

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS E
TECNOLOGIAS (PGPROTEC)

**UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA RESPIROMÉTRICA PARA A AVALIAÇÃO DO
DESEMPENHO DE SISTEMAS DE LODOS ATIVADOS APLICADOS AO
TRATAMENTO DE EFLUENTES**

MESTRANDA: Carolina Lucena Rezende

ORIENTADOR: Prof. Dr. Lademir Luiz Beal

CO- ORIENTADOR: Prof. Dr. Mauricio Moura da Silveira

LOCAL DE EXECUÇÃO DO PROJETO:

Laboratório de Tecnologias Ambientais (LATAM)

Caxias do Sul, março, 2014.

Carolina Lucena Rezende

**UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA RESPIROMÉTRICA PARA A AVALIAÇÃO DO
DESEMPENHO DE SISTEMAS DE LODOS ATIVADOS APLICADOS AO
TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como requisito parcial para obtenção grau de mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, orientado pelo Prof. Dr. Lademir Luiz Beal e co-orientado pelo Prof. Dr. Mauricio Moura da Silveira.

Caxias do Sul, 2014.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

R467u Rezende, Carolina Lucena, 1987-

Utilização da técnica respirométrica para a avaliação do desempenho de sistemas de lodos ativados aplicados ao tratamento de efluentes / Carolina Lucena Rezende. - 2014.
125 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2014.

Apresenta bibliografia e anexos.

“Orientação: Prof. Dr. Lademir Luiz Beal, Co-orientação: Prof. Dr. Mauricio Moura da Silveira.”

1. Águas residuais – Purificação – Processo de lodo ativado. 2. Águas residuais – Purificação. I. Título.

CDU 2.ed.: 628.336

Índice para o catálogo sistemático:

- | | |
|---|---------|
| 1. Águas residuais – Purificação – Processo de lodo ativado | 628.336 |
| 2. Águas residuais – Purificação | 628.3 |

Catalogação na fonte elaborada pelo bibliotecário
Marcelo Votto Teixeira – CRB 10/ 1974

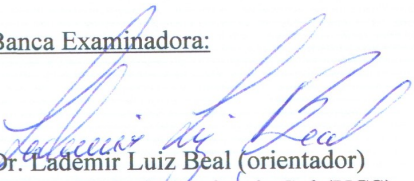
“UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA RESPIROMÉTRICA PARA A AVALIAÇÃO DO
DESEMPENHO DE SISTEMAS DE LODOS ATIVADOS APLICADOS AO
TRATAMENTO DE EFLUENTES”.


Carolina Lucena Rezende

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestra em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 14 de Abril de 2014.

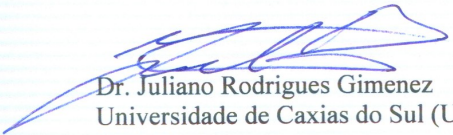
Banca Examinadora:


Dr. Lademir Luiz Beal (orientador)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dr. Maurício Moura da Silveira (coorientador)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dr. Aldo José Pinheiro Dillon
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dra. Eloane Malvessi
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dr. Juliano Rodrigues Gimenez
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dr. Luiz Olinto Monteggia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, aos meus colegas e amigos, pelo incentivo, compreensão e carinho, não somente na realização deste trabalho, mas por todo o tempo, até a conclusão do curso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha mãe, Jacqueline, que sempre me apoiou, me motivou, me aconselhou e me cobrou. Ela que sempre me motivou a estudar e sempre me proporcionou condições para que isso ocorresse.

À minha família, tia, avós, primos, pais, por sempre estarem do meu lado me apoiando, independente do que aconteça.

Agradeço a todos os professores que contribuíram para o meu crescimento pessoal e intelectual ao longo da minha graduação e mestrado.

Agradeço principalmente aos meus orientadores, Lademir Luiz Beal e Mauricio Moura da Silveira, por todo tempo dedicado a mim, por todo conhecimento que me passaram.

À PETROBRAS pela oportunidade de realização da pesquisa e à Universidade de Caxias do Sul.

A todos os amigos que fiz neste caminho trilhado e a todos que passaram pelo LATAM e que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	3
2.1.	OBJETIVO GERAL	3
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1.	EFLUENTE PROVENIENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO	4
3.1.1.	Correntes de efluentes	6
3.2.	EFLUENTE PROVENIENTE DO SANITÁRIO E DO REFEITÓRIO DE UMA INDÚSTRIA DE EMBALAGENS DE PAPELÃO ONDULADO	6
3.3.	LODOS ATIVADOS	7
3.4.	BIORREATORES ASSOCIADOS A MEMBRANAS	10
3.5.	MICROBIOLOGIA DE LODOS ATIVADOS	13
3.6.	RESPIRAÇÃO MICROBIANA	15
3.6.1.	Efeito do oxigênio dissolvido na respiração microbiana	19
3.6.2.	Efeito do nitrogênio amoniacal na respiração microbiana	20
3.6.3.	Efeito do sulfeto na respiração microbiana	23
3.6.4.	Efeito dos metais no lodo ativado	25
3.7.	MECANISMOS DE DETERMINAÇÃO DE OUR	26
3.7.1.	Respirometria aeróbia	27
3.8.	TIPOS DE RESPIRÔMETROS	30
3.8.1.	Variações no princípio de medição dos respirômetros	30
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1.	ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS EXPERIMENTAL	32
4.2.	EFLUENTE PROVENIENTE DE UMA INDÚSTRIA DE EMBALAGENS DE PAPELÃO ONDULADO	34

