobre a superfície do decantador entrará em decomposição anaeróbia, espalhando um odor ofensivo (Haandel & Marais, 1999).

As causas de formação de escuma em sistema de lodo ativado ainda não foram identificadas precisamente. A escuma tem sido observada em sistemas que tratam esgoto doméstico, água residuária industrial e uma mistura destes, em sistemas com mistura completa e com fluxo tubular e com idades de lodo variando entre 1,8 a 30 dias (Haandel & Marais, 1999). Todavia, estabeleceu-se que o surgimento de escuma geralmente está associado à presença de lodo filamentosos em sistemas de lodo ativado, sendo que a escuma tende a aparecer antes da manifestação de lodo filamentosos e só desaparece quando grande parte do lodo filamentosos já está removida.

O controle da escuma em lodo ativado se baseia essencialmente em três aspectos:

- (1) Um controle eficiente de lodo filamentosos, em muitos casos, evitará o surgimento de escuma;
- (2) O projeto do sistema de tratamento deve ser tal que a escuma não seja retida seletivamente e que a escuma removida do sistema não seja recirculada;
- (3) Medidas operacionais específicas para reduzir os organismos formadores de espuma.

Um método utilizado para remover a escuma é a aplicação de jatos de água para “quebrar” a espuma e eliminar as bolhas de ar nela inclusas. Neste caso é necessário que a caixa de gordura do decantador na qual será depositada a escuma quebrada tenha capacidade suficiente para receber e transportar o material (Haandel & Marais, 1999).

#### **2.5.4. Adaptação da biomassa**

Apesar do sistema de lodos ativados ser reconhecidamente eficaz no tratamento de despejos de refinarias de petróleo, a partida desses sistemas pode causar sérios problemas ao processo e até mesmo interromper as atividades biológicas no interior do mesmo. No tratamento de despejos industriais, em especial àqueles projetados para remoção de poluentes específicos, torna-se necessária a adaptação da biomassa para que ela seja capaz de degradá-los.

Aclimatização é o processo de redução do efeito inibitório pela exposição do lodo biológico aos compostos inibidores acarretando o aumento da capacidade de biodegradar estes compostos e no aumento da tolerância dos microrganismos em relação aos compostos inibidores.

A ocorrência da neutralização do poder catalítico das enzimas e a falta de sistemas enzimáticos capazes de metabolizar compostos diferentes do substrato “habitual” podem ser consideradas como as principais causas da inibição dos processos biológicos. A adaptação tem a finalidade de proporcionar aos microrganismos a produção de novas enzimas apropriadas para minimizar o efeito deletério dos compostos tóxicos, denominados de inibidores, ou metabolizá-los, através do desenvolvimento de estruturas enzimáticas por indução ou depressão da enzima existente ou pela sua mutação genética (Costa, 1999).

A degradação de alguns compostos orgânicos presentes em efluentes industriais pode ser realizada de maneira eficiente quando a unidade de tratamento possui microrganismos que já se encontram adaptados para tais compostos. Entretanto, quando o inóculo a ser utilizado não apresenta os microrganismos adequados para essa finalidade, torna-se necessário descobrir a relação de degradabilidade das substâncias orgânicas e tóxicas presentes no despejo com a atividade dos microrganismos, pois, uma vez adaptado, o sistema poderá produzir efluentes com baixas concentrações de compostos de difícil degradação.

Existem basicamente duas maneiras para adaptação de microrganismos:

- Adaptação por clonagem de genes, que é mais utilizado para culturas puras;
- Adaptação natural na própria estação de tratamento biológico.

O tempo necessário para a adaptação ocorrer com sucesso depende da fonte da biomassa utilizada, temperatura, pH, concentração de oxigênio dissolvido, idade do lodo, etc. (Costa, 1999).

A utilização de culturas de bactérias mantidas em contínua adaptação como suplemento adicional para biomassas adaptadas, sujeitas à intermitência na alimentação do composto inibidor, representa uma excelente alternativa para melhorar o desempenho de sistemas de lodos ativados. Essa técnica é denominada de bioaumento (Costa, 1999).

### **2.5.5. Tratamento e disposição final de lodo**

O sistema de lodo ativado é eficiente na depuração de águas residuárias, mas no processo de remoção do material orgânico gera-se outro problema que é a formação do lodo de excesso. O tratamento e a disposição final desse lodo é um problema que requer uma fração significativa dos recursos financeiros e materiais usados nas estações de tratamento de águas residuárias.

O lodo de excesso de sistemas de tratamento de esgoto exhibe basicamente três aspectos indesejáveis (Haandel e Marais, 1999):

- a) instabilidade biológica: a alta fração de material orgânico biodegradável torna o lodo putrescível, entrando em decomposição poucas horas depois da interrupção da aeração;
- b) a qualidade higiênica do lodo de excesso é péssima, tendo-se uma grande variedade de vírus, bactérias e parasitas (protozoários, ovos de nematóides e helmintos) que constituem uma ameaça para a saúde pública;
- c) concentração de sólidos suspensos no lodo é baixa (na faixa de 5 a 50 g.L<sup>-1</sup>, dependendo da natureza do lodo), de modo que o volume de lodo de excesso é grande.

Os processos de tratamento de lodo visam reduzir o teor de material orgânico biodegradável, organismos patogênicos e o teor de água no lodo, para que se obtenha um material sólido e estável que não constitua um perigo para a saúde. Aplicam-se, quase exclusivamente, métodos biológicos para estabilizar o lodo de excesso: digestão aeróbia ou digestão anaeróbia. A redução do teor de água é efetuada por processos físicos (adensamento, filtração, flotação, evaporação), eventualmente, precedidos por processos preparatórios que visam facilitar e/ou acelerar o processo de separação de água (Haandel e Marais, 1999).

### 2.5.6. Tratamento de lodo estabilizado

Após a digestão aeróbia ou anaeróbia o problema de lodo é que sua concentração é baixa, tendo-se um teor de sólidos em suspensão entre 2 e 5 %. Há casos isolados em que o lodo é retirado nessa forma do digestor para aplicação na agricultura (fertilizante), mas o mais comum é aplicar-se algum método de separação sólido-líquido para aumentar o teor de sólidos e, conseqüentemente, reduzir o volume do lodo estabilizado.

Quanto à fase líquida de lodo estabilizado, a água pode ser dividida conforme sua natureza no lodo em quatro frações (Haandel e Marais, 1999):

- Água livre que pode ser separada dos sólidos pela força gravitacional (adensamento ou flotação). Esta fração é maior e se compõe de cerca de 70 % da água total;
- Água adsorvida às partículas em suspensão e coloidais. Parte dessa água pode ser separada por forças mecânicas (diferença de pressão) ou através da adição de um flocculante;
- Água ligada aos sólidos por forças capilárias. A distinção dessa água com a do item anterior (adsorvida) é sutil e reside basicamente no fato que as forças necessárias para liberar a água capilar são maiores. As duas frações juntas constituem cerca de 20 % da água total.
- Água celular que faz parte dos sólidos em suspensão e só pode ser removida através do rompimento da parede celular. Esta remoção pode ser conseguida com meios biológicos ou através de mudança de estado de agregação da água (congelamento, evaporação). A água celular é em torno de 10 % do total.

Na busca para a solução deste problema, costuma-se procurar o método de separação sólido-líquido mais econômico. Neste contexto é interessante observar que os métodos mecânicos como filtração ou centrifugação consomem em torno de 1000 vezes mais energia que o adensamento, enquanto a evaporação tem um consumo de até um milhão de vezes superiores ao do adensamento. Por metro cúbico de lodo, pode-se esperar um consumo de 1 W para adensamento ou flotação, 1 KW para filtração ou centrifugação e 1000 KW para evaporação. Conclui-se que a inclusão de adensamento ou flotação de lodo estabilizado, pelo menos como pré-tratamento, sempre deve ser considerado, não somente pela enorme economia de energia que esses processos



permitem, mas também por se tratar de processos com equipamentos simples (Haandel e Marais, 1999).

## 2.6 Transferência de Oxigênio e Respiração Microbiana

Um sistema de agitação e aeração tem como objetivo o fornecimento de oxigênio para a manutenção de uma dada atividade respiratória de um certo conjunto de células. O que se pretende é transferir o oxigênio da fase gasosa para a fase líquida, fazer com que o oxigênio dissolvido chegue às células suspensas e seja consumido na reação.

As resistências associadas a esse transporte de oxigênio da fase gasosa até o seu consumo final estão apresentadas na Figura 2.4 (Schmidell et al., 2001).

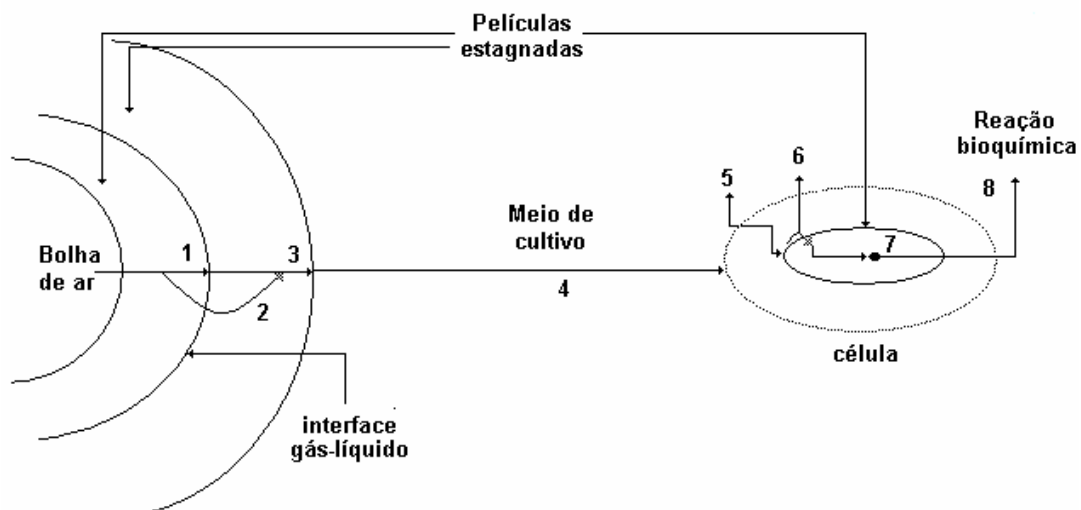


Figura 2.4. Resistências associadas à dissolução e ao consumo de oxigênio. Fonte: Schmidell et al., (2001).

Resistência 1: Película gasosa estagnada, através da qual o oxigênio deve difundir;

Resistência 2: Interface gás-líquido;

Resistência 3: Película líquida estagnada ao redor da bolha de gás;

Resistência 4: Difusão do oxigênio até as células;

Resistência 5: Película líquida em torno da célula;

Resistência 6: Membrana celular;

Resistência 7: Difusão do oxigênio no citoplasma;

Resistência 8: Velocidade da reação e consumo final do oxigênio.

No lado da transferência do oxigênio do gás para o líquido, a resistência dominante refere-se àquela associada à película líquida (Resistência 3), resistência esta que é função da difusividade do oxigênio no líquido, assim como devido à espessura desta película (Schmidell et al., 2001).

Do lado do consumo de oxigênio, a resistência mais significativa ficaria por conta da velocidade da reação enzimática da respiração (resistência 8), ou seja, na dependência da atividade e concentração dos complexos enzimáticos e protéicos que efetuam esta reação, além de toda a atividade biológica da célula, o que incide na disponibilidade de elétrons a serem transportados pela cadeia respiratória, com a concomitante utilização do ATP (Adenosina Trifosfato) gerado para a síntese de novas células (Schmidell et al., 2001).

A partir dessa discussão, pode-se perceber que a tarefa de projetar adequadamente um sistema de transferência de oxigênio, reside em obter-se uma eficiente dissolução do oxigênio no meio líquido, deixando então para as células a situação de não limitação de oxigênio, para que elas possam consumir este substrato de forma plena, dentro das características biológicas próprias de cada espécie.

### 2.6.1. Transferência de oxigênio

A transferência de oxigênio pode ser equacionada através da teoria que considera a existência de duas películas estagnadas (Figura 2.5).

Admitindo que o sistema esteja em estado estacionário, em termos da transferência de oxigênio, assim como a existência de um perfil linear de concentração da concentração de oxigênio no interior das películas, pode-se escrever:

$$n_{O_2} = \frac{\text{gradiente}}{\text{resistência}} \quad ; \quad n_{O_2} = k_g (C_s - C_i) = K_L (C_i - C) \quad (2.10)$$

onde:

$n_{O_2}$  = fluxo de oxigênio por unidade de área interfacial ( $g\ O_2/m^2.h$ )

$k_g$  = coeficiente de transferência de massa da película gasosa (m/h)

$k_L$  = coeficiente de transferência de massa da película líquida (m/h)

$C_S$  = concentração de  $O_2$  dissolvido no líquido em equilíbrio ( $g\ O_2/m^3$ )

$C_i$  = concentração de  $O_2$  na interface gás/líquido ( $g\ O_2/m^3$ )

$C$  = concentração de oxigênio no seio do líquido ( $g\ O_2/m^3$ )

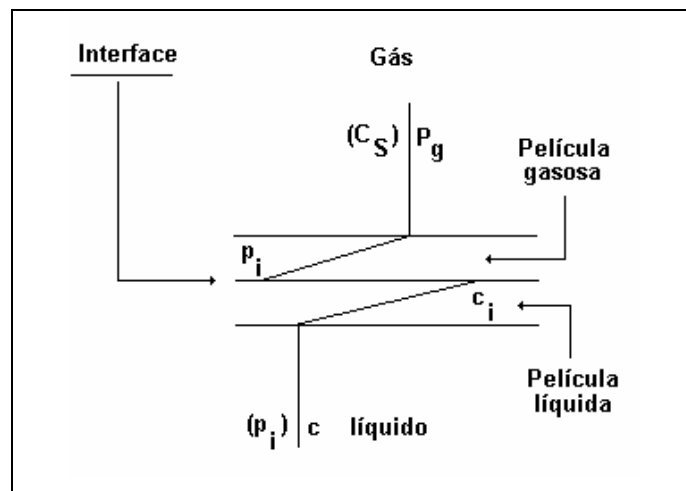


Figura 2.5. Interface gás-líquido com as películas estagnadas. Fonte: Schmidell et al., (2001).

Como não se podem conhecer os valores relativos à interface gás-líquido, introduz-se um coeficiente global de transferência de oxigênio (o qual corresponde à soma das resistências das duas películas) que se referem aos valores das concentrações no seio do gás e do líquido. Lembrando que a resistência devido ao filme gasoso pode ser desprezada, tendo em vista a resistência do filme líquido, pode-se considerar (Schmidell et al., 2001):

$$n_{O_2} = K_L(C_S - C) \quad (2.11)$$

O fluxo de oxigênio é definido por unidade de área interfacial de troca de massa, área essa de difícil quantificação quando se tem um enorme número de bolhas suspensas em um líquido. Pode-se definir a área interfacial como sendo (Schmidell et al., 2001):

$$a = \frac{A_i}{V_T} \quad (2.12)$$

Sendo:  $A_i$  = área interfacial de transferência de massa ( $m^2$ );

$V_T$  = volume total de líquido ( $m^3$ ).

Assim, pode-se escrever;

$$n_{O_2}a = K_L a(C_s - C) \quad (2.13)$$

sendo:  $n_{O_2}a$  = velocidade de transferência de oxigênio ( $g\ O_2/m^3.h$ )

$K_L a$  = coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio ( $h^{-1}$ )

Quando o processo está no regime transiente em termos de fluxo de  $O_2$ , ou seja, está ocorrendo uma variação da concentração de  $O_2$  dissolvido ( $C$ ) no tempo ( $t$ ), pode-se escrever (Schmidell et al., 2001):

$$\frac{dC}{dt} = K_L a(C_s - C) \quad (2.14)$$

O ensaio típico para a determinação do  $K_L a$ , pelo emprego de um eletrodo específico para a medida da concentração de  $O_2$  em um meio líquido, consiste em, inicialmente, borbulhar nitrogênio no líquido a fim de eliminar todo o  $O_2$  dissolvido até que a sonda indique o valor zero.

A seguir, em um dado instante, inicia-se a aeração e a agitação do meio líquido, nas condições em que se pretende obter o valor de  $K_L a$ , passando-se então a registrar o sinal da sonda. Esse sinal sairá do valor zero, aumentando até atingir a saturação, ou seja, até que o eletrodo indique o valor 100% (sonda previamente calibrada no líquido saturado em  $O_2$ ).

Nessas condições, a Equação (2.14) pode ser integrada, conhecendo-se a condição inicial ( $t = 0$ ;  $C = 0$ ), pois é possível separar as variáveis:

$$\ln\left(1 - \frac{C}{C_s}\right) = -K_L a t \quad (2.15)$$

ou ainda:

$$\frac{C}{C_s} = \left(1 - e^{-K_L a t}\right) \quad (2.16)$$

Observa-se, pela Equação (2.15), que ao se representar graficamente  $\ln(1 - C/C_s)$  em função do tempo (t), a partir dos dados experimentais obtidos pelo ensaio descrito, deve-se obter uma reta cujo coeficiente angular fornece o valor de  $K_L a$ . Observa-se também que não há a necessidade do conhecimento da concentração de saturação ( $C_s$ ), mas das frações ( $C/C_s$ ), ou seja, o sinal da sonda previamente calibrada no intervalo de zero a 100%, o que simplifica o cálculo da grandeza desejada.

Na verdade, o valor de  $K_L a$  estaria correto, caso a sonda apresentasse um perfeito acompanhamento do aumento da concentração de  $O_2$  no líquido, o que pode não ocorrer em virtude do atraso no sinal.

O sinal da sonda varia no tempo proporcionalmente à diferença entre a concentração real de  $O_2$  (C) e o sinal ( $C_p$ ):

$$\frac{dC_p}{dt} = k_p (C - C_p) \quad (2.17)$$

onde:  $C_p$  = sinal do eletrodo ( $C_p = 0$  para  $t = 0$  e  $C_p = C_s$  para  $t = \infty$ );

$k_p$  = constante de atraso do eletrodo ( $h^{-1}$ ).

Introduzindo-se na Equação (2.17) o valor de C em função do tempo, obtido a partir da Equação (2.16) obtém-se:

$$\frac{C_p}{C_s} = 1 + \frac{K_{La}}{k_p - K_{La}} * e^{-k_p t} - \frac{k_p}{k_p - K_{La}} * e^{-K_{La} t} \quad (2.18)$$

pela Equação (2.18) pode-se obter o valor de  $K_L a$  conhecendo-se o valor de  $k_p$ .

A constante de atraso do eletrodo pode ser determinada equilibrando-se a sonda em um líquido submetido a um borbulhamento com nitrogênio (sonda indicando o valor

zero) e, seguida, introduzindo imediatamente em um líquido saturado com O<sub>2</sub>. Nessas condições, tem-se desde o instante t = 0 que C = C<sub>s</sub> e, portanto, na Equação (2.17) fica-se com:

$$\frac{dC_p}{dt} = k_p (C_s - C_p) \quad (2.19)$$

a qual integrada fornece:

$$\ln\left(1 - \frac{C_p}{C_s}\right) = -k_p \cdot t \quad (2.20)$$

A equação (2.13) mostra que graficando os valores de  $\ln\left(1 - \frac{C_p}{C_s}\right)$ , em função do tempo, deve-se obter uma reta, cujo coeficiente angular permite a obtenção do valor de k<sub>p</sub> (Schmidell et al., 2001).

### 2.6.2. Respiração microbiana

No item anterior, as bases teóricas que permitem o estudo da transferência do oxigênio do ar para o meio líquido foram abordadas, havendo agora a necessidade de abordar o problema do consumo do oxigênio dissolvido para respiração microbiana.

Inicialmente, é necessário definir a velocidade específica de respiração (Q<sub>O<sub>2</sub></sub>), como sendo:

$$Q_{O_2} = \frac{1}{X} \cdot \frac{dO_2}{dt} \quad (2.21)$$

onde: Q<sub>O<sub>2</sub></sub> = velocidade específica de respiração (g O<sub>2</sub>/g SSV.h)

X = concentração celular (g SSV/m<sup>3</sup>)

(dO<sub>2</sub>/dt) = velocidade de consumo de O<sub>2</sub> (g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>.h)

O valor de Q<sub>O<sub>2</sub></sub>, para um dado microrganismo, é função da concentração de oxigênio dissolvido no meio líquido, seguindo uma equação tipo Monod, ou seja;

$$Q_{O_2} = Q_{O_2\max} \frac{C}{K_s + C} \quad (2.22)$$

onde:  $Q_{O_2\max}$  = máximo valor de  $Q_{O_2}$  (g  $O_2$ /gcel.h)

$C$  = Concentração de oxigênio dissolvido no meio líquido (g  $O_2$ /m<sup>3</sup>).

$K_s$  = constante de saturação para o  $O_2$  (g  $O_2$ /m<sup>3</sup>)

A Figura 2.6 ilustra a variação de  $Q_{O_2}$  com a concentração de oxigênio dissolvido no meio:

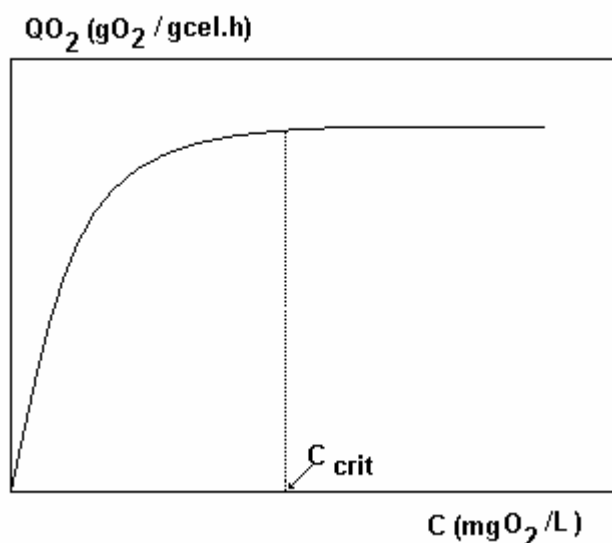


Figura 2.6. Representação esquemática da variação de  $Q_{O_2}$  com  $C$ , segundo a equação de Monod. Fonte: Schmidell (2001)

Nesta Figura, observa-se que acima de uma dada concentração de  $O_2$  dissolvido definida como concentração crítica ( $C_{crit}$ ), o valor de  $Q_{O_2}$  é constante e máximo. Isso significa que para o dimensionamento de um sistema de agitação e aeração, caso tenha como objetivo permitir a máxima velocidade específica de respiração, deve-se buscar a manutenção da concentração de  $O_2$  dissolvido acima da concentração crítica, a fim de que o  $O_2$  não seja limitante do processo (Schmidell et al., 2001).

A relação entre a velocidade específica de respiração ( $Q_{O_2}$ ) e a velocidade específica de crescimento ( $\mu$ ) foi sugerida por Pirt (1975) citado por Schmidell et al., (2001):

$$Q_{O_2} = m_0 + \frac{1}{Y_0} \mu \quad (2.23)$$

onde:  $m_0$  = coeficiente de manutenção para o  $O_2$  (g  $O_2$ /gSSV.h)

$Y_0$  = fator de conversão de  $O_2$  para células (g cel/g $O_2$ )

$\mu$  =  $(1/X) (dX/dt)$  = velocidade específica de crescimento ( $h^{-1}$ )

$X$  = concentração celular (g cel/L)

Esse coeficiente de manutenção ( $m_0$ ) é a velocidade específica de respiração para  $\mu = 0$ , ou seja, a velocidade específica de consumo de  $O_2$  para manter as células viáveis (Schmidell et al., 2001).

## 2.7 Princípios da Respirometria

A velocidade de consumo de oxigênio (VCO) é utilizada para determinar a velocidade de processos metabólicos nos sistemas de tratamento aeróbio com lodo em suspensão. O teste pode ser realizado para atender a vários objetivos, sendo os principais (Van Haandel e Marais, 1999):

- (1) Obtenção de dados para o cálculo do balanço de massa em sistemas de lodo ativado;
- (2) Determinação da toxicidade de efluentes industriais;
- (3) Determinação da atividade de lodo em termos da taxa máxima de utilização do material orgânico;
- (4) Determinação da cinética do sistema de lodo ativado.

Existem três métodos básicos para se determinar a VCO. No primeiro método, a medição é feita no sistema de tratamento (direta). Neste caso, o lodo deve permanecer em suspensão, mesmo após a interrupção da aeração (o mecanismo de mistura deve ser independente do mecanismo de aeração). No segundo método, as amostras de lodo são retiradas do sistema para que o teste seja efetuado. O intervalo entre a coleta de amostra e início do teste deve ser o menor intervalo possível para evitar que haja metabolização do material facilmente biodegradável e da amônia. No terceiro método, a amostra é



retirada do tanque de aeração e alimentada continuamente com afluente de forma que o tempo de permanência hidráulica do afluente no reator de teste seja igual ao tempo de permanência do afluente no tanque de aeração. A Tabela 2.3 apresenta as vantagens e desvantagens da medição contínua e semicontínua.

Tabela 2.3. Comparação dos métodos de medição da VCO. Fonte: Guimarães (2003)

Método	Vantagem	Desvantagem
Semicontínuo	A determinação da VCO é independente da constante de transferência, $K_{L,a}$ .	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Resposta descontínua do valor da VCO</li> <li>• Não pode ser aplicado em reatores grandes</li> <li>• Desgaste acelerado de equipamento por causa de liga/desliga freqüente do aerador</li> </ul>
Contínuo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Resposta contínua da VCO</li> <li>• Pode ser usado em sistemas em escala real com aeradores ligados continuamente</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Precisa saber o valor da constante de transferência, <math>K_{L,a}</math>, que na prática pode variar com o tempo.</li> <li>• Sem uso de computadores pode haver grandes erros na determinação da VCO.</li> </ul>

A velocidade de variação da concentração de oxigênio Dissolvido (OD) obtida no teste da VCO é decorrente do consumo de oxigênio pelas bactérias para oxidação e assimilação do substrato, a absorção de oxigênio atmosférico na interface líquido-ar e do gradiente de concentração entre as concentrações de OD no afluente e no efluente. A respirometria pode ser justificada lembrando que, em um biorreator descontínuo aerado e agitado, o balanço material para o oxigênio pode ser escrito:

$$r_{OD} = \frac{dC_l}{dt} = r_a + r_c + r_{ab} + r_h = \left(\frac{dC_l}{dt}\right)_a + \left(\frac{dC_l}{dt}\right)_c + \left(\frac{dC_l}{dt}\right)_{ab} + \left(\frac{dC_l}{dt}\right)_h \quad (2.24)$$

onde:

$r_{OD} = \frac{dC_l}{dt}$  = velocidade de variação da concentração de OD na fase líquida ( $\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ );

$r_a = \left( \frac{dC_l}{dt} \right)_a$  = velocidade de variação de OD devido a aeração ( $\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ );

$r_c = \left( \frac{dC_l}{dt} \right)_c$  = velocidade de variação de OD devido ao consumo para oxidação da matéria orgânica ( $\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ );

$r_{ab} = \left( \frac{dC_l}{dt} \right)_{ab}$  = velocidade de variação de OD devido a absorção de oxigênio do ar atmosférico em contato com a superfície líquida ( $\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ );

$r_h = \left( \frac{dC_l}{dt} \right)_h$  = velocidade de variação de OD devido ao efeito hidráulico (aporte de oxigênio pela vazão de entrada de líquido no reator) ( $\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ).

O efeito da absorção será mais pronunciado em reatores pequenos que têm uma área superficial relativamente grande comparado com reatores grandes. A taxa de transferência de absorção de oxigênio depende de vários fatores (Van Haandel e Marais, 1999):

- a) tamanho da área na interface líquido-ar (proporção área/volume);
- b) concentração de OD do licor misto;
- c) intensidade de mistura.

O gradiente de concentração de OD entre o afluente e o efluente é resultado do fluxo hidráulico (entrada e saída contínua do efluente). Este fator é mais importante quando o resultado da VCO no reator é baixo, pois geralmente o efeito hidráulico é muito pequeno em relação à VCO para o metabolismo.

Em sistemas de lodos ativados os valores de  $r_h$  e  $r_{ab}$  normalmente são muito menores que os valores de  $r_a$  e  $r_c$  e por esta razão geralmente são desconsiderados em cálculos.

A taxa de aeração é proporcional ao déficit de OD, sendo que a constante de proporcionalidade é chamada de constante de transferência de acordo com Van Haandel e Catunda (1982) citado por Guimarães (2003). O balanço material para o oxigênio fica:

$$r_a = \left( \frac{dC_l}{dt} \right)_a = K_{La} (C_s - C_l) - QO_2 X \quad (2.25)$$

onde:

$K_{La}$  = coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio ( $h^{-1}$ ).

$C_s$  = concentração de saturação de OD ( $mg.L^{-1}$ ).

$C_l$  = concentração de OD no meio líquido ( $mg.L^{-1}$ ).

$QO_2$  = velocidade específica de respiração ( $mgO_2/gcel.h$ )

$X$  = concentração celular ( $gcel/L$ )

$t$  = tempo (h)

Portanto, para se determinar a VCO a partir da variação da concentração de OD, precisa-se eliminar a contribuição da aeração ( $r_a$ ) ou determinar o valor de  $r_a$  e calcular a VCO como a diferença entre a taxa de variação da concentração de OD e da taxa de aeração. No primeiro caso usa-se o método semicontínuo, no segundo o método contínuo.

Desta forma, ao se interromper a aeração, imagina-se que a transferência de oxigênio para o líquido seja anulada ( $K_{La}=0$ ), de forma que:

$$\frac{dC}{dt} = -Q_{O_2} X \quad (2.26)$$

Caso o valor de  $Q_{O_2} X$  possa ser considerado como constante, durante um pequeno intervalo de tempo e sem que se tenha limitação por oxigênio dissolvido, a equação anterior pode ser integrada, fornecendo (2.27):

$$C = C_0 - Q_{O_2} X * t \quad (2.27)$$

onde:  $C_0$  = concentração de  $O_2$  dissolvido no instante  $t=0$

Essa equação indica que os valores anotados de  $C$  em função do tempo ( $t$ ) devem se ajustar a uma reta, cujo coeficiente angular permite o cálculo de  $Q_{O_2} X$ .

A relação linear deverá ser observada desde que realmente se tenha  $K_{La}$  desprezível, quando se interrompe o borbulhamento de ar.

Por outro lado, dada a presença de concentrações celulares não muito elevadas, além de se trabalhar com células com baixa velocidade específica de crescimento e, portanto, de baixa velocidade específica de respiração, não parece que será necessária uma maior preocupação com a inclusão do tempo de resposta da sonda neste tipo de determinação.

Conforme salientado, os valores de  $Q_{O_2}X$  podem ser divididos pela concentração celular ( $X$ ), obtendo-se os valores de  $Q_{O_2}$  (expressos em  $mgO_2/gcel.h.$ ).

Van Haandel & Catunda (1982) citado por Guimarães (2003) apresentam alguns fatores que podem influenciar a taxa de variação da concentração de OD no licor misto:

- Condições operacionais: não deve haver sedimentação de lodo durante o teste. O lodo deve ter concentração uniforme em todo o reator, pois a VCO é determinada em um único ponto do reator;
- Concentração crítica de OD: é necessário que o transporte de OD da fase líquida para os flocos seja suficiente para manter toda a fase sólida em um ambiente aeróbio. Caso contrário, a concentração de OD torna-se um fator limitante;
- Efeito relaxação: o eletrodo deve estar em contato com o licor misto antes do início do teste para que a velocidade de resposta do medidor de oxigênio não constitua um problema na determinação de OD;
- Absorção de oxigênio atmosférico: quando a VCO é baixa deve-se diminuir a intensidade de mistura e a interface líquido-ar para minimizar a absorção de oxigênio atmosférico.

O valor da concentração crítica pode ser determinado experimentalmente ao se observar o diagrama da concentração de OD com o tempo até o consumo completo de OD. A determinação da concentração crítica tem uma grande importância prática, pois, em princípio, ela determina a concentração ótima no tanque de aeração: para concentrações de OD inferiores ao valor crítico, a disponibilidade de oxigênio se torna um fator limitante na capacidade de tratamento do sistema, e para valores superiores há um consumo desnecessário de energia, porque o consumo de energia aumenta na medida que aumenta a concentração de OD no seio do líquido (Van Hanandel e Marais, 1999).

A influência da concentração do substrato sobre a velocidade específica de crescimento ( $\mu$ ) pode ser explicada pela equação empírica de Monod (Monod, 1949):

$$\mu = \frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_s + S} \quad (2.28)$$

onde  $\mu_{\max}$  representa a máxima velocidade específica de crescimento ou reprodução, e  $K_s$  a constante de saturação, isto é, a concentração de substrato na qual a velocidade específica de crescimento é a metade do seu valor máximo.

Sabendo que o fator de conversão são relações entre as velocidades específicas, tem-se:

$$Y_{X/O} = \frac{\Delta X}{\Delta O_2} = \frac{\mu}{QO_2} \quad (2.29)$$

Onde  $Y_{X/O}$  é o fator de conversão de oxigênio para células.

Substituindo a equação 2.29 na equação 2.28, tem-se a equação de Monod expressa em termos da velocidade específica de respiração:

$$QO_2 = \frac{QO_{2\max} \cdot S}{K_s + S} \quad (2.30)$$

A expressão de Monod (Eq. 2.30) é um modelo que não leva em conta o efeito inibidor, tanto pelo substrato como pelo produto formado. Seguindo este raciocínio, outras equações foram propostas e merecem ser citadas (Moser, 1985 citado por Schmidell et al, 2001):

- Equação de teissier  $QO_2 = QO_{2\max} \cdot \left(1 - e^{-\frac{S}{k_s}}\right)$
- Moser  $QO_2 = QO_{2\max} \cdot \frac{S^n}{K_s + S^n}$
- Contois e Fujimoto  $QO_2 = QO_{2\max} \cdot \frac{S}{K_s \cdot X + S}$
- Poweel  $QO_2 = QO_{2\max} \cdot \frac{S}{(K_s + K_D) + S}$

A ausência da inibição é, na verdade, uma situação pouco comum na prática, principalmente, quando há presença de compostos tóxicos que interferem desfavoravelmente sobre o metabolismo e crescimento microbianos.

O efeito de inibição é ilustrado na Figura 2.7, onde se pode verificar que a expressão de Monod (Eq. 2.30) somente se aplica para valores relativamente baixos de S, menores ou iguais a  $K_S$ . Acima deste, onde a inibição pelo substrato se manifesta, a curva tende para  $QO_{2max}$  até um certo valor de S, para depois se afastar, a partir deste valor.

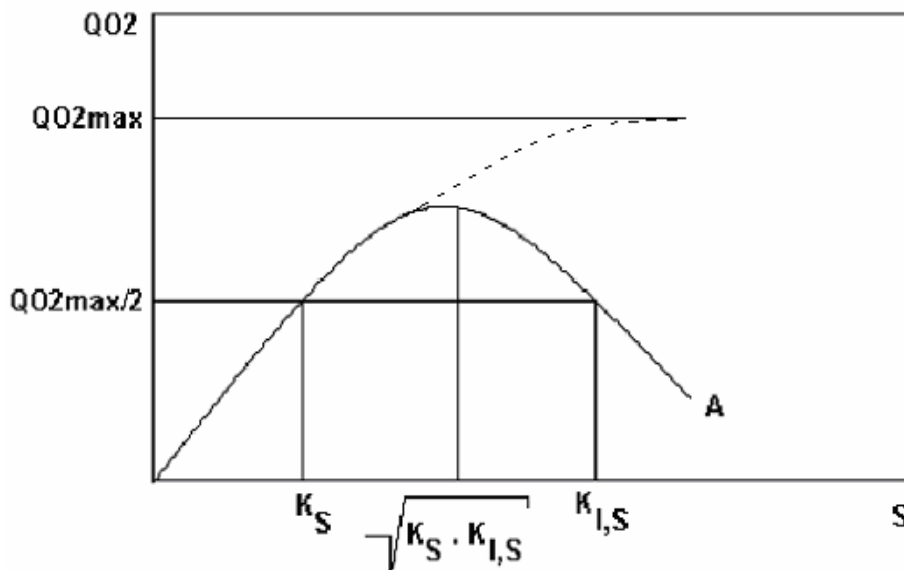


Figura 2.7. Cinética de inibição pelo substrato (curva A) e sem inibição (- - -; Eq. 2.30).

Fonte: Schmidell et al., (2001).

Com o objetivo de explicar essa redução na velocidade específica de consumo de oxigênio, provocada pelos altos valores iniciais da concentração de substrato (S), uma modificação na expressão de Monod foi proposta por Moser (1985) citado por Schmidell et al., (2001), esta equação é conhecida como o modelo de Andrews:

$$QO_2 = \frac{QO_{2max} S}{K_S + S + \frac{S^2}{K_i}} \quad (2.31)$$

Para o caso onde a inibição é muito significativa, pode-se utilizar a equação de Andrews Modificada, como descrito abaixo (Schmidell, et al., 2001).

$$QO_2 = QO_{2\max} \frac{1}{1 + \frac{K_s}{S} + \left(\frac{S}{K_i}\right)^n} \quad (2.32)$$

Sendo  $K_i$  a constante de inibição pelo substrato que se refere, como  $K_s$ , ao valor de  $S$  para o qual  $QO_2 = QO_{2\max}/2$ , porém para um valor de  $S$  que provoque a inibição, sendo assim superior ao correspondente  $S$  da equação de Monod. O parâmetro  $n$  é responsável pelo ajuste do modelo quando se tem velocidades específicas de respiração muito baixas.

Um valor relativamente alto de  $K_i$  requer igualmente valores muito altos de  $S$  para que o efeito inibidor se manifeste, ou seja, a inibição pelo substrato poderá ser pouco pronunciada. Inversamente, valores baixos de  $K_i$ , representam um substrato muito inibidor perante uma dada espécie de microrganismo.

## 2.8 Toxicidade aos microrganismos

Nos últimos anos, é crescente a preocupação com os efeitos das substâncias tóxicas sobre a atividade e crescimento microbianos. Os estudos toxicológicos com microrganismos em massa líquida têm sido de grande importância, devido à crescente incidência destes poluentes em ecossistemas aquáticos. A diminuição repentina da atividade microbiana pode ser catastrófica para um ecossistema, sendo as bactérias, geralmente, os organismos menos sensíveis a toxicidade.

Segundo Leite (1997) existem vários mecanismos de toxicidade aos microrganismos aeróbios, dentre os quais, pode-se citar: efeito sobre o grupo sulfidril das enzimas; efeito sobre a parede e membrana celular; desacoplamento da fosforilação oxidativa, deslocamento de cátions e inibição enzimática.

Neste item, será abordado apenas o mecanismo de inibição enzimática, pois é a partir deste mecanismo que são discutidos os tipos de inibição em capítulos posteriores do presente trabalho. Para uma análise mais aprofundada dos outros mecanismos de inibição, recomenda-se a leitura dos seguintes trabalhos: Tortora et al. (1994) citado por

Leite (1997); Willianson & Johnson (1981) citado por Leite (1997); Sadler & Trudinger (1967) citado por Leite (1997); Patoczka et al., (1989) citado por Leite (1997); Williamson & Johnson (1981) citado por Leite (1997).

A atividade enzimática pode ser diminuída por um grande número de substâncias, genericamente chamada de inibidores. Muitas dessas substâncias são estranhas aos organismos e sua presença, acidental ou intencional, provoca alterações significativas no metabolismo celular.

Existe uma variação quanto aos mecanismos de inibição, podendo-se agrupar os inibidores em duas grandes categorias: reversíveis e irreversíveis. Os inibidores irreversíveis levam a enzima a uma inativação praticamente definitiva, uma vez que sua ligação muito forte com a enzima alvo leva a uma dissociação muito lenta (Gutfreund, 1967 citado por Leite, 1997). Os pesticidas organofosforados são exemplos deste tipo de inibidor.

A inibição reversível, em contraste com a irreversível, é caracterizada pela rápida dissociação do complexo enzima-inibidor (Stryer, 1988 citado por Leite, 1997). Os inibidores reversíveis são divididos em três grupos: competitivos, não-competitivos e incompetitivos (Ros, 1993).

### 2.8.1. Inibição competitiva

Algumas moléculas apresentam configuração espacial semelhante à do substrato, tendo com isso, a capacidade de se ligarem ao sítio ativo da enzima, produzindo um complexo enzima - inibidor (EI), conforme mostra a Equação (2.33).



A molécula do inibidor não é quimicamente alterada pela enzima. Michaelis-Menten define uma constante de inibição ( $K_i$ ) como a constante de dissociação do complexo enzima-inibidor:

$$K_i = [E].[I]/[EI] \quad (2.34)$$



O complexo EI não gera produto e, portanto, a atividade enzimática diminuirá de acordo com a fração de enzima que estiver ligada ao inibidor. Uma vez que o inibidor e o substrato ligam-se ao mesmo sítio ativo, a formação dos complexos ES e EI são eventos mutuamente exclusivos. Portanto, a probabilidade de formação de um dos dois complexos é diretamente proporcional às suas concentrações relativas e às suas afinidades com a enzima.

Este tipo de inibição é facilmente reconhecido experimentalmente, pois a inibição percentual para uma concentração fixa de inibidor é reduzida pelo aumento da concentração de substrato. Pode-se concluir que na inibição competitiva, o valor da velocidade máxima de formação de produtos ( $V_{max}$ ) é o mesmo que na reação anterior. Porém, o valor da constante de Michaelis-Menten ( $K_M$ ) tem seu valor aumentado (Hartmann; Laubenberger, 1968 citado por Leite, 1997).

### 2.8.2. Inibição não-competitiva

O inibidor não tem qualquer semelhança estrutural com o substrato da reação que inibe. Seu efeito é provocado por ligação a radicais que não pertencem ao sítio ativo. Desta forma, o inibidor provoca uma alteração estrutural da enzima, de tal forma que inviabilize a catálise.

Já que o substrato e o inibidor não competem pelo mesmo sítio de ligação, aumentando-se a concentração de substrato, não se anula o efeito do inibidor. O inibidor não-competitivo pode também ligar-se ao complexo ES, formando um complexo ternário ESI, incapaz de gerar produto.

São exemplos de inibidores não-competitivos os metais pesados, com  $Hg^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$  e  $Ag^+$ , que reagem com os grupos  $-SH$  das proteína (Morita, 1993) e o tetracloroetileno (Volskay et al, 1990). Na inibição não-competitiva, a reação com o inibidor produz duas formas inativas, EI e ESI:



para as quais existem duas constantes de inibição que podem ou não ser iguais:

$$K_i = [E].[I]/[EI] \quad (2.37)$$

$$K_i = [ES].[I]/[ESI] \quad (2.38)$$

Neste tipo de inibição o  $V_{max}$  diminui na presença do inibidor e que não pode ser restabelecida mesmo pela adição de concentrações elevadas de substrato (Lehninger, 1993 citado por Leite, 1997).

### 2.8.3. Inibição incompetitiva

Este tipo de inibição, cujo nome não é muito adequado, caracteriza-se pelo fato do inibidor não se combina com a enzima livre, nem afetar sua reação com seu substrato normal. Contudo, ele se combina com o complexo ES para originar um complexo inativo ESI, incapaz de sofrer a etapa subsequente da reação.



A constante de inibição ( $K_i$ ) é definida como:

$$K_i = [ES].[I]/[ESI] \quad (2.40)$$

Essa relação mostra que o grau de inibição pode aumentar quando a concentração de substrato é aumentada.

Na inibição incompetitiva os valores de  $V_{max}$  e  $K_M$  diminuem na presença do inibidor. Este tipo de inibição é raro em reações com um substrato, porém, comum em reações com dois substratos (Lehninger, 1993 citado por Leite, 1997). São exemplos deste tipo de inibidor, o fenol, o 2,4-dimetilfenol e o nitrobenzeno (Volskay et al., 1990).

Segundo Volskay et al., (1990), existe um quarto tipo de inibição que se caracteriza por um decréscimo no valor de  $V_{max}$  e um acréscimo no valor de  $K_M$  na presença do inibidor. Este tipo de inibição é definido como mista.

Volskay et al., (1990) consideram este tipo de inibição como o mais danoso ao microrganismo, uma vez que apresenta efeito negativo independentemente da concentração de substrato. Estes autores apresentaram a influência de cada um dos tipos de inibição sobre  $V_{max}$  e  $K_M$ .

Tabela 2.4. Efeitos dos diferentes tipos de inibição sobre os parâmetros  $V_{max}$  e  $K_M$ .

Fonte: Volskay et al., (1990).

<b>Tipo de Inibição</b>	<b>Efeito sobre <math>V_{max}</math></b>	<b>Efeito sobre <math>K_M</math></b>
Competitiva	Sem efeito	Aumenta
Não-Competitiva	Diminui	Não altera
Acompetitiva	Diminui	Diminui
Mista	Diminui	Aumenta

---

**CAPÍTULO 3**  
**ESTADO DA ARTE**

---

### **3. Estado da arte**

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica dos principais trabalhos envolvendo o tratamento de efluentes contendo substâncias recalcitrantes.

Nos itens 3.1 e 3.2 são apresentados alguns resultados de trabalhos relacionados com os processos biológico e combinado: fotoquímico – biológico para o tratamento de efluentes contendo substâncias tóxicas.

No item 3.3 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre respirometria. Os principais trabalhos relacionados com o desenvolvimento da técnica e a sua aplicação para quantificação de cargas tóxicas e determinação dos parâmetros cinéticos são citados neste item.

#### **3.1 Tratamento biológico de efluentes contendo substâncias tóxicas**

Damato (1997) realizou ensaios para determinação a toxicidade de efluentes de refinarias de petróleo. A refinaria selecionada foi a de Capuava, situada no município de Mauá, São Paulo.

O sistema de tratamento da refinaria de Capuava (Figura 3.1) é composto de um rolo coletor de óleo, de uma unidade de separação gravitacional API, da bacia de equalização, do flotador por ar induzido e do sistema de lodos ativados. Na entrada do separador API constata-se a presença de um rolo coletor de óleo. O óleo recuperado no sistema API é depois bombeado para o tanque recuperador de óleo. O efluente do separador API é transferido para uma bacia de equalização, suficiente para amortecer as variações de vazão e concentração de carga orgânica afluyente ao sistema de lodos ativados. Da bacia de equalização o efluente verte para o flotador compacto a ar induzido. O efluente flotado é encaminhado para o tanque de recuperação de óleo. O afluyente ao sistema de lodos ativados passa primeiro pela caixa divisória de vazão que alimenta igualmente para dois tanques de aeração. Nos tanques de aeração estão instalados quatro aeradores em cada tanque. O efluente do tanque de aeração escoo para a caixa de partição que reparte o fluxo entre os clarificadores. Nos clarificadores há decantação dos sólidos em suspensão e o efluente clarificado passa na calha Parshall, por um sistema de cascata e posteriormente para o corpo receptor, rio Tamanduateí.

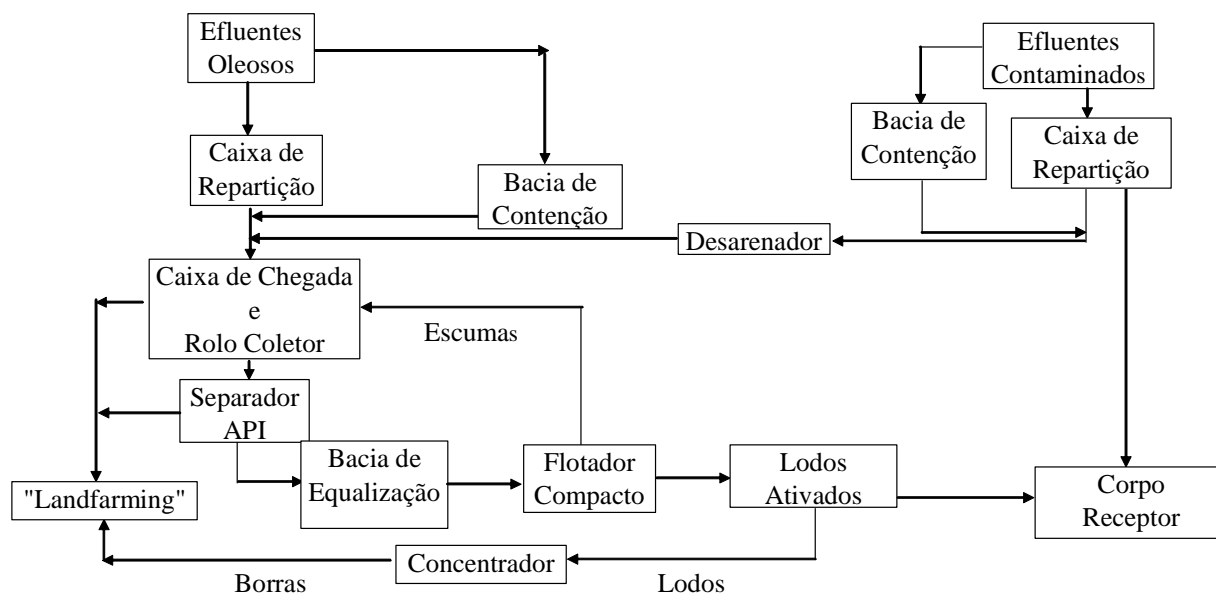


Figura 3.1. Fluxograma da estação de tratamento de efluentes industriais da refinaria de petróleo Petrobrás-Capuava S.P. Fonte: Damato (1997).

O trabalho desenvolvido por Damato (1997) contém uma revisão bibliográfica sobre o tratamento biológico de despejos de refinarias de petróleo. Dentre os principais trabalhos citados por este autor, pode-se mencionar:

- Agathos (1976) constatou que o sistema de lodos ativados se adequou perfeitamente a efluentes de refinaria de petróleo, devido à sua capacidade de suportar elevadas concentrações iônicas. O mesmo autor observou que o sistema de lodos ativados possuiu a capacidade de reduzir concentrações de fenol superiores a 100 mg/L para 1 mg/L no efluente final;
- Segundo Ford (1978), as flutuações de sólidos dissolvidos são inerentes ao processo de tratamento de efluentes industriais. Segundo este autor, o sistema de tratamento biológico funciona de modo mais eficiente quando recebe águas residuárias com baixas concentrações de sólidos em suspensão. Mudanças abruptas na concentração de sólidos dissolvidos podem comprometer a eficiência no sistema de tratamento biológico. A alteração da pressão osmótica, por exemplo, pode causar alterações bioquímicas em diversos microrganismos e comprometer a capacidade de remoção de substâncias orgânicas;

- Segundo a USEPA (1980), o processo de lodos ativados é considerado, na maioria dos casos, o mais eficaz na remoção de poluentes presentes em despejo de refinarias de petróleo;
- Segundo Anthony e Breimhust (1981), entre as concentrações de poluentes prioritários que os autores colocam como inibidoras do sistema de lodos ativados estão: benzeno (100 a 500 mg/L); cianeto (0,1 a 5,0 mg/L); naftaleno (500 mg/L); nitrobenzeno (30 a 500 mg/L); fenol (20 a 500 mg/L) e tolueno (200 mg/L);
- Groenewold et al., (1982) constataram que a biodegradabilidade de óleos e graxas está associada às características do petróleo. Os autores indicaram que óleos emulsionáveis são facilmente degradados em sistema de tratamento biológico. Estes autores verificaram que para concentrações de 745 mg/L, a eficiência de remoção foi superior a 95%.
- Reitano (1982) constatou que, em refinarias de petróleo, o sistema de lodos ativados é responsável pela remoção de 40 a 80% da DQO, em despejos que contenham de 50 a 500 mgO<sub>2</sub>/L. O autor constatou que a redução de cianetos pode situar-se acima de 99% e que, para a remoção de amônia, a idade do lodo deverá ser superior a 20 dias;
- Segundo Kincannon et al. (1983), a remoção de poluentes prioritários ocorre no tratamento biológico por vários mecanismos: os compostos fenólicos são biodegradados, os aromáticos mononucleares podem ser biodegradados e volatilizados e os polinucleares agregam-se aos flocos predominantemente;
- Para Watkin e Eckenfelder (1984), a biodegradabilidade de poluentes orgânicos perigosos está associada à concentração de sólidos em suspensão voláteis no sistema de lodos ativados e conseqüentemente à idade do lodo;
- Segundo Fica Piras (1993), hidrocarbonetos aromáticos mononucleares podem ser tóxicos em concentrações elevadas, mas em baixas concentrações servem de alimento para diversos microrganismos. Os compostos aromáticos polinucleares que têm de dois a quatro anéis são biodegradáveis, enquanto que com cinco anéis ou mais são de difícil biodegradação.

Xiong et al (1998) afirmam que o nível de concentração tolerável de inibidores é diversas vezes maior para um lodo aclimatado do que para um lodo não aclimatado. Estes autores sugeriram que o lodo adaptado deve possuir tanto habilidade de degradação como tolerância aos compostos tóxicos.

Cianetos, possivelmente, constituem um dos compostos de maior toxicidade encontrados em águas residuárias. Ludzack e Schaeffer (1962) citado por Costa (1999) mostraram que o processo de lodos ativados tolerava concentrações de até 50 mg CN<sup>-</sup>/L.

Segundo Masuda (1980) citado por Costa (1999), hidrocarbonetos aromáticos mono e polinucleares, tais como: benzeno, tolueno, xileno, antraceno e naftaleno, são de difícil degradação, produzem poluição estética quando lançados indiscriminadamente em corpos receptores, além de impedir a reaeração por formarem uma fina película na superfície das águas.

No trabalho desenvolvido por Costa (1999), no qual estudou a adaptação do lodo de uma refinaria de petróleo a uma solução sintética contendo concentrações de fenol e amônio na ordem de 1000 e 2000 mg/L, respectivamente, foi observada uma grande perda de sólidos pelo efluente final devido à má floculação do lodo biológico e à desnitrificação do nitrato acumulado no interior dos decantadores secundários. Para contornar este problema, este autor indicou a incorporação de um sistema de clarificação equipado com um raspador de fundo para direcionar o lodo sedimentado de volta para o tanque de aeração e a aplicação de polieletrólito de alta densidade de carga e alto peso molecular numa dosagem de 0,3 mg/L. A Figura 3.2 apresenta a queda da concentração de sólidos suspensos voláteis em função do tempo obtido por este autor.

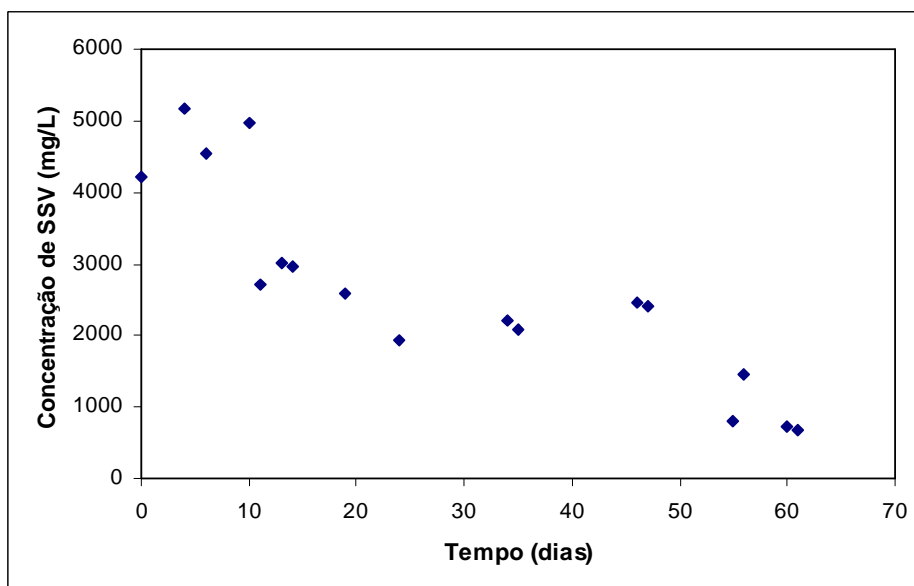


Figura 3.2. Variação da concentração de SSV no tanque de aeração. Fonte: Costa (1999).



Os resultados obtidos por Serra (2000) mostraram que mesmo com a utilização de uma biomassa proveniente de ETE, tratando esgoto sanitário, é possível à adaptação para despejo sintético com concentração de 1000 mg/L de fenol, bem como para uma nitrificação eficiente com concentrações no afluente de NH<sub>3</sub>-N de 750 mg/L. Para essas condições, a remoção de fenol e NH<sub>3</sub>-N foi eficiente com concentrações efluentes inferiores a 0,5 e 5,0 mg/L, respectivamente, requeridas pela Legislação Federal em vigor na época (CONAMA, 1986).

Tratamento biológico de efluentes com elevada concentração de amônia tem sido investigado utilizando processo de lodo ativado (Campos et al., 2002). Estes estudos mostraram que o processo de lodo ativado poderia ser otimizado para nitrificação de elevadas concentrações de amônia (mais de 1000 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - NL<sup>-1</sup>) para altos tempos de retenção do sólido (idade do lodo) em um tratamento de duplo estágio.

Dies et al., (2002) estudaram o efeito do tempo de detenção hidráulico (TDH) na remoção de DBO, DQO, fenóis totais, taninos e ligninas. Para tempos de detenção entre 6 e 16 horas a remoção de DBO e DQO foi de 58 e 90%, respectivamente. A degradação dos compostos fenólicos totais foi seriamente afetada pela variação do TDH, sendo que a maior remoção foi de 33,5%, para o tempo de 48 horas, e a menor foi de 3,6%, para 4,5 horas de TDH.

Silva; Coelho; Araújo (2002) avaliaram a tratabilidade de efluentes de refinarias de petróleo empregando o processo biológico para a remoção destes poluentes. Dados experimentais foram obtidos para tratar um efluente sintético em um reator de batelada seqüencial. Estes autores alcançaram reduções de 95% para diferentes concentrações de fenol (10 a 100 mg fenol/L), fornecendo um efluente enquadrado de acordo com as normas da legislação ambiental brasileira.

Assalin & Duran (2004) estudaram o efeito da variação do tempo de detenção hidráulico –  $\theta_H$  (6, 12 e 20 horas) na remediação do efluente papelero Kraft E<sub>1</sub> por um sistema de lodos ativados. A remoção de compostos fenólicos variou de 14,5 para 36,3% quando TDH variou de 6 para 20 horas para concentrações afluente em torno de 27 mg fenol/L. Estes autores concluíram que a remoção de fenol é bastante influenciável pelo tempo de detenção hidráulico aplicado no tratamento, sendo necessário elevados  $\theta_H$  para obtenção de uma melhor eficiência.

Segundo Bento & Hoffmann (2005), os flocos ideais para o sistema de lodos ativados são grandes, densos, compactos e com aspecto resistente. Nestes flocos, verifica-se um equilíbrio entre os microrganismos formadores de flocos e os

filamentosos. O lodo com essas características, normalmente apresenta IVL entre 80 e 120 mL/g e, quando sedimenta, produz um sobrenadante pouco turvo.

Amor et al., (2005) estudaram a biodegradação do fenol em ensaios em batelada e depois em um sistema de lodos ativados com biomassa aclimatada à presença deste composto tóxico. Nos ensaios em batelada, fenol foi completamente biodegradado para concentrações variando de 100 a 2500 mg fenol/L. No reator de lodos ativados de 1,8 L e operado com um tempo de detenção hidráulico de 2,5 dias, eficiências de remoção acima de 99,9% foram alcançadas para concentrações de fenol variando de 35 a 2800 mg/L, o que corresponde a uma carga volumétrica variando de 0,014 a 1,12 g fenol/L.dia.

### **3.2 Processo fotoquímico-biológico para o tratamento de efluentes industriais**

O número de estudos com ênfase no desenvolvimento de sistemas de tratamento combinado para o tratamento de efluentes fracamente biodegradáveis vêm crescendo bastante. Dentre os principais trabalhos nesta área, pode-se citar:

Bandara et al. (1997) estudaram a combinação de um reator fotoquímico (Foto-Fenton) com um reator biológico de leito fixo para degradação do ácido *p*-nitrotolueno-orto-sulfônico (*p*-NTS). Este estudo mostrou que os intermediários produzidos no pré-tratamento fotoquímico são biodegradáveis. Para um tempo de residência hidráulico de 5,5 horas e uma concentração inicial de 1000 mg/L de *p*-NTS, foi possível atingir uma eficiência global de 88% no processo combinado.

Pulgarin et al. (1999) demonstraram o potencial da utilização do pré – tratamento Foto – Fenton seguido por um filtro biológico na degradação do ácido *p*-nitrotolueno-orto-sulfônico (*p*-NTS). Com a finalidade de controlar a concentração de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) residual, estes autores definiram como a melhor estratégia de tratamento a utilização do reator fotoquímico operando em batelada e o reator biológico operando de modo contínuo. A Figura 3.3 apresenta a porcentagem de remoção de Carbono Orgânico Total (COT) nos reatores fotoquímico e fotoquímico-biológico em função do tempo de tratamento aplicado ao fotoreator. A concentração inicial de *p*-NTS foi 330 mg COT/L.

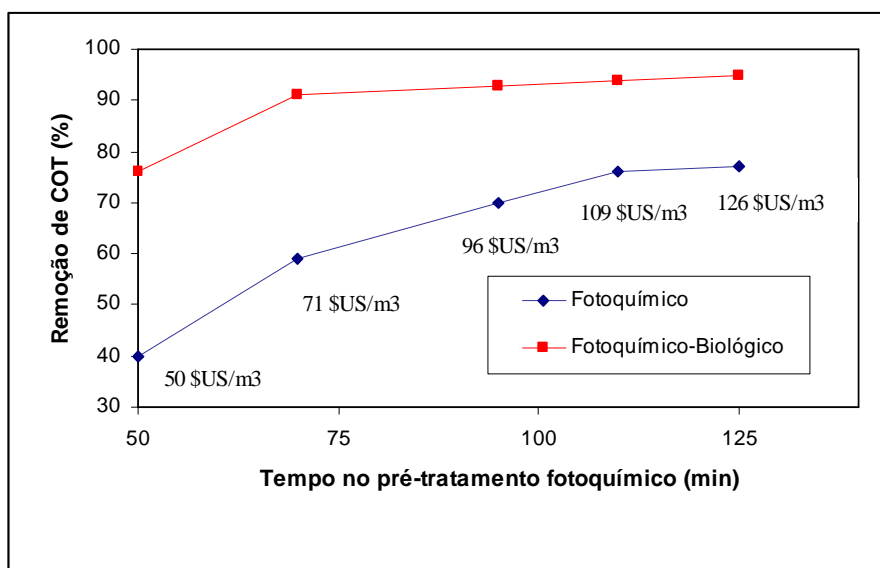


Figura 3.3. Porcentagem de remoção de COT após o tratamento fotoquímico (com custo de energia) e fotoquímico-biológico para a solução de *p*-NTS. Fonte: Pulgarin et al., (1999).

Pode-se observar na Figura 3.3 que a zona mais interessante para o tratamento combinado é no início quando o tempo do pré-tratamento fotoquímico é baixo o bastante para alcançar um processo eficiente e de baixo custo. Contudo, se o pré-tratamento for bastante curto (por exemplo, 50 minutos), os intermediários presentes na solução estão estruturalmente próximos do composto biorecalcitrante inicial e a eficiência do processo global (fotoquímico - biológico) cai rapidamente. O tempo ótimo para parar o processo fotoquímico foi 70 minutos. Neste período, eficiências apropriadas foram alcançadas para a melhor relação entre tempo e energia investido no tratamento global.

Larking et al. (1999) estudaram a degradação do álcool polivinílico (APV) pela combinação do tratamento químico com reagentes Fenton e a degradação biológica pelo fungo *Pycnoporus cinnabarinus*. Estes autores observaram que a inclusão do pré-tratamento químico resultou numa maior degradação do APV que a degradação observada quando o processo biológico foi utilizado unicamente.

Nam; Rodriguez; Kukor (2001) realizaram um estudo para melhorar a degradação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) pela combinação da biodegradação com a oxidação química com peróxido de hidrogênio em amostras de solos. Estes

autores obtiveram eficiências de remoção de mais que 98% dos hidrocarbonetos com 2 ou 3 anéis aromáticos e entre 70 e 85% para os compostos com 4 ou 5 anéis aromáticos.

Rodrigues et al. (2002) realizaram experimentos para obter informações a respeito da evolução da biodegradabilidade de um efluente proveniente de uma indústria têxtil tratado por um processo Foto-Fenton após 40 e 70% de foto-mineralização. Estes autores concluíram que o efluente foto-tratado não pode ser degradado por via biológica.

Abderrazik et al. (2002) estudaram um processo combinado fotoquímico (Foto-Fenton) e biológico (Lodos Ativados) para duas concentrações distintas de fenol (100 e 1000 mg fenol/L). A combinação dos dois processos alcançou uma eficiência de remoção de COT e DQO de 92 e 97%, respectivamente, para um tempo de detenção hidráulico ( $\theta_H$ ) de 25 horas, enquanto que o processo biológico sozinho precisou de um  $\theta_H$  igual a 132 horas para atingir as mesmas eficiências de remoção de fenol.

Nadarajah et al. (2002) utilizaram um tratamento combinado: pré-tratamento fotoquímico (Fenton) com posterior tratamento biológico para remoção de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (antraceno e benzo[a]pireno) e compararam estes resultados com a utilização do processo biológico como única alternativa de tratamento. Estes autores encontraram que a eficiência de remoção destes compostos pelo tratamento combinado foi de duas a quatro vezes maior que a do processo biológico.

Sarria et al. (2003) desenvolveram um sistema combinado composto por um reator solar parabólico cujo princípio de remoção da matéria orgânica é baseado na reação Foto-Fenton e um reator biológico de leito fixo para degradação de um composto biorecalcitrante modelo ( $C_8H_9N_3O$ ). Estes encontraram que este processo combinado, operado de forma semi-contínua, alcançou uma eficiência de remoção entre 80 e 90% para uma variação da concentração inicial de carbono orgânico dissolvido (COD) de 300-500 mgC/L. Estes resultados indicaram o potencial do tratamento combinado fotoquímico-biológico no tratamento de efluentes industriais reais.

Mohanty et al. (2005) realizaram estudo para remoção do ácido 1-amino-8-naftol-3,6-disulfônico (H-ácido) utilizando um processo fotocatalítico ( $TiO_2/UV$ ) como pré-tratamento de um sistema de lodos ativados convencional. As concentrações iniciais do H-ácido variaram de 50 a 150 mg/L. Estes autores encontraram que o pré-tratamento fotocatalítico do H-ácido durante 30 minutos aumentou consideravelmente a biodegradabilidade do H-ácido.

### **3.3 Respirometria**

#### **3.3.1. Desenvolvimento da metodologia**

Respirometria é a medida e interpretação da velocidade biológica de consumo de oxigênio em condições experimentais bem definidas. Como o consumo de oxigênio é diretamente associado ao crescimento da biomassa e remoção de substrato, respirometria é uma técnica útil para modelagem e operação de processos de lodos ativados.

Inicialmente, a aplicação da técnica era voltada principalmente para medidas da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) de efluentes. Neste período, a respirometria era vista como uma alternativa para o teste de DBO original, que necessitava da análise química da concentração de oxigênio dissolvido. Mais tarde, no início dos anos sessenta, a respirometria foi aperfeiçoada e a técnica começou a gerar interesse no controle de processos. Durante os anos oitenta, aumentou o número de aplicações da respirometria na obtenção de parâmetros cinéticos e atualmente é considerada uma das mais importantes fontes de informação na modelagem de processos de lodos ativados.

Desde a descoberta do processo de lodos ativados no começo do século vinte, a velocidade com que o lodo ativado consome oxigênio, a velocidade de respiração, tem sido reconhecida como um importante indicador das condições do processo. Conseqüentemente, estudos foram realizados para medir esta variável. Velocidade de respiração é usualmente medida através de respirômetros. Estes variam de uma garrafa bastante simples, operada manualmente (por exemplo, aquelas normalmente utilizadas em medidas de DBO), para instrumentos que automaticamente realizam amostragem, calibração e cálculos da velocidade de respiração.

Ros (1993) classifica os métodos de avaliação da inibição da respiração em função das características do respirômetro utilizado, em:

- Respirômetros fechados, subdivididos em manométricos, volumétricos e combinados;
- Respirômetros abertos, subdivididos em descontínuos e contínuos.

A medição manométrica na respirometria teve seu início no ano de 1880, quando Haldane citado por Leite (1997) utilizou-a para a determinação dos gases no sangue. Em

1890, Adney citado por Leite (1997) fez a primeira adaptação, para o uso na medida de demanda de oxigênio em águas residuárias. Utilizou um tubo em “U” graduado e conectado a dois recipientes, um contendo amostra de água residuária e outro com água limpa. Este conjunto era mantido em banho termostatizado e em agitação. O decréscimo no volume de oxigênio era indicado pela distância que a coluna d’água percorria no interior do tubo graduado.

Em 1909, Rideal & Burgess citado por Leite (1997) tentaram aperfeiçoar esse método, porém concluíram que ele não era muito confiável, devido à liberação dos gases no interior dos recipientes, decorrente da agitação. Propuseram então, um método baseado na diluição e incubação das amostras, com leitura de OD antes e após a incubação, utilizando o método modificado de Winkler. Este foi o precursor do atual teste para a determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio de cinco dias (DBO<sub>5</sub>).

O respirômetro de Warburg (Figura 3.4), criado em 1926, é uma modificação do método desenvolvido por Haldane. O CO<sub>2</sub> liberado é absorvido por uma solução alcalina; então, a diminuição na pressão é medida pelo consumo de oxigênio dissolvido somente. Empregando volume constante, foi inicialmente utilizado para determinar a Demanda Bioquímica de águas residuárias. Porém, este aparato vem sendo utilizado para avaliação da toxicidade, tanto em sistemas aeróbios como anaeróbios.

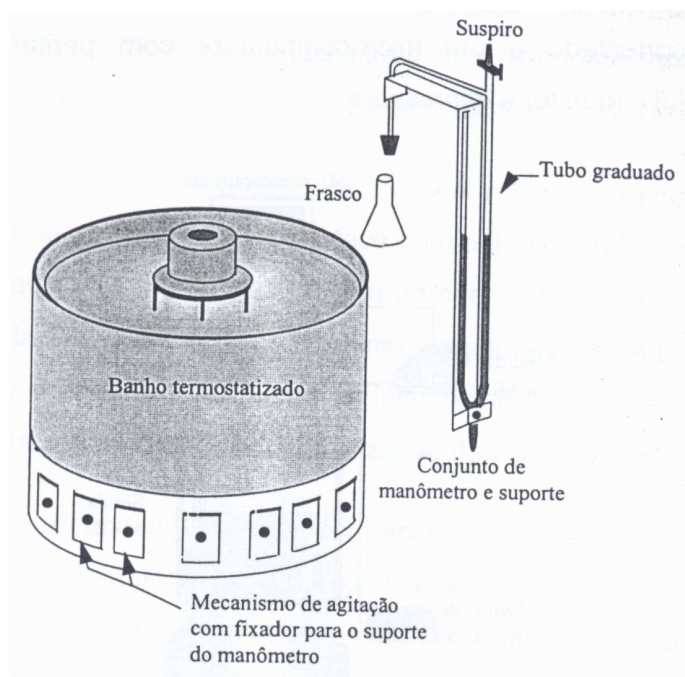


Figura 3.4. Diagrama esquemático do respirômetro de Warburg. Fonte: Leite (1997).

Respirômetros volumétricos trabalham a pressão constante no sistema e calculam o consumo de oxigênio através de uma célula eletrolítica. Existem também respirômetros combinados, onde as diferenças na pressão são medidas a diferentes pressões e volumes no sistema (Ros, 1993).

A aplicação regular da respirometria no estudo dos processos de tratamento de esgotos teve início na década de 30. Desde então, grandes esforços têm sido realizados para tornar estes métodos menos laboriosos e facilitar a interpretação dos dados obtidos. Com o advento dos eletrodos de membrana e sua posterior conjugação com registradores gráficos e com a informática, a leitura dos dados de concentração de OD tornou-se mais prática, possibilitando o surgimento de testes respirométricos mais precisos e rápidos.

Uma das técnicas mais empregadas é a que utiliza respirômetros abertos. Ros (1993) realizou vários testes com respirômetros abertos descontínuos, para a avaliação da toxicidade de substâncias e compostos químicos no sistema de lodos ativados. Na Figura 3.5 apresenta-se o aparato utilizado por Ros (1993), que consistia de um reator aberto de 1 litro, com aeração e mistura providas, respectivamente, por bomba de aquário e agitador magnético. A concentração de oxigênio dissolvido (OD) era monitorada por um medidor de oxigênio, conectado a um microcomputador com periféricos tais como: conversor A/D, monitor e impressora.

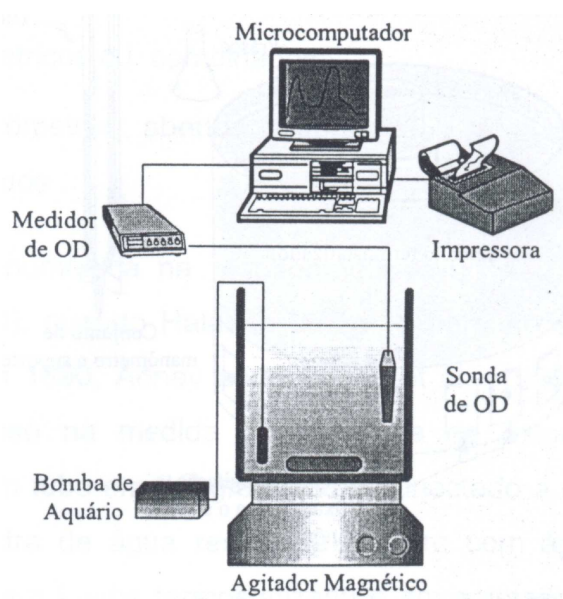


Figura 3.5. Respirômetro aberto descontínuo. Fonte: Ros (1993).

A “Organization for Economic Cooperation and Development” (OECD) apresentou em seu manual de testes de substâncias químicas (OECD, 1984 citado por Volskay & Grady, 1988), o teste OECD 209. Este método baseia-se na diferença entre as velocidades de consumo de oxigênio dos microrganismos, devido à degradação de um substrato sintético, na ausência e na presença de diferentes concentrações do poluente tóxico, empregando um respirômetro aberto descontínuo com volume útil de 500 mL. O teste tem uma duração aproximada de 3 horas.

Volskay & Grady (1988) utilizaram esse método para avaliar a toxicidade de 33 compostos da lista do “Resource Conservation and Recovery Act” (RCRA). Eles observaram que este tipo de procedimento não era recomendável para compostos orgânicos muito voláteis, porque, com a contínua aeração, ocorria a perda destes antes mesmo de se realizar as medidas de seus efeitos. Os autores sugeriram algumas modificações para o método OECD 209, que consistiam, basicamente, na utilização de menores concentrações de biomassa e substrato e o emprego de uma tampa de vedação de politetrafluoretileno (PTFE), acoplada ao frasco de teste.

Este dispositivo era dotado de um anel móvel, permitindo a eliminação da porção de ar aprisionada na interface com o líquido, e também contava com um orifício, que permitia o acoplamento da sonda de OD, tornando possível a medição da velocidade de consumo de oxigênio, sem a necessidade de transferência do conteúdo do frasco para outros recipientes. Estas alterações minimizaram significativamente as perdas por volatilização dos compostos.

Porém, a diminuição da concentração da biomassa para 75 mg/L como sugerido por esses autores, pode prejudicar a sensibilidade do teste, uma vez que, como citado anteriormente, o número de organismos expostos influencia, de forma significativa, os resultados obtidos nos testes de toxicidade.

Posteriormente, Volskay & Grady (1990) apresentaram um respirômetro fechado (Figura 3.6), confeccionado em vidro, com volume de 250 mL, para quantificar o efeito inibitório de compostos tóxicos na remoção de substratos facilmente biodegradáveis em sistemas de tratamento biológico de efluentes. Esta técnica era denominada “Respiration Inhibition Kinetics Analysis (RIKA)”. Este respirômetro tinha em sua parte superior três orifícios, sendo uma para a injeção do substrato, outra para inserção da sonda de OD e a terceira para a instalação do tubo de reaeração.



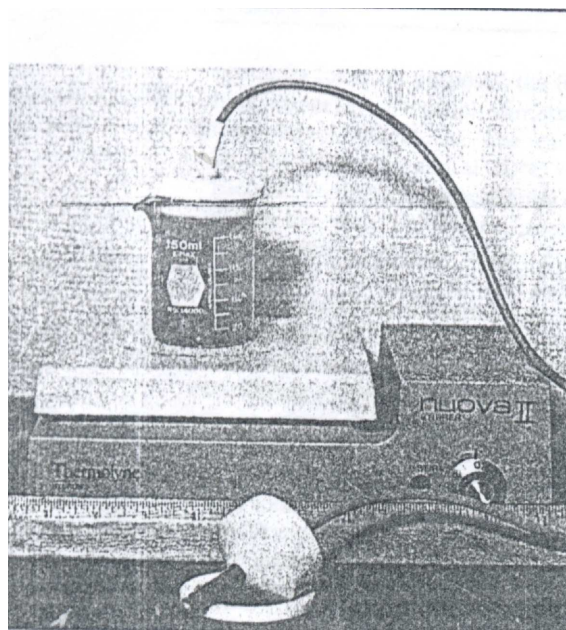


Figura 3.6. Respirômetro fechado utilizado no teste RIKA. Fonte: Volskay & Grady (1990).

Barbeau; Ellis; Grady (1995) observaram que apesar da vedação com fitas de PTFE, o sistema apresentava falhas com relação à troca de gases com o exterior. Estes pesquisadores sugeriram o uso de septos de borracha envoltos em fitas de PTFE, aperfeiçoando o sistema de vedação.

Kong; Vanrolleghem; Verstraete (1994) desenvolveram o “Automated Respiration Inhibition Kinetics Analysis (ARIKA)” para quantificar o efeito inibitório de tóxicos na biodegradação de substrato biodegradável (ácido acético). O principal avanço alcançado em relação ao método RIKA proposto por Volskay e Grady (1990) foi a rapidez em que a caracterização do efeito inibitório pode ser completada.

A partir da década de oitenta, vários biosensores, baseados na medida contínua da velocidade específica de consumo de oxigênio ( $QO_2$ ), têm sido introduzidos no mercado. Pode-se citar, por exemplo, o “ROD TOX” (Herricks et al., 1991 citado por Leite, 1997) e o “BIOSCAN” (Beach; Beach; Cadena, 1995 citado por Leite, 1997).

O ROD TOX consiste, basicamente, de três partes: um reator biológico, um microprocessador e seus acessórios e uma parte eletrônica, que serve de interface entre as duas anteriores. Um esquema do ROD TOX é apresentado na Figura 3.7.

1. Reator biológico com 10 litros de lodo ativado
2. Aerador
3. Misturador
4. Sensor de temperatura
5. Eletrodo de OD
6. Eletrodo de pH
7. Bomba de injeção do substrato de calibração
8. Bomba de injeção de água residuária
9. Válvula para a saída do sobrenadante
10. Válvula de descarga de lodo
11. “Bypass”
12. Sistema de filtração
13. Microprocessador
14. Monitor e teclado
15. Impressora

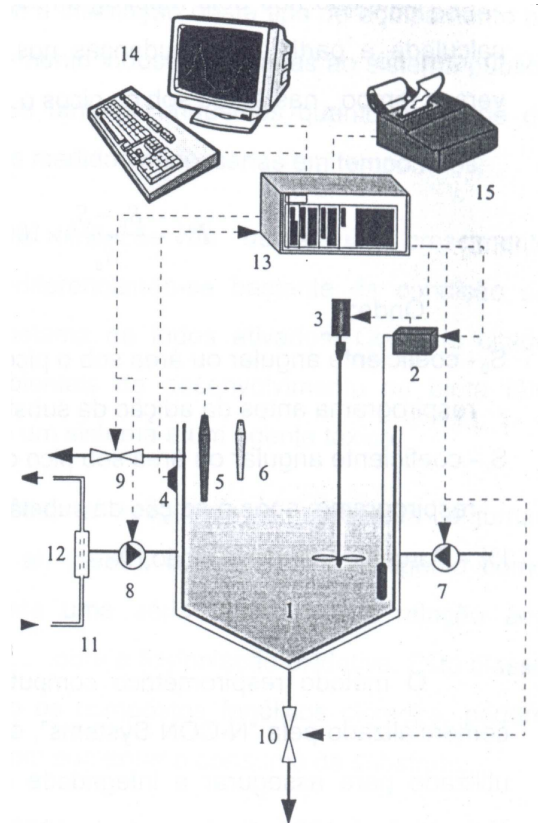


Figura 3.7. Esquema do “RODOTOX”. Fonte: Herricks et al. (1991) citado por Leite (1997).

A unidade biológica consiste de um reator, que é preenchido com 10 litros de lodo ativado, mantido sob aeração e agitação. Temperatura, pH e OD são constantemente monitorados. Os dados respirométricos são analisados pelo microprocessador.

O princípio do RODOTOX é a determinação da DBO imediata ( $DBO_{imed}$ ).

$$DBO_{imed} = K_L a * A \quad (3.1)$$

onde:

$A$  = Área sob o pico do respirograma registrado [ $M.L^{-3}.T^{-1}$ ].

$K_L a$  = Coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio [T].

$DBO_{imed}$  = Demanda Bioquímica de Oxigênio Imediata [ $M.L^{-3}$ ].

A determinação de  $K_{La}$  pode ser realizada com o substrato de calibração. O pico é obtido 15 a 30 minutos após a adição do substrato. A área sob o pico correspondente ao substrato injetado é determinada pela integração do respirograma.

Para determinação da velocidade de respiração, interrompe-se a aeração e registra a variação do OD com o tempo. A inclinação da reta OD versus tempo de uma água residuária ou de um composto biodegradável em particular (velocidade de respiração) fornece informações sobre a atividade do lodo.

O procedimento do teste de toxicidade “ROD TOX” é o seguinte: primeiramente, o substrato de calibração é injetado e o respirograma é registrado. Em seguida, a água residuária ou o composto é introduzido e após um determinado tempo de contato, uma nova dose do substrato de calibração é adicionado, e novamente, o respirograma é registrado.

Baseado nos dois respirogramas, a porcentagem de inibição pode ser calculada a partir das mudanças nos coeficientes angulares da reta OD versus tempo, nas áreas sob os picos ou nas alturas dos picos:

$$I\% = \frac{A_0 - A_i}{A_0} * 100 \quad (3.2)$$

onde:

$A_0$  = Área sob o pico do respirograma registrado antes da adição da substância teste [M.L<sup>-3</sup>.T<sup>-1</sup>].

$A_i$  = Área sob o pico do respirograma registrado após a adição da substância teste [M.L<sup>-3</sup>.T<sup>-1</sup>].

I% = Porcentagem de inibição.

O método respirométrico computadorizado “BIOSCAN” (Figura 3.8), comercializado pela “N-CON Systems”, é outro monitor de toxicidade “on-line”, utilizado para assegurar a integridade de sistemas aeróbios de tratamento (Beach; Beach; Cadena citado por Leite, 1997).

O sistema é composto por um filtro biológico, com uma população microbiana similar ao do sistema de lodos ativados da estação de tratamento de esgotos. O filtro é projetado para manter um biofilme de espessura constante. A água residuária afluente ao equipamento é misturada com um substrato facilmente biodegradável e é aerada até a

saturação. Este substrato garante que a biomassa tenha alimento suficiente para uma demanda de oxigênio adequada.

1. Registrador

2. Controle

3. Alarme

4. Sensor de OD

5. Válvula de calibração

6. Filtro biológico

7. Aerador

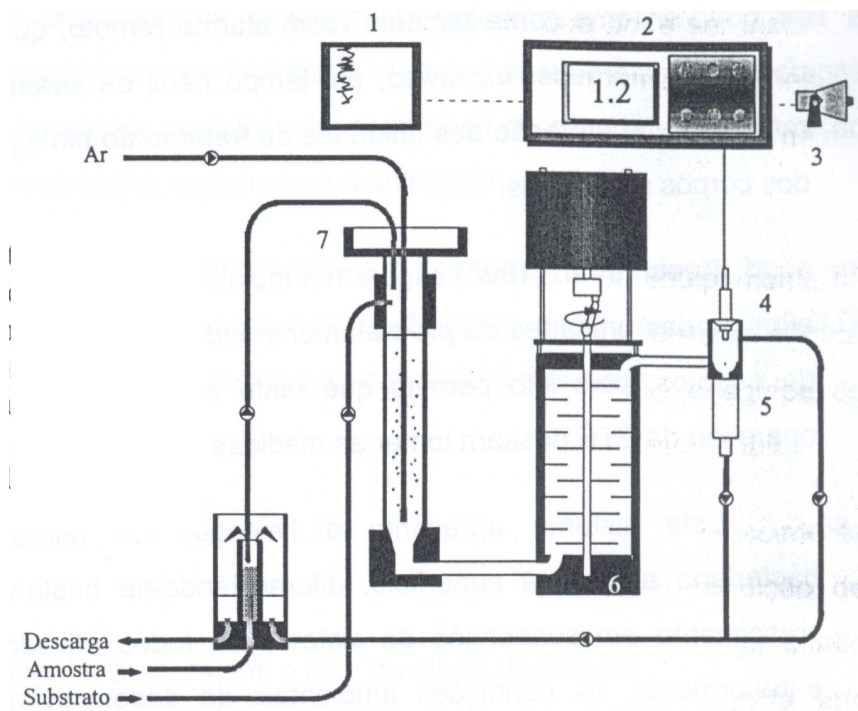


Figura 3.8. Respirômetro “on line” N-COM BIOSCAN. Fonte: Beach; Beach; Cadena, (1995) citado por Leite (1997).

A razão entre as vazões de água residuária e de substrato pode ser controlada ajustando-as separadamente, sendo usual adotar um valor no intervalo de 1 a 20. Esta mistura escoar através do filtro biológico com uma vazão de 40 mL/min, permitindo que a biomassa viável utilize praticamente todo o alimento e o oxigênio disponíveis.

Se a água residuária contiver substâncias tóxicas que possam inibir ou inativar a biomassa do filtro, os microrganismos reduzirão o consumo de oxigênio. Portanto, a concentração de OD no efluente do filtro é um indicador da toxicidade.

O OD remanescente no efluente do filtro é monitorado por um sensor e os resultados são continuamente exibidos em um mostrador e exportados para uma série de registradores.

O sistema apresenta também um alarme remoto, que pode ser instalado de forma a fornecer um aviso, em tempo hábil de serem tomadas ações de remediação e proteção das unidades de tratamento biológico e dos corpos receptores.

Beach; Beach; Cadena (1995) citado por Leite (1997) sugerem a instalação deste tipo de equipamento no efluente das unidades de pré-tratamento industriais ligadas ao sistema público de esgotos, pois isto permite que tanto as indústrias quanto a equipe de operação da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) possam tomar as medidas necessárias em tempo hábil.

Este sistema apresenta a limitação de utilizar um crescimento bacteriano aderido à superfície, diferenciando-se bastante da condição de crescimento em suspensão do sistema de lodos ativados.

Embora largamente utilizada, a respirometria apresenta algumas limitações. Segundo Patoczka; Pulliam; Chowning (1989) citado por Leite (1997), o consumo de oxigênio como parâmetro de toxicidade apresenta uma série de restrições, em relação aos compostos que tem seu efeito tóxico sobre a fosforilação oxidativa. Esta classe de compostos como, por exemplo, os compostos fenólicos clorados, pode estimular o consumo de oxigênio sem aumentar o consumo de substrato.

Mais recentemente, Strotmann et al., (2004) apresentaram um método de quantificação automática da evolução de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) durante a análise respirométrica (Figura 3.9). Segundo estes autores, a ocorrência do consumo de oxigênio pode demonstrar uma biotransformação inicial do composto, porém não pode provar que este foi mineralizado a  $\text{CO}_2$ . No entanto, a medida direta da evolução do  $\text{CO}_2$  permitia obter-se uma visão mais exata do balanço do carbono e podia ser utilizado para demonstrar a mineralização do contaminante. Este método atendeu todos os critérios para os testes de biodegradabilidade, forneceu curvas de biodegradação de forma contínua e foi considerado mais factível que os outros testes. O aparato também apresentou vantagens para medição da toxicidade de compostos altamente voláteis e fracamente solúveis em água, além de permitir que os dados sejam utilizados para o cálculo das velocidades máximas de respiração necessárias para a modelagem do processo de biodegradação.

O sistema mostrado na Figura 3.9 consiste de três partes: um frasco padrão do respirômetro eletrônico contendo uma barra magnética para a mistura do conteúdo; um absorvente de  $\text{CO}_2$  removível contendo uma solução de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , que é agitada por um disco magnético com dois defletores verticais para a mistura total da solução absorvente e para minimizar os efeitos da transferência de massa; e uma sonda que mede continuamente as mudanças na condutividade da solução.

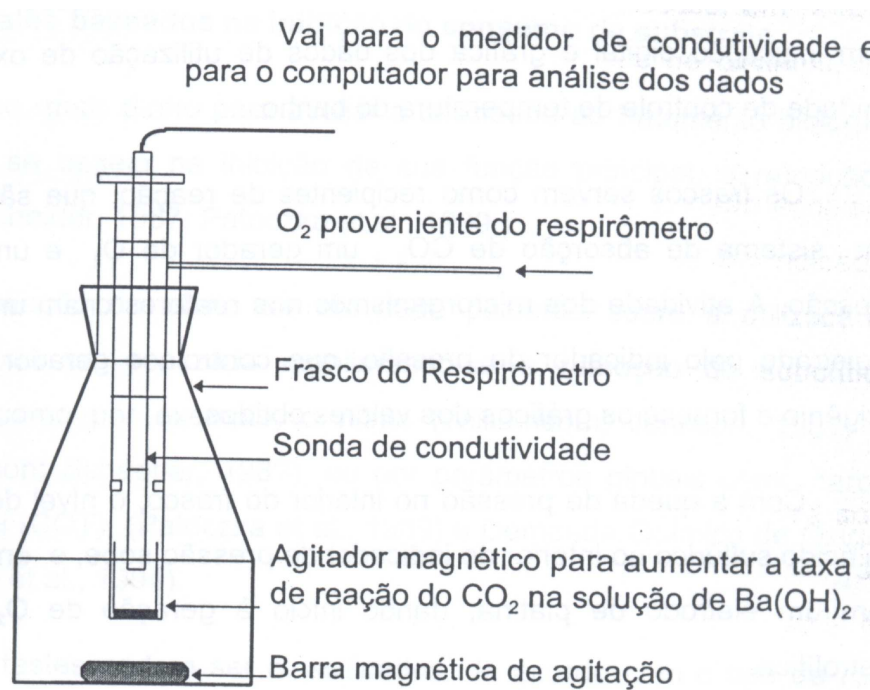


Figura 3.9. Aparato para a medição automática da evolução do CO<sub>2</sub>. Fonte: Strotmann et al., (2004).