4.3.	EFLUENTE E BIOMASSA	35
4.4.	RESPIRÔMETRO	36
4.5.	PREPARAÇÃO DO ENSAIO DE RESPIROMETRIA	37
4.5.1.	Etapas do ensaio de respirometria	37
4.5.2.	Ensaio realizados	40
4.6.	METODOLOGIAS ANALÍTICAS	45
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1.	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO SISTEMA	50
5.1.1.	Variação no tempo de detenção hidráulico da ETAR	50
5.1.2.	Influência do oxigênio dissolvido	53
5.2.	TESTES COM DIFERENTES COMPOSTOS POTENCIALMENTE INIBITÓRIOS	64
5.2.1.	Testes com diferentes concentrações de nitrogênio amoniacal	65
5.2.2.	Teste com diferentes concentrações de sulfetos	68
5.2.3.	Teste com diferentes concentrações de Fenol	79
6.	CONCLUSÕES	84
	REFERÊNCIAS	86
	ANEXO	I
I.	INTRODUÇÃO	I
II.	METODOLOGIA	III
II.1.	Testes para a validação do método respirométrico	III
III.	RESULTADOS E DISCUSÃO	IV
III.1.	Avaliação da interferência do <i>headspace</i>	IV
III.1.1.	Teste com <i>headspace</i>	IV
III.1.2.	Teste sem <i>headspace</i>	VI
III.2.	Teste para verificar a transferência de oxigênio para o meio líquido	IX

IV. CONCLUSÕES

X

REFERÊNCIAS

X

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros característicos dos despejos de refinaria de petróleo	5
Tabela 2: Parâmetros físico e químicos característicos dos efluentes sanitários	7
Tabela 3: Valores típicos de A/M, COV e TDH encontrados em sistemas MBR	13
Tabela 4: Metais e suas concentrações tipicamente encontradas no efluente de refinaria de petróleo	25
Tabela 5: Tempo de detenção hidráulico para o estudo da variação do TDH na ETAR	40
Tabela 6: Parâmetros analisados durante o estudo da variação no tempo de detenção hidráulico da ETAR	50
Tabela 7: Parâmetros de projeto utilizados no estudo da variação do TDH e resultados para os testes	51
Tabela 8: Parâmetros analisados durante o primeiro estudo da influência do oxigênio dissolvido	53
Tabela 9: Resultados de SOUR no primeiro estudo de OD	55
Tabela 10: Parâmetros analisados durante o segundo estudo da influência do oxigênio dissolvido	58
Tabela 11: Resultados de SOUR para o segundo estudo de OD	59
Tabela 12: Parâmetros analisados durante o terceiro estudo da influência do oxigênio dissolvido	61
Tabela 13: Resultados de SOUR para o terceiro estudo de OD	62
Tabela 14: Resultados de SOUR nos ensaios de toxicidade por nitrogênio amoniacal	65
Tabela 15: Resultados da análise de metais no efluente	70
Tabela 16: Resultados de SOUR nos ensaios de toxicidade por fenol	80
Tabela I: Valores da SOUR para o teste respirométrico com <i>headspace</i>	IV
Tabela II: Valores da SOUR para o teste respirométrico sem <i>headspace</i>	VI

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Características gerais dos diferentes processos de separação por membranas	12
Quadro 2: Comparação dos diferentes tipos de medição de OUR nos respirômetros	31
Quadro 3: Etapas de estudo de ausência de oxigênio dissolvido no reator aeróbio	41
Quadro 4: Ensaio analítico relacionados aos estudos desenvolvidos	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processo de tratamento por lodos ativados convencional	8
Figura 2: Representação de um biorreator com membrana de módulo externo e de um biorreator com membrana submersa	11
Figura 3: Ilustração esquemática de uma unidade de tratamento biológico de efluentes com MBR na configuração onde o tanque de membranas é externo e submerso	11
Figura 4: Relação entre a velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) e a velocidade específica de crescimento (μ_x)	16
Figura 5: Perfil de variação de OD em relação ao tempo no cálculo da OUR	18
Figura 6: Representação do consumo energético em um MBR	19
Figura 7: Variação da concentração de NH_3 e NH_4^+ em função do pH	21
Figura 8: Influência do pH sobre o equilíbrio do sulfeto na água	23
Figura 9: Estação de tratamento de águas residuárias experimental	32
Figura 10: Programa supervisorio (a) e módulo de membrana (b)	33
Figura 11: Fluxograma da estação de tratamento de efluentes sanitários da indústria de fabricação de embalagens de papelão ondulado.	34
Figura 12: Reator de lodos ativados da indústria de fabricação de embalagens de papelão ondulado	35
Figura 13: Respirômetro em garrafas de DBO, durante ensaio de OUR	36
Figura 14: Sensores de oxigênio dissolvido	37
Figura 15: Tela inicial do software OD_logger	37
Figura 16: Fluxograma das etapas do ensaio de respirometria aeróbia	38
Figura 17: Esquema de montagem do ensaio de respirometria	39
Figura 18: Curvas típicas de resposta ao ensaio de respirometria aeróbia	39
Figura 19: SOUR, A/M e COV em relação a cada TDH estudado durante a etapa de variação no TDH na ETAR	52
Figura 20: Variação da concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo (a) $t=0$ h sem OD; (b) $t=24$ h sem OD; (c) $t=48$ h sem OD; (d) $t=72$ h sem OD; (e) $t=96$ h sem OD; (f) quando reestabelecida a aeração	54
Figura 21: Velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) em função do tempo para o primeiro estudo de OD	55