Apesar de suas limitações, o emprego da respirometria na operação de estações de tratamento de águas residuárias vem crescendo acentuadamente. A “Southwest Water Pollution Control Plant”, localizada nos Estados Unidos da América, é um grande exemplo dos benefícios da utilização da respirometria. Os dados respirométricos auxiliaram na operação das unidades de tratamento secundário desta estação, possibilitando a diminuição do tempo de detenção hidráulico, levando a eliminação de dois dos dez tanques de aeração, representando uma economia anual nos gastos com energia de US\$ 384.000,00, contra um gasto de US\$ 18.000,00 para a aquisição do equipamento (Arthur, 1996 citado por Leite, 1997).

### 3.3.2. Aplicação da Técnica

A respirometria é utilizada para a determinação da DBO rapidamente biodegradável (Spanjers; Olsson; Klapwijk, 1993; Varrollegem et al., 1994; Witteborg et al., 1996; Xu & Hasselblad, 1996; Çokgor et al., 1998), avaliação da biodegradabilidade

de efluentes (Orhon et al., 1995), identificação e quantificação da deficiência de nutrientes (Ning; Patry; Spanjers, 2000), controle de sistemas de lodos ativados (Klapwijk; Spanjers; Temmink, 1993; Spanjers et al., 1996), avaliação da atividade das bactérias nitrificantes (Tanyolaç; Salih; Tanyolaç, 2001), calibração de modelos (Brouwer; Klapwijk; Keesman, 1994; Vanrolleghem et al., 1999), quantificação de cargas tóxicas (King & Dutka citado por Kong et al., 1996; Kilroy & Gray citado por Kong et al., 1996; Kong; Vanrolleghem; Verstraete citado por Kong et al., 1996; Ros citado por Kong et al., 1996; Kim et al. citado por Kong et al., 1996; Nirmalakhandan et al. citado por Kong et al., 1996; Varrolleghem et al., 1994; Bel et al., 1996) e determinação de parâmetros cinéticos (Gaudy et al. citado por Kong et al., 1996; Tabak; Desai; Govind citado por Kong et al., 1996; Ros & Dular, 1992; Kappeler & Gujer, 1992; Brouwer; Klapwijk; Keesman, 1998; Mathieu & Etienne, 2000; Barros et al., 2004).

Nesta seção, são apresentados os principais trabalhos existentes na literatura sobre a utilização na técnica de respirometria com base nos consumos de substrato e oxigênio para a quantificação de substâncias tóxicas e determinação dos parâmetros cinéticos.

### **3.3.2.1. Quantificação de cargas tóxicas**

Biodegradação de substâncias classificadas como tóxicas na presença de substâncias facilmente biodegradáveis, tais como açúcares, é um assunto que tem atraído a atenção de muitos pesquisadores que trabalham com tratamento biológico de resíduos. O principal interesse neste tópico é conhecer o impacto da presença de vários inibidores na cinética de degradação de substratos facilmente biodegradáveis. Além do mais, a determinação de parâmetros cinéticos com base no consumo de substrato ajuda no dimensionamento de Estações de Tratamento de Efluentes.

A revisão da literatura tem revelado que embora exista um grande número de estudos relacionados com este assunto, as conclusões são geralmente conflitantes e/ou confusas, além de existir poucos esforços em quantificar a cinética de uma mistura de substratos tóxicos e não tóxicos. Conclusões confusas devem-se à utilização de velocidades globais ao invés de velocidades específicas (por unidade de quantidade de biomassa) e, principalmente, pela diferença do tipo de biomassa utilizada em cada

trabalho. Em muitos estudos têm sido utilizadas culturas puras, enquanto que em outros estudos, culturas amplamente heterogêneas têm sido empregadas nos experimentos.

Dentre os principais trabalhos relacionados com a avaliação do efeito inibitório de compostos recalcitrantes na presença ou ausência de substâncias não tóxicas, pode-se citar:

Volskay Jr. & Grady Jr. (1988) determinaram os valores de EC50 (concentração do inibidor que causa 50% de inibição) para 33 compostos tóxicos utilizando um lodo totalmente aclimatado destes compostos. Um ensaio controle, no qual era averiguada a velocidade de respiração máxima, foi realizado com peptona e extrato de carne como fonte de carbono facilmente biodegradável. Os valores de EC50, em relação ao ensaio controle, foram 140 e 500 mg/L para o clorobenzeno e tolueno, respectivamente.

Volskay Jr.; Grady Jr.; Tabak (1990) obtiveram resultados que comprovam o efeito inibitório do clorobenzeno e tolueno na biodegradação de matéria orgânica facilmente biodegradável (ácido butírico) para um lodo aclimatado à presença destes compostos. Estes resultados estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Velocidade de respiração para a biodegradação do ácido butírico na presença de clorobenzeno e tolueno. Fonte: Volskay Jr.; Grady Jr.; Tabak (1990).

<b>Inibidor</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>QO2X ± Erro padrão (mgO2/L.min)</b>
Clorobenzeno	0	0,258 ± 0,008
	120	0,220 ± 0,005
	135	0,209 ± 0,007
	150	0,175 ± 0,006
	180	0,000
Tolueno	0	0,197 ± 0,009
	160	0,203 ± 0,007
	326	0,164 ± 0,007
	391	0,023



Volskay et al., (1990), utilizando o método OECD (Organization for Economic Cooperation and Development) 209 modificado, identificaram os tipos de inibição para 14 compostos da lista do “Resource Conservation and Recovery Act” (RCRA). Os compostos, como os respectivos tipos de inibição, são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Tipo de inibição causada por compostos orgânicos da lista do RCRA.

Fonte: Volskay et al., (1990).

<b>Inibidor</b>	<b>Tipo de inibição</b>
Tetracloroeto de Carbono	Mista
Clorobenzeno	Mista
Clorofórmio	Mista
1,2 – dicloroetano	Mista
1,2 – dicloropropano	Mista
2,4 – dimetilfenol	acompetitiva
Cloreto de metileno	Mista
Nitrobenzeno	acompetitiva
Fenol	acompetitiva
Tetracloroetileno	Não-competitiva
Tolueno	Mista
1,1,1 – tricloroetano	Mista
1,1,2 – tricloroetano	Mista
Tricloroetileno	Mista

Hidrocarbonetos aromáticos, como benzeno e tolueno, substâncias típicas encontradas na indústria de petróleo, são classificadas como tóxicas pela EPA (1993) devido aos seus efeitos nocivos a saúde humana.

Lackmann; Maier; Shamat (1981) citado por Wang; Baltzis; Lewandowski (1996) realizaram experimentos com 2,4-diclorofenoxiacetato (2,4-D) e glicose utilizando uma cultura mista constituída de três a quatro *Pseudomonas sp.* dominantes. Estes autores encontraram que quando glicose e 2,4-D foram utilizados simultaneamente pela cultura, a velocidade de biodegradação do 2,4-D foi a mesma que aquela observada quando o

meio não continha glicose, enquanto que a velocidade de remoção de glicose foi menor que a observada na ausência de 2,4-D. Os autores concluíram que 2,4-D inibe a remoção da glicose, enquanto que a glicose não afeta a biodegradação do 2,4-D.

Papanastasiou & Maier (1982) citado por Wang; Baltzis; Lewandowski (1996) propuseram um modelo cinético, baseado nas equações de Andrews (1968) e Monod (1949), para descrever a biodegradação do 2,4-D na presença de glicose. Estes autores concluíram, com base na velocidade específica de degradação, que glicose e 2,4-D estão envolvidos em uma interação inibitória.

O efeito da presença de extrato de carne na biodegradação de 2,4 – D foi estudado por Orhon; Talinli; Tunay (1989) citado por Wang; Baltzis; Lewandowski (1996) usando uma cultura heterogênea, estes autores encontraram que a velocidade de remoção de extrato de carne foi severamente reduzida na presença de 2,4-D.

Schmidt; Scow; Alexander (1987) citado por Wang; Baltzis; Lewandowski (1996) estudaram o efeito da glicose na cinética de mineralização do p-nitrofenol por uma cultura pura de *Pseudomonas sp.* Os resultados indicaram que a presença de glicose aumenta a velocidade específica de degradação do p-nitrofenol. Nenhum dado foi reportado considerando possíveis efeitos da presença do p-nitrofenol na cinética de utilização da glicose pela cultura.

Hess, Silverstein; Schmidt (1993) citado por Wang; Baltzis; Lewandowski (1996) estudaram o efeito da glicose na degradação do 2,4-dinitrofenol por um consórcio microbiano. Os experimentos mostraram que a presença de glicose aumenta a velocidade de remoção do 2,4-dinitrofenol, para concentrações de glicose que não excediam 1000 mg/L. Quando esta concentração foi excedida, inibição na velocidade de remoção de 2,4-dinitrofenol foi observada. Inibição a elevadas concentrações de glicose e o efeito do 2,4-dinitrofenol na velocidade de consumo da glicose não foram explicadas.

Rozich & Colvin (1986) citado por Wang; Baltzis; Lewandowski (1996), utilizando uma população heterogênea e misturas de fenol e glicose, concluíram que, com culturas completamente aclimatadas, os dois substratos são simultaneamente removidos e não existem interações inibitórias entre eles. Por outro lado os mesmos autores realizaram experimentos com fenol e glicose utilizando uma cultura pura de *P. putida* (ATCC 17514) previamente adaptada a um meio contendo somente fenol como fonte de carbono. Eles encontraram que quando glicose e fenol foram utilizados simultaneamente pela cultura, a velocidade específica de utilização da glicose foi menor

que a observada na ausência de fenol. Os autores concluíram que o fenol inibe a velocidade de biodegradação da glicose e a inibição foi classificada como incompetitiva.

Efluentes da indústria de petróleo têm como característica possuir uma elevada salinidade. Estes rejeitos são difíceis de tratar, pois a salinidade reduz a capacidade de floculação e, conseqüentemente, a decantabilidade do lodo, afetando a eficiência de remoção da DBO (Dalmacija et al., 1996).

Al-Hadhrami; Lappin-Scott; Fisher (1996) estudaram o efeito da presença de óleo cru na biodegradação de surfactantes. Estes autores mostraram que a respiração bacteriana foi diminuída quando o óleo foi acrescentado ao surfactante, provavelmente devido a algumas propriedades tóxicas do óleo.

Segundo Patoczka et al., (1989) citado por Leite (1997), o 2,4-diclorofenol, 4,6-dinitro-o-cresol e 2,4-dinitrofenol são conhecidos por apresentarem efeitos adversos na fosforilação oxidativa. Estes compostos afetam o fluxo de elétrons, inibindo a síntese do ATP, estimulando o consumo de oxigênio sem aumentar a taxa de remoção de substrato, resultando na perda do controle respiratório e na oxidação dos constituintes intracelulares, levando o organismo à morte. Volskay Jr.; Grady Jr.; Tabak (1990) também observou este fenômeno no estudo de inibição do nitrofenol na biodegradação do ácido butírico.

Leite (1997) realizou ensaios respirométricos para avaliar a toxicidade do fenol ao sistema de lodos ativados contendo como inóculo uma biomassa proveniente da ETE de Barueri que possui um afluente predominantemente doméstico. Este autor verificou, já nos primeiros minutos do teste, os efeitos inibidores do fenol sobre sua própria degradação.

Rosa et al., (1997) estudaram o efeito da salinidade na nitrificação em um filtro biológico submerso aerado. Estes autores encontraram que o aumento da salinidade leva a uma redução na eficiência do processo. Kincamon e Gaudy (1966) citado por Rosa et al., (1997) reportaram que trabalhando com filtro biológico, a remoção de amônio só foi possível para uma concentração máxima de sal correspondente a 10% daquela encontrada na água do mar (cerca de 3,5 g-sal/L).

No Manual de Controle de Poluição das Águas (WPCF, 1990) citado por Costa (1999) é indicado que a faixa de velocidades específicas de consumo de oxigênio considerada típica para a fase ativa de lodos ativados situa-se entre 0,2 e 0,5 mgO<sub>2</sub>/gSSV.min.

O efeito inibitório da presença de elevadas concentrações de íon amônio na velocidade específica de crescimento e formação de produto de diferentes culturas foram reportados por alguns autores.

Para espécies de *Salmonella* cultivadas em sistemas contínuo ou em batelada, a concentração de nitrogênio que começou a inibir o crescimento destas espécies foi 0,7 gN-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L (Ricke; Nisbet; Maciorowski, 1997 citado por Tanyolaç; Salih; Tanyolaç, 2001).

Tanyolaç; Salih; Tanyolaç (2001) encontraram que para concentrações acima de 41 gN-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L, não foi mais observado crescimento de células. Este valor elevado foi atribuído à característica mutante da cultura mista comercial utilizada por estes autores.

Kargi & Dincer (1996) citado por Campos et al., (2002) propuseram o uso de um organismo halófilo (*Halobacter halobium*) para tratar efluentes com elevadas concentrações de NaCl, alcançando avanços significativos na eficiência de remoção da matéria orgânica.

Pasnswad & Anan (1999) citado por Campos et al., 2002 observaram um aumento na remoção de matéria orgânica e nitrogênio em um sistema anaeróbio/anóxico/aeróbio utilizando organismos adaptados a elevadas concentrações de sal em comparação com a utilização de uma biomassa não adaptada à presença deste composto.

Campos et al., (2002) concluíram que em um sistema de lodos ativados, projetado para nitrificação, tornou-se completamente ineficiente para um concentração de entrada de sal maior que 30,7 g/L devido ao efeito de inibição da mistura de sal e amônia.

Carvalho et al., (2002) citado por Tomei et al., (2003) estudaram a adaptação da biomassa a um tensoativo não-iônico e confirmou a elevada capacidade de degradação do lodo aclimatado em comparação a um lodo não-aclimatado.

Segundo Perneti; Palma; Merli, (2003), a medição da velocidade de consumo de oxigênio é um dos métodos mais rápido e factível para a avaliação da inibição do lodo ativado.

Tomei et al., (2003) apresentaram os dados referentes à cinética de biodegradação do 4-nitrofenol (NP) em um reator em batelada seqüencial, utilizando um lodo aclimatado à presença deste composto. Ensaios cinéticos foram realizados com 4NP como única fonte de carbono e também com 4NP na presença de substrato facilmente biodegradável (acetato de sódio). A cinética de remoção do 4NP na presença e na ausência de acetato de sódio pode ser bem representada pela equação de Andrews. A

velocidade máxima de remoção de 4NP foi alcançada para uma concentração inicial de 15 mg 4NP/L, a partir deste valor, a velocidade de remoção diminuiu rapidamente.

Pernetti; Palma; Merli (2003) realizaram ensaios respirométricos para avaliar a inibição da biomassa pela presença de concentrações crescentes de cloreto de sódio. Sacarose foi escolhida por estes autores como fonte de carbono por ser facilmente biodegradável e não-volátil. A Figura 3.10 apresenta os dados obtidos por Pernetti; Palma; Merli (2003).

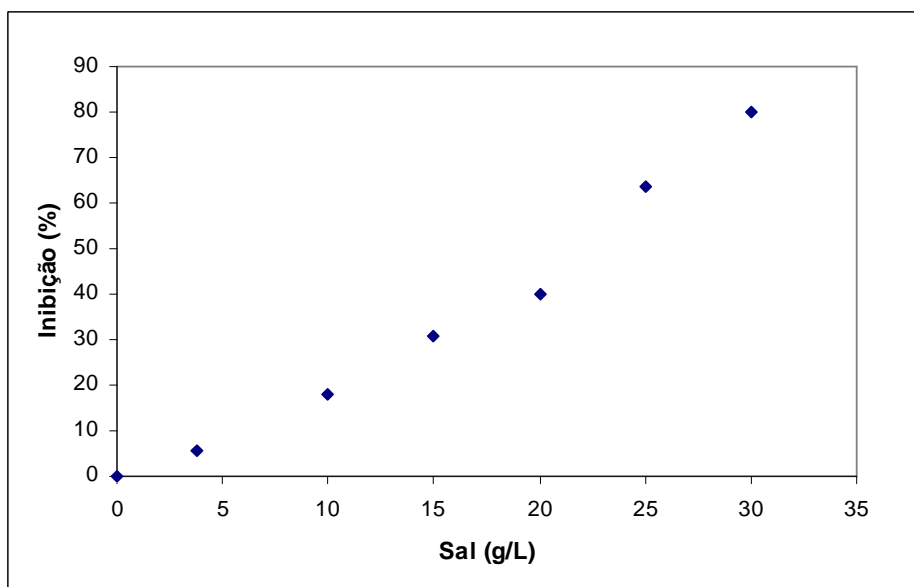


Figura 3.10. Inibição da respiração da biomassa devido a um efluente sintético contendo NaCl. Fonte: Pernetti; Palma; Merli (2003).

A degradação de óleo diesel comercial tem sido estudada por muitos autores. Muitos destes estudos realizados em solos contaminados indicaram uma degradação incompleta do óleo diesel (Marchal et al., 2003). Contudo, nenhuma informação foi encontrada sobre o impacto da presença deste óleo na degradação de açúcares.

Barros et al., (2003) estudaram a inibição da velocidade de nitrificação na presença de elevadas concentrações de amônio. Este autores observaram que a velocidade de nitrificação só foi inibida para concentrações acima de 100 mgN-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L. É importante ressaltar que para baixas concentrações de íon amônio (abaixo de 100 mg/L), nenhum destes autores verificaram inibição da atividade metabólica das células.

Segundo Glenn (1995) citado por Nitorisavut & Klomjek (2005), a presença de elevadas concentrações de sais no efluente são prejudiciais ao sistema biológico de tratamento por causar plasmólise e/ou perda da atividade das células, ocasionando a diminuição da eficiência do sistema.

Bacicurinsk (2008) estudou a remoção de compostos orgânicos voláteis (COV) em sistema de lodos ativados. O COV emanado de fontes abertas é succionado por um venturi, cujo fluido-motriz é o licor misto do tanque de aeração pressurizado, promovendo a absorção do COV no meio líquido, seguido pela adsorção no floco biológico e posterior oxidação biológica. Este autor comprovou que os COV são de fato absorvidos e degradados pela biota.

### 3.3.2.2. Determinação de parâmetros cinéticos

Volskay Jr; Grady Jr; Tabak (1990) determinaram as constantes cinéticas do modelo de Monod para a biodegradação do ácido butírico utilizando a metodologia proposta para orgânicos voláteis (item 4.6.4). Nestes experimentos, as concentrações de ácido butírico variaram de 0 a 1 mg/L. Os (valores de  $QO_{2max}$  e  $K_s$ , com os respectivos erros padrões, obtidos por estes autores estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Constantes cinéticas do modelo de Monod para a biodegradação do ácido butírico. Fonte: Volskay Jr; Grady Jr; Tabak (1990).

$QO_{2max}$ (mg O <sub>2</sub> g SSV <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	$K_s$ (mg DQO. L <sup>-1</sup> )
2,954 ± 0,560	0,126 ± 0,048

Wang; Baltzis; Lewandowski (1996) realizaram ensaios de biodegradação da glicose (Figura 3.10) com o intuito de determinar a velocidade específica máxima de consumo de oxigênio ( $QO_{2max}$ ) e a constante de saturação ( $K_s$ ). O inóculo utilizado foi a cultura pura de *P. putida* (ATCC 17514). Os valores das constantes do modelo de Monod foram  $QO_{2max} = 34,73$  mgO<sub>2</sub>/gbiomassa.min e  $K_s = 36,66$  mgO<sub>2</sub>/L. Como pode-se observar na Figura 3.11, o modelo de Monod ajustou os dados experimentais com grande eficiência.

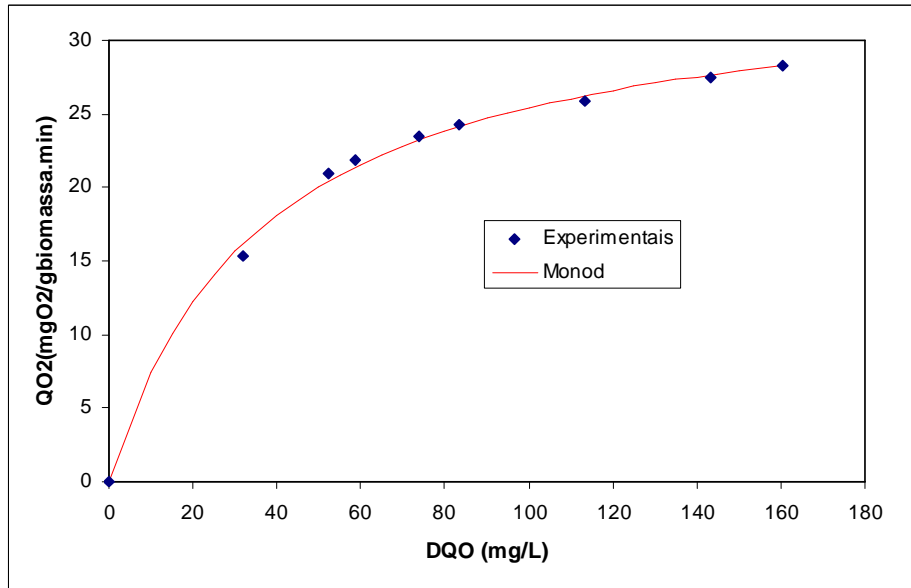


Figura 3.11. Velocidade específica de consumo de oxigênio em função da concentração de glicose, bem como o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod. Fonte: Wang; Baltzis; Lewandowski (1996).

Segundo Grady; Smets; Barbeau (1996), medidas indiretas, como a determinação da velocidade de consumo de oxigênio, podem ser utilizadas a fim de avaliar a biodegradabilidade de compostos orgânicos, mas a obtenção de parâmetros cinéticos por estes meios pode gerar dados incorretos. Estes autores indicaram que a história da cultura, a identidade do parâmetro cinético e a natureza do procedimento experimental empregado são as principais causas na variabilidade dos parâmetros cinéticos. A história da cultura é importante por duas principais razões. Primeiro, a forma em que a cultura mista tem sido cultivada determina as espécies que estão presentes. Segundo, a história da cultura também determina a rapidez com que as células podem sintetizar as enzimas, bem como a rapidez com que as enzimas reagem. A identidade do parâmetro refere-se à habilidade da rotina matemática em estimar os parâmetros cinéticos. A natureza do experimento é importante porque alguns ensaios podem modificar a história da cultura.

A cinética de inibição salina na nitrificação foi estudada por Dinçer & Kargi (2001) em uma unidade de lodo ativado operado continuamente. Resultados dos experimentos realizados com 3% de concentração salina a diferentes idades do lodo foram utilizados para determinação da constante de inibição da nitrificação. A constante de inibição, para a velocidade máxima de nitrificação, foi 200 g/L e a constante de

saturação foi 7,4 g/L, portanto, a inibição foi classificada como sendo não-competitiva. Estes autores também observaram efeitos adversos significantes na velocidade e eficiência de nitrificação para concentrações de sal maiores que 3%.

Orupöld et al., (2001) utilizaram a respirometria para estimar os parâmetros cinéticos de biodegradação de compostos fenólicos. Os valores dos parâmetros cinéticos médios da equação de Monod obtidos por estes autores foram  $QO_2 = 2,07$  mgO<sub>2</sub>/gSST.min e  $K_S = 1,2$  mg fenol/L.

Peyton; Wilson; Yonge (2002) estudaram a cinética de biodegradação de fenol em soluções altamente salinas (10% de NaCl) utilizando diversas culturas de bactérias halofílicas. Para uma concentração inicial de 50 mg/L de Fenol, as velocidades específicas de consumo de oxigênio variaram de 33 a 75 (mg O<sub>2</sub>/g células.min). Para uma concentração mais elevada de fenol (320 mg fenol/L), a velocidade específica de consumo de oxigênio foi 14 mg O<sub>2</sub>/g células. min. Estes autores concluíram que a velocidade específica de consumo de oxigênio diminuiu com o aumento da concentração de fenol, o que sugere que a inibição por substrato tem um importante papel na velocidade de biodegradação do fenol.



---

**CAPÍTULO 4**  
**METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

---

## 4. Metodologia experimental

Neste capítulo são apresentados os materiais e os procedimentos empregados para realização dos ensaios cinéticos de inibição da atividade das células, adaptação do lodo biológico e operação dos diferentes reatores empregados (biológico e fotoquímico) para remoção de uma mistura sintética representativa de um efluente de refinaria de petróleo.

### 4.1 Espaço físico

Os experimentos de respirometria e adaptação do lodo biológico foram realizados no Laboratório de Engenharia Bioquímica, pertencente ao Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Os ensaios de degradação de fenol utilizando duas estratégias de tratamento: biológico e fotoquímico-biológico com lodo não adaptado foram realizados no Laboratório de Simulação e Controle de Processos do DEQ da Universidade de São Paulo (USP).

### 4.2 Reagentes

- Acetonitrila
- Ácido clorídrico
- Ácido fosfórico
- Ácido sulfúrico
- Benzeno
- Bicarbonato de sódio
- Cloreto de amônio
- Cloreto de cálcio
- Cloreto de sódio
- Dicromato de potássio
- Fenol
- Fosfato de potássio monobásico
- Glicose
- Inibidor: Sulfito de sódio, Iodeto de potássio e Hidróxido de sódio.
- Óleo diesel
- Peróxido de hidrogênio
- Sulfato de ferro heptahidratado
- Sulfato de magnésio heptahidratado
- Sulfato de prata
- Xileno

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (PA), exceto a Acetonitrila que foi de grau cromatográfico-CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência).

### 4.3 Equipamentos utilizados

Com relação aos equipamentos utilizados, citam-se os seguintes:

- Aquecedor e agitador (TECNAL TE085).
- Balança analítica (METTLER TOLEDO AB 204).
- Bomba a vácuo (QUIMIS Q-355B).
- Bomba Peristáltica (MILAN BP-200).
- Cabo de extensão (PROVITEC CCE 5).
- Controlador de pH (PROVITEC Dosatonic PH 1000 TOP).
- Cromatógrafo líquido de alta eficiência (SHIMADZU).
- Digestor para DQO (HACH)
- Espectrofotômetro (GENESYS 10 uv).
- Estufa (NOVA TÉCNICA NT 511).
- Medidor de pH (TECNAL TEC3-MP).
- Medidor de oxigênio dissolvido (YSI 55).
- Mufla (EDGCON 1P).
- Sensor de leitura on-line (PROVITEC S650 CD).
- Suporte para imersão do sensor (PROVITEC PL 120).

## 4.4 Respirometria

### 4.4.1 Microrganismos e meio

Dois tipos de materiais biológicos foram utilizados no desenvolvimento do trabalho. O primeiro foi coletado em uma Unidade de Tratamento Biológico de Esgoto Doméstico da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (Natal/RN). O segundo foi coletado de um Sistema de Lodos Ativados pertencente a uma indústria petroquímica. O meio sintético básico que foi utilizado nestes experimentos está descrito na Tabela 4.1 (Xiong et al., 1998).

Tabela 4.1. Meio sintético básico. Fonte: Xiong et al., (1998).

Compostos	Concentração (mg/L)
MgSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	41,7
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	25,3
NaHCO <sub>3</sub>	37,5
CaCl <sub>2</sub>	28,3

### 4.4.2. Aparelhagem para o experimento de respirometria

Um Erlenmeyer de 1 L foi adaptado para permitir a entrada de um eletrodo de pH e um eletrodo para a medida da concentração de oxigênio dissolvido e temperatura. Este Erlenmeyer foi colocado sobre um agitador magnético com aquecimento, de forma a permitir trabalhar sob frequência de agitação de 300 rpm, temperatura de 30°C e pH=7,0 (Barros et al., 2003). A medida da concentração de oxigênio dissolvido foi realizada com um eletrodo de membrana devidamente calibrado. Um esquema do sistema experimental com a identificação de suas partes constituintes é apresentado na Figura 4.1.

No próximo item é realizada uma descrição do procedimento utilizado para determinação da velocidade de respiração (QO<sub>2</sub>) conhecido como método dinâmico.

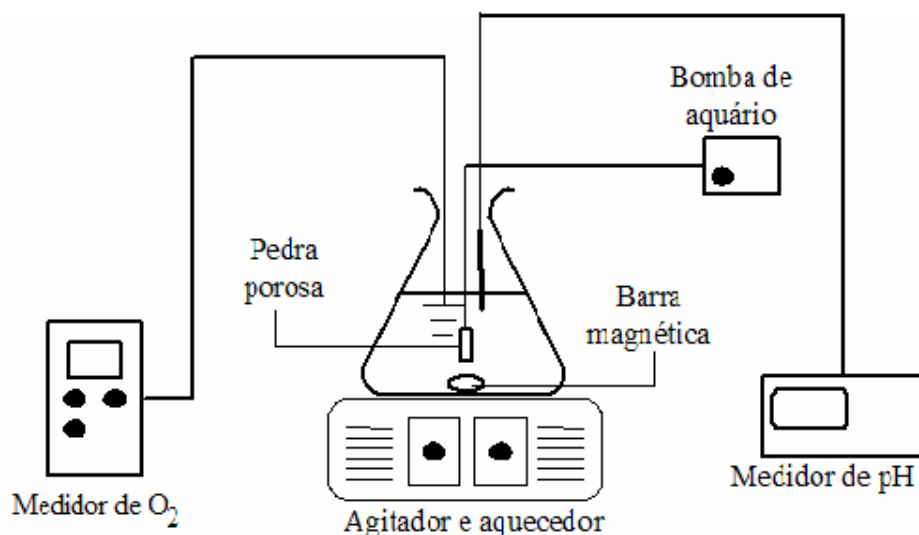


Figura 4.1. Aparato experimental utilizado nos ensaios de respirometria.

#### 4.4.3. Procedimento

Inicialmente, retirou-se uma amostra de suspensão de células para a determinação da concentração de sólidos em suspensão voláteis (SSV), pH e Demanda Química de Oxigênio solúvel (DQO<sub>sol</sub>). Se necessário, a concentração de SSV era diluída para aproximadamente 2000 mg/L com água destilada.

Esta suspensão foi deixada em repouso para sedimentar, desprezando-se o sobrenadante. Eventualmente, a suspensão pode ser filtrada, a fim de abreviar o tempo de execução desta etapa. O lodo foi lavado, no mínimo três vezes consecutivas, para a máxima remoção da DQO<sub>sol</sub> remanescente.

Após a lavagem, suspendeu-se o lodo em solução de nutrientes (Tabela 4.1) para o volume final de 1 L. O pH desta suspensão foi ajustado para 7,0 e a concentração celular determinada.

Esta suspensão foi colocada no Erlenmeyer de 1 L sobre o agitador magnético com aquecimento, fazia-se a agitação e aeração (borbulhando-se ar) até que se tivesse temperatura de 30<sup>0</sup>C e concentração de oxigênio dissolvido próxima da saturação.

Para determinação do consumo de oxigênio pela respiração endógena, interrompeu-se a aeração e acionou-se um cronômetro, de forma a anotar a queda da concentração de oxigênio dissolvido a cada 10 ou 15 segundos, a fim de se ter uma

perfeita definição da cinética desta queda de concentração. Não permitiu que a concentração de oxigênio dissolvido atingisse valores inferiores a 30% da saturação com o ar atmosférico.

Efetuuou-se a reaeração da suspensão de células até próximo à concentração de saturação. Com soluções contendo os compostos inibidores e o substrato facilmente biodegradável, em concentrações adequadas, efetuaram-se pulsos de 10 mL. Aguardava-se 2 minutos para homogeneização e retiravam-se amostras de 10 mL, a fim de confirmar as concentrações dos compostos a serem analisados (glicose e o inibidor).

Imediatamente após a retirada da amostra para a determinação da concentração do composto inibidor, interrompeu-se a aeração e determinou-se a queda da concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo, conforme executado anteriormente. Estes pulsos e o restante do procedimento foram repetidos até a concentração máxima ensaiada.

Sabendo-se que nestes ensaios as dinâmicas da queda de concentração de oxigênio dissolvido são costumeiramente mais lentas e, como a sonda empregada estava em boas condições e era suficientemente rápida, não se considerou que o atraso no sinal da sonda poderia causar erros significativos nas determinações.

Lançando-se em gráfico, para cada pulso, os valores da concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo, obtendo-se uma relação linear, cujo coeficiente angular corresponde à velocidade de respiração das células ( $Q_{O_2}X$ , onde  $Q_{O_2}$  = velocidade específica de respiração e  $X$  = concentração celular). Tendo-se a concentração celular, considerada constante ao longo de todo o ensaio, obteve-se a velocidade específica de respiração.

A porcentagem de inibição foi calculada pela seguinte expressão:

$$I(\%) = \left[ \left( \frac{QO_{2max} - QO_2}{QO_{2max}} \right) \right] * 100 \quad (4.1)$$

onde  $QO_{2max}$  é a velocidade específica de respiração sem a presença de inibidor.

Os parâmetros cinéticos dos modelos de Monod, Andrews e Andrews Modificado (Equações (2.30), (2.31) e (2.32), respectivamente), com os respectivos erros padrões e em um intervalo de 95% de confiança, foram obtidos utilizando o software

STATISTICA 6.0, que possibilitou realizar a regressão não linear dos dados experimentais, pelo método iterativo Quasi-Newton.

#### **4.4.4. Adaptação do teste para compostos orgânicos voláteis**

No presente estudo, foram feitas algumas modificações no método original, como descrito na Figura 3.6 (pág. 62), pois a contínua aeração da solução contida em um frasco aberto, causa volatilização e perda da solução antes da retirada da amostra para a dosagem do composto inibidor. As modificações são descritas a seguir:

- a) O frasco utilizado foi um Béquer de 250 mL, conforme recomendado por Volskay Jr. & Grady Jr. (1988);
- b) A aeração foi realizada através de pipetas de Pasteur para assegurar a saturação de oxigênio e uma estável velocidade de consumo de oxigênio;
- c) Utilização de concentrações de células e substrato mais diluídas;
- d) Emprego de uma tampa de um material polimérico (TECNIL), acoplada ao frasco teste. Este dispositivo é dotado de um anel móvel, permitindo a eliminação da porção de ar aprisionada na interface com o líquido e, também, contava com um orifício, que permitia o acoplamento da sonda de OD, tornando possível a medição da velocidade de consumo de oxigênio sem a necessidade de transferência do conteúdo do frasco para outros recipientes.

### **4.5 Degradação de fenol através de processos biológico e fotoquímico – biológico**

Com a finalidade de avaliar a possibilidade de remoção de fenol, um dos principais poluentes presente em efluentes de refinarias de petróleo, foi realizada uma comparação do desempenho do processo biológico em relação ao processo combinado (pré-tratamento fotoquímico com posterior tratamento biológico) de forma que se possa estabelecer a melhor estratégia de tratamento para remoção de fenol de efluentes aquosos.

#### 4.5.1. Descrição dos sistemas

##### 4.5.1.1. Reator fotoquímico

O reator fotoquímico (Figura 4.2) empregado, operando em batelada, é anular, com um volume líquido de 1 L. Uma potência média da lâmpada de vapor de mercúrio de 550W foi utilizada como fonte de luz. Uma jaqueta de vidro de borossilicato foi utilizada para recircular água com a finalidade de resfriar a lâmpada. O reator fotoquímico foi conectado a um tanque de recirculação, com um volume de 1,5 L. Uma bomba centrífuga foi usada para recircular o meio reacional, a uma vazão de cerca de 1,5 mL/min. A temperatura do tanque foi controlada por um banho termostático a 30°C, recirculando água na jaqueta. A bomba peristáltica foi usada para adicionar uma solução de peróxido de hidrogênio no sistema, a uma vazão fixa e desejada.

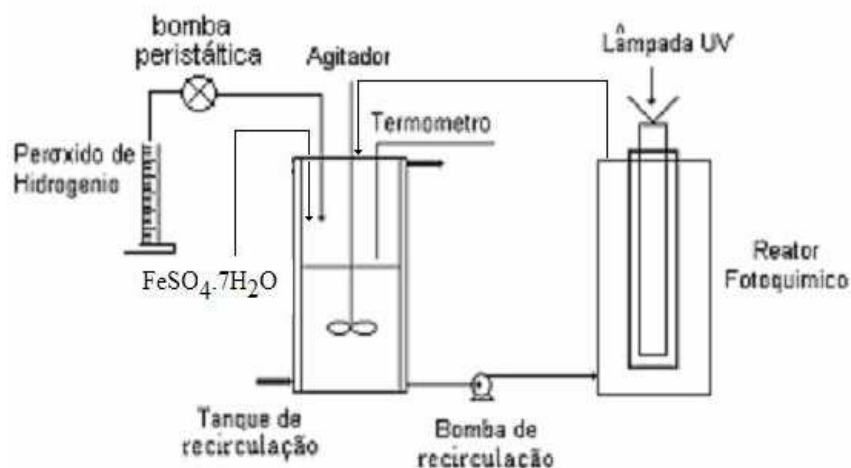


Figura 4.2. Reator fotoquímico.

A solução sintética de fenol com diferentes concentrações (60 e 1000 mg/L) foi colocada no tanque de recirculação. O pH da solução foi ajustado para 3, pela adição de pequenas quantidades de ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ). A reação Foto - Fenton iniciou pela adição simultânea das soluções de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (1mM) e  $H_2O_2$  (100mM) (Will et al., 2001).



Duas amostras de 5 mL cada foram retiradas uma vez por dia e adicionado um agente inibidor em cada uma delas. Este procedimento foi realizado para interromper uma possível degradação residual. Após a adição do inibidor, a amostra foi filtrada (0,22 µm Durapore membrane, Millipore) para remover íons ferro precipitados.

Durante o tratamento combinado fotoquímico-biológico foram utilizados diferentes estratégias de operação com relação concentração inicial de fenol. Para uma concentração inicial de 60 mg fenol/L, o reator fotoquímico foi operado durante 2,5 minutos e para uma concentração de 1000 mgfenol/L, a solução foi deixada por 30 minutos no fotoreator. Estes dados foram utilizados com base no trabalho desenvolvido por Will et al., (2001).

Um resumo das condições operacionais é apresentado nas Tabelas 4.2 e 4.3.

Tabela 4.2. Condições operacionais do processo fotoquímico.

Variáveis	Valores
Volume do reator fotoquímico	1 L
Volume do tanque de recirculação	1,5 L
Vazão de recirculação	1,5 L/min
Temperatura	30°C
pH	3,0
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	1 mM
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100 mM

Tabela 4.3. Tempo no reator fotoquímico em função da concentração de fenol para o processo combinado fotoquímico - biológico.

Concentração de fenol (mg/L)	Tempo (minutos)
60	2,5
1000	30

### 4.5.1.2. Reator biológico

Um sistema de lodos ativados (Figura 4.3), operando de modo contínuo, consistindo de um tanque aerado com um volume útil de 4 L conectado a um decantador de 3 L, foi utilizado durante todo o trabalho. Uma bomba peristáltica foi utilizada para alimentação com uma vazão de 2,54 L/dia e recirculação do lodo do decantador para o tanque aerado com a mesma vazão de alimentação, caracterizando uma recirculação de 1:1. Ar foi fornecido através de pedras porosas do tipo utilizadas em aquários. O afluente consistia de uma solução sintética de fenol em água com uma concentração de 60 mg fenol/L, por ser o valor máximo encontrado na refinaria de Capuava (Tabela 5.1, pág 100). Um lodo cedido por uma indústria petroquímica, foi utilizado como inóculo para o sistema de lodos ativados. Não foi realizado o descarte da biomassa em excesso para o controle da idade do lodo do sistema devido ao efeito tóxico do fenol aos microrganismos.

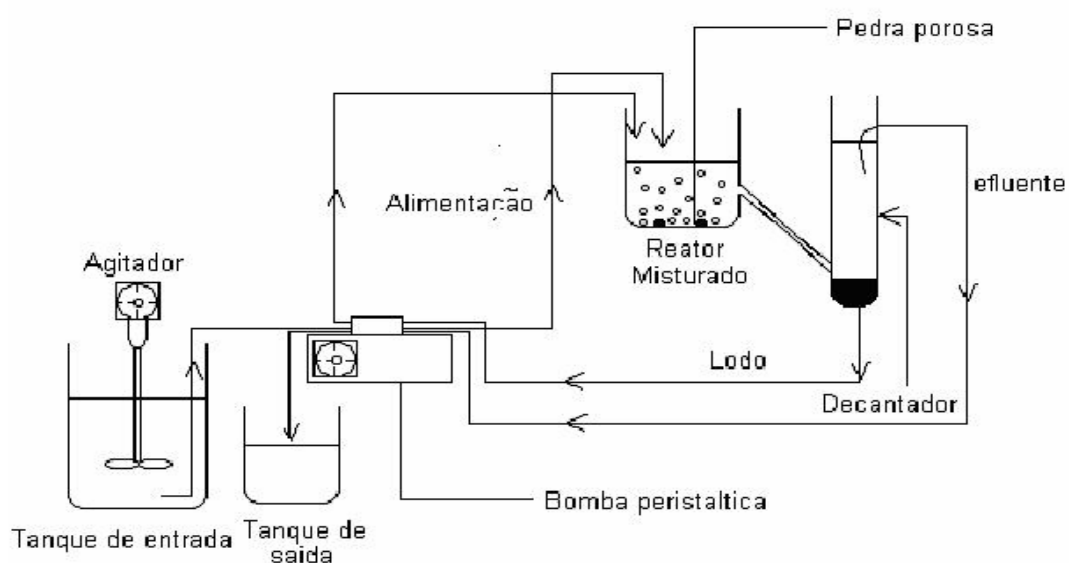


Figura 4.3. Sistema de lodos ativados.

As eficiências de remoção foram determinadas em termos das concentrações de DQO na entrada e saída de cada processo (biológico, fotoquímico e fotoquímico-biológico) pela seguinte equação:

$$E(\%) = \left[ \left( \frac{DQO_e - DQO_s}{DQO_e} \right) \right] * 100 \quad (4.2)$$

onde: E é a eficiência de remoção de DQO, DQO<sub>e</sub> é a DQO na entrada do processo e DQO<sub>s</sub> é a DQO na saída do processo.

Todos os experimentos (processos biológico e fotoquímico – biológico) foram realizados em duplicata e as variações dos resultados das amostras analisadas foram menores que 5%.

Um resumo das condições operacionais do reator biológico é apresentado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Condições operacionais do processo biológico.

Variáveis	Valores
Volume do tanque de aeração	4 L
Volume do decantador	3 L
Vazão de alimentação	2,54 L/dia
Concentração de fenol na alimentação	60 mg/L

#### 4.6 Adaptação

Esta fase consistiu na instalação e acompanhamento do sistema de lodos ativados no anexo de Engenharia Ambiental do laboratório de Engenharia Bioquímica do DEQ/UFRN. Após a adequação do espaço físico (disponibilização de eletricidade e da parte hidráulica) e aquisição dos periféricos (bombas peristálticas, bombas de aquários, medidor de oxigênio dissolvido, controladores de pH, tanque de aeração, decantador e tanques de armazenamento), precedeu-se a adaptação do lodo oriundo de um sistema biológico de tratamento dos despejos de uma indústria petroquímica, que foi utilizado como inóculo.

#### 4.6.1. Despejo utilizado

O sistema de lodos ativados foi alimentado com despejo sintético o mais próximo possível da composição do efluente gerado em refinarias de petróleo, com a finalidade de permitir o controle da variação dos agentes inibidores existentes nestes efluentes.

Inicialmente, o despejo sintético foi constituído de uma solução selecionada de compostos orgânicos e micronutrientes, de concentrações conhecidas e facilmente reproduzíveis, de acordo com a Tabela 4.5 (Xiong et al., 1998).

Tabela 4.5. Relação dos compostos constituintes do despejo sintético.

Compostos	Concentração (mg/L)
Glicose	246
Sulfato de magnésio heptahidratado	83,4
Fosfato monopotássico	21,6
Bicarbonato de sódio	75
Cloreto de cálcio	56,6
Cloreto de amônio	92,2

Glicose, fosfato de potássio monobásico e cloreto de amônio foram adicionados em concentrações de forma que a relação C: N: P fosse igual a 20:5:1 (Xiong et al., 1998).

Os espécies tóxicas objetos do estudo: fenol, cloreto, óleo diesel, sulfeto, cianeto, benzeno, tolueno, xileno e naftaleno foram adicionados nas concentrações mostradas na Tabelas 4.6, a qual corresponde à moda dos dados apresentados por Damato (1997) (Tabela 5.1).

A utilização desse tipo de despejo possibilitou avaliar o efeito de inibição destes compostos na biodegradação de matéria orgânica facilmente biodegradável (glicose), através da caracterização de estados estacionários na etapa de adaptação do lodo, o que permitiu dar uma maior flexibilidade e abrangência na execução dos estudos.

Tabela 4.6. Concentrações dos compostos inibidores do despejo sintético.

Compostos	Concentração (mg/L)
Cloreto de sódio	264
Fenol	2,3
Óleo diesel	72
Sulfeto de sódio	8,36
Cianeto de potássio	0,21
Benzeno	0,528
Tolueno	0,188
Xileno	1,023
Naftaleno	0,752

#### 4.6.2. Adaptação da biomassa

A adaptação do lodo biológico foi realizada em um sistema de lodos ativados, utilizando um inóculo pertencente a um sistema biológico de despejo de uma indústria petroquímica. O tanque foi alimentado com o despejo sintético constituído da mistura básica apresentadas nas Tabelas 4.5 e 4.6. Foi utilizado o método de adaptação natural, através da verificação das porcentagens de remoção de DQO e fenol.

A vazão inicial para adaptação da biomassa foi de 2,85 L/dia de despejo sintético. Após um dia de alimentação, amostras eram retiradas para análise das grandezas mostradas no item 4.6.5, caso fosse verificado que o sistema mantinha o estado estacionário por pelo menos três tempos de detenção hidráulico ( $\theta_H$ ), a vazão diária de alimentação era aumentada. Para vazões acima de 4,35 L/dia, o sistema começou a apresentar um comportamento bastante instável, inviabilizando dessa maneira a alimentação do mesmo a vazões superiores a este valor.

Estes resultados foram submetidos a um estudo de avaliação estatística para determinar qual procedimento matemático é o mais indicado para a análise do conjunto de dados amostrados.

### 4.6.3. Sistema de lodos ativados

Um sistema de lodos ativados em escala de bancada foi operado com a finalidade de proporcionar maior flexibilidade e agilidade na variação das grandezas.

As principais variáveis operacionais foram as seguintes (Costa, 1999):

- $R_S = 20$  dias;
- $R = 100\%$ ;
- $OD \geq 2,0$  mg/L;
- $pH = 6,5 - 7,5$ .

A alimentação do sistema foi realizada através de bomba dosadora tipo peristáltica, de forma contínua. Um controlador foi acoplado à bomba peristáltica para permitir que o sistema trabalhasse com baixas vazões de alimentação. O controlador foi adaptado de tal forma, que a bomba trabalhava diariamente 8 horas ligada e 16 horas desligada.

O despejo sintético foi introduzido nos sistemas por intermédio da bomba já referida, a partir de um frasco de vidro com capacidade de 10L. Um agitador de eixo vertical com hélice foi instalado no sistema para completa homogeneização da solução.

A vazão de alimentação da bomba foi ajustada uma vez por dia, para garantir que as cargas orgânicas e tóxicas, adicionadas ao sistema diariamente, fossem mantidas constantes.

O controle do pH no interior dos tanques de aeração foi realizado com a adição de bicarbonato de sódio a uma concentração de 4,5 g/L, a partir de um controlador de pH que o manteve na faixa de 6,5 – 7,5. O bicarbonato foi dosado a partir de um balão de armazenamento de capacidade de 12 L, através de bomba peristáltica.

A transferência de oxigênio para a massa líquida foi efetuada através de pedras porosas acopladas a bombas de aquários.

A interligação do tanque de aeração com o decantador foi realizada através de mangueiras flexíveis de diâmetro igual a 25 mm.

A recirculação de lodo do decantador ao tanque de aeração foi realizada através de um canal da mesma bomba peristáltica utilizada para alimentação dos sistemas, caracterizando uma razão de recirculação de 1:1 (Costa, 1999).

O descarte do lodo foi efetuado manualmente nos tanques de aeração por intermédio de uma proveta de 200 mL, de modo a garantir a manutenção da idade de

lodo determinada para o sistema. A operação de descarte de lodo foi realizada diariamente.

O sistema, assim como suas unidades e equipamentos constituintes podem ser melhor visualizados nas Figuras 4.4 a 4.6.

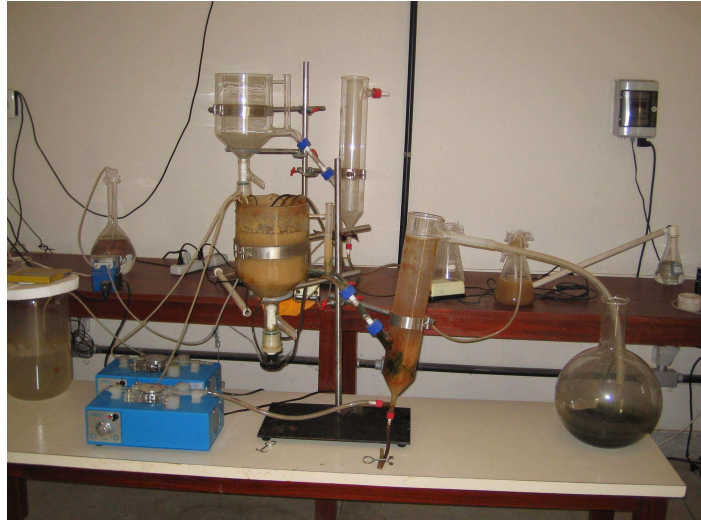


Figura 4.4. Vista geral do sistema de lodos ativados, com suas respectivas ligações.



Figura 4.5. Tanque de aeração.



Figura 4.6. Decantador secundário.

#### 4.6.4. Operação do sistema

Antes do início dos estudos, foram realizados testes de estanqueidade do sistema para a garantia das condições hidráulicas, preenchendo-se com água todas as unidades constituintes, de modo a impedir a variação dos parâmetros operacionais estabelecidos, tais como: idade do lodo, vazões de alimentação, de descarte, de recirculação, etc., que influenciariam diretamente nos resultados finais do trabalho.

A operação dos sistemas de lodos ativados obedeceu à seguinte seqüência diária para a etapa de adaptação:

- Preparação do despejo sintético como discriminado nas Tabelas 4.2 e 4.3. Para diluição dos compostos foi utilizado água da torneira;
- Verificação do funcionamento do agitador mecânico instalado no frasco de alimentação do sistema;
- Mistura e homogeneização do despejo sintético;
- Verificação diária do nível de despejo sintético no tanque de alimentação;
- Leitura e ajuste diário do pH do despejo sintético;
- Limpeza das paredes verticais dos tanques de aeração;
- Calibração da vazão da bomba de alimentação com o auxílio de cronômetro e proveta;
- Manutenção da concentração de oxigênio dissolvido no tanque de aeração acima de 2,0 mg/L;



- Controle de pH através do ajuste da vazão da solução de bicarbonato de sódio, com o auxílio de uma bomba dosadora.
- Controle da idade do lodo, quando possível, através do descarte do lodo do tanque de aeração levando em consideração a concentração de sólidos em suspensão voláteis do tanque de aeração;
- Verificação do sistema de recirculação do lodo do decantador ao tanque de aeração do sistema;
- Verificação, limpeza e, quando necessária, troca das mangueiras de alimentação e recirculação do sistema.

#### 4.6.5. Localização dos pontos de amostragem e variáveis analisadas

A Figura 4.7 apresenta os pontos de amostragem. As dosagens analíticas que foram analisadas em cada ponto são discriminadas a seguir.

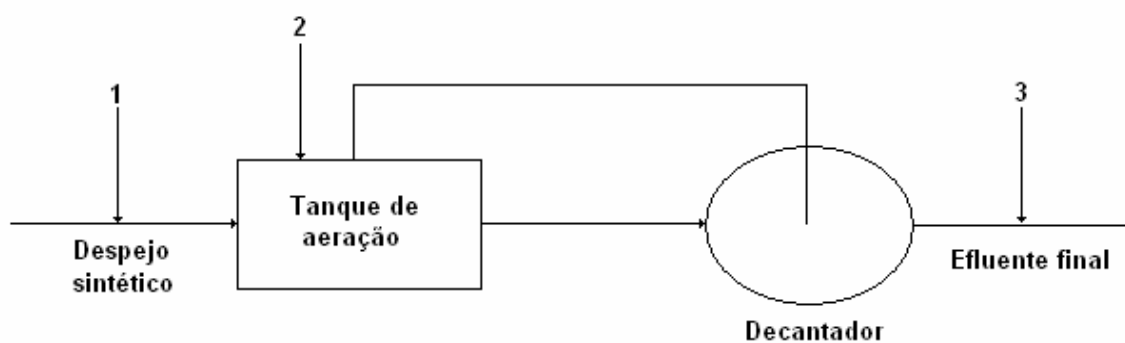


Figura 4.7. Localização dos pontos de amostragem.

- Ponto 1 (afluente ao sistema):  
Fenol, DQO solúvel, pH e temperatura.
- Ponto 2 (interior do tanque de aeração):  
Fenol, DQO solúvel, SST, SSV, pH, temperatura, OD, QO<sub>2</sub> e IVL.
- Ponto 3 (efluente do decantador secundário):  
Fenol, DQO solúvel, DQO total.

#### 4.6.6. Freqüência de amostragem

A coleta das amostras foi efetuada toda semana, exceto por problemas de entupimento e rompimento da mangueira de recirculação que causavam paralisação do sistema.

A quantidade total das análises realizadas ao longo do trabalho é mostrada na Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Número de análises nos diversos pontos de amostragem.

Análises	Total
DQO	138
Fenol	76
OD	36
pH	51
SST	55
SSV	55
QO <sub>2</sub>	29
IVL	28

#### 4.6.7. Ensaio complementares

Essa etapa complementar do estudo foi constituída pela determinação do Índice Volumétrico de Lodo (IVL) e pela velocidade específica de consumo de Oxigênio (QO<sub>2</sub>).

##### 4.6.7.1. Determinação do índice volumétrico de lodo (IVL)

O IVL, dimensão mL/g, é o volume em mililitros ocupado por 1 grama de lodo. Dito de outra forma, é a relação entre o volume de lodo que sedimenta após 30 minutos

em uma proveta graduada de 1.000 mL, e a concentração de sólidos em suspensão nessa amostra.

A determinação do IVL foi realizada segundo metodologia descrita no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” 19<sup>th</sup> edição (APHA, 1995).

#### **4.6.7.2. Determinação da velocidade de consumo de oxigênio (QO<sub>2</sub>)**

A determinação da velocidade específica de consumo de oxigênio pelo método dinâmico foi realizada nos próprios tanques de aeração.

Inicialmente, a aeração nos tanques foi intensificada até alcançar a concentração de oxigênio dissolvido próximo da saturação.

Após a saturação da suspensão de lodo ativado, o fornecimento de ar foi interrompido mantendo contínua a alimentação.

Com o eletrodo imerso na solução, foi realizada a medição de oxigênio dissolvido em intervalos de tempo iguais a 15 segundos, mantendo os sólidos em suspensão no interior dos tanques de aeração através de agitação manual com o auxílio de um bastão de vidro.

Os dados obtidos foram registrados ordenadamente até atingir valores de concentrações de oxigênio dissolvido próximos de 2 mg O<sub>2</sub>/L.

Lançando-se em gráfico os valores da concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo, obtem-se uma relação linear, cujo coeficiente angular corresponde à velocidade de respiração das células Q<sub>O<sub>2</sub>X</sub>. Sendo a concentração celular (SSV), considerada constante ao longo de todo o ensaio, obtem-se assim a velocidade específica de respiração.

### **4.7 Métodos analíticos utilizados**

A coleta, a preservação das amostras e as determinações analíticas das gradezas físico-químicas e bioquímicas foram conduzidas de acordo com os procedimentos descritos no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” 19<sup>th</sup> edição (APHA, 1995).

Uma descrição resumida dos métodos analíticos empregados são apresentados a seguir:

○ Determinação de compostos aromáticos mononucleares

Foi utilizado o método de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), com detector UV da Waters de 254 nm de comprimento de onda. A coluna utilizada foi a RP – 18(5µm), 125 – 4 mm, o fluxo utilizado foi de 1 mL/min e a fase móvel uma solução tampão (Hidróxido de sódio, acetonitrila e ácido orto fosfórico) com pH de 2,95.

○ Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

As determinações foram realizadas pelo método colorimétrico com absorção da radiação visível a um comprimento de onda de 600nm, utilizando-se soluções de dicromato de potásio, sulfato de prata e ácido sulfúrico.

○ Determinação da Glicose

A glicose foi determinada pelo método que emprega o ácido dinitrossalicílico (DNS) (Lobato, 2003), efetuando-se a leitura em espectrofotômetro a 420 nm.

○ Determinação de nitrogênio amoniacal

Foi baseado na NBR 10560/88: Determinação de nitrogênio amoniacal – Métodos de nesslerização, fenato e titulométrico.

○ Determinação de Oxigênio Dissolvido

Método do eletrodo de membrana, utilizando-se um medidor de oxigênio dissolvido YSI 55.

○ Determinação de pH

Método eletrométrico, utilizando-se um medidor de pH da TECNAL TEC3-MP.

○ Determinação de sólidos

Método gravimétrico com secagem em estufa e múfla a 105°C e 600°C, respectivamente, durante 1 hora.

---

**CAPÍTULO 5**  
**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

## 5. Resultados e discussão

Este capítulo constitui-se da apresentação e discussão dos resultados obtidos experimentalmente visando a avaliação da tratabilidade de efluentes de refinarias de petróleo.

A primeira etapa do estudo compreendeu o estudo mais detalhado da tese de Damato (1997), a fim de apurar quais os reais compostos tóxicos existentes nos efluentes de uma refinaria de petróleo. A seguir, ainda nesta primeira etapa, buscou-se definir um poluente, a fim de se poder estudar rotas alternativas para a remoção do composto imaginado.

A segunda etapa envolveu ensaios de respirometria para avaliação do efeito inibitório dos compostos selecionados na biodegradação da glicose e a adaptação do lodo biológico aos compostos inibidores pré-selecionados, com vista a avaliar a capacidade da biomassa adaptada em degradar a glicose na presença de elevadas concentrações destes inibidores.

### 5.1 Levantamento dos compostos tóxicos

Uma análise estatística dos dados apresentados na tese de Damato (1997) foi realizada com o intuito de selecionar os compostos tóxicos presentes em maiores concentrações na entrada do tratamento biológico da refinaria de petróleo Petrobrás-Capuava, S.P. O valor médio, a moda e a faixa de variação das concentrações dos principais constituintes existentes nesta corrente foram determinados utilizando o Microsoft Excel 2002 e são mostrados na Tabela 5.1.

A relação DBO/DQO obtida a partir dos valores médios apresentados na Tabela 5.1 é igual a 0,32, o que indica um efluente de difícil degradabilidade (Dezotti, 2003). Isto significa que um tratamento biológico pode não enquadrar este efluente dentro dos padrões estabelecidos para seu descarte. Para o sucesso do tratamento, os dados sugerem a necessidade de um pré-tratamento, para amenizar a recalcitrância do efluente, antes de ser submetido ao processo biológico.

Tabela 5.1. Caracterização físico-química do afluente do sistema de tratamento biológico da refinaria de Capuava (SP).

Grandeza	Média	Moda	Faixa de variação
Temperatura (°C)	35	34	22 - 40
pH	7,6	7,5	7,0 – 9,4
DQO (mg/L)	285,7	276	148-371
DBO (mg/L)	91,88	76	45-174
Benzeno (mg/L)	0,528	0,528	0-2
Cianetos (mg/L)	0,495	0,08	0,038–3
Cloretos (mg/L)	264,14	160	63-1800
Compostos fenólicos (mg/L)	7,35	2,3	0,9-60
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	19,89	7,1	3,4-100
Naftaleno (mg/L)	0,752	0,752	0–3,7
Óleos e graxas (mg/L)	192,02	72	28-900
Sulfetos (mg/L)	1,52	1,2	0,5–4,5
Tolueno (mg/L)	0,188	0,188	0–0,761
Xileno (mg/L)	1,023	1,023	0-1,250

## 5.2. Seleção do composto recalcitrante

Tendo em vista os dados apresentados na Tabela 5.1 e o seu potencial de geração nos despejos de refinarias de petróleo, conforme descrito no item 2.1 do presente trabalho, o fenol foi selecionado como composto modelo para o estudo da sua toxicidade ao inóculo de um tratamento biológico, bem como para avaliação da melhor estratégia de tratamento: biológico e combinado (pré-tratamento fotoquímico com posterior tratamento biológico) com vista à sua remoção.

As Tabelas apresentadas no anexo “A” detalham os resultados dos ensaios de toxicidade e de degradação do fenol descritos a seguir.

### 5.3 Ensaios de toxicidade com fenol

Com o objetivo de avaliar a toxicidade do fenol à atividade de um lodo biológico, foram realizados ensaios de respirometria.

A Figura 5.1 apresenta a determinação da velocidade de respiração para uma concentração de 50 mg/L de fenol.

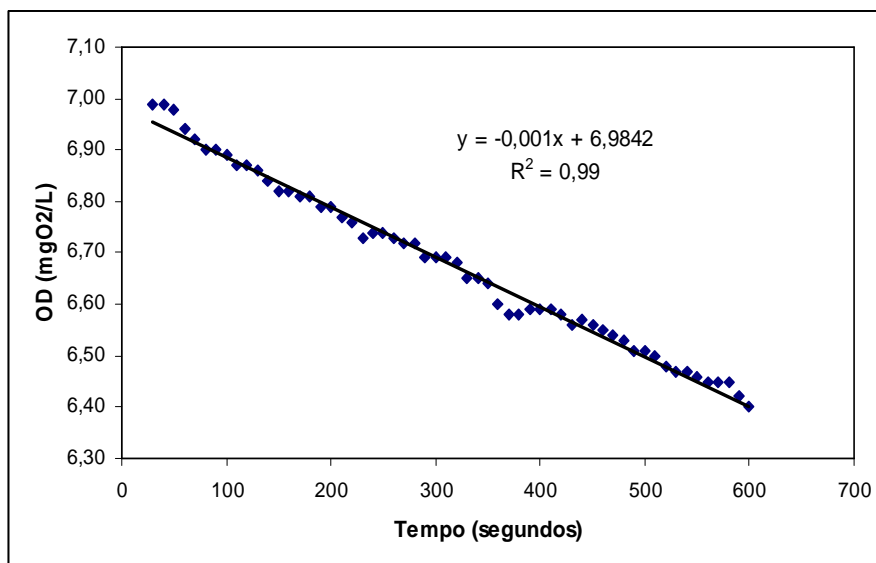
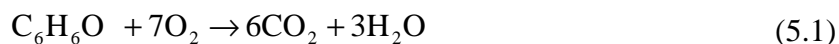


Figura 5.1. Variação da concentração de OD com o tempo para uma concentração de 50 mg/L de fenol.

Como a dinâmica de decaimento da concentração de oxigênio dissolvido é relativamente lenta e, além disso, se ajustou bem a uma relação linear, não se teve preocupação em calcular a constante de atraso do eletrodo ( $k_p$ ), para corrigir o sinal da sonda. Para todos os pulsos de fenol, o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) foi sempre maior que 0,99.

A concentração de fenol foi expressa em DQO (Figuras 5.2; 5.13 e 5.14) pela relação estequiométrica (2,38 g de DQO/ g de fenol) obtida da seguinte reação:





Na Figura 5.2 encontram-se os dados experimentais obtidos, assim como o ajuste do modelo cinético de Andrews Modificado (Equação 2.32, pág. 44).

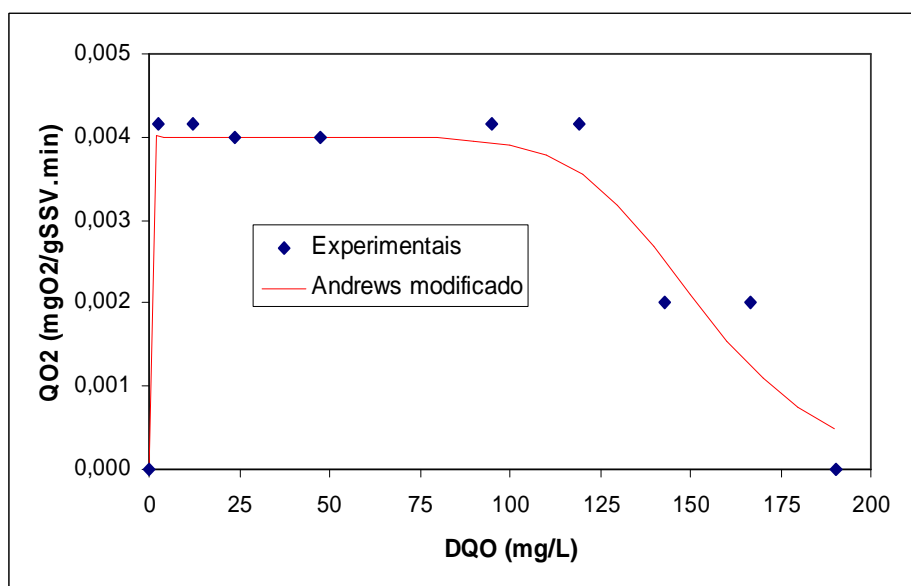


Figura 5.2. Velocidade específica de respiração do lodo industrial em função da concentração de fenol e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews Modificado.

Observando-se a Figura 5.2, verificam-se valores da velocidade específica de respiração de  $0,004 \text{ mgO}_2/\text{gSSV}\cdot\text{min}^{-1}$  até uma DQO de  $119 \text{ mgO}_2/\text{L}$ . Acima deste valor, a velocidade específica de respiração diminui acentuadamente, até atingir o valor da velocidade específica de respiração endógena para uma DQO de  $190,4 \text{ mgO}_2/\text{L}$ . Os resultados experimentais também mostraram um bom ajuste à curva gerada pela equação de Andrews Modificado.

Os valores da concentração de sólidos suspensos voláteis e da velocidade específica de respiração endógena foram  $2,91 \text{ g/L}$  e  $0,019 \text{ mg O}_2/\text{g SSV}\cdot\text{min}$ , respectivamente. As constantes cinéticas do Modelo de Andrews Modificado, com os respectivos erros padrões, estão apresentados na Tabela 5.2.

A elevada toxicidade do fenol pode ser verificada pelos baixos valores da velocidade específica máxima de respiração e da constante de inibição, quando comparado com os valores destas constantes nos ensaios cinéticos com glicose como única fonte de carbono e energia (Tabela 5.3).

Tabela 5.2. Parâmetros cinéticos para degradação do fenol obtido pelo modelo de Andrews Modificado.

QO <sub>2max</sub> (mg O <sub>2</sub> g SSV <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	K <sub>S</sub> (mg DQO. L <sup>-1</sup> )	K <sub>i</sub> (mg DQO. L <sup>-1</sup> )	N
0,004 ± 0,0003	*	151,92 ± 7,50	8,78 ± 2,62

\* O valor é negativo, o que apenas tem significado para o ajuste do modelo, mas não para se tentar entender o fenômeno.

Os efeitos inibidores do fenol sobre a sua própria degradação também foram verificados por Leite (1997), conforme foi descrito no item 3.3.2.1 (pág 72).

Segundo Rozich; Gaudy; D'adamo (1983) e Cooper Brown; Grady Jr; Tabak (1990) citados por Tomei et al., (2003), a equação de Andrews é a mais adequada para representar a inibição pelo fenol sobre sua própria biodegradação.

## 5.4 Ensaios de Degradação do Fenol

### 5.4.1. Processo Biológico

Considerando que no item 4.5.1.2, descreveu-se que o inóculo utilizado foi um lodo de um sistema biológico de tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica. O sistema de lodos ativados possuía um tanque de aeração com volume útil de 4 L, sendo alimentado com a solução sintética de 60 mg fenol/L a uma vazão de 2,54 L/dia.

A Figura 5.3 apresenta a DQO afluente, efluente e a eficiência de remoção de fenol em função do período estudado. Nestes experimentos, foi aplicada uma carga volumétrica de 0,090 g DQO/L.dia. A concentração de 60 mg fenol/L foi escolhida, pois foi o valor da concentração de fenol (142,8 mg DQO/L) em que se verificou inibição (Figura 5.2) e, além disso, foi o valor máximo da concentração de fenol encontrada na refinaria de Capuava (SP) (Tabela 5.1).

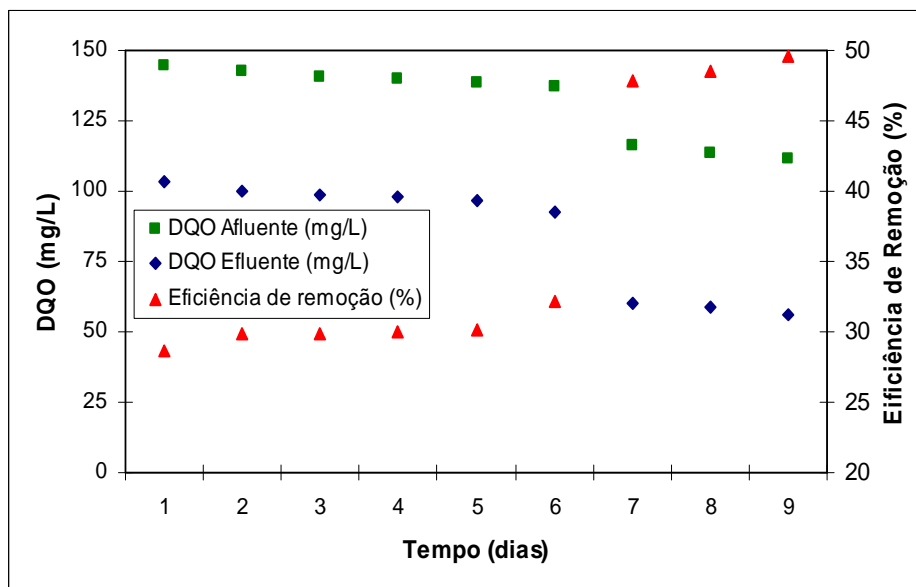


Figura 5.3. DQO afluente e efluente ao tanque de aeração e eficiência de remoção da DQO para o sistema de lodo ativado.

Os resultados mostram que a degradação biológica de fenol utilizando um lodo não adaptado apresentou um baixo rendimento. A eficiência máxima de remoção da DQO ( $E_{max}$ ) foi de 49,6%. No entanto, pode-se verificar que, até o quinto dia de operação, a eliminação do fenol foi realmente muito baixa. Porém, a partir deste dia, que corresponde a uma DQO afluente de 138,70 mg/L, a eficiência de remoção começa a ser maior, o que permite imaginar a possibilidade de alguma adaptação do lodo à presença do fenol, ou seja, uma seleção de microrganismos mais ativos nessa direção.

Conforme descrito no item 3.1 (pág. 55), Amor et al., (2005), utilizando um lodo completamente adaptado ao fenol, alcançaram eficiências de remoção de fenol maiores que 99,9% para cargas volumétricas superiores a apresentada no presente trabalho.

A Figura 5.4 mostra a variação da concentração de SSV e SST no interior do tanque de aeração para o sistema de lodo ativado. As concentrações de SSV e SST no interior do tanque de aeração apresentaram uma tendência decrescente ao longo do período estudado. Provavelmente, ambas as diminuições foram ocasionadas pela má floculação do lodo, devido ao efeito tóxico do fenol na atividade microbiana.

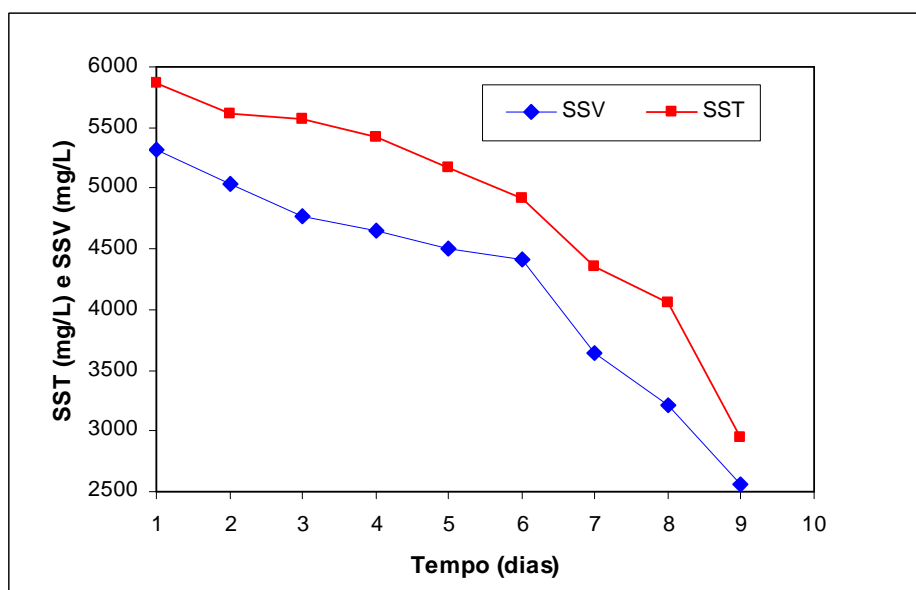


Figura 5.4. Variação da concentração de SSV e SST no tanque de aeração.

Pode-se perceber também que, para cada dia de operação, a velocidade específica de eliminação de fenol estaria aumentando, devido à diminuição da concentração de sólidos no reator biológico. Consta-se que ao final do período, como a concentração de células caiu à metade, e a eficiência de remoção permaneceu constante, a velocidade específica de eliminação foi cerca do dobro da obtida no início da operação do reator. O que sugere a hipótese de início de uma adaptação do lodo.

Problemas relacionados à sedimentabilidade de lodos ativados também foram relatados por Costa (1999) no tratamento de água residuária sintética contendo elevadas concentrações de fenol, conforme mostrado na Figura 3.2.

#### 5.4.2. Processo Fotoquímico – Biológico

Conforme mencionado no item 4.5.1.1 (pág. 86), os ensaios, para o processo fotoquímico-biológico, foram realizados para concentrações de 60 e 1000 mg/L de fenol. Para uma concentração de 60 mg/L, o reator fotoquímico foi operado durante 2,5 minutos e para uma concentração de 1000 mg/L, a solução foi deixada por 30 minutos no fotoreator. A solução efluente do reator fotoquímico, para cada condição experimental, serviu de alimentação de um reator de lodos ativados (descrito no item

4.5.1.2, pág. 87) que operou com um tempo de residência hidráulico de 44,2 horas. É importante lembrar que nos ensaios utilizando o processo combinado, a biomassa já apresentava certo grau de adaptação ao fenol, já que era a mesma biomassa utilizada no item anterior.

As eficiências de remoção foram determinadas em termos das concentrações de DQO na entrada e saída de cada processo.

A variação da eficiência de remoção de fenol em função de cada processo considerado individualmente é mostrada na Figura 5.5.

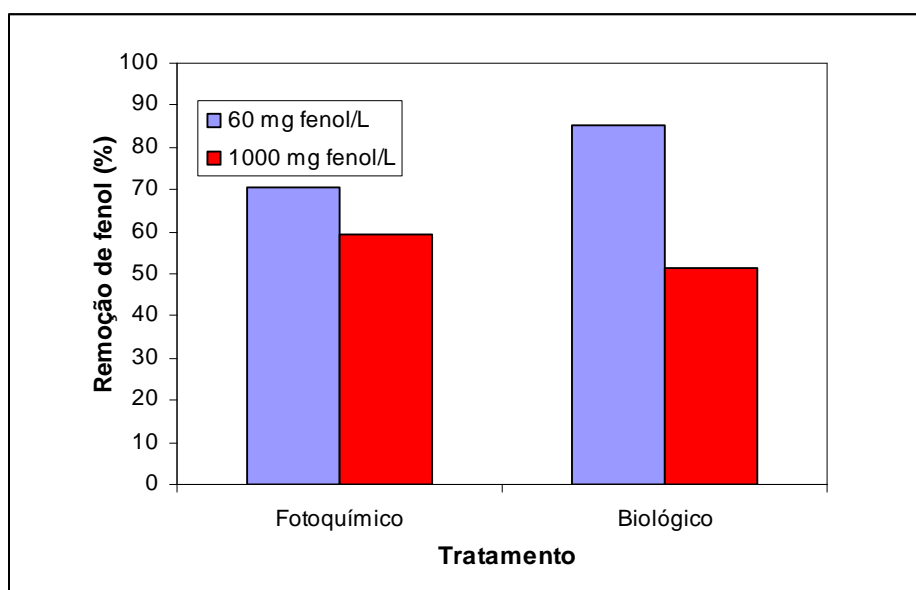


Figura 5.5. Variação da eficiência de remoção de fenol em função dos processos fotoquímico e biológico para as concentrações iniciais de 60 e 1000 mg/L de fenol.

Pode-se observar na Figura 5.5 que, para uma concentração inicial de 60 mg fenol/L, o processo fotoquímico conseguiu uma eficiência de remoção de 70,5% do fenol utilizado inicialmente após 2,5 minutos de tratamento, enquanto que o processo biológico alcançou uma eficiência de remoção de 85% do fenol efluente do fotoreator. Para uma concentração inicial de 1000 mg fenol/L, o reator fotoquímico teve uma eficiência de remoção de 59% do fenol existente inicialmente, enquanto o sistema de lodos ativados alcançou uma eficiência de remoção de 51% do fenol alimentado no

reator biológico. As cargas volumétricas de fenol no reator biológico foram 0,01 e 0,21 g fenol/L dia.

A Figura 5.6 apresenta uma comparação entre as eficiências de remoção de fenol considerando o processo biológico e o processo combinado: fotoquímico-biológico.

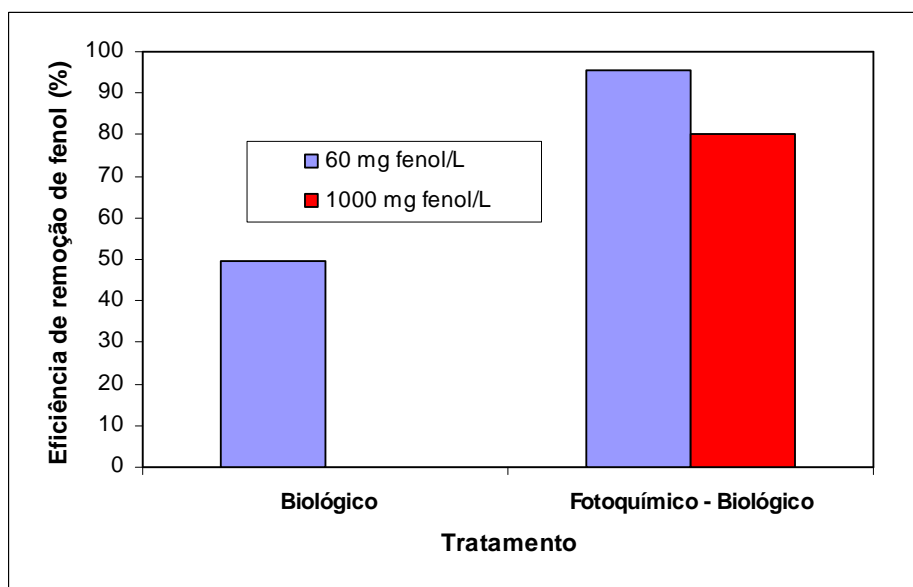


Figura 5.6. Variação da eficiência de remoção do fenol em função do tipo de processo utilizado.

Os resultados mostram que a utilização do processo combinado fotoquímico – biológico apresentou elevadas eficiências de degradação do fenol. Para uma concentração inicial de 60 mg fenol/L e 2,5 minutos de pré-tratamento Foto - Fenton, o processo fotoquímico-biológico conseguiu remover 95,63% do fenol utilizado inicialmente, em comparação com 49,61% alcançado pelo processo biológico, após nove dias de tratamento e uma carga volumétrica de 0,090 g DQO/L.dia. Para uma concentração inicial de 1000 mg fenol/L e 30 minutos de pré-tratamento Foto - Fenton, o processo fotoquímico-biológico apresentou uma remoção de 80,31% do fenol utilizado inicialmente, enquanto que o tratamento biológico, com biomassa não adaptada, não conseguiu remover uma carga volumétrica de 0,54 g fenol/L.dia. Pode-se perceber que a remoção de 80 – 95% do fenol, obtida durante o tratamento combinado fotoquímico –

biológico, demonstra que os produtos da reação “Foto-Fenton” são mais facilmente biodegradados pela cultura microbiana.

Elevadas eficiências de remoção de fenol (maiores que 90%) também foram alcançadas por Abderrazik et al., (2002) pela combinação do processo foto-fenton com o processo biológico de lodos ativados, conforme apresentado no item 3.2 (pág. 57).

Conforme descrito no capítulo 3 (item 3.2, págs. 55 e 57), o sucesso da integração dos processos Fotoquímico e Biológico para mineralização total de compostos biorecalcitrantes observado em alguns trabalhos (Pulgarin et al., 1999; Abderrazik et al., 2002; Nadarajah et al., 2002; Sarria et al., 2003) serviram como base para o presente trabalho.

## **5.5 Ensaios de atividade específica com lodo não adaptado**

Neste item, estão apresentados os resultados dos ensaios de respirometria para avaliação do efeito inibitório dos diferentes compostos recalcitrantes (Tabela 5.1) presentes em efluentes de refinarias de petróleo na remoção da glicose. A comprovação da baixa capacidade de respiração do lodo na presença de um composto tóxico como única fonte de carbono e a escassez de dados na literatura a respeito do impacto da presença de inibidores na cinética de degradação de substrato facilmente biodegradável motivaram a realização destes ensaios.

As Tabelas apresentadas no anexo “B” detalham os resultados destes ensaios cinéticos de inibição da respiração descritos a seguir.

### **5.5.1. Ensaios com glicose**

Inicialmente, realizaram-se ensaios com o objetivo de determinar a faixa de concentração de glicose onde não existe variação significativa na velocidade específica de consumo de oxigênio (QO<sub>2</sub>). Dois tipos de lodos foram testados nestes ensaios, um de origem predominantemente doméstica e outro de origem industrial, ambos não adaptados.

Os valores de  $QO_2X$  foram obtidos a partir do coeficiente angular da reta da concentração de OD com o tempo, conforme mencionado no item 4.4.3 (pág 83). A Figura 5.7 apresenta esta determinação para uma concentração de 100 mg/L de glicose.

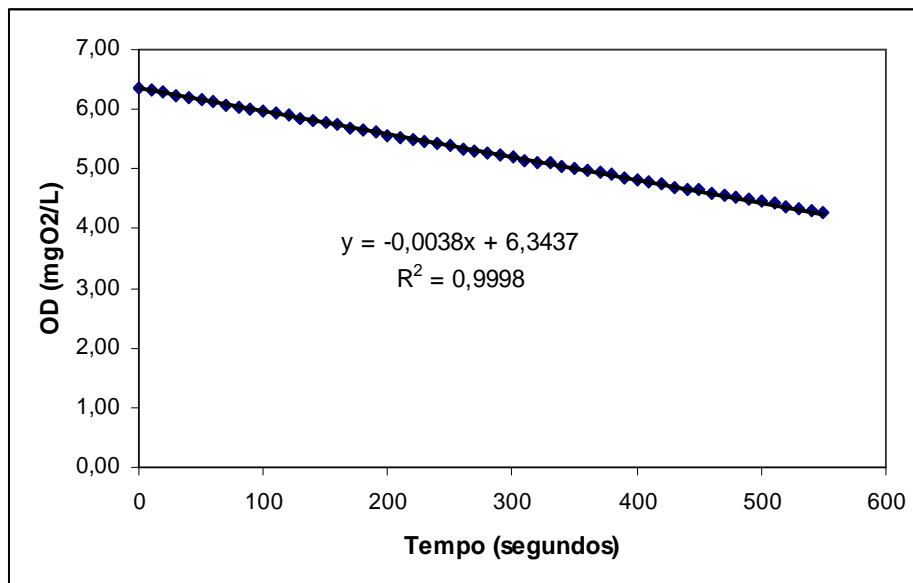


Figura 5.7. Variação da concentração de OD com o tempo.

Pode-se observar um elevado coeficiente de correlação ( $R^2 > 0,99$ ), indicando que o tempo de resposta do eletrodo não interfere nestas determinações foi satisfeita, ou seja, a reta real é igual ou paralela àquela obtida na Figura 5.7 e, portanto, o coeficiente angular fornece o valor correto de  $QO_2X$ . Este comportamento também foi observado para os ensaios com glicose mais composto recalcitrante que serão apresentados nos próximos sub-itens.

A concentração de glicose foi expressa em DQO pela relação estequiométrica (1,07 g de DQO/ g de glicose) obtida da seguinte reação:



As Figuras 5.8 e 5.9 apresentam os resultados experimentais dos ensaios para os dois tipos de lodo adotados doméstico e industrial, respectivamente, assim como o ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético de Andrews. As concentrações de Sólidos



Suspensos Voláteis (SSV) para o lodo doméstico e industrial medidos foram 3,68 e 1,58 g/L, respectivamente.

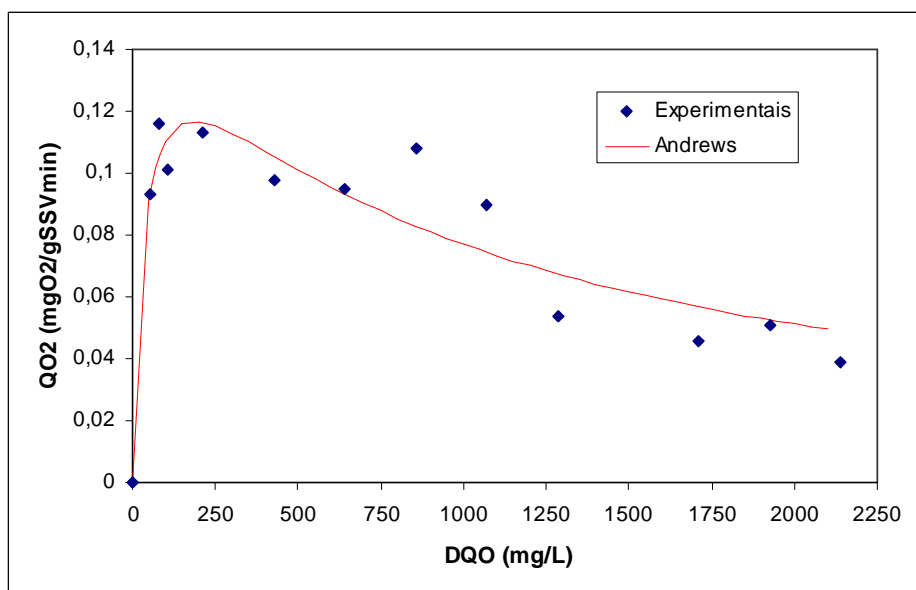


Figura 5.8. Velocidade específica de respiração do lodo doméstico em função da concentração de glicose e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews.

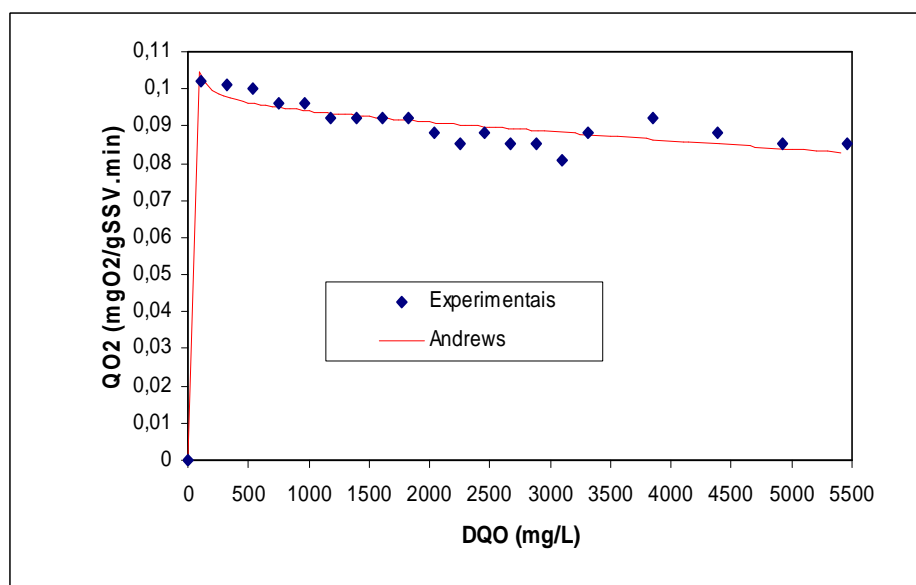


Figura 5.9. Velocidade específica de respiração do lodo industrial em função da concentração de glicose e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews.

Os resultados obtidos para o lodo doméstico (Figura 5.8) mostram que para DQO de até 1070 mg/L, não ocorreu alteração significativa nos valores de QO<sub>2</sub> (0,090 – 0,116 mg O<sub>2</sub> g SSV<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>). Para DQO acima de 1070 mg/L, os valores QO<sub>2</sub> começaram a declinar rapidamente, chegando a 66,4% de inibição, em relação ao máximo valor obtido, para DQO de 2140 mg/L. Estes resultados mostram que quando a concentração de substrato excede uma concentração crítica (S<sup>\*</sup>), a velocidade específica de consumo de oxigênio começa a decrescer, valor em que começa a se observar o efeito inibitório do substrato.

Com relação ao lodo industrial, os resultados apresentados na Figura 5.9 mostram que para DQO de até 963 mg/L, não se observou inibição significativa da atividade microbiana.

Comparando os valores preditos pelo modelo utilizado e os valores experimentais observados, constata-se que o modelo de Andrews ajustou bem os dados experimentais tanto para o lodo doméstico (R<sup>2</sup> = 0,90) como para o industrial (R<sup>2</sup> = 0,98), o que comprova a existência de inibição.

As Figuras 5.10 e 5.11 mostram os dados experimentais obtidos e ajuste do modelo de Monod, para o lodo doméstico e industrial, respectivamente, para a faixa de DQO de glicose em que não foi observada inibição da atividade metabólica.

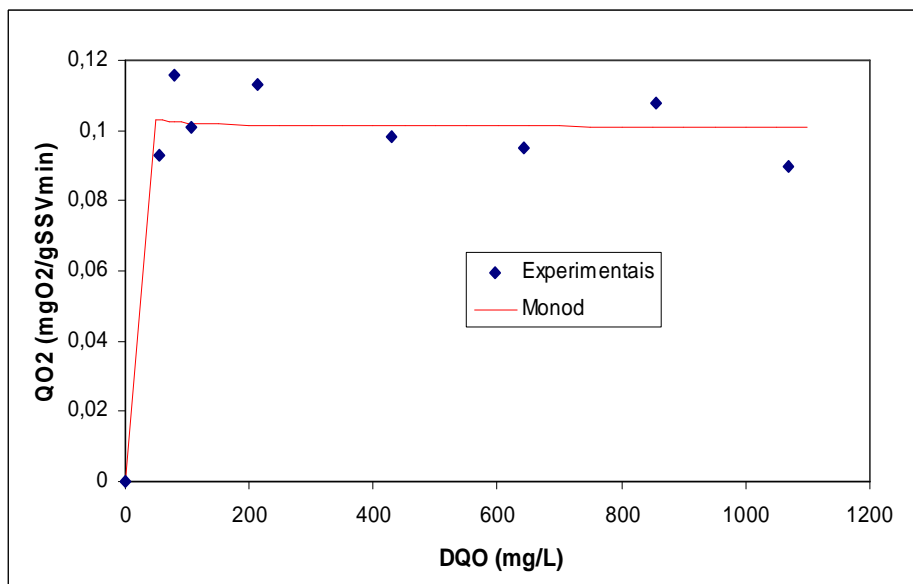


Figura 5.10. Resultados experimentais e ajuste ao modelo de Monod para o lodo doméstico.