Figura 22: Variação da DQO em função do tempo durante o primeiro estudo de OD	56
Figura 23: Variação da concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo (a) t=0 h sem OD; (b) t=24 h sem OD; (c) quando reestabelecida a aeração	58
Figura 24: Velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) em função do tempo para o segundo estudo OD	59
Figura 25: Variação da DQO em função do tempo durante o segundo estudo de OD	60
Figura 26: Variação da concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo (a) t=0 h sem OD; (b) t=2 h sem OD; (c) quando reestabelecida a aeração	61
Figura 27: Velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) em função do tempo para o terceiro estudo de OD	62
Figura 28: Variação da DQO em função do tempo durante o terceiro estudo de OD	63
Figura 29: Variação da concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo (a) concentração inicial; (b) concentração 30 mg.L ⁻¹ ; (c) concentração 40 mg.L ⁻¹ ; (d) concentração 100 mg.L ⁻¹ ; (e) concentração 180 mg.L ⁻¹ ; (f) concentração 240 mg.L ⁻¹	66
Figura 30: Velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) em função da concentração de nitrogênio amoniacal	67
Figura 31: Relação da concentração de sulfetos sobre a velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) em testes respirométricos preliminares realizados em sequência	69
Figura 32: Variação do oxigênio dissolvido em relação ao tempo no teste respirométrico realizado com água e 50 mg.L ⁻¹ de sulfeto	70
Figura 33: Variação da concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo nos testes respirométricos do efluente com sulfeto	71
Figura 34: Velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) em função do tempo para estudo de sulfeto	72
Figura 35: Percentual de redução da atividade microbiana durante os testes em relação a diferentes concentrações de sulfetos	73
Figura 36: Velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) em relação a variação da concentração de manganês	74

Figura 37: Velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) em relação a variação da concentração de níquel	75
Figura 38: Velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) em relação a variação da concentração de zinco	76
Figura 39: Velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) em relação a variação da concentração de cobre	77
Figura 40: Velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) em função do tempo para estudo de feno	81
Figura 41: Percentual de inibição da atividade microbiana durante os testes em relação a diferentes concentrações de fenol	82
Figura 42: Linearização do percentual de inibição em relação a concentração de fenol	83
Figura I: Respirômetro Beluga	I
Figura II: respirômetro aberto (a) e respirômetro aberto (b)	II
Figura III: Respirômetro com headspace	II
Figura IV: Respirômetro semi fechado com <i>headspace</i>	III
Figura V: Teste de SOUR com <i>headspace</i> antes do início do ensaio (a) e ao final do ensaio (b)	V
Figura VI: Teste de SOUR sem <i>headspace</i> antes do início do ensaio (a), após o primeiro consumo (b), após o segundo consumo (c) e após o terceiro consumo (d).	VII
Figura VII: Concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo durante o teste de transferência de oxigênio do <i>headspace</i> para o meio líquido	IX

NOMENCLATURA

A/M	Relação Alimento-Microrganismo
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ATP	Adenosina Trifosfato
C	Concentração de oxigênio dissolvido
C^{ent}	Concentração de oxigênio que entra
C/N	Relação carbono-nitrogênio
[<i>composto_i</i>]	Concentração do composto estudado
COV	Carga orgânica volumétrica
$C^*_{O_2}$	Concentração de oxigênio inicial
C_{O_2}	Concentração de oxigênio final
C_s	Concentração de saturação
C^{sai}	Concentração de oxigênio que sai
Cu	Cobre
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DEA	Dietanolamina
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DQO_{EB}	Concentração de DQO no efluente bruto
E	Eficiência de remoção do sistema
ETDI	Estação de Tratamento de Despejos Industriais
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuárias Experimental
H_2S	Sulfeto de hidrogênio
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
$K_{composto}$	Concentração do composto estudado que inibe a atividade das bactérias em 50%
kd	Taxa de decaimento endógeno
Kla	Taxa de transferência de oxigênio
K_o	Constante de saturação
MBR	Biorreator associado a membranas
MEA	Monoetanolamina
Mn	Manganês
MO	Matéria orgânica

m_o	Coeficiente de manutenção
NaOH	Hidróxido de sódio
NH ₃	Amônia
NH ₃ -N	Nitrogênio Amoniacal
NH ₄ ⁺	Íon amônio
Ni	Níquel
OD	Oxigênio Dissolvido
OTR	Taxa de transferência de oxigênio
OUR	Velocidade de consumo de oxigênio
θ_c	Tempo de retenção celular
pH	Potencial hidrogeniônico
PVDF	Fluoreto de Polivinilideno
Q	Fluxo de oxigênio
Q _i	Vazão afluente ao reator
Q _s	Vazão de saída do reator
S ⁻²	Sulfeto
S _o	Concentração de DQO do acetato
SOUR	Velocidade específica de consumo de oxigênio
SOUR _b	SOUR no teste em branco
SOUR _{máx}	Velocidade específica máxima de consumo de oxigênio
SOUR _t	SOUR durante o teste
SST	Sólidos suspensos totais
[SSV]	Concentração de sólidos suspensos voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulico
V _{acetato}	Volume de acetato
V _{global}	Somatório dos volumes dos reatores
V _L	Volume da fase líquida
V _{reator}	Volume do reator
X	Concentração celular
Y	Rendimento da biomassa
Y _o	Fator de conversão de oxigênio para células
ZW	ZeeWeed
Zn	Zinco

μ Velocidade específica de crescimento

% inibição_{máx} Percentual de inibição máximo

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a utilização da técnica respirométrica como ferramenta para monitorar processos de lodos ativados, quando condições adversas ao processo de tratamento são impostas ao sistema. Os efeitos estudados foram: alteração no tempo de detenção hidráulico (TDH) da estação de tratamento de águas residuárias experimental (ETAR), ausência de oxigênio dissolvido no reator aeróbio, impacto de elevadas concentrações de nitrogênio, sulfeto e fenol no lodo ativado. Valores decrescentes de TDH podem acarretar em uma sobrecarga de alimento aplicada no sistema e promover uma redução na eficiência do mesmo. Tal efeito pôde ser percebido nos testes de respirometria, tendo sido medidas reduções de até 51% na SOUR. Foi constatado que é possível realizar interrupções programadas ou não no fornecimento de oxigênio dissolvido para a ETAR. Quando o lodo ativado é submetido a concentrações superiores a 100 mg.L^{-1} de nitrogênio amoniacal, observou-se a rápida adaptação dos microrganismos, sem perda significativa de eficiência no processo de tratamento biológico de efluentes. Também foram avaliadas as influências de metais que catalisam a reação de oxidação do sulfeto em meios contendo este íon. O metal que apresentou um maior efeito catalítico, com conseqüente aumento na SOUR, foi o manganês, com 62%, e o que representou a menor efeito catalítico foi o níquel, com apenas 9,5% de aumento no consumo de oxigênio dissolvido. Porém, foi o níquel também, que apresentou o maior percentual de inibição na atividade das bactérias, cerca de 79%. Para um dos lodos ativados usados nos ensaios, determinou-se a concentração de fenol de 187 mg.L^{-1} como aquela que inibe 50% da atividade metabólica. Os resultados deste trabalho demonstraram claramente que a técnica respirométrica é eficaz para monitorar e detectar efeitos adversos em processos biológicos de tratamento de efluentes.

Palavras-chave: respirometria aeróbia, lodos ativados, MBR, OUR, SOUR, inibição.

ABSTRACT

The main purpose of this work was to evaluate the use of the respirometric technique as a tool to monitor the activated sludge processes when adverse conditions to the treatment process are imposed to the system. The following effects were studied: change in hydraulic detention time (HDT) of the experimental wastewater treatment process, absence of dissolved oxygen in aerobic reactor, impact of high concentrations of nitrogen, sulfide and phenol in activated sludge. When the HDT of the experimental wastewater treatment process decreases, it can result in an overload of food applied on the system and promote a reduction in the efficiency. This effect could be observed in the respirometry tests, which presented reductions of up to 51% in the specific oxygen uptake rate (SOUR). It was noticed that it is possible to perform scheduled or not interruptions in the supply of dissolved oxygen to the system. When the activated sludge is subjected to concentrations higher than 100 mg L^{-1} of ammonia nitrogen, a rapid adaptation of micro-organisms was observed, without significant loss of efficiency in the biological wastewater treatment. The influence of metals that catalyze the reaction of oxidation of sulfide in medium containing this ion was also evaluated. The metal which showed the higher catalytic effect, with consequent increase in SOUR, was manganese, with 62%, and the one that presented the lowest catalytic effect was nickel, with only 9.5% increase in the consumption of dissolved oxygen. However, it was identified that nickel presented the highest percentage of inhibition, around 79%. For one of the aerobic biomass used in the tests, it was determined the concentration of phenol of 187 mg L^{-1} as the one which inhibits 50% of metabolic activity. The results of this study clearly demonstrated that the respirometric technique is effective to monitor and detect adverse effects on the biological wastewater treatment processes.

Keywords: aerobic respirometry, activated sludge, MBR, OUR, SOUR, inhibition.

1. INTRODUÇÃO

Muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas para estudar os processos de tratamento de efluentes sanitários e industriais, buscando a sua otimização e, conseqüentemente, maior eficiência. Neste trabalho foram avaliados dois diferentes efluentes, o primeiro foi o de refino de petróleo e o segundo foi proveniente do sanitário e refeitório de uma indústria de papelão ondulado.

O primeiro possui características particulares, apresentando elevadas concentrações de óleos e graxas de origem mineral, hidrocarbonetos e toxicidade. Compostos poluentes como nitrogênio amoniacal, cianetos, sulfetos e compostos aromáticos como benzeno, tolueno, xileno, nitrobenzeno, naftaleno estão presentes em grandes quantidades nas águas residuárias provenientes do refino de petróleo (BARROS, 2008). O efluente oriundo de refeitórios e sanitários apresentam concentrações de demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio, sólidos, turbidez e odor mais elevadas do que o efluente sanitário normalmente possui.