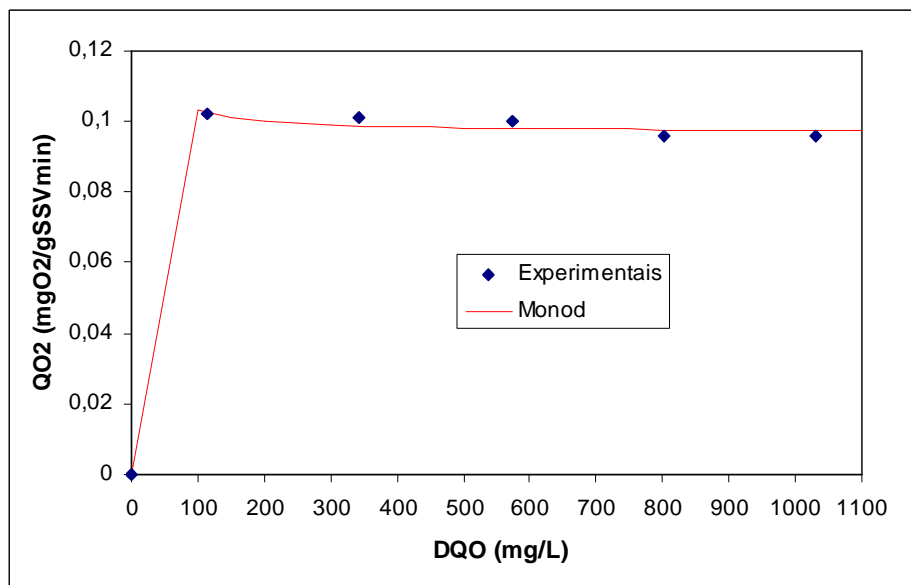


Figura 5.11. Resultados experimentais e ajuste ao modelo de Monod para o lodo industrial.

Nestes ensaios, constatou-se que o modelo de Monod foi capaz de ajustar os dados experimentais de todos os ensaios, tanto para o lodo doméstico ( $R^2 = 0,94$ ) como para o lodo industrial ( $R^2 = 0,99$ ), com grande exatidão.

O erro na determinação dos valores de QO<sub>2</sub> foi estimado pelo cálculo do desvio padrão. Os valores dos desvios padrões obtidos para o lodo doméstico e industrial foram 0,01 e 0,003 mg O<sub>2</sub> g SSV<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>, respectivamente. Cumpre destacar que os valores da velocidade específica de respiração endógena foram 0,018 mgO<sub>2</sub>/gSSVmin e 0,014 mgO<sub>2</sub>/gSSVmin para os lodos doméstico e industrial, respectivamente.

Os valores dos parâmetros cinéticos para o modelo de Andrews, para toda faixa de concentração de glicose estudada, e para o modelo de Monod, para faixa de concentração de glicose onde não foi observada inibição, com os respectivos erros padrões, para os diferentes lodos utilizados, estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Parâmetros cinéticos para degradação da glicose, obtidos pelos modelos de Monod e Andrews.

Lodo	Modelos	QO <sub>2max</sub> (mg O <sub>2</sub> g SSV <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	K <sub>S</sub> (mg DQO. L <sup>-1</sup> )	K <sub>i</sub> (mg DQO. L <sup>-1</sup> )
Doméstico	Andrews	0,164 ± 0,034	37,70 ± 25,85	915,77 ± 373,9
	Monod	0,101 ± 0,005	*	-
Industrial	Andrews	0,096 ± 0,002	*	33991,01 ± 9736,56
	Monod	0,097 ± 0,001	*	-

\* Os valores obtidos são negativos, o que tem significado para o ajuste do modelo, mas não para se tentar entender o fenômeno.

Para uma maior confiabilidade na determinação dos valores dos parâmetros cinéticos, seriam necessários outros pares de valores em concentrações de glicose inferiores àquelas em que a velocidade específica de consumo de oxigênio tornou-se independente da concentração de substrato, uma vez que se podem gerar inúmeras curvas com diferentes parâmetros cinéticos. Como os valores de K<sub>S</sub> obtidos tanto para o lodo doméstico quanto para o lodo industrial foram muito baixos, isto significa que para pequenos valores de concentrações de glicose, os microrganismos já atingiam a velocidade específica máxima de respiração. A baixa inibição da glicose ao lodo industrial pode ser verificada pelo alto valor da constante de inibição (K<sub>i</sub> = 33991,01 mg DQO/L) quando comparado com os valores obtidos para os ensaios cinéticos na presença de inibidor, conforme será visto nos sub-itens seguintes.

Conforme apresentado no capítulo 3 (item 3.3.2.2, pág. 75), os valores das constantes do modelo de Monod obtidos por Wang; Baltzis; Lewandowski (1996), para degradação da glicose, foram diferentes dos obtidos no presente trabalho. A diferença nos valores obtidos pode ser atribuída principalmente ao tipo de cultura utilizada. No caso do trabalho de Wang; Baltzis; Lewandowski (1996), a concentração de microrganismos é de uma cultura pura onde toda a biomassa é responsável pelo consumo da glicose. No presente trabalho, a concentração é do consórcio microbiano no qual somente uma fração da biomassa é responsável pela degradação do substrato. Por esta razão, os valores das velocidades específicas de respiração de ambos os trabalhos não podem ser comparados.

No estudo da inibição de compostos orgânicos voláteis na degradação da glicose, foi utilizada a metodologia de respirometria adaptada para a presença destes compostos, conforme apresentado no item 4.4.4 (pág. 84). A Figura 5.12 apresenta o efeito da concentração de glicose na velocidade específica de respiração utilizando a metodologia descrita acima, bem como o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod para o lodo industrial.

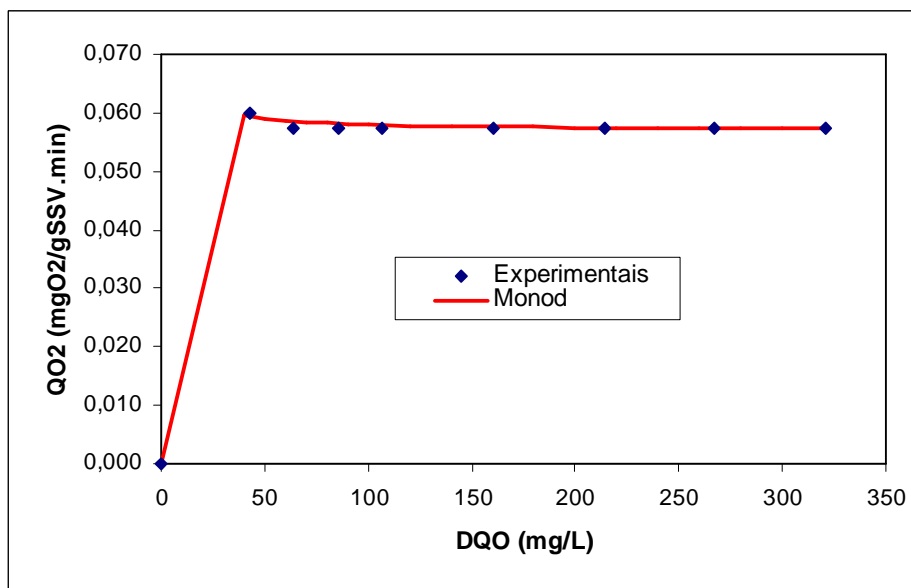


Figura 5.12. Velocidade específica de respiração em função da concentração de glicose e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod para o lodo industrial.

Os resultados mostraram que para toda a faixa de concentração de glicose estudada (0 a 321 mg DQO/L) não ocorreu variação significativa dos valores da velocidade específica de respiração (desvio padrão de 0,0009). O modelo de Monod ajustou os dados experimentais com grande eficiência ( $R^2 = 0,99$ ), fato este que pode ser explicado pela ausência de inibição pelo substrato na faixa de concentração de glicose estudada. A concentração de sólidos suspensos voláteis e a velocidade específica de respiração endógena foram 0,47 g/L e 0,006 mgO<sub>2</sub>/gSSV.min, respectivamente.

As constantes cinéticas do modelo de Monod estão mostradas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Constantes cinéticas do modelo de Monod para os ensaios respirométricos com glicose utilizando a metodologia de respirometria adaptada para compostos orgânicos voláteis.

$QO_{2max}$ (mg O <sub>2</sub> g SSV <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	$K_s$ (mg DQO. L <sup>-1</sup> )
0,057 ± 0,0003	*

\* Os valor é negativo, o que tem significado para o ajuste do modelo, mas não para se tentar entender o fenômeno.

### 5.5.2. Ensaios de inibição na presença de glicose

Nesta etapa, foram realizados experimentos com o objetivo de determinar o efeito inibitório de alguns compostos recalcitrantes presentes em efluentes de refinarias de petróleo (Tabela 5.1) na biodegradação da glicose.

A glicose foi adicionada numa faixa de concentração em que se imagina não existir variação significativa nos valores de  $QO_2$  devido à adição de glicose (Figuras 5.10 e 5.11). Devido a isto, a DQO em termos de glicose foi considerada fixada em 106,0 mg/L para todos os dados experimentais avaliados neste item.

Nestes ensaios os lodos foram coletados em períodos distintos, sendo provável que tenham distintas misturas de células, o que justifica os diferentes valores da velocidade específica de respiração para o consumo de glicose.

#### 5.5.2.1. Ensaios na presença de fenol

As Figuras 5.13 e 5.14 apresentam o efeito do aumento da concentração de fenol na velocidade de respiração para degradação da glicose para os lodos doméstico e industrial, respectivamente, assim como o ajuste do modelo cinético de Andrews.

Pode-se perceber na Figura 5.13 que o aumento da concentração de fenol diminuiu a atividade microbiana de um lodo doméstico, enquanto que a presença de fenol aumentou a atividade microbiana de um lodo industrial (Figura 5.14) até uma DQO de 166,17 mg/L. A partir deste valor, a velocidade específica de respiração começou a decrescer rapidamente. O aumento da velocidade de respiração com a adição de fenol

para o lodo industrial, deve-se a este lodo já ser aclimatado e, portanto, com o aumento da DQO houve um aumento da atividade aeróbia.

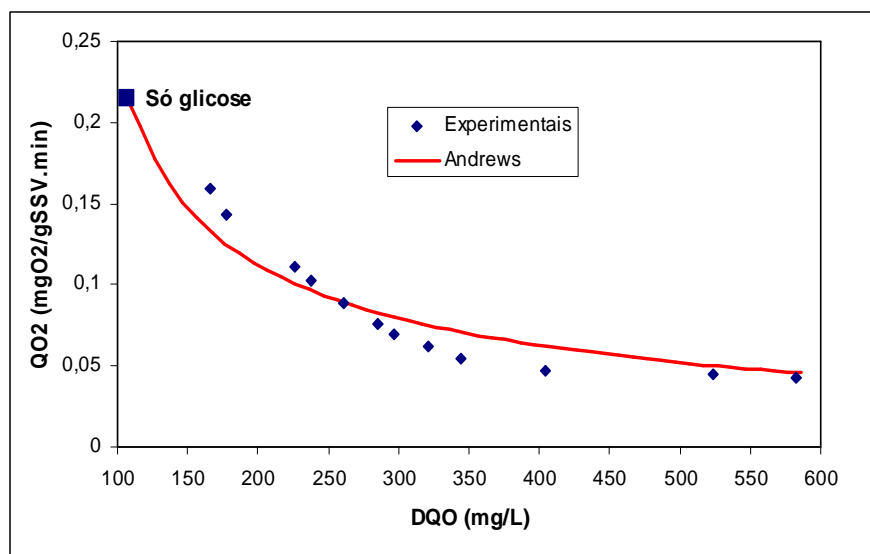


Figura 5.13. Velocidade específica de respiração em função da soma das concentrações de fenol e glicose e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews para o lodo doméstico.

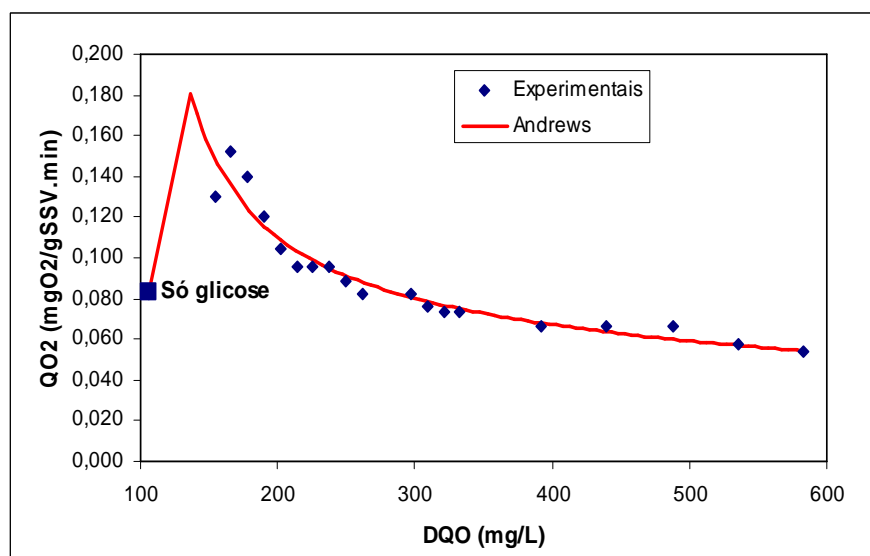


Figura 5.14. Velocidade específica de respiração em função da soma das concentrações de fenol e glicose e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews para o lodo industrial.

O modelo de Andrews ajustou bem os dados experimentais de todos os ensaios (Figuras 5.13 e 5.14).

Os valores da concentração de sólidos suspensos voláteis e da velocidade específica de respiração endógena para o lodo doméstico e industrial foram 3,43 g/L; 0,018 mg O<sub>2</sub> g SSV<sup>-1</sup>. min<sup>-1</sup> e 1,89 g/L; 0,022 mg O<sub>2</sub> g SSV<sup>-1</sup>. min<sup>-1</sup>, respectivamente.

A Tabela 5.5 mostra os parâmetros estimados pelo modelo de Andrews para estes ensaios.

Tabela 5.5. Parâmetros cinéticos do modelo de Andrews para biodegradação da glicose na presença de fenol, com os respectivos erros padrões.

Lodo	QO <sub>2max</sub> (mg O <sub>2</sub> g SSV <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	K <sub>s</sub> (mg. L <sup>-1</sup> )	K <sub>i</sub> (mg. L <sup>-1</sup> )
Doméstico	0,215*	**	152,21 ± 12,38
Industrial	0,083	**	840,46 ± 99,98

\* Velocidade específica máxima real para glicose como única fonte de carbono.

\*\* Os valores obtidos são negativos, o que tem significado para o ajuste do modelo, mas não para se tentar entender o fenômeno.

Os resultados dos ensaios de degradação da glicose na presença de fenol com diferentes tipos de lodos (doméstico e industrial), mostram que consideráveis diferenças existem no metabolismo das biomassas. O lodo industrial foi menos inibido pela presença do fenol que o lodo doméstico. Isto pode ser observado pelos valores da constante de inibição para o lodo industrial (K<sub>i</sub> = 840,46 mg DQO/L), mais de cinco vezes maior em relação ao lodo doméstico (K<sub>i</sub> = 152,21 mg DQO/L).

A Figura 5.15 mostra a porcentagem de inibição da biomassa heterotrófica, em relação ao valor obtido de QO<sub>2</sub> para o ensaio com glicose como única fonte de carbono, em função da concentração de fenol utilizada, tanto para o lodo doméstico quanto para o lodo industrial, bem como o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.

Observa-se, na Figura 5.15, que a inibição, para uma mesma faixa de variação da concentração de fenol (0 a 200 mg/L), foi superior com o inóculo do sistema de tratamento de efluente doméstico quando comparada à obtida com o inóculo da indústria petroquímica.



Os resultados mostram que para uma concentração de fenol de 52 mg/L, foi observada uma inibição de 50% da atividade do lodo doméstico enquanto para o lodo industrial, foi verificada uma inibição máxima de 35% para uma concentração de fenol de 200 mg/L.

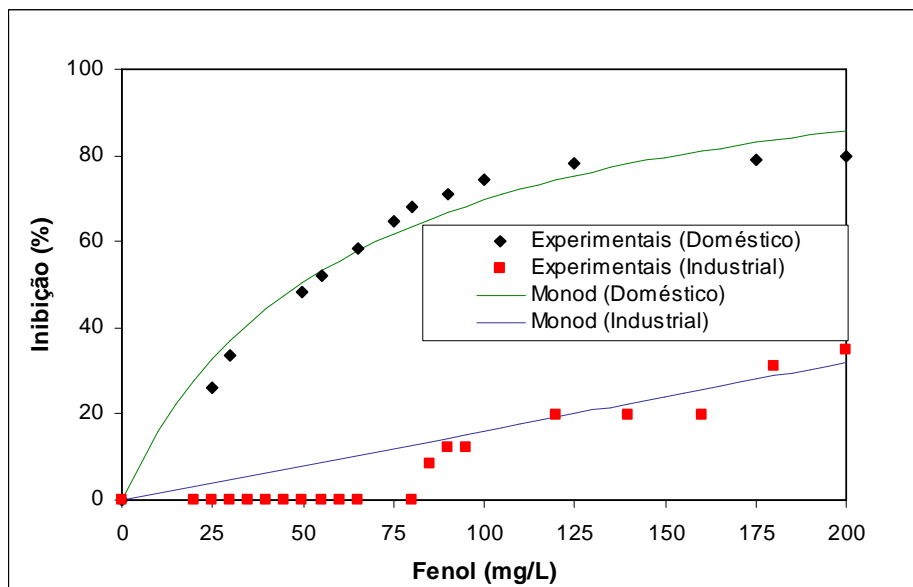


Figura 5.15. Inibição da biomassa em função concentração de fenol para o lodo doméstico e industrial e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.

Por apresentar maior resistência ao fenol, o lodo da indústria petroquímica foi selecionado para realização dos ensaios de inibição da respiração para os outros compostos tóxicos estudados neste trabalho, bem como para o estudo de adaptação, cujos dados serão apresentados nos itens subseqüentes.

### 5.5.2.2. Ensaio na presença de sal

A Figura 5.16 apresenta a influência da salinidade na velocidade de degradação da glicose, bem como o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews. A salinidade foi expressa pela concentração de cloreto.

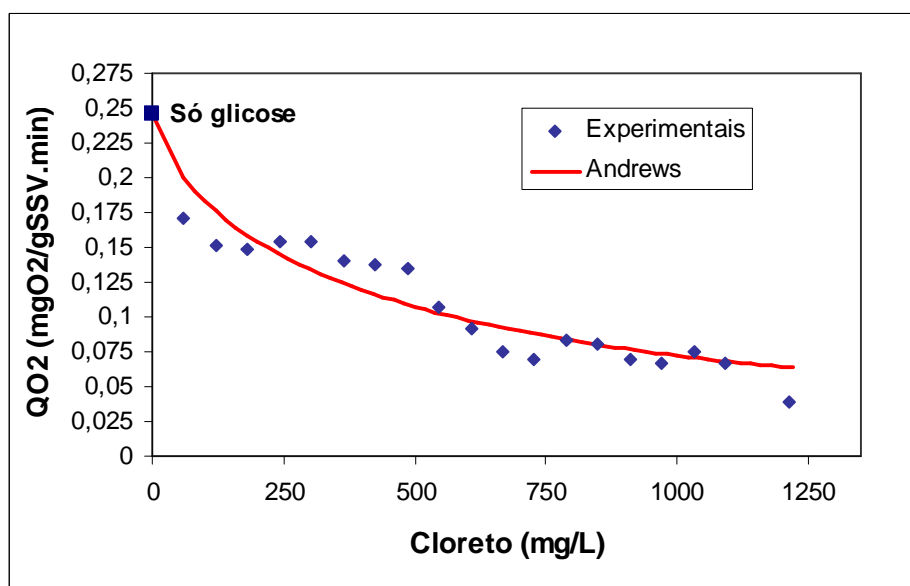


Figura 5.16. Velocidade específica de respiração em função da concentração de cloreto e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews.

Os resultados mostram que a salinidade exerceu efeito inibitório na velocidade de degradação da glicose. O bom ajuste do modelo de Andrews aos dados experimentais foi comprovado pelo elevado valor do coeficiente de correlação ( $R^2 = 0,90$ ). A velocidade específica de respiração endógena e a concentração de Sólidos Suspensos Voláteis foram  $0,014 \text{ mgO}_2/\text{gSSV}\cdot\text{min}$  e  $2,15 \text{ g/L}$ , respectivamente.

A Figura 5.17 apresenta a porcentagem de inibição da biomassa, em relação ao máximo valor da velocidade específica de consumo de oxigênio obtido no ensaio com glicose como única fonte de carbono ( $0,246 \text{ mg de O}_2/\text{g SSV}\cdot\text{min}$ ), em função da concentração de cloreto, bem como o ajuste do Modelo de Monod. Os resultados mostram que ocorreu um aumento da inibição da atividade metabólica pela presença de quantidades crescentes de sal na solução. A concentração de cloreto que causou cerca de 50% de inibição foi  $480 \text{ mg/L}$ .

Conforme descrito no item 3.3.2.1 (pág. 74), Perneti; Palma; Merli (2003) evidenciaram que a presença de elevadas concentrações de cloreto de sódio provoca uma elevada inibição da biomassa, o que corrobora com os resultados observados no presente trabalho.

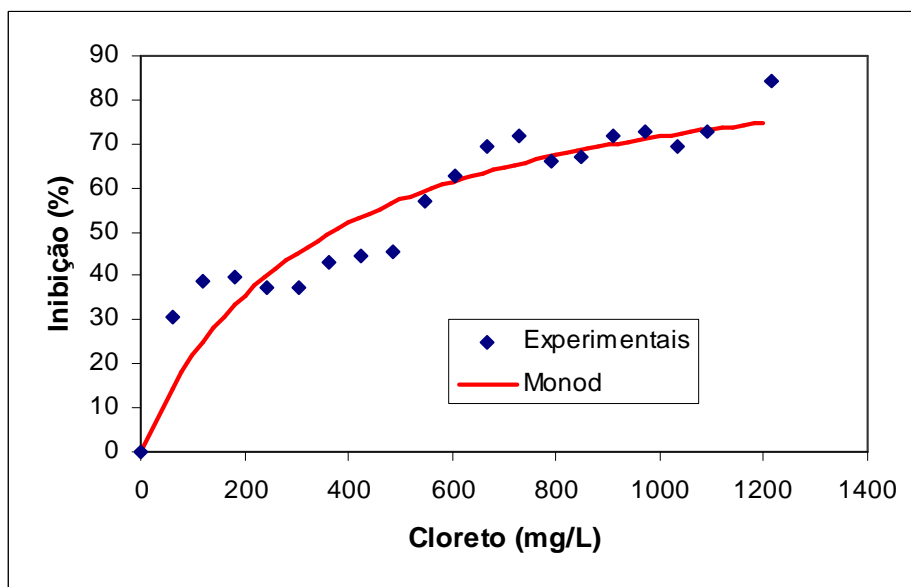


Figura 5.17. Inibição da biomassa em função da concentração de cloreto e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.

Os Parâmetros cinéticos do Modelo de Andrews com os respectivos erros padrões são mostrados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Parâmetros cinéticos para degradação da glicose na presença de sal obtidos pelo modelo Andrews, com os respectivos erros padrões.

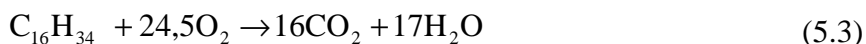
QO <sub>2</sub> max (mg O <sub>2</sub> g SSV <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	K <sub>s</sub> (mg. L <sup>-1</sup> )	K <sub>i</sub> (mg. L <sup>-1</sup> )
0,246*	**	454,37±32,11

\* Velocidade específica máxima real para glicose como única fonte de carbono.

\*\* O valor é negativo, o que tem significado para o ajuste do modelo, mas não para se tentar entender o fenômeno.

### 5.5.2.3. Ensaios na presença de óleo diesel

Nesta etapa, a concentração de óleos e graxas representada pelo óleo diesel foi expressa em DQO (Figura 5.18) pela relação estequiométrica (3,47 g de DQO/ g de óleo diesel) obtida da seguinte reação (Harper, 1976):



A Figura 5.18 apresenta os resultados experimentais para avaliação do efeito do aumento da concentração do óleo diesel na biodegradação da glicose, bem como o ajuste do modelo de Andrews Modificado (Equação 2.32).

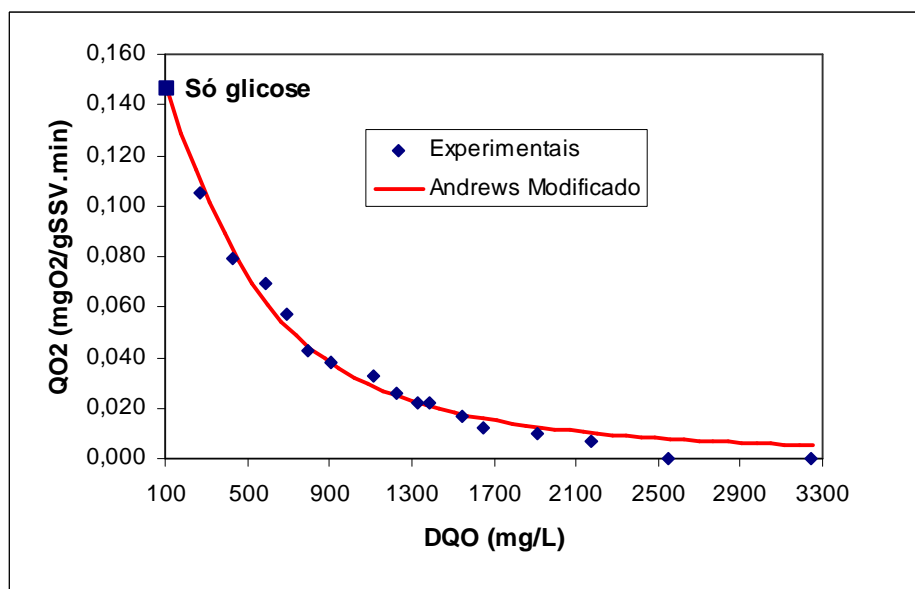


Figura 5.18. Velocidade específica de respiração em função da soma das concentrações de óleo diesel e glicose e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews.

Os resultados mostram que com o aumento da concentração de óleo ocorreu uma diminuição brusca nos valores da velocidade específica de respiração. Para uma concentração da mistura (glicose + óleo diesel) em torno de 2500 mg/L, a velocidade específica de respiração das células foi igual à da respiração endógena. Como a inibição do óleo diesel é muito forte, sugere-se fortemente a eliminação dos óleos nos efluentes para um tratamento biológico.

A velocidade específica de respiração endógena e a concentração de Sólidos Suspensos Voláteis foram 0,005 mgO<sub>2</sub>/gSSV.min e 2,51 g/L, respectivamente.

O modelo cinético de Andrews Modificado foi apropriado para correlacionar os dados experimentais ( $R^2 = 0,99$ ) devido à grande inibição da respiração pela presença de elevadas concentrações de óleo.

As constantes cinéticas do Modelo de Andrews Modificado, com os respectivos erros padrões, são mostradas na Tabela 5.7.

Tabela 5.7. Parâmetros cinéticos do Modelo de Andrews Modificado para biodegradação da glicose na presença de óleo diesel.

$QO_{2max}$ (mg O <sub>2</sub> g SSV <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	Ks (mg. L <sup>-1</sup> )	Ki (mg. L <sup>-1</sup> )	n
0,146*	**	492,66±18,21	1,74±0,09

\* Velocidade específica máxima real para glicose como única fonte de carbono.

\*\* O valor é negativo, o que tem significado para o ajuste do modelo, mas não para se tentar entender o fenômeno.

A Figura 5.19 apresenta a porcentagem de inibição da biomassa heterotrófica, em relação ao máximo valor da velocidade específica de consumo de oxigênio (somente glicose como fonte de carbono), em função da concentração de óleo diesel, bem como o ajuste do Modelo de Monod.

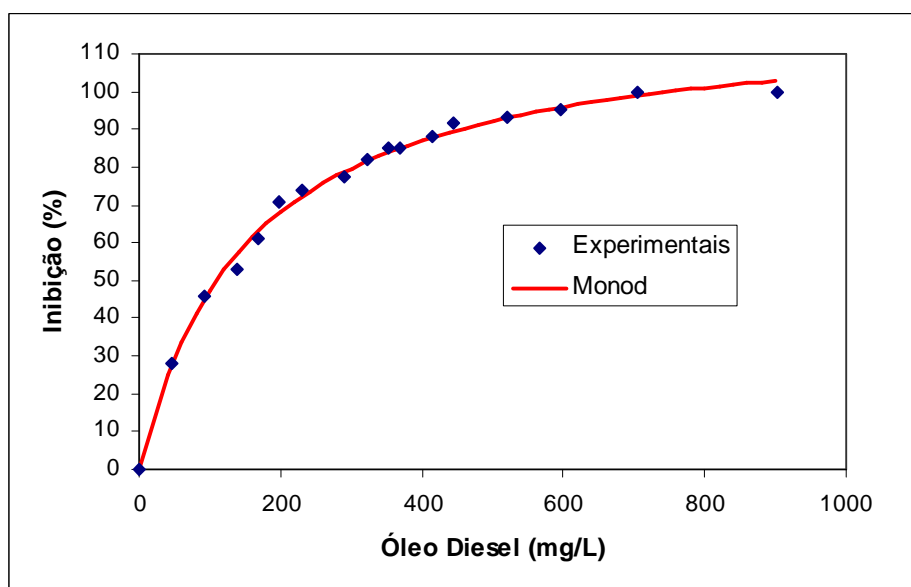


Figura 5.19. Inibição da biomassa em função da concentração de óleo diesel e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.

Pode-se perceber que com o aumento da concentração de óleo diesel, a biomassa diminuiu sua atividade metabólica. Para uma concentração de 120 mg/L do composto inibidor, foi observada uma inibição de aproximadamente 50% da capacidade de respiração das células.

#### 5.5.2.4. Ensaio na presença de amônia

Na Figura 5.20, pode-se observar o efeito do aumento da concentração do íon amônio na velocidade específica de respiração para degradação da glicose.

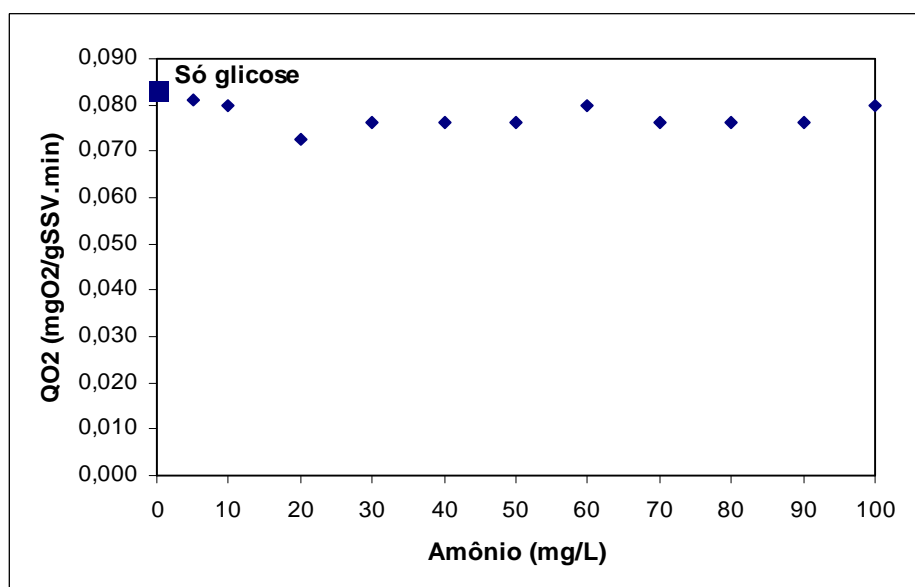


Figura 5.20. Velocidade específica de respiração em função da concentração de amônio.

Percebe-se que para a faixa de concentração de amônia estudada (0 – 100 mg/L), não foi observada alteração significativa na velocidade específica de respiração para consumo da glicose (primeiro ponto experimental da Figura 5.20). Este fato pode ser atribuído à utilização de um lodo com atividade nitrificante (autotrófica) desprezível com relação à das heterotróficas, o que explica pelo fato do lodo não estar aclimatado à presença de amônio.

### 5.5.2.5. Ensaios na presença de benzeno e tolueno

No sentido de avaliar a melhor metodologia para os ensaios respirométricos na presença de benzeno e tolueno, um estudo foi realizado com o objetivo de avaliar a perda por evaporação do benzeno nos ensaios de respirometria convencional. Estes resultados são mostrados na Figura 5.21.

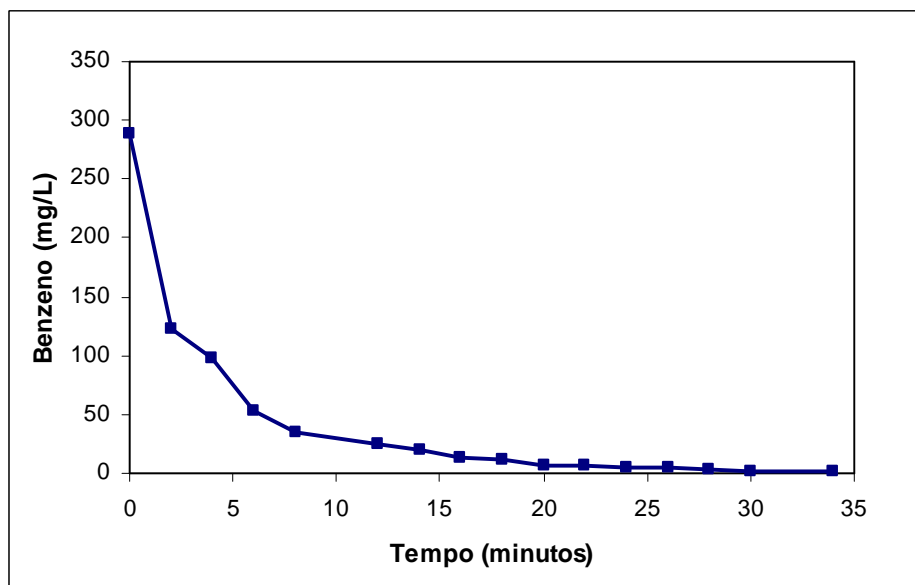


Figura 5.21. Variação da concentração de benzeno com o tempo para o sistema sob agitação e aeração.

Os resultados mostraram que a evaporação ocorre de forma bastante rápida, observando uma queda da concentração inicial de 289,09 a 2,29 mg/L (99,2%) em apenas 30 minutos de agitação e aeração. O mesmo comportamento foi observado para o tolueno.

Como é um processo de evaporação, admite-se que a perda de benzeno tende a uma cinética de primeira ordem, ou seja, a velocidade de desaparecimento de benzeno é proporcional a sua concentração.

A análise do estudo cinético de evaporação revela que compostos orgânicos voláteis, tais como benzeno e tolueno, não devem inibir microrganismos em processos de lodos ativados presentes em concentrações encontradas em efluentes de refinarias de petróleo, pois estes compostos seriam perdidos por evaporação durante o tratamento

biológico. Contudo, ensaios de toxicidade são importantes para investigar o impacto destes compostos na digestão anaeróbia, já que nesse processo é provável que ocorra o acúmulo de tóxicos voláteis no reator biológico.

Nesta etapa, a metodologia de respirometria adaptada para compostos orgânicos voláteis (item 4.4.4, pág. 84) foi escolhida para o estudo de inibição.

Nos resultados apresentados a seguir, as concentrações de benzeno e tolueno foram expressas em DQO pelas relações estequiométricas 3,08 mg DQO/mgbenzeno e 3,13 mgDQO/mg tolueno obtidas das reações (5.4) e (5.5), respectivamente.



As Figuras 5.22 e 5.23 apresentam os valores da velocidade específica de respiração como função da concentração da mistura (inibidor + glicose) para o benzeno e tolueno como compostos inibidores, respectivamente, bem como o ajuste do modelo cinético de Andrews.

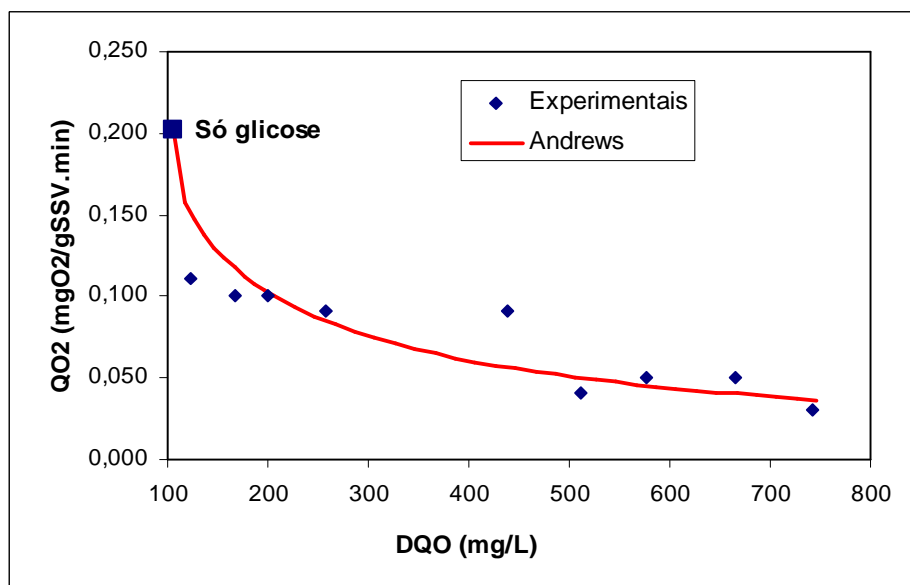


Figura 5.22. Velocidade específica de respiração em função da soma das concentrações benzeno e glicose expressa em DQO e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews.



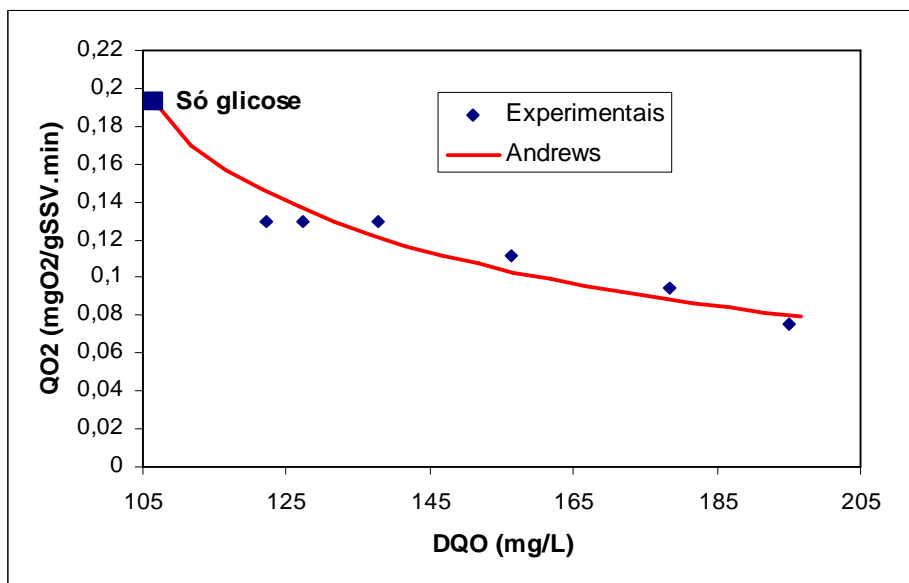


Figura 5.23. Velocidade específica de respiração em função da soma das concentrações tolueno e glicose expressa em DQO e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews.

Os resultados mostraram uma diminuição da velocidade específica de respiração com o aumento da concentração do composto inibidor. O modelo de Andrews mostrou-se capaz de representar a inibição do benzeno e tolueno na velocidade específica de consumo de oxigênio para remoção da glicose.

Conforme apresentado no item 3.3.2.1 (pág. 69), Volskay Jr.; Grady Jr.; Tabak (1990) comprovaram o efeito inibitório do clorobenzeno e tolueno na biodegradação do ácido butírico mesmo com lodo aclimatado à presença destes compostos, o que corrobora com os resultados encontrados neste trabalho.

Conforme descrito no item 3.3.2.1 (pág. 75), Bacicurinsk (2008) demonstrou que a utilização do sistema de lodos ativados para o tratamento de gases emanados de fontes abertas tem se mostrado promissor para remoção de compostos orgânicos voláteis (COV).

As constantes cinéticas do Modelo de Andrews obtidos neste trabalho com os respectivos erros padrões estão apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9. Parâmetros cinéticos para degradação da glicose na presença de benzeno e tolueno obtidos pelo modelo Andrews, com os respectivos erros padrões.

Inibidor	QO <sub>2</sub> max (mg O <sub>2</sub> g SSV-1. min-1)	K <sub>s</sub> (mg. L-1)	K <sub>i</sub> (mg. L-1)
Benzeno	0,202*	**	163,2±39,43
Tolueno	0,193*	**	98,66±12,41

\* Velocidade específica máxima real para glicose como única fonte de carbono.

\*\* Os valores são negativos, o que tem significado para o ajuste do modelo, mas não para se tentar entender o fenômeno.

As Figuras 5.24 e 5.25 apresentam a porcentagem de inibição da biomassa, em relação ao máximo valor da velocidade específica de consumo de oxigênio obtido no ensaio com glicose como única fonte de carbono, em função da concentração de benzeno e tolueno, respectivamente, bem como o ajuste do modelo cinético de Monod.

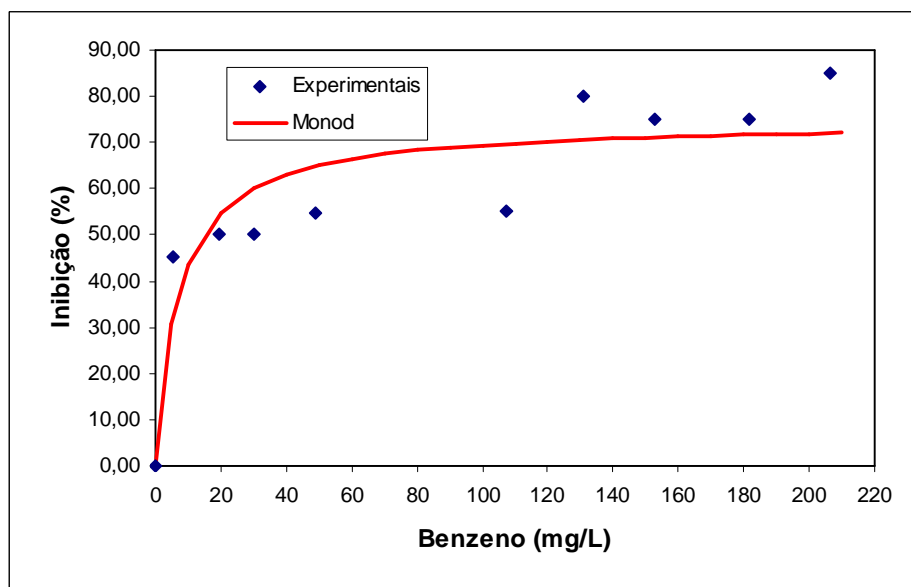


Figura 5.24. Inibição da biomassa em função da concentração de benzeno e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.

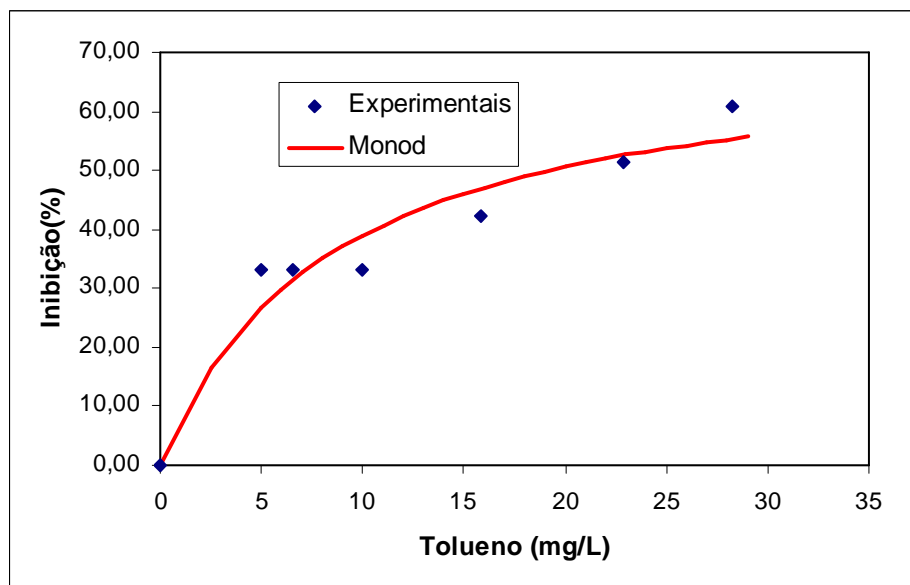


Figura 5.25. Inibição da biomassa em função da concentração de tolueno e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.

Os resultados obtidos mostraram que ocorreu um aumento da inibição da atividade metabólica pela presença de concentrações crescentes de benzeno e tolueno na solução. As concentrações de benzeno e tolueno que causaram cerca de 50% de inibição (EC50) foram cerca de 20 mg/L.

Os valores de EC50 obtidos por Volskay Jr. & Grady Jr. (1988) para clorobenzeno e tolueno, conforme apresentado no item 3.3.2.1 (pág. 69), foram diferentes dos obtidos neste trabalho. Esta diferença pode ser explicada pelo grau de adaptação das biomassas utilizadas em ambos os estudos. Volskay Jr. & Grady Jr. (1988) utilizaram um lodo totalmente aclimatado à presença destes compostos, enquanto que neste estudo utilizou-se uma biomassa não adaptada.