Visto o potencial poluidor destes efluentes, cada vez mais, os corpos hídricos vêm sofrendo conseqüências destas atividades industriais. O refino de petróleo é um exemplo deste tipo de atividade que acarreta conseqüências aos corpos hídricos. Nas refinarias brasileiras, são gerados entre 0,40e 1,6 m³ efluente por m³ de óleo refinado, o que pode causar prejuízo na qualidade do corpo hídrico receptor (VANELLI, 2004).

O refino de petróleo é extremamente importante, pois a maioria dos meios de transporte utiliza os derivados do petróleo, como gasolina, diesel e querosene, como combustível para locomoção. Devido ao potencial poluidor e os efeitos que estes efluentes causam na natureza e através de uma mobilização social a qual resultou em uma legislação mais restrita, a fiscalização ambiental está cada vez mais rigorosa, forçando as refinarias e indústrias a buscarem alternativas para que não ocorram impactos adversos ao meio ambiente como conseqüência de ações antrópicas. Atualmente o conceito de desenvolvimento sustentável é muito utilizado, pois reflete a necessidade de conservação do meio ambiente onde os princípios científicos e as leis naturais e o desenvolvimento necessitam ser compatibilizados adotando medidas de prevenção de danos e de situações de risco.

Para que isso seja possível, diversos tipos de tratamento estão sendo utilizados para a remoção das cargas poluidoras presentes nesses efluentes. É comum as refinarias possuírem tratamentos primário e secundário (processos biológicos). No tratamento primário, são utilizados separadores água-óleo, sendo os mais utilizados os separadores API's propostos pelo *American Petroleum Institute*; e sedimentação ou flotação. Como tratamento secundário,

diversos processos biológicos vêm sendo utilizados, destacando-se lodos ativados e, mais recentemente, lodos ativados e biorreatores associados a membranas (*MBR- Membrane Bioreactor*). Algumas refinarias utilizam um estágio adicional de tratamento de efluentes, visando atender aos parâmetros de lançamento exigidos pelos órgãos ambientais. Essa etapa pode envolver o uso de filtros de carvão ativado, antracito, processos oxidativos avançados e membranas (MARIANO, 2001). Processos biológicos de tratamento são os mais comumente utilizados no tratamento de efluentes sanitários e de refeitórios.

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

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

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

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

Visando consolidar a técnica respirométrica como uma ferramenta de monitoramento de processos de tratamento de efluentes, nesta pesquisa foram realizados testes buscando identificar a influência da variação do tempo de detenção hidráulico, ausência de oxigênio dissolvido, impactos causados por elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, sulfeto e fenol e interferência de íons metálicos catalizadores da reação de oxidação do sulfeto, no comportamento do teste respirométrico.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a utilização da técnica respirométrica como ferramenta para monitorar processos de lodos ativados, quando condições adversas ao processo de tratamento são impostas ao sistema.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos para esta pesquisa foram os seguintes:

- avaliar o comportamento respirométrico da biomassa através do impacto da variação no tempo de detenção hidráulico dos reatores presentes na ETAR, utilizando efluente do refino de petróleo;
- verificar a influência da interrupção no fornecimento de oxigênio dissolvido na atividade respirométrica, no tratamento de efluentes do refino de petróleo, em MBR;
- avaliar, através dos testes respirométricos, a toxicidade devido ao nitrogênio amoniacal no tratamento de efluente do refino de petróleo;
- avaliar, através dos testes respirométricos, a toxicidade do sulfeto, na presença ou não de metais catalisadores, no sistema de tratamento de efluentes do refeitório e sanitário de uma indústria de embalagens de papelão ondulado;
- avaliar, através dos testes respirométricos, a toxicidade de diferentes concentrações de fenol no tratamento de efluentes do refeitório e sanitário de uma indústria de embalagens de papelão ondulado;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, é apresentada uma revisão bibliográfica que abrange a caracterização dos efluentes utilizados para o desenvolvimento do trabalho, bem como sobre a técnica respirométrica e os compostos potencialmente inibitórios avaliados neste trabalho.

3.1. EFLUENTE PROVENIENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO

O tratamento de efluentes por si só é um desafio, pois é necessário entender os diferentes fatores que afetam a eficiência de remoção de poluentes e atender a legislação, o que visa garantir a integridade dos corpos receptores. Simular diferentes impactos que podem ocorrer no tratamento de efluentes com características industriais é importante para reduzir tais impactos.

O refino de petróleo é um processo que envolve diversas correntes de produção, onde são gerados consideráveis volumes de efluentes. Com o aumento da visibilidade ambiental, atualmente, os órgãos ambientais estão cada vez mais rígidos no controle da poluição ambiental, fazendo com que as indústrias busquem alternativas e novas tecnologias para o tratamento do efluente gerado (COELHO, 2002). Os poluentes provenientes do petróleo são gerados por diversas fontes como óleo cru, refinarias e na indústria petroquímica (WISZNIOWSKI *et al.*, 2011).

As refinarias de petróleo utilizam água para lavar o óleo bruto cru para remover sais inorgânicos, contaminando essas águas com sulfetos, amônio, ácidos orgânicos voláteis, hidrocarbonetos (BURKS, 1982).

Braile e Cavalcanti (1979) afirmam que os despejos das refinarias de petróleo têm origem em vazamentos ou derrames de equipamentos de refrigeração, condensados de operações de retificação, águas de lavagem da dessalinização do óleo cru e tratamento de subprodutos. Ainda, segundo os autores, podem ocorrer perdas durante a abertura e fechamento de equipamentos, equipamentos para limpeza da água, descarga da torre de resfriamento, despejos dos condicionadores de água, água escoada das chuvas, entre outras fontes.

O efluente proveniente do processo de refino de petróleo possui características particulares, apresentando elevadas concentrações de óleos, hidrocarbonetos, fenol, sulfetos, amônia e elevada toxicidade (WAKE, 2005). Este processo demanda um consumo de água e energia, gerando grandes volumes de efluentes líquidos e atmosféricos (COELHO, 2002).

Segundo Braile e Cavalcanti (1979) o efluente proveniente do refino de petróleo contém óleos que podem vir separados, emulsificados ou dissolvidos; produtos químicos, inclusive ácidos, álcalis, sulfetos, mercaptanas, amônia e fenóis.

Os poluentes presentes nesse tipo de efluente dependem, além do tipo de óleo que será processado, da configuração da planta de tratamento e a operação dos processos (DIYA'UDDEEN *et al.*, 2011).

Braile e Cavalcanti (1979) afirmam que não é possível generalizar as características dos efluentes de refino. Para estes autores não existem duas refinarias semelhantes em tamanho, tipo de óleo processado e grau de complexidade. A Tabela 1 apresenta as características mais comuns encontradas nesses despejos.

Tabela 1: Parâmetros característicos dos despejos de refinaria de petróleo

Parâmetro	Valores característicos			
	Mínimo ¹	Máximo ¹	Valores Médios ²	Valores Médios ³
Temperatura (°C)	22	41	20 a 32	-
pH	6,2	10,6	-	8,3
DBO (mg.L ⁻¹)	17	280	200	-
DQO (mg.L ⁻¹)	140	3.340	800	597
Sulfetos (mg.L ⁻¹)	0	38	<1	<1
Dureza (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	139	510	-	-
Alcalinidade (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	77	356	120	441
Óleo (mg.L ⁻¹)	23	200	<1	-
Fósforo (mg.L ⁻¹)	0	97	1	-
NH ₃ (mg.L ⁻¹)	0	120	40	110
Cloretos (mg.L ⁻¹)	19	1.080	1.000	-
Sulfatos (mg.L ⁻¹)	0	18	-	-
Fenol (mg.L ⁻¹)		-	20	-

Fonte: Braile e Cavalcanti¹ (1979); Lovatel² (2011); Veronese³ (2013).

Segundo Al Zarooni e Elshorbagy (2006), o efluente proveniente do refino de petróleo pode conter cerca de 150-350 mg.L⁻¹ de demanda biológica de oxigênio (DBO) e 300-800 mg.L⁻¹ de DQO, níveis de fenol de 20-200 mg.L⁻¹, quantidade de óleos acima de 3000 mg.L⁻¹, sólidos suspensos acima de 100 mg.L⁻¹, níveis de benzeno de 1 a 100 mg.L⁻¹ e metais pesados de 0,1 a 100 mg.L⁻¹.

Águas são utilizadas no refino de petróleo e, conseqüentemente, significativos volumes de efluentes são gerados (cerca de 0,4 a 1,6 vezes o volume de óleo processado) (COELHO *et al.*, 2006).

Devido ao grande volume de efluente gerado no processo de refino e o seu alto teor de toxicidade, devem ser projetados processos de tratamento de forma adequada para evitar danos à fauna e a flora (MARIANO, 2001).

3.1.1. Correntes de efluentes

Os efluentes provenientes do refino de petróleo necessitam ser segregados, pois sua mistura dificulta seu tratamento, dando origem a diferentes correntes de tratamento. Normalmente, existem cinco sistemas de coleta, conforme descrito a seguir (COELHO, 2002):

- sistema de efluentes de processo, recebe os efluentes hídricos que tiveram contato com produtos (por exemplo: lavagem de trocadores de calor, drenagem de bombas, drenos de torres);
- sistema de efluentes contaminados, recebe efluentes hídricos que podem ou não estar contaminados por produtos (por exemplo: água de chuva nos parques de armazenamento, tubovias, drenagem de tanques);
- sistema de esgoto sanitário, recebe águas de banheiro, cozinhas, etc.;
- sistema de soda gasta, recebe efluentes hídricos oriundos do tratamento cáustico de produtos, bem como águas de lavagem do mesmo processo;
- sistema de águas ácidas, coleta de condensados de topo de torres de fracionamento.

Todas as correntes após coletadas e separadas são enviadas a ETDI (estação de tratamento de despejos industriais) onde são submetidas ao tratamento final para enquadrá-las nos padrões exigidos na legislação.

3.2. EFLUENTE PROVENIENTE DO SANITÁRIO E DO REFEITÓRIO DE UMA INDÚSTRIA DE EMBALAGENS DE PAPELÃO ONDULADO

Segundo a NBR 9648 (ABNT, 1986) esgoto sanitário é o despejo líquido constituído de esgotos doméstico e eventual contribuição industrial, água de infiltração e a contribuição pluvial parasitária. Neste caso o esgoto sanitário é oriundo das seguintes atividades: refeitório, a partir de atividades de higienização de alimentos e utensílios; banheiros; pias e bebedouros existentes na fábrica; máquinas de café.