## 5.6 Adaptação

Esta etapa do trabalho teve como objetivo realizar a adaptação da biomassa à presença dos compostos recalcitrantes apresentados na Tabela 4.6, sendo iniciada em 08 de junho de 2004 e finalizada em 17 de janeiro de 2005, com a utilização do lodo da indústria petroquímica para o sistema de lodos ativados em escala de laboratório. Esta

adaptação foi realizada através da caracterização de estados estacionários correspondente a dois diferentes tempos de detenção hidráulico: 31,2 e 20,4 horas.

Os resultados das análises físico-químicas e bioquímicas realizadas para tempos de detenção hidráulico ( $\theta_H$ ) de 31,2 e 20,4 horas são apresentados nas Tabelas C.1 e C.2 do Anexo C, respectivamente.

A análise estatística mostrou que os dados referentes a todas as grandezas determinadas (DQO, fenol, pH, OD, SST, SSV, IVL e  $QO_2$ ) ajustaram-se melhor à distribuição normal, sendo a mediana o parâmetro mais representativo.

O desvio padrão e a determinação dos limites máximos e mínimos foram utilizados como medida de dispersão das grandezas determinadas.

As Tabelas apresentadas no Anexo C.4-1, C.4-2 e C.4-3 apresentam os valores das medianas, limites máximos e mínimos e faixas de variação para a alimentação, tanque de aeração e efluente final, respectivamente, para os valores pesquisados durante esta fase de adaptação.

Os resultados alcançados para as grandezas anteriormente mencionadas foram bastante satisfatórios, demonstrando excelente remoção de matéria orgânica pelo sistema de lodos ativados em escala de bancada para os dois tempos de detenções hidráulicos médios utilizados.

### **5.6.1. Tempo de detenção hidráulico de 31,2 horas**

A adaptação do lodo biológico iniciou-se no dia 08/06/04 com uma solução sintética apresentada na Tabela 4.5 acrescida de fenol como composto inibidor numa concentração de 7 mg/L. Após 11 dias de adaptação, ocorreu o vazamento de lodo para dentro da bomba peristáltica devido ao rompimento da mangueira de recirculação, ocasionando a paralisação da bomba. Adicionou-se 2 litros de lodo no tanque de aeração e reiniciou-se a adaptação da biomassa após 15 dias de tratamento.

Após 28 dias foi observada uma grande perda de sólidos pela má floculação do lodo biológico e pelo vazamento da massa líquida do tanque de aeração, decorrente de entupimento observado na tubulação de interligação do tanque de aeração com o decantador secundário.

Após 35 dias, a bomba peristáltica parou novamente de funcionar pelo vazamento do lodo da mangueira de recirculação, a adaptação foi reiniciada no dia 26/08/05.

Após 80 dias, cloreto de sódio e óleo diesel foram adicionados à composição da solução sintética nas concentrações indicadas na Tabela 4.6.

Após 96 dias, a concentração de fenol foi diminuída para cerca de 2,3 mg/L e após 100 dias de tratamento foram adicionados todos os inibidores da solução sintética na composição apresentada na Tabela 4.6.

Os valores da DQO solúvel obtidos nas amostras provenientes do tanque de alimentação variaram de 196,08 a 1131,5 mg/L (Tabela C.1). No efluente do decantador secundário, as concentrações de DQO total variaram de 0 a 139,16 mg/L (Tabela C.1), enquanto que as concentrações de DQO solúvel variaram de 0 a 46,28 mg/L (Tabela C.1). As eficiências de remoção medianas foram de 96,58 e 99,04% para DQO total e solúvel, respectivamente (Tabela C.3).

Os valores nulos de DQO podem ser creditados ao erro envolvido na análise. Segundo Dezotti (2003), o erro médio estimado na análise de DQO é da ordem de 10%.

A Figura 5.26 apresenta ao longo do tempo as variações das concentrações de DQO solúvel do conteúdo do tanque de alimentação e DQO total e solúvel do efluente do decantador secundário.

Baseado na Figura 5.26 pode-se verificar uma considerável variação nos valores da DQO da alimentação. Essa ocorrência pode ter sido causada pelo aumento da DQO afluyente pela adição gradativa dos compostos tóxicos objetos deste estudo.

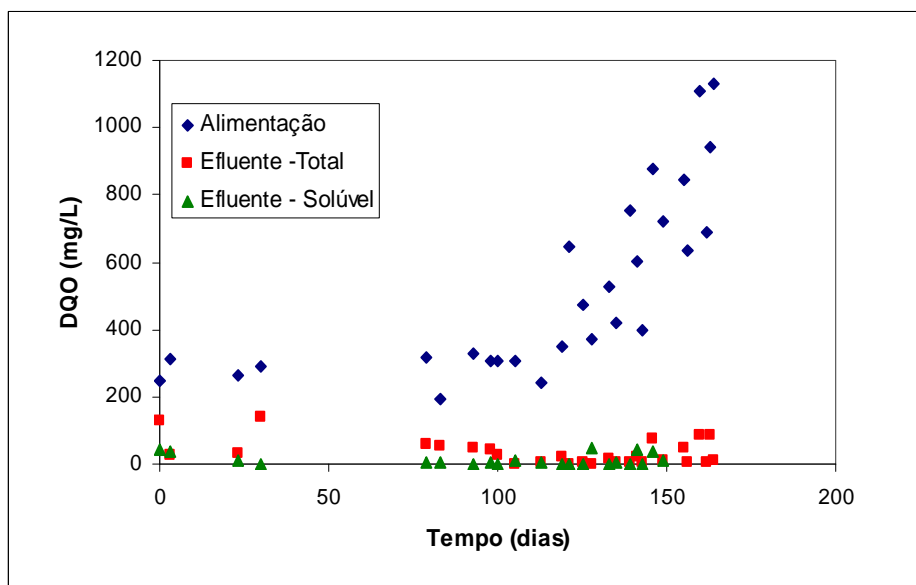


Figura 5.26. Concentrações de DQO solúvel na alimentação e DQO total e solúvel no efluente final do sistema de lodo ativado.

A Figura 5.27 apresenta as eficiências de remoção de DQO total e solúvel em função do tempo para o sistema de lodos ativados.

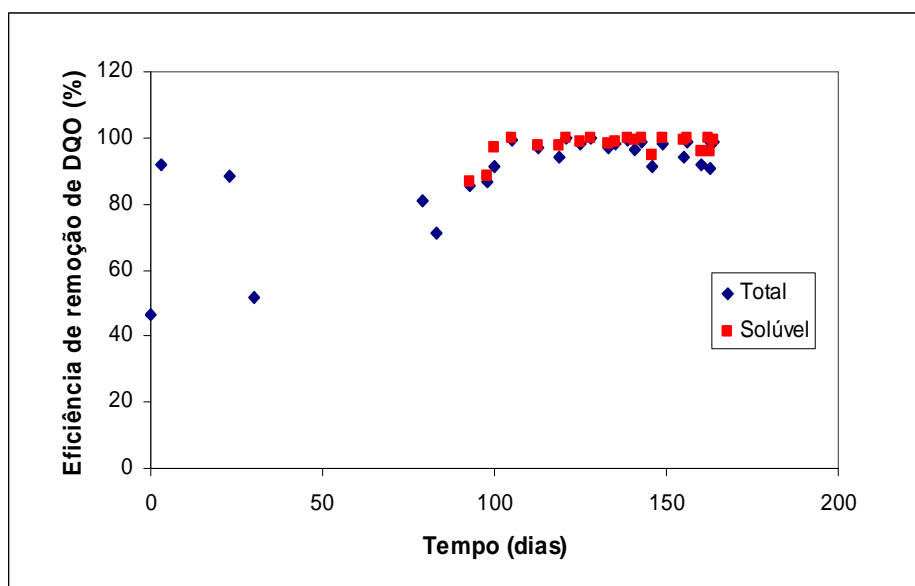


Figura 5.27. Eficiências de remoção de DQO total e solúvel para o sistema de lodos ativados.

Observa-se na Figura 5.27 uma rápida adaptação da biomassa ao despejo sintético utilizado nesta fase do trabalho. A queda da eficiência observada após 30 dias de adaptação (08/07/2008) foi devido à perda de sólidos pelo sistema, conforme mencionado anteriormente. Os valores mais elevados da eficiência de remoção de DQO solúvel em relação aos obtidos para DQO total (Figura 5.27) indicam que a presença de sólidos no efluente final contribuiu para o aumento da DQO total efluente.

A Figura 5.28 apresenta as variações das concentrações de fenol afluente e efluente e a eficiência de remoção de fenol em função do tempo no período estudado.

Apesar dos problemas operacionais ocorridos, o sistema apresentou um excelente desempenho na remoção de fenol, comprovando a facilidade de biodegradação desse composto, para a faixa de concentração de fenol afluente estudada neste trabalho, em sistemas de lodos ativados com uma biomassa já adaptada.

As concentrações de fenol variaram de 1,77 a 11,15 mg/L na alimentação (Tabela C.1). O efluente apresentou concentrações de fenol de 0,006 a 1,27 mg/L (Tabela C.1), representando remoções da ordem de 98,05% (Tabela C.3).

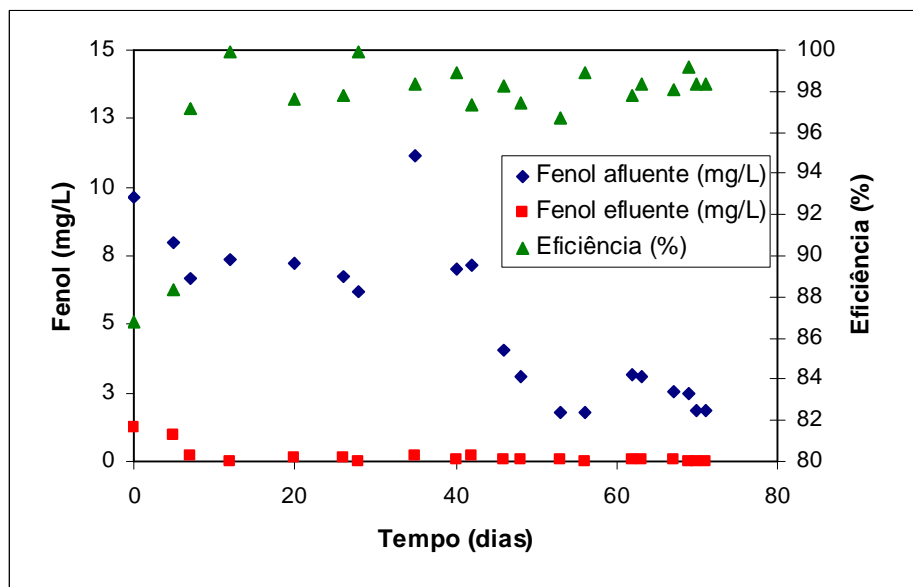


Figura 5.28. Variação da concentração de fenol na alimentação e efluente e eficiência de remoção de fenol para o sistema de lodos ativados.

Os resultados obtidos neste trabalho para remoção de fenol foram superiores aos apresentados por outros autores (Diez et al., 2002; Assalin & Duran, 2004) que estudaram o efeito do tempo de detenção hidráulico na degradação do fenol em sistemas de lodos ativados, conforme apresentado no item 3.1 (pág. 54) do presente trabalho.

Conforme apresentado no item 3.1 (pág. 54), Silva; Coelho; Araújo (2002) obtiveram resultados de eficiência de remoção de fenol similares aos encontrados neste trabalho, mesmo com concentrações de fenol variando até 100 mg/L.

A variação de pH nas amostras coletadas no interior do tanque de aeração está apresentada na Figura 5.29.

Os resultados mostram uma pequena variação nos valores de pH. O valor médio do pH com o respectivo desvio padrão foi  $7,2 \pm 0,3$ .

Segundo Bonatti; Rebelo; Barcellos (2005), o pH deve ser corrigido para 7,0 para atingir a velocidade máxima de remoção de matéria orgânica em estações de tratamento biológico de efluentes. Logo, no presente estudo, o pH foi mantido numa faixa adequada para atingir elevadas remoções de matéria orgânica.

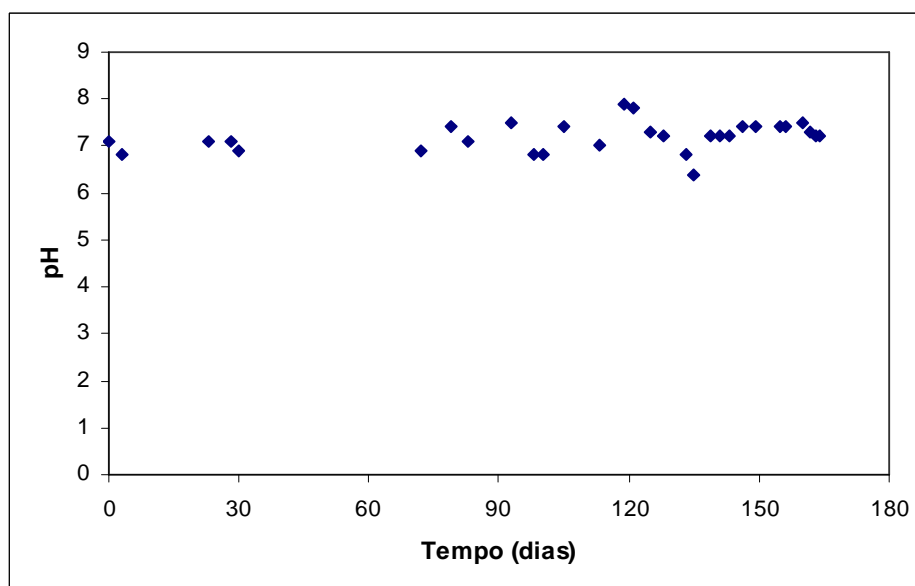


Figura 5.29. Valores de pH no interior do tanque de aeração do sistema de lodos ativados.

No que diz respeito às concentrações de SST e SSV no interior do tanque de aeração, ocorreram variações de 1,10 a 3,97g SST/L e 0,98 a 3,73g SSV/L, respectivamente (Tabela C.1).

A tendência crescente apresentada pelas concentrações de SST e SSV no interior do tanque de aeração pode ser observada na Figura 5.30.

Apesar das condições desfavoráveis de sedimentabilidade do lodo (ver os valores de IVL na Tabela C.1), as concentrações de SST e SSV foram controladas pela realização dos seguintes procedimentos operacionais:

1. Interrupção da retirada de sólidos para controle da idade de lodo do sistema durante os períodos críticos;
2. Agitação do conteúdo do decantador secundário com a finalidade de provocar o despreendimento dos gases e melhorar a sedimentabilidade do lodo;
3. Aumento da razão de recirculação para 1:5, na tentativa de atenuar o efeito causado pela flotação do lodo armazenado no decantador secundário.



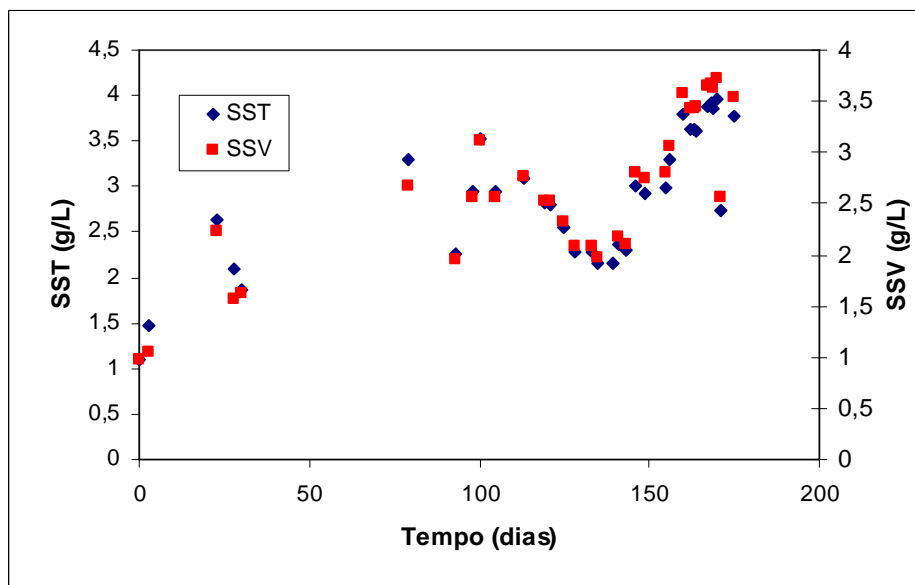


Figura 5.30. Variação da concentração de SST e SSV no tanque de aeração do sistema de lodos ativados.

As relações alimento/microrganismo aplicadas e as concentrações de oxigênio dissolvido variaram de 0,03 a 0,26 g DQO/g SSV.dia e 4,1 a 7,6 mg/L, respectivamente para o tanque de aeração do sistema de lodos ativados (Tabela C.1).

### 5.6.2. Tempo de detenção hidráulico médio de 20,4 horas

Esta fase de adaptação teve início no dia 06 de dezembro de 2004, com a utilização do despejo sintético apresentado nas Tabelas 4.5 e 4.6 como solução de alimentação. Os principais problemas operacionais constatados nesta fase de adaptação são listados a seguir:

- 1) Vazamento de uma parte do lodo presente no sistema devido à ruptura da mangueira de recirculação após 5 dias. A adaptação foi reiniciada após 9 dias com adição de 2 litros de uma amostra de lodo ainda não adaptada à solução sintética;
- 2) Nos dias 02/01/05 (27 dias) e 09/01/05 (34 dias) foram observados vazamento de uma parte do lodo pelo vazamento da massa líquida do tanque de aeração, ocasionado pelo entupimento na mangueira de interligação do tanque de aeração com o decantador

secundário. Como a perda do lodo foi pequena, foi possível recuperar a concentração de sólidos original apenas com a adição da solução sintética;

3) Após 37 dias, o transístor responsável pelo controle da velocidade de rotação da bomba peristáltica queimou, fazendo com que a vazão de alimentação aumentasse para 12,42 L/dia (Tabela C.2).

As relações alimento/microrganismo aplicadas e as concentrações de oxigênio dissolvido variaram de 0,206 a 0,783 g DQO/g SSV.dia e 1,9 a 5,8 mg/L, respectivamente para o tanque de aeração do sistema de lodos ativados (Tabela C.1).

Os resultados de DQO solúvel nas amostras coletadas do interior do tanque de alimentação apresentaram uma faixa de variação de 727,65 a 1374,10 mg/L (Tabela C.2), enquanto que as amostras no efluente do decantador secundário variaram de 2,52 a 199,19 mg/L e 0 a 153,02 mg/L para as concentrações de DQO total e solúvel (Tabela C.2), respectivamente. O valor nulo de DQO solúvel obtido é devido ao erro experimental envolvido na análise dessa grandeza.

A Figura 5.31 indica as variações da DQO solúvel no tanque de aeração e das concentrações de DQO total e solúvel no efluente final ao longo do tempo.

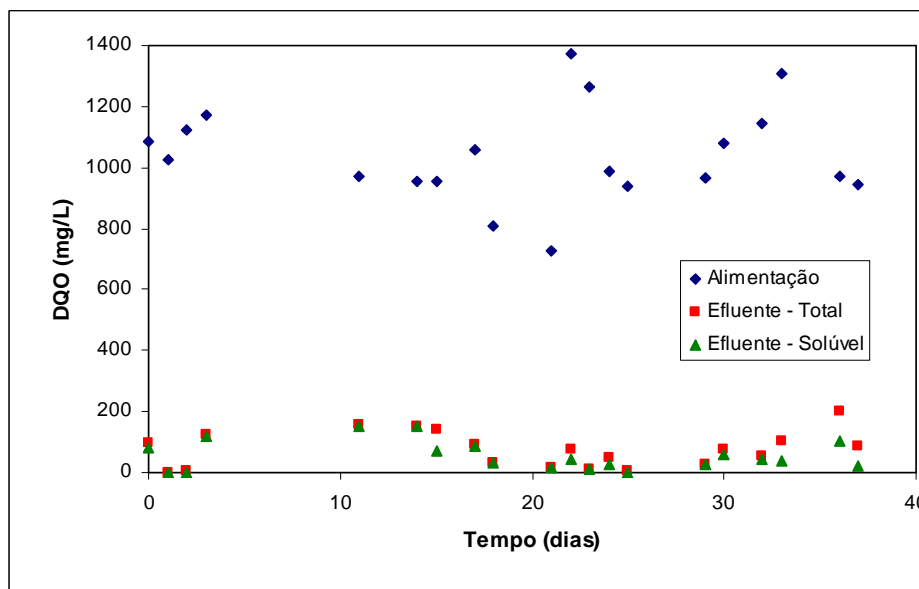


Figura 5.31. Variação da concentração de DQO na alimentação e de DQO total e solúvel no efluente final do sistema de lodos ativados.

Pode-se observar na Figura 5.31 que não ocorreram oscilações tão acentuadas nas concentrações de DQO do tanque de alimentação quanto as observadas na primeira fase de adaptação ( $\theta_H = 31,2$  horas). Os valores mais constantes da DQO afluyente são devido à utilização de uma solução de alimentação com composição constante e provavelmente à maior homogeneização no preparo do despejo sintético.

A Figura 5.32 apresenta as eficiências de remoção de DQO total e solúvel para o sistema de lodos ativados.

A presença de sólidos no efluente final do processo biológico contribuiu para a diminuição das eficiências de remoção DQO total efluente quando comparado com os valores obtidos para DQO solúvel efluente (Figura 5.33). A queda da eficiência de remoção de DQO observada após 37 dias foi devido a elevada carga orgânica (0,783 gDQO/gSSV.dia) adicionada ao sistema, ocasionada pelo aumento da vazão de alimentação verificada neste dia.

As eficiências de remoção medianas de DQO total e solúvel foram elevadas e iguais 93,84 e 96,56%, respectivamente (Tabela C.3), não sendo verificado efeito inibitório na degradação da DBO solúvel devido à presença dos compostos tóxicos apresentados na Tabela 4.6, estando de acordo com os resultados dos ensaios de respirometria com lodo adaptado apresentados no item 5.7 deste trabalho.

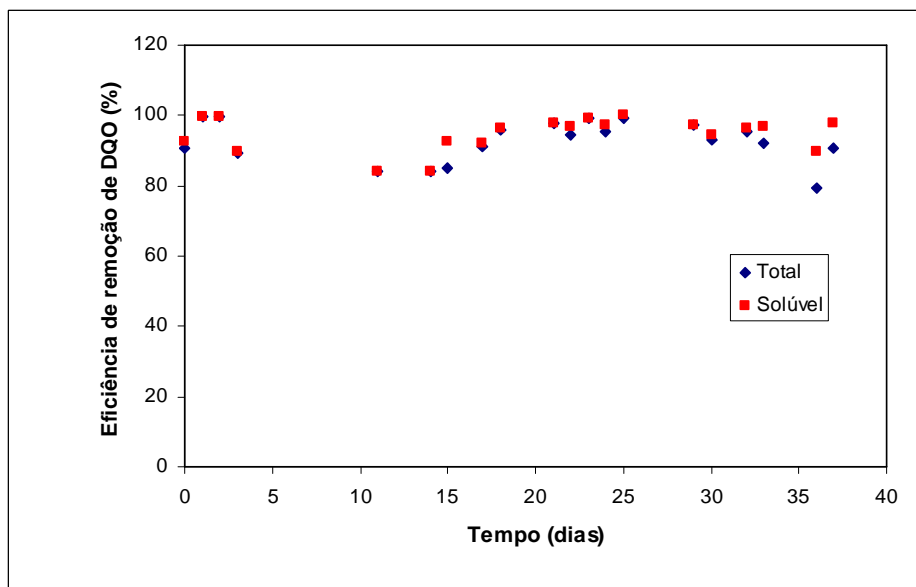


Figura 5.32. Eficiências de remoção de DQO total e solúvel para o sistema de lodos ativados.

A Figura 5.33 apresenta as variações das concentrações de fenol afluente e efluente e a eficiência de remoção de fenol em função do tempo no período estudado.

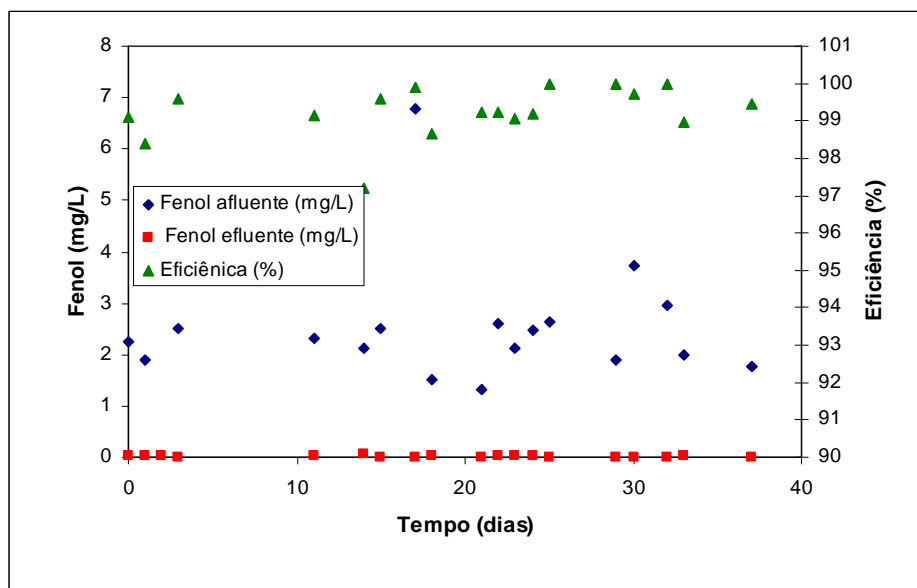


Figura 5.33. Variação da concentração de fenol na alimentação e efluente e eficiência de remoção de fenol para o sistema de lodo ativado.

As concentrações de fenol apresentaram pequenas variações (desvios padrões na alimentação e no efluente do sistema de lodos ativados de 0,14 e 0,014, respectivamente). Como podem ser observadas na Figura 5.33, as eficiências de remoção de fenol foram maiores que 99% (Tabela C.3), o que sugere que para concentrações baixas de fenol não é necessária a utilização de um processo fotoquímico como pré-tratamento de um sistema de lodos ativados.

As concentrações de fenol variaram de 1,33 a 2,94 mg/L para a alimentação (Tabela C.2) e de 0 – 0,06 mg/L para o efluente do sistema de lodos ativados (Tabela C.2).

A Figura 5.34 apresenta as variações do pH para o tanque de aeração do sistema de lodos de lodos ativados nessa fase de adaptação. Os valores pH do tanque de aeração foram aproximadamente constantes e em torno de 7,0.

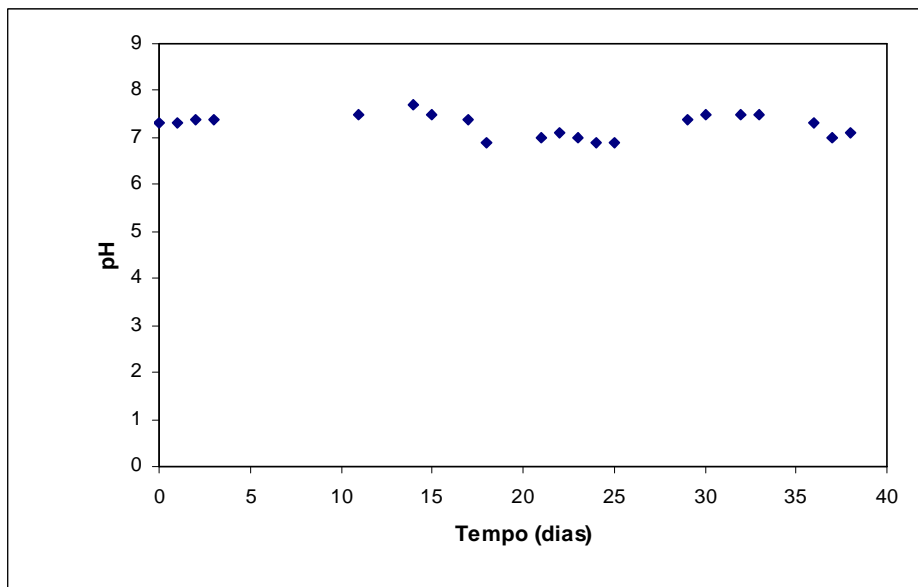


Figura 5.34. Variação dos valores de pH no interior do tanque de aeração do sistema de lodos ativados.

A Figura 5.35 apresenta as variações das concentrações de SST e SSV no interior do tanque de aeração ao longo do tempo.

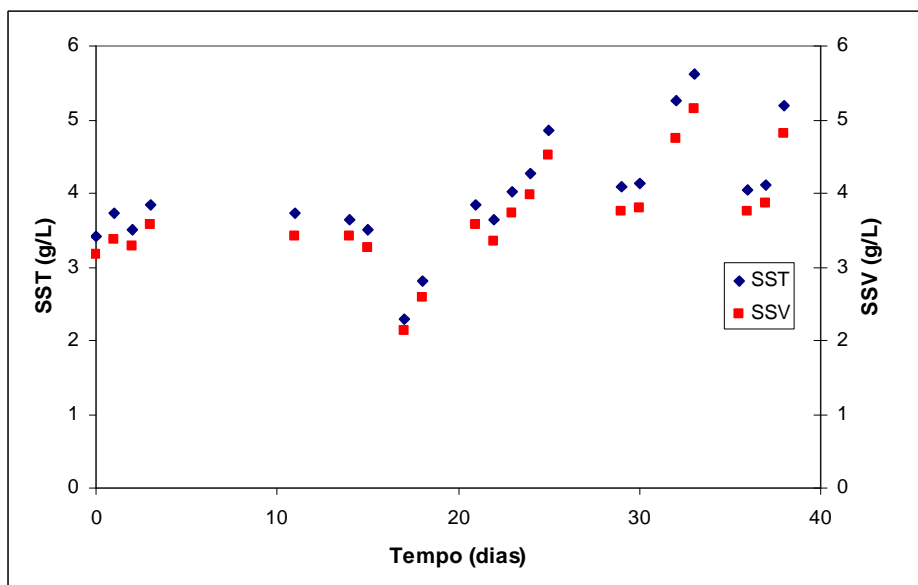


Figura 5.35. Variação das concentrações de SST e SSV no interior do tanque de aeração do sistema de lodos ativados.

As concentrações de SST e SSV no interior do tanque de aeração apresentaram variações de 2,3 a 5,61 g SST/L e 2,13 a 5,14 g SSV/L, respectivamente (Tabela C.2).

De acordo com o gráfico da Figura 5.36, observa-se uma tendência crescente na concentração de sólidos em suspensão, apesar dos problemas operacionais ocorridos nesta fase de adaptação. A queda nas concentrações de SST e SSV observada após 17 dias deve-se a uma considerável perda de sólidos através do efluente ocasionada pela péssima condição de sedimentabilidade do lodo apresentada neste dia ( $IVL = 360,87$  mL/g). Nos dias posteriores, a perda de sólidos pelo efluente final foi minimizada pela agitação diária do conteúdo do decantador secundário.

Tentou-se realizar a adaptação do lodo para um tempo de detenção hidráulico médio 13,9 horas, mas devido às condições críticas de sedimentabilidade do lodo (Figura 5.36), não foi possível controlar a perda de sólidos pelo efluente final, mesmo com a adoção dos procedimentos operacionais descritos anteriormente. Com o prosseguimento da adaptação, o nível de lodo no decantador secundário aumentou até não ser possível a separação das duas fases presentes, tornando impossível a operação do sistema.

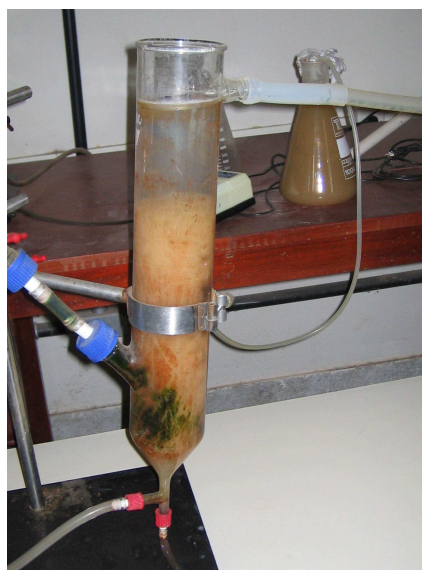


Figura 5.36. Flotação do lodo no decantador secundário.

Conforme visto no item 3.1 (pág.53), problemas relacionados à sedimentabilidade de lodos ativados também foram relatados por Costa (1999) no tratamento de água residuária sintética simulando despejo líquido de coquerias.

### 5.6.3. Ensaios complementares

Durante as diferentes fases de adaptação foram realizados os ensaios de determinação do Índice Volumétrico de Lodo e da velocidade de consumo de oxigênio. Os resultados obtidos para cada um dos ensaios efetuados são apresentados nas Tabelas C.1 e C.2 do Anexo C.

A Figura 5.37 apresenta a variação dos valores do Índice Volumétrico de Lodo (IVL) do tanque de aeração em função dos tempos de detenções hidráulicas ( $\theta_H$ ).

Os resultados mostraram que os valores de IVL foram superiores a 100 mL/g durante toda a fase de adaptação, o que caracteriza condições desfavoráveis a uma boa sedimentabilidade do lodo. O sistema com  $\theta_H$  igual a 31,2 horas apresentou melhores condições de sedimentabilidade do que o operado com vazões de alimentação superiores ( $\theta_H = 20,4$  horas). O valor de IVL igual a 360,87 mL/g, obtido para um  $\theta_H$  de 20,4 horas, mostra as condições críticas de sedimentabilidade do lodo que pode ser amenizada pela agitação diária do conteúdo do decantador secundário após este período.

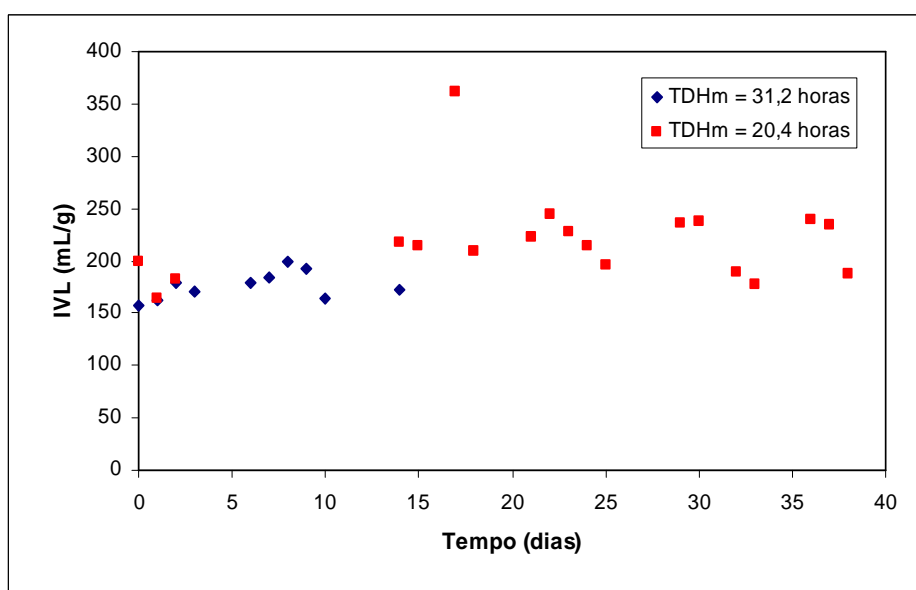


Figura 5.37. Resultados de IVL em função dos tempos de detenções hidráulicas médios.

Os valores de IVL obtidos neste trabalho são maiores do que os indicados como ideais para o sistema de lodos ativados, conforme descrito por Bento & Hoffmann (2005) no item 3.1 (pág. 54).

As Figuras 5.38 e 5.39 apresentam a microfotografia do lodo biológico no início e no final da fase de adaptação, respectivamente.

É possível observar, na Figura 5.38, a presença de flocos bem formados com poucos filamentos, o que comprova as melhores condições de sedimentabilidade no início da adaptação.

Na Figura 5.39 pode-se observar a presença de flocos microbianos com abundante presença de filamentos (lodo intumescido) o que comprova que o aumento dos valores de IVL no decorrer da adaptação está relacionado à presença de bactérias filamentosas. O crescimento excessivo de microrganismos filamentosos observados na fase de adaptação interferiu na compactação, sedimentação e concentração de lodo ativado, impedindo a operação do sistema para vazões de alimentação mais elevadas.

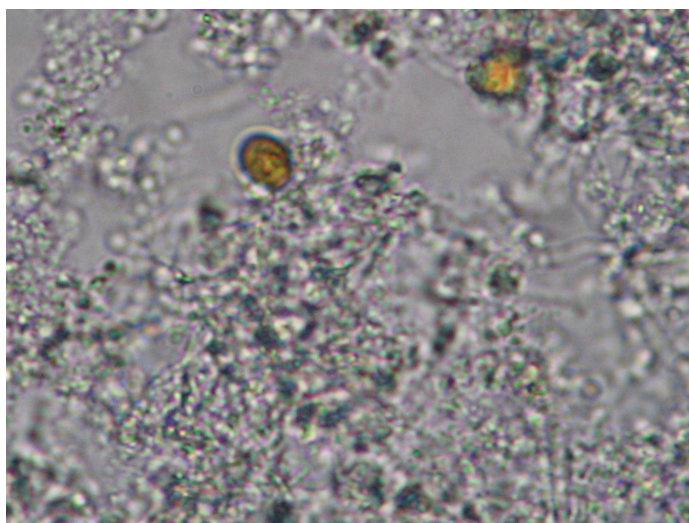


Figura 5.38. Micrografia do lodo biológico no início do processo de adaptação.

Aumento: 200x.

Os testes para avaliação da velocidade de consumo de oxigênio para o sistema de lodos ativados foram realizados em duplicata para que fossem avaliados os erros pertinentes à leitura de consumo de oxigênio dissolvido no interior dos tanques de aeração.



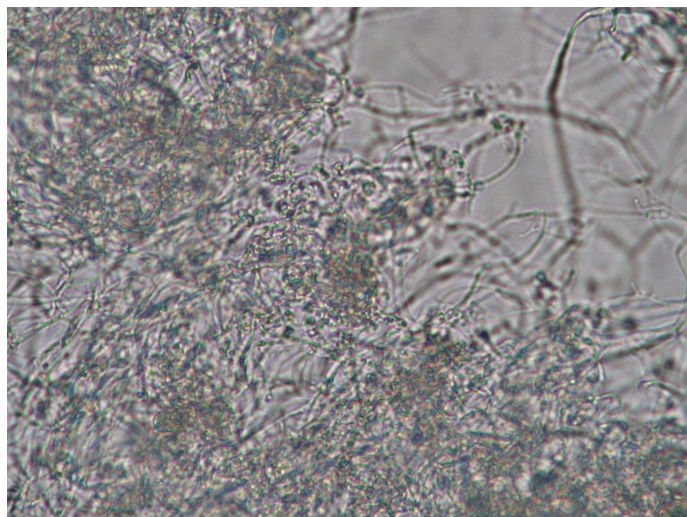


Figura 5.39. Micrografia do lodo biológico intumescido após o processo de adaptação.  
Aumento: 200x.

Os resultados da determinação da velocidade de consumo de oxigênio em função dos tempos de detenções hidráulicas podem ser observados na Figura 5.40.

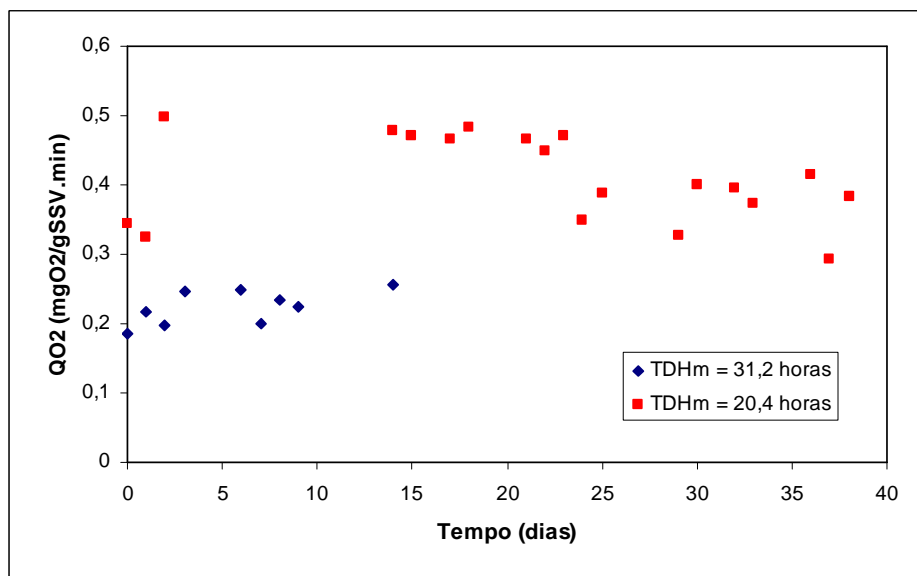


Figura 5.40. Resultados das velocidades específicas de respiração para os diferentes tempos de detenções hidráulicas médios utilizados.

As velocidades específicas de utilização de oxigênio, apresentadas na Figura 5.40, mostram valores superiores para  $\theta_H = 20,4$  horas em comparação com os valores obtidos para  $\theta_H = 31,2$  horas. O que era de se esperar, já que para um menor  $\theta_H$ , tem-se uma maior oferta de substrato o que aumenta a velocidade específica de respiração.

As medianas juntamente com os desvios padrões foram de  $0,224 \pm 0,025$   $\text{mgO}_2/\text{gSSV}\cdot\text{min}$  e  $0,399 \pm 0,065$   $\text{mgO}_2/\text{gSSV}\cdot\text{min}$  para  $\theta_H$  iguais a 31,2 horas e 20,4 horas, respectivamente. Esses valores encontram-se na faixa apresentada no WPCF (1990) citado por Costa (1999), conforme apresentado no item 3.3.2.1 (pág. 72). O que era de se esperar, devido às elevadas porcentagens de remoção de DQO observados durante toda a fase de adaptação (Tabela C.3).

## 5.7 Ensaios de atividade específica com lodo adaptado

Esta etapa do trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento da capacidade de biodegradação do lodo na presença dos recalcitrantes estudados neste trabalho após o processo de adaptação.

A comparação destes resultados com os ensaios de atividade específica com lodo não adaptado está apresentado no item 5.8.

As Tabelas apresentadas no anexo “D” sintetizam os resultados dos ensaios cinéticos de inibição da respiração descritos a seguir.

A Figura 5.41 apresenta os resultados dos ensaios de respirometria com glicose como única fonte de carbono, bem como o ajuste do modelo cinético de Monod. A concentração de glicose foi expressa em DQO pela relação estequiométrica (1,07 g de DQO/ g de glicose) obtida da Equação (5.2).

Os resultados mostraram que para faixa de concentração de glicose adicionada (5 a 2500  $\text{mgO}_2/\text{L}$ ) não foi observada inibição significativa da velocidade específica de respiração da biomassa. A pequena variação dos valores de  $QO_2$  em função da concentração de glicose pode ser caracterizada pelo baixo valor do desvio padrão que foi de 0,005  $\text{mg O}_2/\text{gSSV}\cdot\text{min}$ . A velocidade específica de respiração endógena e a concentração de biomassa utilizadas nestes experimentos foram de 0,074  $\text{mgO}_2/\text{gSSV}\cdot\text{min}$  e 1,38  $\text{gSSV}/\text{L}$ , respectivamente.

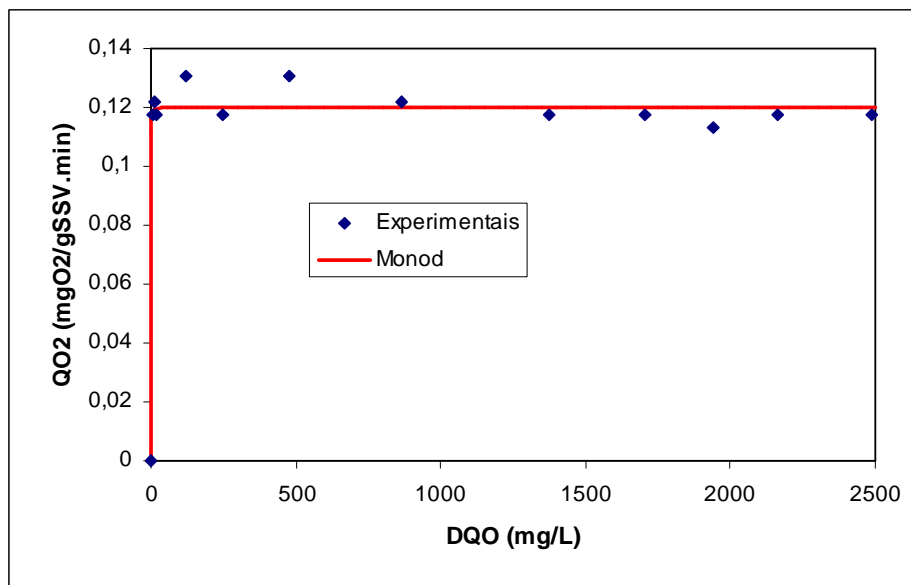


Figura 5.41. Velocidade específica de respiração em função da concentração de glicose e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.

Os resultados experimentais mostraram um bom ajuste à curva gerada pela equação de Monod, o que comprova a ausência de inibição pelo substrato para faixa de concentração de glicose estudada. Os valores dos parâmetros cinéticos do modelo de Monod com os respectivos erros padrão são apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10. Constantes cinéticas do modelo de Monod para os ensaios com glicose.