Seguem as principais características físicas dos efluentes sanitários, conforme Von Sperling (2002):

- a temperatura é ligeiramente superior à da água de abastecimento e varia de acordo com as estações do ano. A temperatura tem influência na atividade microbiana, pois a velocidade de decomposição do efluente sanitário aumenta com a temperatura;

- o efluente sanitário têm odor fétido, odor de ovo podre, desagradável, devido ao gás sulfídrico e a outros produtos da decomposição;
- a tonalidade acinzentada é típica do esgoto fresco, enquanto que a cor cinza escuro ou preta é típica do esgoto séptico e de uma decomposição parcial;
- a turbidez é devido à grande variedade de sólidos em suspensão.

Metcalf e Eddy (2003), classificam os efluentes sanitários em três tipos: forte, médio e fraco. A Tabela 2 apresenta as principais características encontradas nos efluentes sanitários.

Tabela 2: Parâmetros físicos e químicos característicos dos efluentes sanitários

Característica	Forte ¹	Médio ¹	Fraco ¹	Indústria ²
DQO (mg.L ⁻¹)	1.000	500	250	592,75
Nitrogênio amoniacal (mg.L ⁻¹)	50	25	12	171,13
Sulfato (mg.L ⁻¹)	50	30	20	5
Fósforo (mg.L ⁻¹)	15	08	04	16,42
Óleos e Graxas (mg.L ⁻¹)	150	100	50	-
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	1.200	720	350	10.520
Sólidos Suspensos Voláteis (mg.L ⁻¹)	275	165	85	-
pH	-	-	-	6.99

Fonte: Metcalf e Eddy¹ (2003); Missiaggia² (2013).

No efluente proveniente do refeitório e sanitário da indústria, aqui estudado, as concentrações médias encontradas de DQO, fósforo, nitrogênio e o pH são respectivamente: 592,75 mg.L⁻¹, 16,42 mg.L⁻¹, 171,13 mg.L⁻¹ e 7. Jordão e Pessoa (1997), afirmaram que 0,08% do efluente sanitário é composto de matéria sólida e 99,92% por água.

3.3. LODOS ATIVADOS

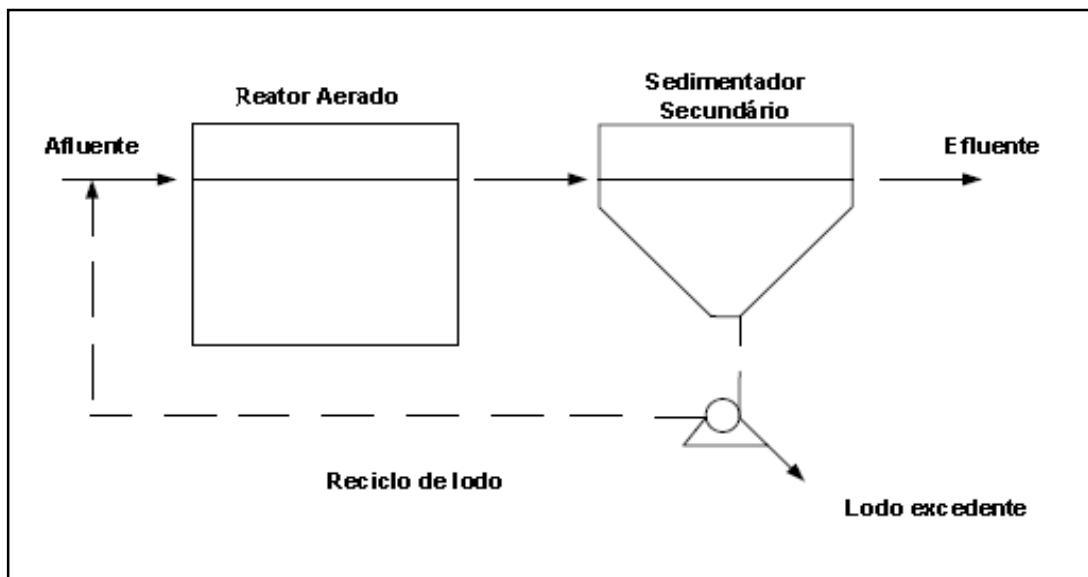
O sistema de lodos ativados vem sendo usado rotineiramente para tratar efluentes municipais ou de origem industrial. Segundo Metcalf e Eddy (2003) os estudos voltados a esse tratamento iniciaram-se no ano de 1880 com Angus Smith, que investigava a aeração dos efluentes nos tanques e a oxidação da matéria orgânica.

O tratamento por lodos ativados é um processo aeróbio, contínuo e com reciclo de biomassa, obtendo assim um inóculo aclimatado e que opera em reduzidos tempos de detenção hidráulica (VON SPERLING, 1997).

Metcalf e Eddy (2003), definem lodos ativados como o processo de produção de uma massa ativa de microrganismos capazes de estabilizar aerobiamente a matéria orgânica do efluente.

As seguintes unidades fazem parte da etapa biológica do sistema de lodos ativados: tanque de aeração, tanque de sedimentação e recirculação do lodo (VON SPERLING, 1997): (Figura 1)

Figura 1: Processo de tratamento por lodos ativados convencional



Fonte: Adaptado de Von Sperling, 1997.

A seguir serão apresentados alguns parâmetros fundamentais no projeto do sistema de tratamento de lodos ativados.