$QO_{2max}$ (mg O <sub>2</sub> g SSV <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	$K_S$ (mg DQO. L <sup>-1</sup> )
0,120 ± 0,002	0,08 ± 0,24

Na avaliação do efeito da presença de alguns compostos tóxicos na velocidade de respiração para degradação de substrato facilmente biodegradável, a glicose foi adicionada numa faixa de concentração (100 a 2000 mgO<sub>2</sub>/L) no qual não ocorreu variação significativa nos valores de QO<sub>2</sub> (Figura 5.41).

A DQO devido à adição da glicose também foi considerada constante e igual a 106,67 mg/L para todos os pulsos adicionados, cujos resultados são apresentados a seguir.

A contribuição da DQO devido à adição de fenol foi calculada segundo a relação média de 2,38 gramas de DQO por grama de fenol obtida a partir da Equação (5.1).

A Figura 5.42 apresenta a curva de variação da velocidade específica de respiração em função das concentrações de glicose convertidas em DQO somadas às concentrações de fenol também convertidas em DQO.

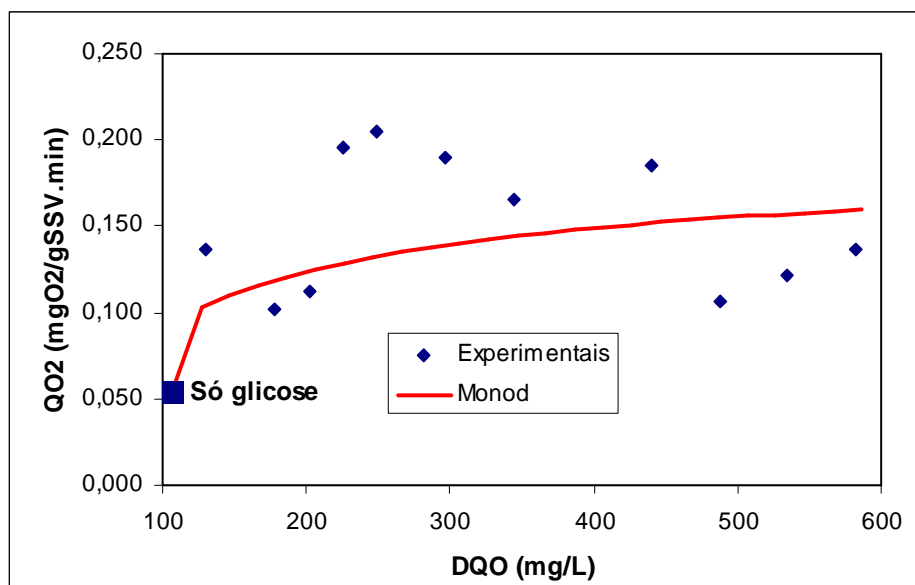


Figura 5.42. Velocidade específica de respiração em função da soma das concentrações de fenol e glicose expressa em DQO e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.

Observando-se a Figura 5.42, verifica-se que a velocidade de respiração do lodo biológico cresceu com a presença de concentrações crescentes de fenol até uma DQO de 297 mg/L. A partir deste valor, verificou-se uma diminuição da velocidade de respiração. Para todas as concentrações de fenol adicionadas. Os valores de QO<sub>2</sub> ficaram acima do valor obtido para a glicose como única fonte de carbono, o que comprova que o lodo aclimatado resiste a concentrações bem elevadas de fenol.

Como a velocidade específica de respiração variou bastante nestes experimentos para os pulsos contendo fenol (desvio padrão de 0,038 mgO<sub>2</sub>/gSSV.min), o modelo de

Monod não ajustou bem os dados experimentais obtidos ( $R^2 = 0,54$ ). A tendência é que a velocidade específica de respiração cresça inicialmente com a adição de fenol, porém deve decrescer para maiores concentrações de fenol.

A velocidade específica de respiração endógena e a concentração de biomassa obtidos nestes experimentos foram de  $0,093 \text{ mgO}_2/\text{gSSV}\cdot\text{min}$  e  $1,23 \text{ gSSV/L}$ , respectivamente.

Conforme apresentado no item 3.2.2.1, Rozich & Colvin (1986) citado por Wang; Baltzis; Lewandowski (1996) concluíram que não existem interações inibitórias entre fenol e glicose para culturas completamente aclimatadas, o que corrobora com os resultados apresentados neste trabalho.

A Figura 5.43 apresenta a influência da concentração de cloreto na velocidade específica de respiração para o consumo de glicose, bem como o ajuste do modelo cinético de Andrews.

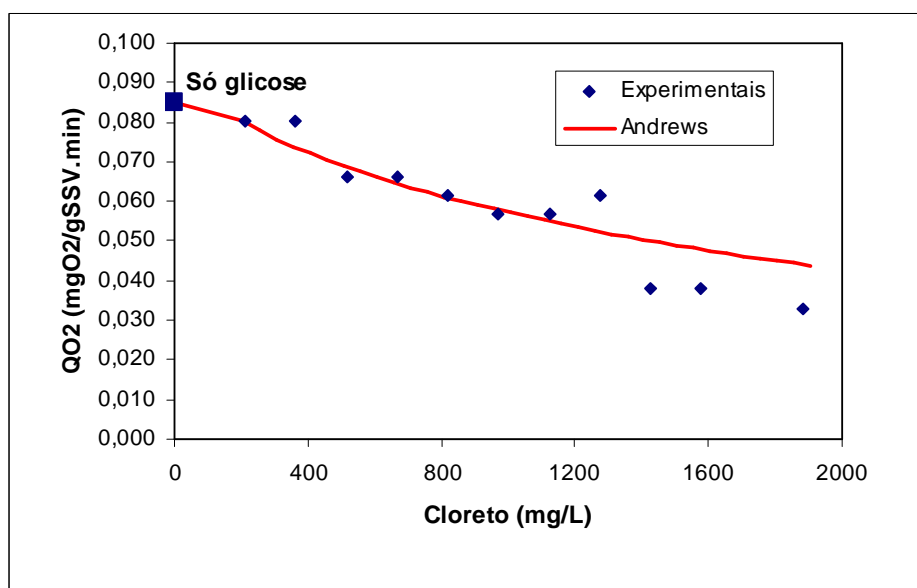


Figura 5.43. Velocidade específica de respiração em função da concentração de cloreto e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews.

Observa-se da Figura 5.43, que com o aumento da concentração de cloreto, ocorreu uma diminuição da velocidade específica de respiração, mostrando que mesmo com a biomassa adaptada a um meio com uma concentração elevada de cloreto, a salinidade ainda exerce efeito inibitório na remoção de matéria orgânica heterotrófica. A velocidade

específica de respiração endógena e a concentração de biomassa foram de 0,071 mgO<sub>2</sub>/gSSV.min e 1,27 gSSV/L, respectivamente.

O modelo de Andrews correlacionou bem os resultados experimentais obtidos e os valores dos parâmetros cinéticos com os respectivos erros padrões são apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11. Constantes cinéticas do modelo de Andrews para os ensaios respirométricos com glicose na presença de cloreto.

QO <sub>2</sub> max (mg O <sub>2</sub> g SSV-1. min-1)	K <sub>s</sub> (mg. L-1)	K <sub>i</sub> (mg. L-1)
0,085*	**	2018,96±252,38

\* Velocidade específica máxima real para glicose como única fonte de carbono.

\*\* O valor é negativo, o que tem significado para o ajuste do modelo, mas não para se tentar entender o fenômeno.

A Figura 5.44 apresenta a porcentagem de inibição da biomassa, em relação ao máximo valor da velocidade específica de respiração obtida no ensaio com glicose como única fonte de carbono (0,085 mg de O<sub>2</sub>/g SSV. min), em função da concentração de cloreto, bem como o ajuste do Modelo de Monod.

O resultados mostraram que ocorreu um pequeno aumento da inibição da biomassa até uma concentração de cloreto de aproximadamente 1275 mg/L. A partir desse valor, a células começaram a ter mais dificuldades para respirar, aumentando de forma acentuada a inibição da biomassa. A concentração de cloreto que causou cerca de 50% de inibição foi 1500 mg/L.

Apesar do efeito inibitório observado da presença de concentrações crescentes de cloreto na velocidade específica de respiração para um lodo adaptado à presença de sal, os valores das constantes de inibição indicam que o lodo adaptado (K<sub>i</sub>=2018,96 mg/L) resiste a concentrações mais elevadas de sal que o lodo não adaptado à presença deste composto (K<sub>i</sub>=454,37 mg/L).

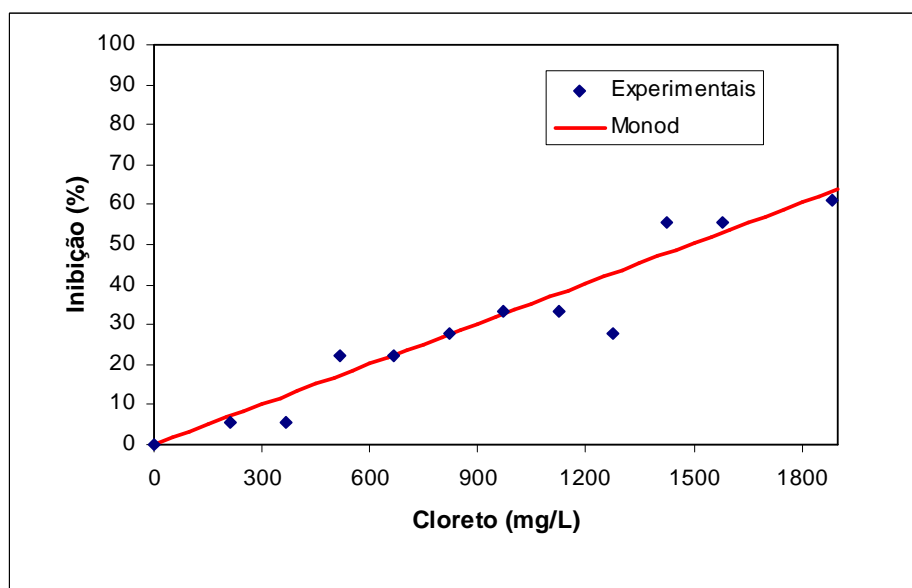


Figura 5.44. Inibição da biomassa em função da concentração de cloreto e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.

Na Figura 5.45, está apresentado o gráfico da variação das velocidades específicas de consumo de oxigênio em função das concentrações de glicose somada com a de óleo diesel convertidas em DQO.

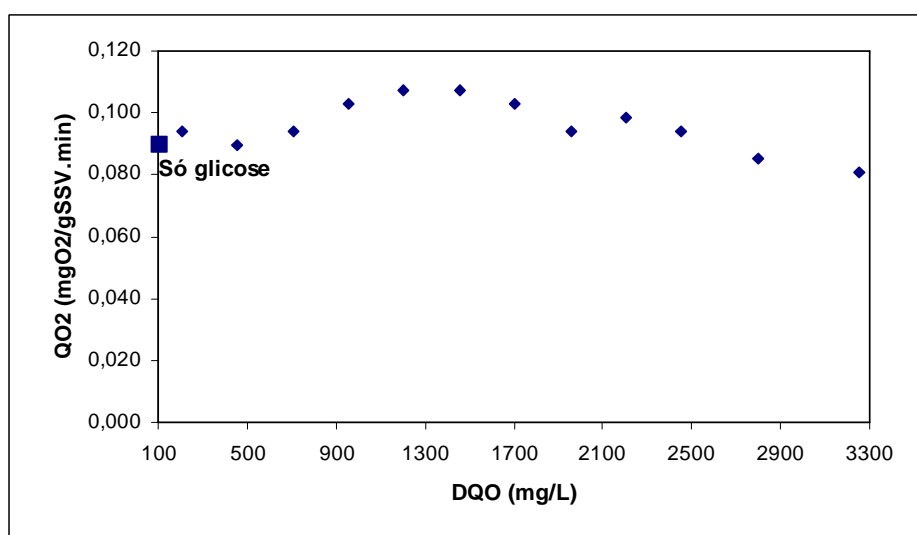


Figura 5.45. Velocidade específica de respiração em função da soma das concentrações de óleo diesel e glicose expressa em DQO.

A concentração de óleo diesel foi expressa em DQO pela relação estequiométrica (3,47 g de DQO/ g de óleo diesel) obtida da Equação (5.3).

Da Figura 5.45, observa-se que com a adição de óleo diesel não ocorreu variação significativa da velocidade específica de respiração, levando a crer que o óleo diesel não inibiu a velocidade de respiração para degradação da glicose. A velocidade específica de respiração endógena e a concentração de biomassa foram de 0,063 mgO<sub>2</sub>/gSSV.min e 1,34 gSSV/L, respectivamente.

Como a presença de óleo diesel não influenciou na velocidade de degradação da glicose, não foi realizada a modelagem dos dados experimentais pelos modelos cinéticos descritos no capítulo 2 deste trabalho.

Na Figura 5.46 estão apresentados os resultados experimentais da variação da velocidade específica de respiração em função da concentração de amônio, bem como o ajuste dos dados experimentais pelo modelo de Monod.

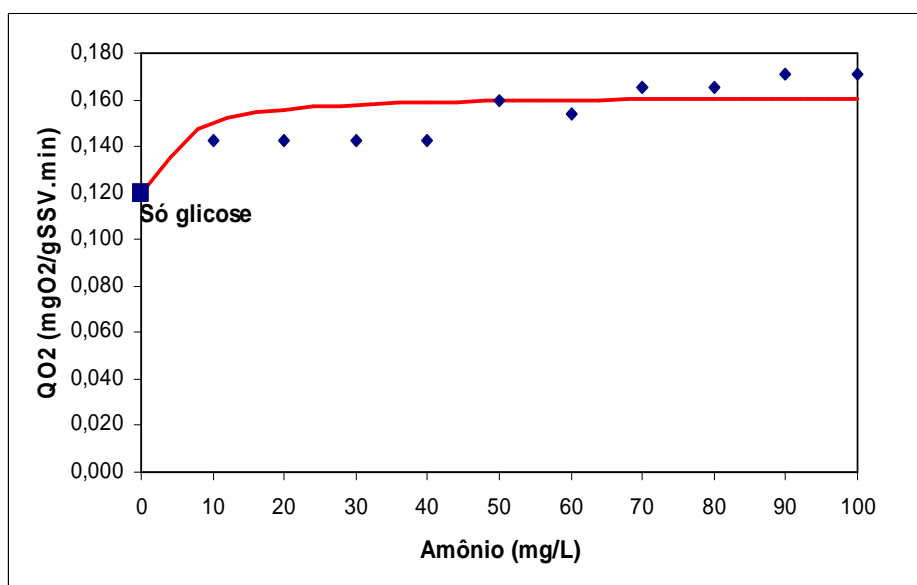


Figura 5.46. Velocidade específica de respiração em função da concentração de amônio e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod.

Observa-se da Figura 5.46 que com o aumento da concentração de amônio (0 a 80 mg/L de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) ocorreu um aumento gradativo da velocidade específica de consumo de oxigênio, o que era de se esperar já que para um lodo que tenha atividade nitrificante existem duas contribuições para o consumo de oxigênio, uma para remoção de matéria



orgânica heterotrófica (glicose) e outra para oxidação do amônio a nitrato. Os resultados também mostraram que o modelo de Monod foi adequado para ajustar os dados experimentais obtidos ( $R^2 = 0,98$ ).

A velocidade específica de respiração endógena e concentração de biomassa obtida nestes experimentos foram de 0,063 mgO<sub>2</sub>/gSSV.min e 1,05 gSSV/L, respectivamente.

Os valores dos parâmetros cinéticos do modelo de Monod com os respectivos erros padrões são apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12. Constantes cinéticas do modelo de Monod para os ensaios respirométricos com glicose na presença de amônia.

QO <sub>2max</sub> (mg O <sub>2</sub> g SSV <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	K <sub>S</sub> (mg DQO. L <sup>-1</sup> )
0,162 ± 0,017	0,789 ± 1,572

### 5.8 Comparação dos resultados de atividade específica com lodo não adaptado e adaptado à presença dos compostos tóxicos

Como já discutido anteriormente, o grau de adaptação da biomassa a um despejo que contém em sua composição os principais compostos tóxicos presentes em efluentes de refinarias de petróleo (Tabela 5.1) é um dos fatores que mais influencia na toxicidade destes compostos sobre os microrganismos.

Como o lodo foi coletado em períodos distintos, é provável que os lodos tenham distintas misturas de células e, com isso, apresentem diferentes valores das velocidades específicas de respiração.

As Figuras 5.47 a 5.51 apresentam os resultados dos ensaios de respirometria para glicose como única fonte de carbono, bem como para glicose na presença de fenol, cloreto, óleo diesel e amônia para o lodo coletado de uma indústria petroquímica não adaptado e adaptado à presença destes compostos.

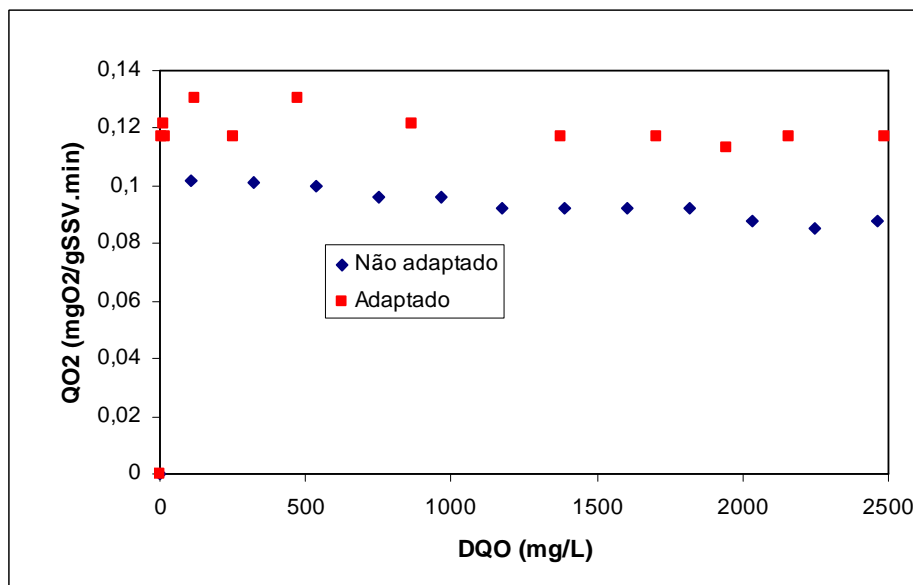


Figura 5.47. Velocidade específica de consumo de oxigênio em função da concentração de glicose para o lodo não adaptado e adaptado à presença de glicose.

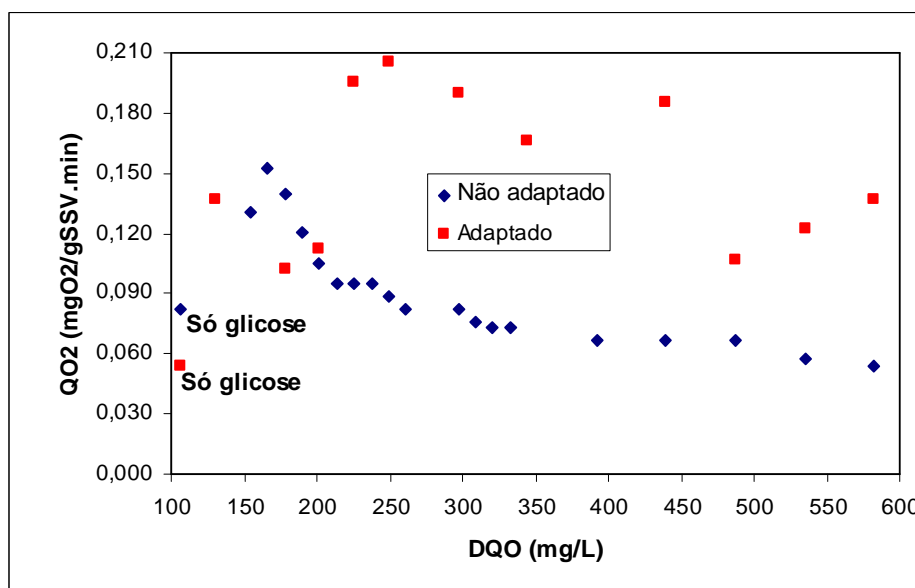


Figura 5.48. Velocidade específica de consumo de oxigênio em função da soma das concentrações de glicose e fenol expressa em DQO para o lodo não adaptado e adaptado à presença de fenol.

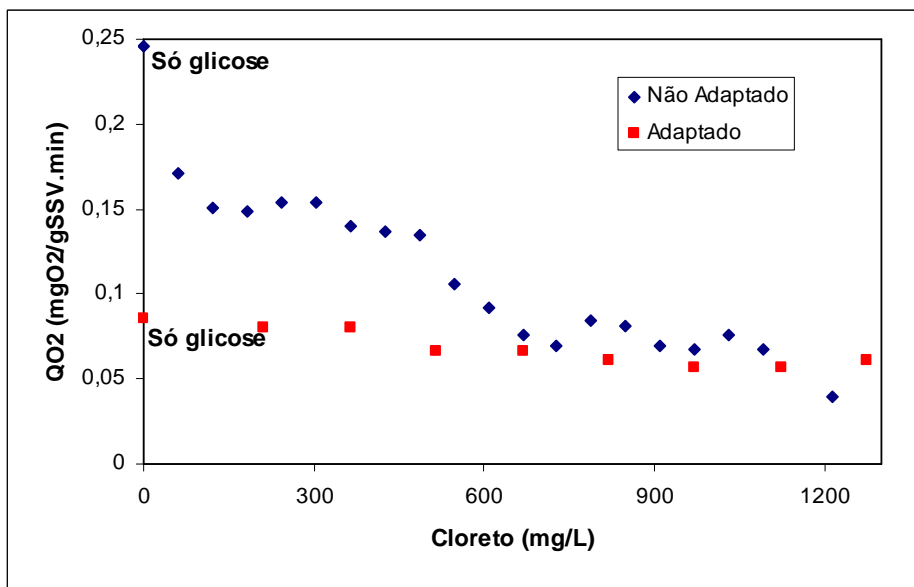


Figura 5.49. Velocidade específica de consumo de oxigênio em função da concentração de cloreto para o lodo não adaptado e adaptado à presença de cloreto.

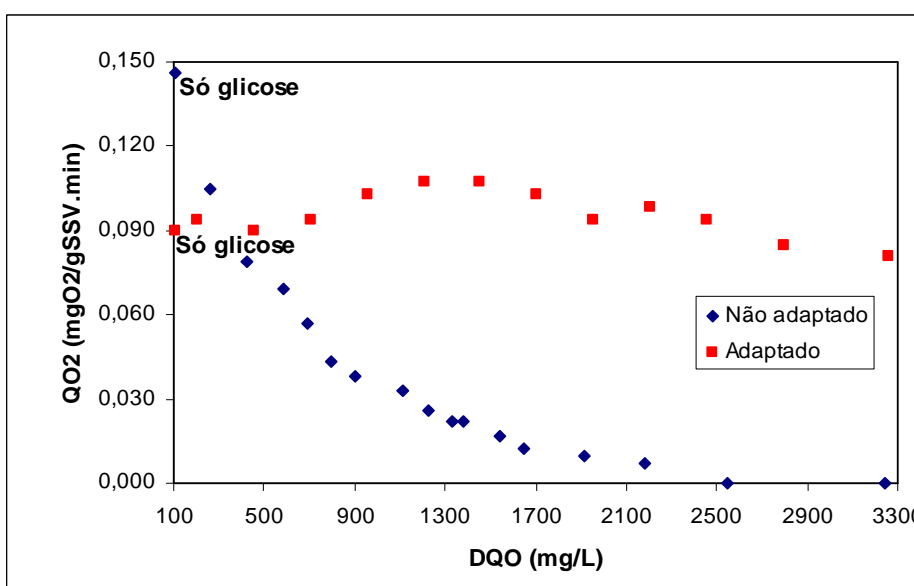


Figura 5.50. Velocidade específica de consumo de oxigênio em função da soma das concentrações de glicose e óleo diesel expressa em DQO para o lodo não adaptado e adaptado à presença de óleo diesel.

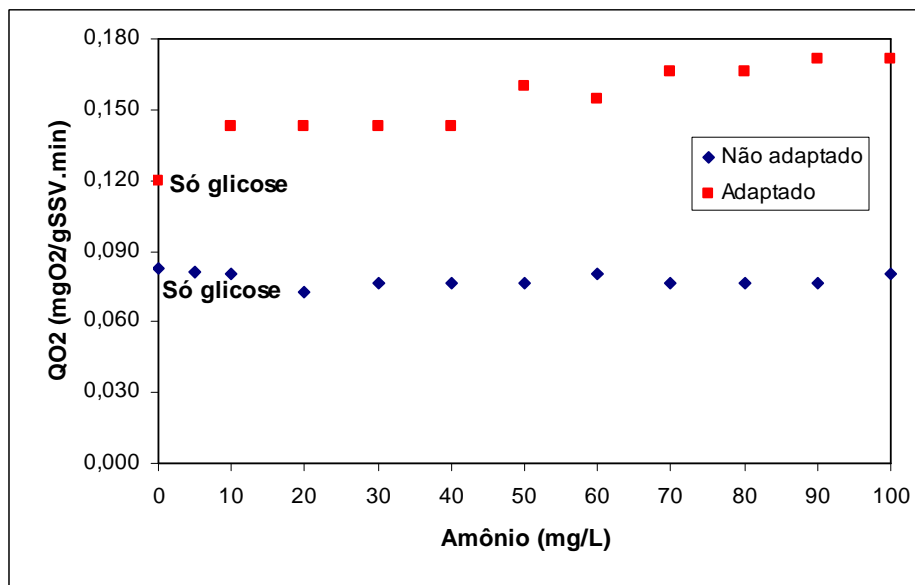


Figura 5.51. Velocidade específica de consumo de oxigênio em função da soma das concentrações de glicose e amônio para o lodo não adaptado e adaptado à presença de amônio.

Para uma concentração de glicose variando de 0 a 2500 mgO<sub>2</sub>/L (Figura 5.47), não foi observado diminuição da velocidade específica de respiração para o lodo adaptado enquanto para o lodo não-adaptado foi observada uma pequena inibição da atividade microbiana para concentrações de glicose maiores que 1000 mgO<sub>2</sub>/L.

Na Figura 5.48, pode-se observar que para o lodo aclimatado a presença de fenol aumentou a velocidade específica de respiração da biomassa para toda a faixa de concentração utilizada. Enquanto que para o lodo não adaptado, a presença de fenol aumentou o consumo de oxigênio até uma concentração de 60 mg fenol/L, a partir deste valor, observou-se uma diminuição da velocidade de respiração devido ao efeito inibitório da presença de elevadas concentrações de fenol.

Para uma concentração de cloreto variando de 0 a 1300 mg Cl/L (Figura 5.39), pode-se observar que tanto o lodo não adaptado como o adaptado apresentaram uma diminuição da velocidade específica de respiração com o aumento da concentração de cloreto. Como a queda da velocidade de respiração para o lodo adaptado foi bem mais lenta do que o lodo não adaptado, pode-se concluir que a adaptação forneceu à biomassa uma maior resistência a salinidade.

Com relação ao óleo diesel (Figura 5.50) para uma concentração variando de 0 a 900 mg/L de óleo, observou-se uma forte inibição da biomassa com o aumento da concentração de óleo para o lodo não adaptado enquanto que para o lodo adaptado não foi observada inibição da capacidade de respiração da biomassa.

Observa-se, Figura 5.51, que para uma concentração de amônio variando de 0 a 100 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L, a velocidade específica de respiração permaneceu constante para um lodo não adaptado. Já com a adaptação do lodo, as bactérias nitrificantes tornaram-se ativas e contribuíram para o aumento da velocidade de respiração com o aumento da concentração de nitrogênio.

Um esquema de um processo para avaliação da toxicidade de águas residuárias é apresentado na Figura 5.52.

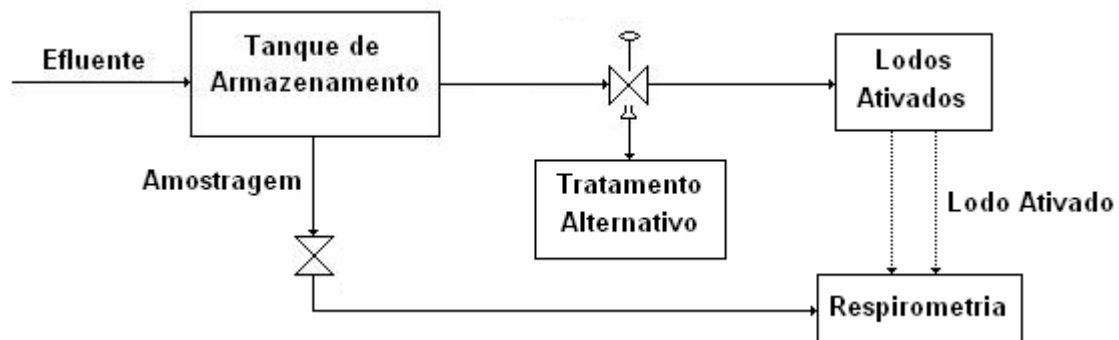


Figura 5.52. Esquema de um processo para avaliação da toxicidade de águas residuárias.

Como mostrado na Figura 5.52, o efluente é enviado para um tanque de armazenamento, no qual é retirada amostra para ser enviada juntamente com o lodo ativado para determinação da velocidade específica de consumo de oxigênio (Respirometria). Uma amostra do mesmo lodo, alimentada com efluente padrão que não contém composto tóxico, é empregada como referência. A velocidade de respiração é medida e a inibição é calculada em menos de uma hora: se o valor exceder o limite especificado, uma válvula é acionada para impedir que o fluxo se dirija para o reator e o efluente é enviado para um tratamento alternativo de forma a prevenir danos ao processo biológico. A minimização do tempo de resposta teria efeitos positivos no custo do processo.

---

**CAPÍTULO 6**  
**CONCLUSÕES**

---

## 6. Conclusões

Com relação ao levantamento dos principais compostos recalcitrantes existentes em efluentes de refinarias de petróleo, pode-se concluir que:

- Os principais compostos tóxicos existentes no afluente do tratamento biológico da refinaria de petróleo Petrobrás-Capuava, S.P. são: benzeno, cianetos, cloretos, compostos fenólicos, nitrogênio amoniacal, naftaleno, óleos e graxas, sulfetos, tolueno e xileno;

No que diz respeito aos ensaios de toxicidade e degradação do fenol, pode-se concluir que:

- A partir dos resultados dos ensaios cinéticos com fenol como única fonte de carbono, pode-se concluir que a velocidade de respiração do lodo foi bastante inibida pela presença deste composto, apresentando valores próximos ao da velocidade específica de respiração endógena;
- Os ensaios de degradação do fenol mostraram que o processo biológico, utilizando um lodo não adaptado, apresentou baixa eficiência na remoção do fenol, enquanto o processo combinado fotoquímico – biológico apresentou elevada eficiência na degradação de fenol para as diferentes concentrações iniciais estudadas nesta etapa do trabalho. Desta forma, entre estas duas estratégias adotadas, a combinação dos dois processos: fotoquímico e biológico apresentou maior potencial para remoção de fenol presente em efluentes industriais;

Tendo em vista os resultados dos ensaios de respirometria para o estudo da inibição dos principais compostos tóxicos presentes em efluentes de refinarias de petróleo (Tabela 5.1) na velocidade de respiração para degradação da glicose com biomassa não adaptada e adaptada à presença dos tóxicos, pode-se concluir que:

- A metodologia de respirometria mostrou-se adequada para avaliação da toxicidade de compostos recalcitrantes presentes em refinarias de petróleo na remoção de matéria orgânica facilmente biodegradável em sistemas de lodos ativados, além de permitir a determinação de parâmetros cinéticos que facilita a comparação da atividade do lodo com as descritas na literatura, bem como para descrever o seu potencial em realizar um determinado processo;
- Para o lodo não adaptado, concentrações de glicose (expressas em DQO) de até 1070 mgO<sub>2</sub>/L para o lodo doméstico e de até 963 mgO<sub>2</sub>/L para o lodo industrial, não foi observada variação significativa nos valores da velocidade específica de respiração (QO<sub>2</sub>). Enquanto que para o lodo adaptado, observou-se que para concentrações de glicose de até 2500 mgO<sub>2</sub>/L, não ocorreu alteração significativa nos valores de QO<sub>2</sub>;
- O lodo industrial foi menos inibido pela presença de concentrações crescentes de fenol que o lodo doméstico;
- Os ensaios com lodo não adaptado mostraram que o lodo industrial foi inibido pela presença de concentrações crescentes de fenol, óleo diesel e cloreto, enquanto que a adição de amônia não provocou nenhum efeito na velocidade de respiração da biomassa;
- O lodo industrial não adaptado ao fenol apresentou uma inibição máxima da capacidade de respiração para o consumo da glicose de 35% para uma concentração de fenol de 200 mg/L. As concentrações de cloreto e óleo diesel que provocaram 50% de inibição da capacidade de respiração da biomassa foram 850 e 120 mg/L, respectivamente.
- A metodologia de respirometria adaptada para compostos orgânicos voláteis mostrou-se adequada para avaliação da toxicidade destes compostos em sistemas aeróbios de tratamento de efluentes;
- Compostos orgânicos voláteis, tais como benzeno e tolueno, são incapazes de produzir qualquer efeito inibitório em sistemas de lodos ativados presentes em



concentrações encontradas em efluentes de refinarias de petróleo (Tabela 5.1), devido à perda destes compostos por volatilização;

- As concentrações de benzeno e tolueno que causaram cerca de 50% de inibição da velocidade de respiração para consumo de glicose foram cerca de 20 mg/L;
- O lodo adaptado foi menos sensível aos efeitos tóxicos da presença de concentrações crescentes de fenol, óleo diesel, amônia e cloreto que o lodo não adaptado à presença destes compostos, no que se refere à velocidade de respiração para consumo de glicose;
- Os resultados dos ensaios de atividade específica mostraram que a respirometria é uma ferramenta capaz e interessante para avaliar fenômenos de inibição em um processo aeróbio de tratamento de efluentes. É possível, desta forma, efetuar a seleção de lodos para o “start-up” de instalações, através de ensaios simples e rápidos, os quais permitem prever o comportamento futuro, pelo menos no início da operação.

No que diz respeito à fase de adaptação, pode-se concluir que:

- A partir de uma biomassa adequada, como foi o caso do lodo proveniente do sistema de tratamento biológico de uma indústria petroquímica, os resultados obtidos com sistema de lodos ativados de simples estágio, utilizando idade do lodo igual a 20 dias e tempos de detenções hidráulicos iguais a 31,2 e 20,4 horas, foram bastante satisfatórios, mostrando uma rápida adaptação da biomassa ao despejo sintético;
- Para ambos os  $\theta_H$  (31,2 e 20,4 horas), as eficiências medianas de remoção de fenol foram muito boas. Os valores encontrados foram superiores a 98% para cargas de fenol afluyente variando de 5 a 35 mgfenol/dia;
- Apesar dos problemas operacionais observados, o sistema apresentou rendimento satisfatório para as relações alimento/microrganismo utilizadas ao longo da fase de adaptação. A operação dos sistemas empregando relações na faixa de 0,034 a 0,262 gDQO/gSSV.dia para  $\theta_H$  de 31,2 horas e 0,206 a 0,783 gDQO/gSSV.dia para um  $\theta_H$  de

20,4 horas alcançou porcentagens de remoção mediana de DQO solúvel maiores que 95%;

- Apesar dos problemas de sedimentabilidade do lodo, as concentrações de SST e SSV podem ser controladas para  $\theta_H$  de 31,2 e 20,4 horas. Para um  $\theta_H$  de 13,9 horas, não foi possível controlar a perda de sólidos pelo decantador secundário, tornando impossível a operação do sistema;
- Nas condições operacionais testadas ( $\text{pH} = 7,0$ ;  $\text{OD} \geq 2,0 \text{ mg/L}$ ;  $\theta_C = 20$  dias e  $\theta_H$  de 31,2 e 20,4 horas), os compostos tóxicos não produziram efeito inibitório significativo na degradação de matéria orgânica facilmente biodegradável;
- Os resultados de IVL demonstraram as condições desfavoráveis a sedimentabilidade do lodo durante a fase de adaptação. As microfotografias do lodo biológico mostraram que o crescimento excessivo de bactérias filamentosas foi responsável pela má sedimentabilidade do lodo adaptado;
- As velocidades de consumo de oxigênio obtidas foram semelhantes às obtidas para sistemas de lodos ativados utilizados para o tratamento de despejos industriais. Os resultados obtidos concordaram com as elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica observadas durante a fase de adaptação;

---

**CAPÍTULO 7**  
**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

## 7. Referências bibliográficas

ABDERRAZIK, N. B. et al. Combined advanced oxidation with biological treatment. *Afinidad LIX*, v.498, p. 141-146, 2002.

AL-HADHRAMI, M. N.; LAPPIN-SCOTT, H. M.; FISHER, P. J. Effects of the addition of organic carbon sources on bacterial respiration and n-alkane biodegradation of omani crude oil. *Marine Pollution Bulletin*, v.32, n. 4, p.351-357, 1996.

AMOR, L. et al. Phenol biodegradation and its effect on the nitrification process. *Water Research*. v.39, n.13, p.2915-2920, 2005.

ANDREWS, J. F. A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 10, p. 707-723, 1968.

ASSALIN, M. R.; DURÁN, N. Aplicação do processo de lodo ativado convencional na remediação do efluente papeleiro Kraft E<sub>1</sub>. In: SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL (XI SILUBESA), 2004, Natal. **Anais...** (CD-ROM).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT – NBR 10560 – Determinação de nitrogênio amoniacal – Métodos de nesslerização, fenato e titulométrico, 15 páginas, publicada em dezembro/1988.

AWWA/APHA/WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19<sup>th</sup> edition. Washington, 1995.

BACICURINSKI, B. et al. Biotratamento de emissões de COV em leito de lodo (BELL). In: 2<sup>o</sup> ENCONTRO DE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS E MUDANÇAS CLIMÁTICAS, 2008, Angra dos Reis. **Apresentação em Painel...** Rio de Janeiro.

BANDARA, J. et al. Chemical (photo-activated) coupled biological homogeneous degradation of p-nitro-o-toluene-sulfonic acid in a flow reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.111, p.253-263, 1997.

BARBEAU, D. S.; ELLIS, T. G.; GRADY Jr., C. P. L. Oxygen leakage during respirometric measurements: a caution on the use of PTFE tape. *Water Research*, v.29, n.4, p.1211 – 1212, 1995.

BARROS, J. N. et al. Emprego da respirometria no estudo da influência da concentração de substrato na velocidade de nitrificação. In: XIV SIMPÓSIO NACIONAL DE FERMENTAÇÕES, 2003, Florianópolis. **Anais...** (CD-ROM).

BARROS Jr., L. M. et al. Determinação da cinética de inibição de compostos orgânicos recalcitrantes por respirometria. In: XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2004, Curitiba. **Trabalhos Técnicos em CD-ROM...** Curitiba, Brasil, 2004.

BEL, M. et al. Applications of respirometry based toxicity monitor. *Water Science and Technology*, v.33, n.1, p.289-296, 1996.

BENTO, A. P.; HOFFMANN, H. *Microbiologia, Ecologia e Bioquímica (Capítulo IV.1)*. 2005. V Curso “Tratamento Biológico de Resíduos”, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BONATTI, M. O.; REBELO, R. A.; BARCELLOS, I. O. O estudo da cinética de adsorção de corantes têxteis pelo biopolímero quitosana. Disponível em: <<http://www.s bq.org.br/ranteriores/23/resumos/0897/>>. Acesso em: 20 de novembro de 2005.

BROUWER, H.; KLAPWIJK, A.; KEESMAN, K. J. Modelling and control of activated sludge plants on the basis of respirometry. *Water Science and Technology*, v.30, n.4, p.265-274, 1994.

BROUWER, H.; KLAPWIJK, A.; KEESMAN, K. J. Identification of activated sludge and wastewater characteristics using respirometric batch-experiments. *Water Research*, v.32, n.4, p.1240-1254, 1998.

CAMPOS, J. L. et al. Nitrification in saline wastewater with high ammonia concentration in an activated sludge unit. *Water Research*, v.36, n.10, p.2555-2560, 2002.

ÇOKGOR, E. U. et al. Respirometric analysis of activated sludge behaviour – I. Assessment of the readily biodegradable substrate. *Water Research*, v.32, n.2, p.461-475, 1998.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA Nº 20, de 18 de junho de 1986. Publicado no Diário Oficial da União de 30/07/86.

COSTA, A. J. M. P. *Estudo de tratabilidade de água residuária sintética simulando despejo líquido de coquearias*. 1999. 207f. Tese (Doutorado em Engenharia), Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Universidade de São Paulo. São Paulo.

DALMACIJA, B. et al. Purification of high-salinity wastewater by activated sludge process. *Water Research*, v.30, n.2, p.295-298, 1996.

DAMATO, M. Estudo da influência do nível de tratamento de efluentes de refinaria de petróleo na sua toxicidade, empregando diferentes espécies indicadora. 1997. 336f. Tese (Doutorado em Engenharia), Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Universidade de São Paulo. São Paulo.

DEZOTTI, M. Curso de Tratamento de Efluentes. 2003. Escola Piloto Virtual do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

DIES, M. C. et al. Operational factors and nutrient effects on activated sludge treatment of *Pinus radiata* Kraft mill, *Wastewater Bioresource Technology*, v.83, p.131-138, 2002.

DINÇER, A. R.; KARGI, F. Salt inhibition kinetics in nitrification of synthetic saline wastewater. *Enzyme and Microbial Technology*, v.28, n.7-8, p.661-665, 2001.

EPA – United States Environmental Protection Agency. *Manual. Toxic Release Inventory for the Petroleum Refining Industry*. Cincinnati. 311 p, 1993.

GRADY Jr., C. P. L.; SMETS, B. F.; BARBEAU, D. S. Variability in kinetic parameter estimates: a review of possible causes and a proposed terminology. *Water Research*, v.30, n.3, p.742-748, 1996.

GUIMARÃES, M. *Modelagem e otimização de um sistema anaeróbio-aeróbio de tratamento de esgoto utilizando o reator UASB e o reator de bateladas seqüenciais*. 2003. 199f. Tese (Doutorado em Engenharia), Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade de Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

HAANDEL, A.V.; MARAIS, G. *O comportamento do sistema de lodo ativado*. Campina Grande, epgraf, 1999. 488p.

HARPER, J. C. *Elements of food engineering*. AVI, 1976.

KAPPELER, J.; GUJER, W. Estimation of kinetics parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modeling. *Water Science and Technology*, v.25, n.6, p.125-139, 1992.

KLAPWIJK, A.; SPANJERS, H; TEMMINK, H. Control of activated sludge plants based on measurement of respiration rates. *Water Science and Technology*, v.28, n.11-12, p.369-376, 1993.

KONG, Z.; VANROLLEGHEM, P.; VERSTRAETE, W. Automated respiration inhibition kinetics analysis (ARIKA) with a respirographic biosensor. *Water Science and Technology*, v.30, n.4, p.275-284, 1994.

KONG, Z. et al. Simultaneous determination of inhibition kinetics of carbon oxidation and nitrification with a respirometer. *Water Research*, v.30, n.4, pp.825-836, 1996.

LARKING, D. M. et al. Enhanced degradation of polyvinyl alcohol by *Pycnoporus cinnabarinus* after pretreatment with fentons's reagent. *Applied and Environmental Microbiology*, v.65, n.4, p.1798-1800, 1999.

LEITE, J. V. *Avaliação da toxicidade do fenol em sistemas de lodos ativados*. 1997. 185f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

LIPCZYNSKA-KOCHANY, E. *Chemosphere*, v. 22, p. 529-536, 1991.

LOBATO, A. K. C. L. *Estudo da produção de biosurfactantes por microrganismos isolados de poços de petróleo*. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MARCHAL, R. et al. Gasoline and diesel biodegradation. *Oil & Gas Science and Technology*, v.58, n.4, p. 441-448, 2003.

MATHIEU, S.; ETIENNE, P. Estimation of wastewater biodegradable COD fractions by combining respirometric experiments in various So/Xo ratios. *Water Research*, v.34, n.4, p.1233-1246, 2000.

METCALF & EDDY, INC. *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*. 3. ed. Singapore, McGraw-Hill, 1991.

MOHANTY, S. et al. A coupled photocatalytic-biological process for degradation of 1-amino-8-naphthol-3,6-disulfonic acid (H-acid). *Water Research*, v.39, n.20, p.5064-5070, 2005.

MONOD, J. The growth of bacterial cultures. *Annual Review of Microbiology*, v.3, p.371-394, 1949.



MORITA, D. M. *Tratabilidade de águas residuárias contendo poluentes perigosos: estudo de caso*. São Paulo, 1993. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 4 v.

NADARAJAH, N. et al. Enhanced transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons using a combined Fenton's reagent, microbial treatment and surfactants. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v.59, p.540-544, 2002.

NAM, K.; RODRIGUES, W.; KUKOR, J. J. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere*, v.45, p.11-20, 2001.

NING, Z.; PATRY, G. G.; SPANJERS, H. Identification and quantification of nitrogen nutrient deficiency in the activated sludge process in the activated sludge process using respirometry. *Water Research*, v.34, n.13, p. 3345-3354, 2000.

NITISORAVUT, S.; KLOMJEK, P. Inhibition kinetics of salt-affected wetland for municipal wastewater treatment. *Water Research*, ARTICLE IN PRESS, 2005.

NOVATO, A. P. S et al. *Levantamento e priorização de oportunidades de produção mais limpa para os recursos hídricos em refinarias de Petróleo*. 2006. 114f. Especialização (Processamento de Petróleo). Instituto de Química. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

ORHON, D. et al. Respirometric evaluation of the biodegradability of confectionary wastewaters. *Water Science and Technology*, v.32, n.12, p.11-19, 1995.

ORUPÖLD, K.; MASIRIN, A.; TENNO, T. Estimation of biodegradation parameters of phenolic compounds on activated sludge by respirometry. *Chemosphere*, v.44, p.1273-1280, 2001.

PERNETTI, M.; PALMA, L.; MERLI, C. A real time toxicity bioassay for activated sludge reactor. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v.1, 2003

PEYTON, B. M.; WILSON, T.; YONGE, D. R. Kinetics of phenol biodegradation in high salt solutions. *Water Research*, v.36, p.4811-4820, 2002.

PIRAS, P. R. F. *Estudos sobre nitrificação de efluentes de refinaria em biorreatores trifásicos*. 2000. 244f. Tese (Doutorado em Engenharia), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro.

PIGNATELLO, J.J., *Environmental Science and Technology*, v.26, 944-951, 1992.

PULGARIN, C. et al. Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrante industrial pollutants. *Catalysis Today*, v.54, p.341-352, 1999.

RODRIGUES, M. Et al. Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.151, p.129-135, 2002.

ROS, M. *Respirometry of activated sludge*. Lancaster: Technomic, 1993.

ROS, M.; DULAR, M. Determination of some kinetic parameters by respirometry. *Water Science and Technology*, v.26, n.9-11, p.2535-2538, 1992.

ROSA, M. F. et al. Nitrification of saline effluents. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.14, n.2, 1997, ISSN 0104-6632.

ROZICH, A. F.; GAUDY Jr., A. F.; D'ADAMO, P. Predictive model for treatment of phenolic wastes by activated sludge. *Water Research*, v.17, n. 10, p.1453-1466, 1983.

SANTIAGO, V. M. Tratamento biológico em efluente de refinaria. Estudo em escala piloto. In: 13º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 38f, 1985, Maceió.

SARRIA, V. et al. An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.159, n.1, p.88-99, 2003.

SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. *Biotecnologia Industrial*. Volume II, São Paulo, Edgard Blucher Ltda, 2001. 542p.

SERRA, I. S. D. *Estudo da adaptação de lodos ativados tratando esgoto sanitário para o tratamento de despejos com elevadas concentrações de fenol e nitrogênio amoniacal*, 2000. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

SILVA, M. R.; COELHO, M. A. Z.; ARAÚJO, O.Q.F. Minimization of phenol and ammoniacal nitrogen in refinery wastewater employing biological treatment. *Engenharia Térmica*, Edição Especial, n.2, p.33-37, 2002.

SPANJERS, H; OLSSON, G.; KLAPWIJK, A. Determining influent short-term biochemical oxygen demand by combined respirometry and estimation. *Water Science and Technology*, v.28, n.11-12, p.401-414, 1993.

SPANJERS, H; VANROLLEGHEM, P.; OLSSON, G.; DOLD, P. Respirometry in control of the activated sludge process. *Water Science and Technology*, v.34, n.3-4, p.117-126, 1996.

STROTMANN, U. et al. Development and evaluation of an online CO<sub>2</sub> evolution test and a multicomponent biodegradation test system. *Applied and Environmental Microbiology*, v.70, n.8, p.4621-4628, 2004.

TANYOLAÇ, D.; SALIH, B.; TANYOLAÇ, A. Inhibition kinetics of a commercial mixed culture by ammonium sulfate. *Biochemical Engineering Journal*, v.7, p.177-182, 2001.

TOMEI et al. Kinetics of 4-nitrophenol biodegradation in a sequencing batch reactor. *Water Research*, v.37, p.3803-3814, 2003.

VON SPERLING, M. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Vol. 4. Lodos Ativados*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997. 415 p, 1997.

VANROLLEGHEN, P. A. et al. An on-line respirographic biosensor for the characterization of load and toxicity of wastewaters, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v.59, p.321-333, 1994.

VANROLLEGHEN, P. A. et al. Estimating (combinations of) activated sludge model no 1 parameters and components by respirometry, *Water Science and Technology*, v.39, n.1, p.195-214, 1999.

VOLSKAY Jr., V. T.; GRADY Jr., C. P. L. Toxicity of selected RCRA compounds to activated sludge microorganisms. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v.60, n.10, p.1850-1856, 1988.

VOLSKAY Jr., V. T.; GRADY Jr., C. P. L. Respiration Inhibition kinetic analysis. *Water Research*, v.24, n.7, p.863-874, 1990.

VOLSKAY Jr., V. T.; GRADY Jr., C. P. L.; TABAK, H. H. Effect of selected RCRA compounds on activated sludge activity. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v.62, n.5, p.654-664, 1990.

WANG, K. W.; BALTZIS, B. C.; LEWANDOWSKI, G. A. Kinetics of phenol biodegradation in the presence of glucose. *Biotechnology and Bioengineering*, v.51, p.87-94, 1996.

WILL, I. B. S. et al. Degradation of Organic Compounds in Water by the Photo Fenton Process. In: VI SOUTHERN HEMISPHERE MEETING ON MINERALS TECHNOLOGY (SHMMT), 2001, Rio de Janeiro/Brasil. **Anais...** (CD-ROM).

WITTEBORG, A. et al. Respirometry for determination of the influent  $S_5$  concentration. *Water Science and Technology*, v.33, n.1, p.311-323, 1996.

XIONG, X. et al. Analysis of acclimation behavior against nitrification inhibitors in activated sludge processes. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v.86, n.2, p.207-214, 1998.

XU, S.; HASSELBLAD, S. A simple biological method to estimate the readily biodegradable organic matter in wastewater. *Water Research*, v.30, n.4, p.1023-1025, 1996.

---

## **ANEXOS**

---

**Anexo A:**  
**Ensaio de Toxicidade e Degradação do Fenol**

Tabela A.1. Variação da concentração de OD com o tempo para uma concentração de 50 mg/L de fenol (Figura 5.1).

<b>Tempo (segundos)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>
0	6,99
10	6,99
20	6,98
30	6,94
40	6,92
50	6,90
60	6,90
70	6,89
80	6,87
90	6,87
100	6,86
110	6,84
120	6,82
130	6,82
140	6,81
150	6,81
160	6,79
170	6,79
180	6,77
190	6,76
200	6,73
210	6,74
220	6,74
230	6,73
240	6,72
250	6,72
260	6,69
270	6,69
280	6,69
290	6,68
300	6,65
310	6,65
320	6,64
330	6,60
340	6,58
350	6,58
360	6,59
370	6,59
380	6,59
390	6,58
400	6,56
410	6,57
420	6,56
430	6,55
440	6,54
450	6,53
460	6,51



Tabela A.2. Resultados dos ensaios com fenol como única fonte de carbono e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews Modificado (Figura 5.2).

<b>DQO (mg/L)</b>	<b>QO2 (mgO2/gSSVmin)</b>	<b>DQO_Andrews Modificado (mg/L)</b>	<b>QO2_Andrews Modificado (mgO2/gSSVmin)</b>
0	0,000	0	0
2,38	0,004	2	0,004
11,9	0,004	4	0,004
23,8	0,004	6	0,004
47,6	0,004	8	0,004
95,2	0,004	10	0,004
119	0,004	12	0,004
142,8	0,002	14	0,004
166,6	0,002	16	0,004
190,4	0,000	18	0,004
		20	0,004
		30	0,004
		40	0,004
		50	0,004
		60	0,004
		70	0,004
		80	0,004
		90	0,004
		100	0,004
		110	0,004
		120	0,004
		130	0,003
		140	0,003
		150	0,002
		160	0,002
		170	0,001
		180	0,001
		190	0,000

Tabela A.3. DQO afluente, efluente e eficiência de Remoção de fenol em função do período estudado para o sistema de lodos ativados (Figura 5.3).

<b>Tempo (dias)</b>	<b>DQO (Afluente) (mg/L)</b>	<b>DQO (Efluente) (mg/L)</b>	<b>Eficiência (%)</b>
1	144,9	103,36	28,67
2	142,4	99,86	29,88
3	140,4	98,41	29,92
4	139,6	97,64	30,06
5	138,7	96,94	30,11
6	136,9	92,82	32,20
7	116,0	60,46	47,88
8	113,6	58,46	48,54
9	111,3	56,08	49,61

Tabela A.4. Variação da concentração de SSV e SST no tanque de aeração do sistema de lodos ativados (Figura 5.4).

<b>Tempo (Dias)</b>	<b>SSV (mg/L)</b>	<b>SST (mg/L)</b>
1	5320	5868
2	5034	5608
3	4765	5564
4	4650	5418
5	4503	5170
6	4412	4924
7	3640	4348
8	3207	4064
9	2560	2944

Tabela A.5. Eficiências de remoção de fenol em função dos processos fotoquímico e biológico para as concentrações iniciais de 60 e 1000 mg/L de fenol (figura 5.5).

Processos	Eficiências de remoção (%)	
	60 mg fenol/L	1000 mg fenol/L
Após o processo Fotoquímico	70,50	59,40
Após o processo biológico	85,20	51,50

Tabela A.6. Eficiências de remoção do fenol em função dos processos biológico e fotoquímico-biológico para as concentrações iniciais de 60 e 1000 mg fenol/L (figura 5.6).

Tratamento	Eficiência (60 mg fenol/L) (%)	Eficiência (1000 mg fenol/L) (%)
Biológico	49,61	0
Fotoquímico - Biológico	95,63	80,31

**Anexo B:**  
**Ensaio Respirométrico com Lodo Não**  
**Adaptado**

Tabela B.1. Variação da concentração de OD com o tempo para uma concentração de 100 mg/L de glicose (Figura 5.7).

<b>Tempo (segundos)</b>	<b>O.D. (mg/L)</b>
0	6,36
10	6,32
20	6,28
30	6,24
40	6,19
50	6,16
60	6,12
70	6,08
80	6,05
90	6,00
100	5,97
110	5,94
120	5,90
130	5,84
140	5,81
150	5,77
160	5,74
170	5,69
180	5,66
190	5,61
200	5,57
210	5,53
220	5,49
230	5,46
240	5,42
250	5,39
260	5,34
270	5,30
280	5,26
290	5,24
300	5,19
310	5,15
320	5,12
330	5,09
340	5,04
350	5,01
360	4,97
370	4,93
380	4,90
390	4,86
400	4,82
410	4,78
420	4,74
430	4,70
440	4,66
450	4,64
460	4,60

Tabela B.2. Resultados dos ensaios com glicose como única fonte de carbono e ajuste ao modelo de Andrews para o lodo doméstico (Figura 5.8).

DQO (mg/L)	QO2 (mgO2/gSSVmin)	DQO_Andrews (mg/L)	QO2_Andrews (mgO2/gSSVmin)
0	0	0	0,000
53,5	0,093	50	0,091
80,25	0,116	60	0,097
107	0,101	70	0,102
214	0,113	80	0,105
428	0,098	90	0,108
642	0,095	100	0,110
856	0,108	150	0,116
1070	0,090	200	0,117
1284	0,054	250	0,115
1712	0,046	300	0,113
1926	0,051	350	0,110
2140	0,039	400	0,107
		450	0,104
		500	0,101
		550	0,098
		600	0,095
		650	0,093
		700	0,090
		750	0,088
		800	0,085
		850	0,083
		900	0,081
		950	0,079
		1000	0,077
		1050	0,075
		1100	0,073
		1150	0,072
		1200	0,070
		1250	0,068
		1300	0,067
		1350	0,066
		1400	0,064
		1450	0,063
		1500	0,062
		1550	0,060
		1600	0,059
		1650	0,058
		1700	0,057
		1750	0,056
		1800	0,055
		1850	0,054
		1900	0,053
		1950	0,052
		2000	0,051
		2050	0,050
		2100	0,050

Tabela B.3. Resultados dos ensaios com glicose como única fonte de carbono e ajuste ao modelo de Andrews para o lodo industrial (Figura 5.9).

DQO (mg/L)	QO2 (mgO2/gSSVmin)	DQO_Andrews (mg/L)	QO2_Andrews (mgO2/gSSVmin)
0	0	0	0
107	0,063	100	0,065
321	0,062	200	0,061
535	0,061	300	0,059
749	0,057	400	0,058
963	0,057	500	0,058
1177	0,053	600	0,057
1391	0,053	700	0,057
1605	0,053	800	0,056
1819	0,053	900	0,056
2033	0,049	1000	0,055
2247	0,046	1100	0,055
2461	0,049	1200	0,055
2675	0,046	1300	0,054
2889	0,046	1400	0,054
3103	0,042	1500	0,054
3317	0,049	1600	0,053
3852	0,053	1700	0,053
4387	0,049	1800	0,053
4922	0,046	1900	0,052
5457	0,046	2000	0,052
		2100	0,052
		2200	0,051
		2300	0,051
		2400	0,051
		2500	0,051
		2600	0,050
		2700	0,050
		2800	0,050
		2900	0,050
		3000	0,049
		3100	0,049
		3200	0,049
		3400	0,048
		3600	0,048
		3800	0,047
		4000	0,047
		4200	0,046
		4400	0,046
		4600	0,046
		4800	0,045
		5000	0,045
		5200	0,044
		5400	0,044

Tabela B.4. Resultados dos ensaios para faixa de concentração de glicose em que não foi observada inibição e ajuste ao modelo de Monod para o lodo doméstico (Figura 5.10).

<b>DQO (mg/L)</b>	<b>QO2 (mgO2/gSSVmin)</b>	<b>DQO_Monod (mg/L)</b>	<b>QO2_Monod (mgO2/gSSVmin)</b>
0	0	0	0,000
53,5	0,093	50	0,103
80,25	0,116	60	0,103
107	0,101	70	0,103
214	0,113	80	0,102
428	0,098	90	0,102
642	0,095	100	0,102
856	0,108	150	0,102
1070	0,090	200	0,102
		250	0,101
		300	0,101
		350	0,101
		400	0,101
		450	0,101
		500	0,101
		550	0,101
		600	0,101
		650	0,101
		700	0,101
		750	0,101
		800	0,101
		850	0,101
		900	0,101
		950	0,101
		1000	0,101
		1050	0,101



Tabela B.5. Resultados dos ensaios a faixa de concentração de glicose em que não foi observada inibição e ajuste ao modelo de Monod para o lodo industrial (Figura 5.11).

DQO (mg/L)	QO2 (mgO2/gSSVmin)	DQO_Monod (mg/L)	QO2_Monod (mgO2/gSSVmin)
0	0	0	0,000
114	0,102	100	0,103
343	0,101	150	0,101
572	0,100	200	0,100
801	0,096	250	0,099
1030	0,096	300	0,099
		350	0,099
		400	0,098
		500	0,098
		550	0,098
		600	0,098
		700	0,098
		750	0,098
		800	0,098
		900	0,098
		950	0,098
		1000	0,098
		1050	0,098
		1100	0,098

Tabela B.6. Resultados experimentais e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod utilizando a metodologia de respirometria adaptada para compostos orgânicos voláteis (Figura 5.12).

DQO (mg/L)	QO2 (mgO2/gSSVmin)	DQO_Monod (mg/L)	QO2_Monod (mgO2/gSSVmin)
0	0,000	0	0,000
42,8	0,060	40	0,060
64,2	0,057	50	0,059
85,6	0,057	60	0,059
107	0,057	70	0,058
160,5	0,057	80	0,058
214	0,057	90	0,058
267,5	0,057	100	0,058
321	0,057	120	0,058
		140	0,058
		160	0,058
		180	0,058
		200	0,058
		220	0,057
		240	0,057
		260	0,057
		300	0,057
		320	0,057

Tabela B.7. Resultados dos ensaios com fenol na presença de glicose e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews para o lodo doméstico (Figura 5.13).

<b>DQO (mg/L)</b>	<b>QO2 (mgO2/gSSVmin)</b>	<b>DQO_Andrews (mg/L)</b>	<b>QO2_Andrews (mgO2/gSSVmin)</b>
106,67	0,215	106,67	0,215
166,17	0,159	116,67	0,197
178,07	0,143	126,67	0,178
225,67	0,111	136,67	0,163
237,57	0,103	146,67	0,151
261,37	0,089	156,67	0,141
285,17	0,076	166,67	0,133
297,07	0,069	176,67	0,125
320,87	0,062	186,67	0,119
344,67	0,055	196,67	0,114
404,17	0,047	206,67	0,109
523,17	0,045	216,67	0,104
582,67	0,043	226,67	0,100
		236,67	0,097
		246,67	0,093
		256,67	0,090
		266,67	0,088
		276,67	0,085
		286,67	0,082
		296,67	0,080
		306,67	0,078
		316,67	0,076
		326,67	0,074
		336,67	0,072
		346,67	0,070
		356,67	0,069
		366,67	0,067
		376,67	0,066
		386,67	0,064
		396,67	0,063
		406,67	0,062
		416,67	0,061
		426,67	0,059
		436,67	0,058
		446,67	0,057
		456,67	0,056
		466,67	0,055
		476,67	0,054
		486,67	0,053
		496,67	0,052
		506,67	0,052
		516,67	0,051
		526,67	0,050
		536,67	0,049
		546,67	0,048
		556,67	0,048
		566,67	0,047

Tabela B.8. Resultados dos ensaios com fenol na presença de glicose e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews para o lodo industrial (Figura 5.14).

<b>DQO (mg/L)</b>	<b>QO2 (mgO2/gSSVmin)</b>	<b>DQO_Andrews (mg/L)</b>	<b>QO2_Andrews (mgO2/gSSVmin)</b>
106,67	0,083	106,67	0,083
154,27	0,130	137,09	0,180
166,17	0,152	141,13	0,171
178,07	0,140	145,18	0,163
189,97	0,121	147,92	0,158
201,87	0,105	156,41	0,146
213,77	0,095	178,93	0,123
225,67	0,095	190,14	0,115
237,57	0,095	192,56	0,114
249,47	0,089	197,56	0,111
261,37	0,083	202,56	0,108
297,07	0,083	207,56	0,106
308,97	0,076	212,56	0,104
320,87	0,073	217,56	0,102
332,77	0,073	222,56	0,100
392,27	0,067	227,56	0,098
439,87	0,067	232,56	0,096
487,47	0,067	237,56	0,095
535,07	0,057	242,56	0,093
582,67	0,054	247,56	0,092
		252,56	0,090
		257,56	0,089
		262,56	0,088
		267,56	0,087
		272,56	0,086
		277,56	0,084
		282,56	0,083
		287,56	0,082
		292,56	0,081
		297,56	0,081
		302,56	0,080
		307,56	0,079
		312,56	0,078
		317,56	0,077
		322,56	0,077
		327,56	0,076
		332,56	0,075
		337,56	0,074
		342,56	0,074
		347,56	0,073
		352,56	0,072
		357,56	0,072
		362,56	0,071
		367,56	0,071
		372,56	0,070
		377,56	0,070
		382,56	0,069

Tabela B.9. Inibição da biomassa em função concentração de fenol para o lodo doméstico e industrial e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod (Figura 5.15).

Lodo Doméstico				Lodo Industrial			
Fenol (mg/L)	Inibição (%)	Fenol_Monod (mg/L)	Inibição_Monod (%)	Fenol (mg/L)	Inibição (%)	Fenol_Monod (mg/L)	Inibição_Monod (%)
0	0	0	0,00	0	0	0	0,00
25	26,05	10	15,86	85	8,20	85	13,61
30	33,49	15	22,21	90	12,03	90	14,41
50	48,37	20	27,77	95	12,03	95	15,21
55	52,09	25	32,68	120	19,68	100	16,01
65	58,6	30	37,05	140	19,68	105	16,81
75	64,65	35	40,96	160	19,68	110	17,61
80	67,91	40	44,47	180	31,15	115	18,41
90	71,16	45	47,66	200	34,98	120	19,21
100	74,42	50	50,56			125	20,01
125	78,14	55	53,20			130	20,82
175	79,07	60	55,63			135	21,62
200	80	65	57,86			140	22,42
		70	59,92			145	23,22
		75	61,83			150	24,02
		80	63,61			155	24,82
		85	65,26			160	25,62
		90	66,80			165	26,42
		95	68,24			170	27,22
		100	69,59			175	28,02
		105	70,86			180	28,82
		110	72,06			185	29,62
		115	73,19			190	30,42
		120	74,25			195	31,22
		125	75,26			200	32,02
		130	76,22				
		135	77,12				
		140	77,98				
		145	78,80				
		150	79,58				
		155	80,32				
		160	81,03				
		165	81,71				
		170	82,36				
		175	82,98				
		180	83,58				
		185	84,15				
		190	84,70				
		195	85,23				
		200	85,73				

Tabela B.10. Resultados dos ensaios na presença de cloreto e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews (Figura 5.16).

Cloreto (mg/L)	QO2 (mgO2/gSSVmin)	Cloreto_Andrews (mg/L)	QO2_Andrews (mgO2/gSSVmin)
0	0,246	0	0,246
60,7	0,171	60	0,199
121,4	0,151	80	0,191
182,1	0,148	100	0,183
242,8	0,154	120	0,176
303,5	0,154	140	0,170
364,2	0,140	160	0,164
424,9	0,137	180	0,159
485,6	0,134	200	0,154
546,6	0,106	220	0,150
607	0,092	240	0,145
667,7	0,076	260	0,141
728,4	0,070	280	0,138
789,1	0,084	300	0,134
849,8	0,081	320	0,131
910,5	0,070	340	0,128
971,2	0,067	360	0,125
1031,9	0,076	380	0,122
1092,6	0,067	400	0,119
1214	0,039	420	0,117
		440	0,114
		460	0,112
		480	0,110
		500	0,107
		520	0,105
		540	0,103
		560	0,101
		580	0,100
		600	0,098
		620	0,096
		680	0,091
		700	0,090
		800	0,083
		820	0,082
		840	0,081
		860	0,080
		880	0,078
		900	0,077
		920	0,076
		940	0,075
		960	0,074
		1100	0,068
		1140	0,066
		1160	0,065
		1180	0,065
		1200	0,064
		1220	0,063

Tabela B.11. Inibição da biomassa em função concentração de cloreto e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod (Figura 5.17).

<b>Cloreto (mg/L)</b>	<b>Inibição (%)</b>	<b>Cloreto_Monod (mg/L)</b>	<b>Cloreto_Monod (%)</b>
0	0	0	0,00
60,7	30,64	60	14,45
121,4	38,60	80	18,35
182,1	39,74	100	21,89
242,8	37,46	120	25,12
303,5	37,46	140	28,08
364,2	43,15	160	30,80
424,9	44,28	180	33,31
485,6	45,42	200	35,64
546,6	56,79	220	37,80
607	62,48	240	39,81
667,7	69,30	260	41,69
728,4	71,57	280	43,44
789,1	65,89	300	45,08
849,8	67,02	320	46,63
910,5	71,57	340	48,08
971,2	72,71	360	49,45
1031,9	69,30	380	50,74
1092,6	72,71	400	51,97
1214	84,08	420	53,13
		440	54,23
		460	55,27
		480	56,26
		500	57,21
		520	58,11
		540	58,97
		560	59,79
		580	60,58
		600	61,33
		620	62,06
		640	62,75
		660	63,41
		680	64,05
		700	64,66
		720	65,25
		740	65,82
		760	66,37
		780	66,90
		800	67,41
		820	67,90
		840	68,37
		860	68,83
		880	69,28
		900	69,71
		920	70,13
		940	70,53
		960	70,92
		980	71,30

Tabela B.12. Resultados dos ensaios com óleo diesel na presença de glicose e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews Modificado (Figura 5.18).

<b>DQO (mg/L)</b>	<b>QO2 (mgO2/gSSVmin)</b>	<b>DQO_Andrews Modificado (mg/L)</b>	<b>QO2_Andrews (mgO2/gSSVmin)</b>
106,67	0,146	106,67	0,146
265,943	0,105	176,67	0,129
425,216	0,079	246,67	0,115
584,489	0,069	316,67	0,101
690,671	0,057	386,67	0,089
796,853	0,043	456,67	0,078
903,035	0,038	526,67	0,069
1116,44	0,033	596,67	0,061
1222,622	0,026	666,67	0,054
1328,804	0,022	736,67	0,049
1381,895	0,022	806,67	0,044
1541,168	0,017	876,67	0,039
1647,35	0,012	946,67	0,036
1912,805	0,010	1016,67	0,032
2178,26	0,007	1086,67	0,029
2549,897	0,000	1156,67	0,027
3240,08	0,000	1226,67	0,025
		1296,67	0,023
		1366,67	0,021
		1436,67	0,020
		1506,67	0,018
		1576,67	0,017
		1646,67	0,016
		1716,67	0,015
		1786,67	0,014
		1856,67	0,013
		1926,67	0,012
		1996,67	0,012
		2066,67	0,011
		2136,67	0,011
		2206,67	0,010
		2276,67	0,010
		2346,67	0,009
		2416,67	0,009
		2556,67	0,008
		2626,67	0,008
		2696,67	0,007
		2766,67	0,007
		3046,67	0,006
		3116,67	0,006
		3186,67	0,005
		3256,67	0,005

Tabela B.13. Inibição da biomassa em função concentração de óleo diesel e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod (Figura 5.19).

Óleo diesel (mg/L)	Inibição (%)	Óleo diesel_Monod (mg/L)	Inibição_Monod (%)
0	0	0	0
45,9	28,08	40	24,91
91,8	45,89	60	33,86
137,7	52,74	80	41,28
168,3	60,96	100	47,53
198,9	70,55	120	52,87
229,5	73,97	140	57,47
291	77,40	160	61,49
321,6	82,19	180	65,03
352,2	84,93	200	68,16
367,5	84,93	220	70,96
413,4	88,36	240	73,48
444	91,78	260	75,75
520,5	93,15	280	77,82
597	95,21	300	79,70
704,1	100,00	320	81,42
903	100,00	340	83,00
		360	84,46
		380	85,81
		400	87,06
		420	88,22
		440	89,31
		460	90,33
		480	91,28
		500	92,17
		520	93,01
		540	93,80
		560	94,55
		580	95,26
		600	95,92
		620	96,56
		640	97,16
		660	97,73
		680	98,28
		700	98,80
		720	99,29
		740	99,77
		760	100,22
		780	100,65
		800	101,07
		820	101,47
		840	101,85
		860	102,22
		880	102,57
		900	102,91



Tabela B.14. Resultados dos ensaios respirométricos na presença de amônio (Figura 5.20).

<b>Amônio (mg/L)</b>	<b>QO2 (mgO2/gSSVmin)</b>
0	0,083
5	0,081
10	0,080
20	0,073
30	0,076
40	0,076
50	0,076
60	0,080
70	0,076
80	0,076
90	0,076
100	0,080

Tabela B.15. Estudo cinético de evaporação do benzeno sob contínua aeração e agitação em um frasco aberto (Figura 5.21).

<b>Tempo (minutos)</b>	<b>Benzeno (mg/L)</b>
0	289,09
2	123,24
4	97,11
6	53,51
8	34,65
12	24,37
14	19,91
16	12,58
18	11,27
20	6,96
22	6,61
24	4,72
26	4,72
28	2,64
30	2,29
34	2,24

Tabela B.16. Resultados dos ensaios com glicose na presença de benzeno e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews (Figura 5.22).

<b>DQO (mg/L)</b>	<b>QO2 (mgO2/gSSVmin)</b>	<b>DQO_Andrews (mg/L)</b>	<b>QO2_Andrews (mgO2/gSSVmin)</b>
106,67	0,202	106,67	0,202
122,84	0,111	116,67	0,158
166,88	0,101	126,67	0,147
199,72	0,101	136,67	0,138
257,19	0,091	146,67	0,130
437,99	0,091	156,67	0,123
510,64	0,040	166,67	0,118
576,37	0,050	176,67	0,112
665,41	0,050	186,67	0,108
742,78	0,030	196,67	0,104
		206,67	0,100
		226,67	0,093
		246,67	0,088
		266,67	0,083
		286,67	0,078
		306,67	0,074
		326,67	0,071
		346,67	0,068
		366,67	0,065
		386,67	0,062
		406,67	0,060
		426,67	0,058
		446,67	0,056
		466,67	0,054
		486,67	0,052
		506,67	0,050
		526,67	0,049
		546,67	0,047
		566,67	0,046
		586,67	0,045
		606,67	0,044
		626,67	0,042
		646,67	0,041
		666,67	0,040
		686,67	0,039
		706,67	0,038
		726,67	0,038
		746,67	0,037

Tabela B.17. Resultados dos ensaios com glicose na presença de tolueno e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews (Figura 5.23).

<b>DQO (mg/L)</b>	<b>QO2 (mgO2/gSSVmin)</b>	<b>DQO_Andrews (mg/L)</b>	<b>QO2_Andrews (mgO2/gSSVmin)</b>
106,67	0,193	106,67	0,193
122,32	0,129	111,67	0,170
127,27	0,129	116,67	0,157
137,84	0,129	121,67	0,146
156,31	0,111	126,67	0,137
178,28	0,094	131,67	0,130
195,03	0,076	136,67	0,123
		141,67	0,117
		146,67	0,112
		151,67	0,107
		156,67	0,103
		161,67	0,099
		166,67	0,095
		171,67	0,092
		176,67	0,089
		181,67	0,087
		186,67	0,084
		191,67	0,082
		196,67	0,080

Tabela B.18. Inibição da biomassa em função concentração de benzeno e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod (Figura 5.24).

<b>Benzeno (mg/L)</b>	<b>Inibição (%)</b>	<b>Benzeno_Monod (mg/L)</b>	<b>Inibição_Monod (%)</b>
0	0,00	0	0,00
5,25	45,00	5	30,72
19,55	50,00	10	43,48
30,21	50,00	20	54,89
48,87	54,88	30	60,15
107,57	55,00	40	63,17
131,16	80,00	50	65,14
152,5	75,00	60	66,52
181,41	75,00	70	67,54
206,53	85,00	80	68,33
		90	68,95
		100	69,46
		110	69,88
		120	70,24
		130	70,54
		140	70,80
		150	71,03
		160	71,23
		170	71,41
		180	71,57
		190	71,72
		200	71,85
		210	71,96



**Anexo C:**  
**ADAPTAÇÃO**

Tabela C.1. Resultados obtidos para um tempo de detenção hidráulico de 31,2 horas.

Data	Alimentação		Tanque de Aeração							Efluente			
	DQO (mg/L)	Fenol (mg/L)	Vazão (L/dia)	pH	OD (mg/L)	SST (g/L)	SSV (g/L)	IVL (mL/g)	QO2 (mgO2/gSSV.min)	DQO (mg/L)	DQO <sub>sol</sub> (mg/L)	Fenol (mg/L)	f <sub>v</sub> (gDQO/gSSV.dia)
08/06/04	245,56		3,1	7,1		1,10	0,975			131,74			0,195
11/06/04	309,96		3,04	6,8		1,48	1,05			25,28			0,224
01/07/04	263,36		2,52	7,1		2,64	2,23			30,46			0,074
06/07/04			1,26	7,1		2,10	1,56						0,000
08/07/04	289,24		1,04	6,9		1,87	1,62			139,16			0,046
12/07/04			1,43										
19/08/04			1,85	6,9									
26/08/04	320,03		2,64	7,4		3,29	2,67			61,47			0,079
30/08/04	196,08		2,76	7,1						56,34			0,034
09/09/04	327,55	9,63	2,81	7,5		2,26	1,95			47,72	43,29	1,27	0,118
14/09/04	307,66	7,98	2,83	6,8		2,94	2,56			41,11	35,93	0,93	0,085
16/09/04	304,59	6,69	2,94	6,8		3,53	3,12			25,99	8,70	0,19	0,072
21/09/04	307,66	7,33	2,94	7,4		2,95	2,57			2,59	0,00	0,01	0,088
29/09/04	239,66	7,25	2,62	7,0		3,08	2,76			7,61	5,71	0,17	0,057
05/10/04	351,66	6,77	3,35	7,9		2,81	2,52			20,70	7,76	0,15	0,117
07/10/04	646,98	6,21	3,21	7,8		2,80	2,52			nd	nd	0,006	0,206
11/10/04	473,29		2,67	7,3	7,42	2,56	2,32			7,76	5,18		0,136
14/10/04	372,36	11,15	3,13	7,2	6,72	2,29	2,08			nd	nd	0,18	0,140

nd – não detectado

Tabela C.1. Continuação

Data	Alimentação		Tanque de Aeração							Efluente			
	DQO (mg/L)	Fenol (mg/L)	Vazão (L/dia)	pH	OD (mg/L)	SST (g/L)	SSV (g/L)	IVL (mL/g)	QO2 (mgO2/gSSV.min)	DQO (mg/L)	DQO <sub>sol</sub> (mg/L)	Fenol (mg/L)	f <sub>v</sub> (gDQO/gSSV.dia)
19/10/04	527,63	7,04	2,81	6,8	7,60	2,28	2,08			15,53	10,35	0,08	0,178
21/10/04	418,94	7,17	2,77	6,4	6,02	2,16	1,98			7,76	5,18	0,19	0,147
25/10/04	755,37	4,06	2,62	7,2	4,56	2,15	1,99			5,18	2,59	0,07	0,249
27/10/04	605,27	3,12	2,82	7,2	5,20	2,36	2,18			20,7	2,59	0,08	0,196
29/10/04	400,83		2,62	7,2	5,79	2,30	2,11			5,18	nd		0,124
01/11/04	877,00	1,80	3,34	7,4	4,21	3,01	2,81			74,75	46,28	0,06	0,261
04/11/04	719,14	1,77	3,13	7,4	4,36	2,92	2,74			12,94	2,59	0,02	0,205
10/11/04	843,36	3,17	2,47	7,4	6,36	2,98	2,80			48,87	5,18	0,07	0,186
11/11/04	636,33	3,11	2,76	7,4	5,32	3,29	3,06			7,76	0,00	0,05	0,143
15/11/04	1107,31	2,56	2,85	7,5	5,32	3,8	3,58			88,03	43,57	0,05	0,220
16/11/04								157,02	0,186				
17/11/04	686,60	2,47	2,80	7,3	5,21	3,62	3,42	161,6	0,218	5,94	nd	0,02	0,141
18/11/04	943,13	1,83	2,76	7,2	5,08	3,62	3,43	178,74	0,198	88,03	36,72	0,03	0,190
19/11/04	1131,25	1,86	3,20	7,2	4,10	3,61	3,45	170,57	0,247	12,78	9,36	0,03	0,262
22/11/04						3,87	3,65	178,52	0,249				
23/11/04						3,91	3,67	184,50	0,199				
24/11/04						3,85	3,63	200,00	0,233				
25/11/04						3,97	3,73	192,99	0,224				
26/11/04						2,74	2,56	164,23					
30/11/04						3,78	3,54	171,96	0,257				

nd – não detectado



Tabela C.2. Resultados obtidos para um tempo de detenção hidráulico de 20,4 horas.

Data	Alimentação		Tanque de Aeração							Efluente			
	DQO (mg/L)	Fenol (mg/L)	Vazão (L/dia)	pH	OD (mg/L)	SST (g/L)	SSV (g/L)	IVL (mL/g)	QO2 (mgO2/gSSV.min)	DQO (mg/L)	DQO <sub>sol</sub> (mg/L)	Fenol (mg/L)	f <sub>v</sub> (gDQO/gSSV.dia)
6/12/04			4,24	7,3	4,26	3,41	3,16	199,41	0,344				
7/12/04	1083,37	2,25	4,47	7,3	2,49	3,72	3,36	163,98	0,325	98,29	81,19	0,02	0,360
8/12/04	1025,22	1,89	4,36	7,4	2,29	3,5	3,28	182,86	0,498	2,52	2,52	0,03	0,341
9/12/04	1124,41	2,30	4,64	7,4	2,16	3,84	3,57			5,94	2,52	0,02	0,365
17/12/04	1172,3	2,49	5,47	7,5	2,36	3,73	3,41			125,66	118,81	0,01	0,470
20/12/04	970,49	2,3	4,77	7,7	3,46	3,64	3,41	217,03	0,477	156,44	153,02	0,02	0,339
21/12/04	953,39	2,13	4,50	7,5	2,83	3,51	3,25	213,68	0,471	153,02	153,02	0,06	0,330
23/12/04	953,39	2,50	4,23	7,4	4,86	2,3	2,13	360,87	0,465	142,76	70,93	0,01	0,473
24/12/04	1059,42	2,20	4,32	6,9	5,05	2,81	2,59	209,96	0,484	91,45	84,61	0,02	0,442
27/12/04	806,31	1,50	4,17	7,0	5,27	3,85	3,58	223,38	0,466	33,30	29,88	0,02	0,235
28/12/04	727,65	1,33	4,33	7,1	5,8	3,63	3,34	245,18	0,449	16,20	16,20	0,01	0,236
29/12/04	1374,1	2,59	4,24	7,0	1,9	4,02	3,73	227,61	0,471	74,35	43,57	0,02	0,390
30/12/04	1264,65	2,13	4,36	6,9	2,87	4,28	3,97	214,49	0,348	9,36	9,36	0,02	0,347
31/12/04	987,6	2,48	4,66	6,9	4,23	4,86	4,52	195,47	0,388	46,99	26,46	0,02	0,255
4/1/05	939,71	2,64	4,35	7,4	5,70	4,08	3,75	235,29	0,326	5,94	Nd	Nd	0,273
5/1/05	963,65	1,91	4,34	7,5	5,14	4,13	3,8	237,29	0,399	26,46	26,46	Nd	0,275
7/1/05	1077,67	2,50	4,43	7,5	4,66	5,25	4,74	188,57	0,395	74,35	60,67	0,007	0,252
8/1/05	1143,79	2,94	4,55	7,5	4,15	5,61	5,14	177,36	0,373	53,83	43,57	nd	0,253
11/1/05	1305,69	1,98	3,96	7,3	4,67	4,04	3,76	240,10	0,415	101,71	40,15	0,02	0,344
12/1/05	973,91		12,42	7,0	3,08	4,12	3,86	234,22	0,292	199,19	101,71		0,783
13/1/05	946,55	1,77	4,17	7,1	4,31	5,18	4,8	187,26	0,384	88,03	23,04	0,01	0,206

nd – não detectado

Tabela C.3. Eficiências de remoção medianas de DQO total, DQO solúvel e fenol em função do tempo de detenção hidráulico.

Tempos de detenção hidráulico (horas)	Remoção de DQO (%)	Remoção de DQO solúvel (%)	Remoção de fenol (%)
31,2	96,58	99,04	98,05
20,4	93,84	96,56	99,24

### Avaliação estatística dos resultados obtidos

Tabela C.4-1. Resultados obtidos para a alimentação.

Parâmetros	Mediana	Desvio Padrão	Limite máximo	Limite mínimo
DQO (mg/L)	780,84	346,52	1374,10	196,08
Fenol (mg/L)	2,58	2,59	11,15	1,33

Tabela C.4-2. Resultados obtidos para o tanque de aeração.

Parâmetros	Mediana	Desvio Padrão	Limite máximo	Limite mínimo
pH	7,20	0,29	7,90	6,40
OD (mg/L)	4,66	1,44	7,60	1,90
SST (g/L)	3,50	0,92	5,61	1,10
SSV (g/L)	3,16	0,89	5,14	0,98
IVL (mL/g)	195,47	40,02	360,87	157,02
QO2 (mgO2/gSSV.min)	0,360	0,103	0,498	0,186

Tabela C.4-3. Resultados obtidos para o efluente final.

Parâmetros	Mediana	Desvio Padrão	Limite máximo	Limite mínimo
DQO (mg/L)	31,88	51,25	199,19	0,00
DQO <sub>sol</sub> (mg/L)	13,28	40,55	153,02	0,00
Fenol (mg/L)	0,02	0,24	1,27	0,00

**Anexo D:**  
**Ensaio Respirométrico com Lodo Adaptado**

Tabela D.1. Resultados dos ensaios de respirometria com glicose e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod (Figura 5.40).

DQO (mg/L)	QO2 (mgO2/gSSVmin)	DQO_Monod (mg/L)	QO2_Monod (mgO2/gSSVmin)
0,00	0	0	0,000
5,35	0,117	1	0,111
10,70	0,122	2	0,115
21,40	0,117	3	0,117
121,57	0,130	4	0,118
250,34	0,117	5	0,118
474,76	0,130	6	0,118
862,90	0,122	7	0,119
1374,30	0,117	8	0,119
1701,74	0,117	9	0,119
1942,72	0,113	10	0,119
2159,78	0,117	15	0,119
2485,38	0,117	20	0,120
		40	0,120
		60	0,120
		80	0,120
		100	0,120
		120	0,120
		140	0,120
		160	0,120
		180	0,120
		200	0,120
		250	0,120
		300	0,120
		350	0,120
		400	0,120
		450	0,120
		500	0,120
		550	0,120
		600	0,120
		650	0,120
		700	0,120
		750	0,120
		800	0,120
		850	0,120
		900	0,120
		950	0,120
		1000	0,120
		1050	0,120
		1100	0,120
		1150	0,120
		1200	0,120
		1250	0,120
		1300	0,120
		1350	0,120
		1400	0,120
		1450	0,120
		1500	0,120

Tabela D.2. Resultados dos ensaios de respirometria com glicose na presença de fenol e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod (Figura 5.42).

<b>DQO (mg/L)</b>	<b>QO2 (mgO2/gSSVmin)</b>	<b>DQO_Monod (mg/L)</b>	<b>QO2_Monod (mgO2/gSSVmin)</b>
106,67	0,054	106,67	0,054
130,47	0,137	126,67	0,103
178,07	0,102	146,67	0,110
201,87	0,112	166,67	0,115
225,67	0,195	186,67	0,120
249,47	0,205	206,67	0,125
297,07	0,190	226,67	0,128
344,67	0,166	246,67	0,132
439,87	0,185	266,67	0,135
487,47	0,107	286,67	0,138
535,07	0,122	306,67	0,140
582,67	0,137	326,67	0,142
		346,67	0,144
		366,67	0,146
		386,67	0,148
		406,67	0,149
		426,67	0,151
		446,67	0,152
		466,67	0,153
		486,67	0,155
		506,67	0,156
		526,67	0,157
		546,67	0,158
		566,67	0,159
		586,67	0,159

Tabela D.3. Resultados dos ensaios de respirometria com glicose na presença de cloreto e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Andrews (Figura 5.43).

Cloreto (mg/L)	QO2 (mgO2/gSSVmin)	Cloreto_Andrews (mg/L)	QO2_Andrews (mgO2/gSSVmin)
0	0,085	0	0,085
212	0,080	206,67	0,080
364	0,080	256,67	0,078
516	0,066	306,67	0,076
668	0,066	356,67	0,074
819	0,061	406,67	0,072
971	0,057	456,67	0,071
1123	0,057	506,67	0,069
1275	0,061	556,67	0,068
1426	0,038	606,67	0,066
1578	0,038	656,67	0,065
1882	0,033	706,67	0,064
		756,67	0,062
		806,67	0,061
		856,67	0,060
		906,67	0,059
		956,67	0,058
		1006,67	0,057
		1056,67	0,056
		1106,67	0,055
		1156,67	0,054
		1206,67	0,053
		1256,67	0,053
		1306,67	0,052
		1356,67	0,051
		1406,67	0,050
		1456,67	0,050
		1506,67	0,049
		1556,67	0,048
		1606,67	0,047
		1656,67	0,047
		1706,67	0,046
		1756,67	0,046
		1806,67	0,045
		1856,67	0,044

Tabela D.4. Inibição da biomassa em função concentração de cloreto e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod (Figura 5.44).

Cloreto (mg/L)	Inibição (%)	Cloreto_Monod (mg/L)	Cloreto_Monod (%)
0	0	0	0,00
212	5,51	50	1,68
364	5,51	100	3,36
516	22,19	150	5,04
668	22,19	200	6,72
819	27,74	250	8,40
971	33,30	300	10,08
1123	33,30	350	11,76
1275	27,74	400	13,44
1426	55,53	450	15,11
1578	55,53	500	16,79
1882	61,09	550	18,47
		600	20,15
		650	21,83
		700	23,51
		750	25,19
		800	26,87
		850	28,55
		900	30,23
		950	31,91
		1000	33,59
		1050	35,27
		1100	36,95
		1150	38,63
		1200	40,31
		1250	41,99
		1300	43,66
		1350	45,34
		1400	47,02
		1450	48,70
		1500	50,38
		1550	52,06
		1600	53,74
		1650	55,42
		1700	57,10
		1750	58,78
		1800	60,46
		1850	62,14
		1900	63,82

Tabela D.5. Resultados dos ensaios de respirometria com glicose na presença de óleo diesel (Figura 5.45).

<b>DQO (mg/L)</b>	<b>QO2 (mgO2/gSSVmin)</b>
106,67	0,090
206,61	0,094
456,45	0,090
706,29	0,094
956,13	0,103
1205,97	0,107
1455,81	0,107
1705,65	0,103
1955,49	0,094
2205,33	0,099
2455,17	0,094
2801,472	0,085
3256,042	0,081



Tabela D.6. Resultados dos ensaios de respirometria com glicose na presença de amônia e ajuste dos dados experimentais ao modelo de Monod (Figura 5.46).

DQO (mg/L)	QO2 (mgO2/gSSVmin)	DQO_Monod (mg/L)	QO2_Monod (mgO2/gSSVmin)
0	0,120	0	0,120
10	0,143	4	0,135
20	0,143	8	0,147
30	0,143	12	0,152
40	0,143	16	0,154
50	0,160	20	0,156
60	0,154	24	0,157
70	0,166	28	0,158
80	0,166	32	0,158
90	0,171	36	0,159
100	0,171	40	0,159
		44	0,159
		48	0,159
		52	0,160
		56	0,160
		60	0,160
		64	0,160
		68	0,160
		72	0,160
		76	0,160
		80	0,160
		84	0,160
		88	0,161
		92	0,161
		96	0,161
		100	0,161