Relação alimento/microrganismo (A/M)

A relação A/M é amplamente utilizada em projetos e controle operacional do processo de lodos ativados, tendo como base o fato de que a quantidade de alimento adicionado no reator é relacionada à quantidade de microrganismos presentes no tanque de aeração. Este parâmetro é utilizado também para determinar o volume de biomassa utilizado no ensaio de respirometria e a quantidade de acetato de sódio que será acrescentada (Equação 1) (VON SPERLING, 2002).

$$\frac{A}{M} = \frac{Q \times S_o}{V \times X}$$

Equação 1

Onde:

A/M: relação alimento/micro-organismo;

Q: vazão
 S_o: concentração de DQO;
 V: volume do reator;
 X: concentração de matéria orgânica.

Tempo de retenção celular (θ_c)

Um parâmetro de projeto importante em um processo de lodos ativados é o tempo de retenção celular, também chamado de idade do lodo. (Equação 2) (VON SPERLING, 2002).

$$\theta_c = \frac{V \times X_{va}}{Q \times X_{vr}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

θ_c : tempo de retenção celular;
 X_{vr} = concentração de SSV no lodo de retorno;
 X_{va} = concentração de SSV no efluentes;
 Q: vazão.

Carga orgânica volumétrica (COV)

Outra relação a ser considerada é a carga orgânica volumétrica aplicada no sistema. Esta é definida como a massa de DQO aplicada em relação ao volume do reator biológico, que pode variar entre 0,3 e 3,0 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ (Equação 3) (METCALF e EDDY, 2003).

$$COV = \frac{Q \times 24 \times DQO_{EB}}{V_{global} \times 1000} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

COV: carga orgânica volumétrica;
 Q: vazão de efluente bruto;
 DQO_{EB}: concentração de DQO no efluente bruto;
 V_{global}: somatório dos volumes dos reatores.

O processo de tratamento por lodos ativados sofreu aperfeiçoamento ao longo dos anos, com a possibilidade, nas configurações mais recentes, de ser feita a remoção de nitrogênio e de fósforo. Para tanto, etapas anaeróbias,

anáxicas e aeradas são realizadas em reatores em série para que ocorram esses processos (METCALF E EDDY, 2003).

Embora o sistema de lodos ativados convencional seja uma tecnologia já consagrada para o tratamento de efluentes, a eficiência deste processo depende do funcionamento do sedimentador secundário para o qual é necessário um alto volume para a obtenção de um bom desempenho. Acrescente-se que, para que o efluente tratado possa ser reutilizado, geralmente há a necessidade de um tratamento terciário. Por esta razão, foram desenvolvidos os

biorreatores associados a membranas, que combinam as vantagens da degradação biológica às vantagens dos processos de separação por membranas.

3.4. BIORREADORES ASSOCIADOS A MEMBRANAS

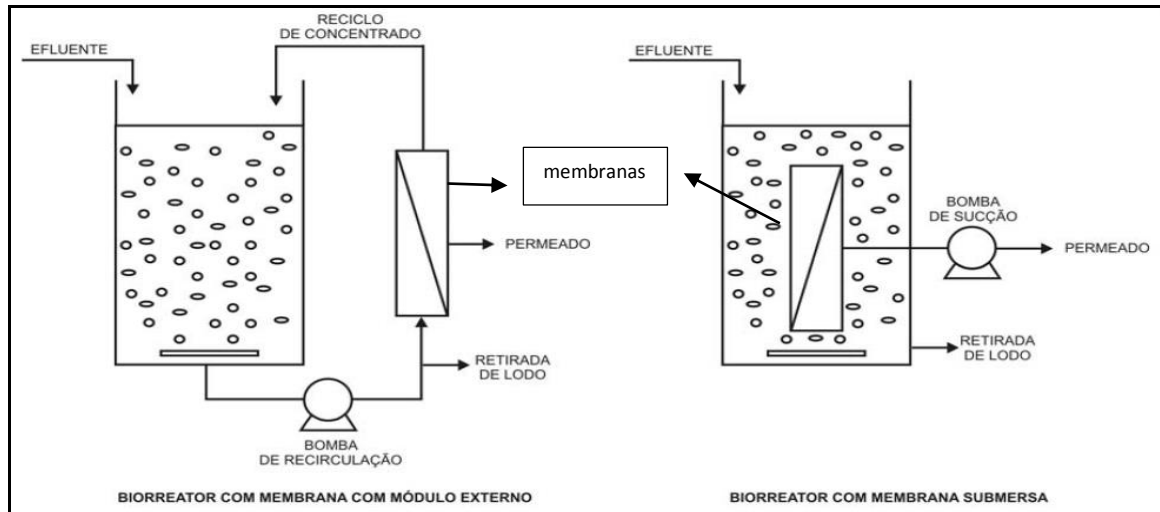
Biorreatores associados a membranas são uma combinação do sistema de lodos ativados com a separação por membranas de microfiltração, de ultrafiltração ou de nanofiltração. Este sistema tem como principais vantagens a possibilidade de utilizar reatores com menores tempos de detenção hidráulico em relação ao processo de lodos ativados convencionais e a alta qualidade do permeado. As membranas são as únicas responsáveis pela manutenção de biomassa no sistema e possuem a função de polimento do efluente tratado, removendo sólidos das etapas anteriores de tratamento (QIN *et al.*, 2007).

Apesar da grande quantidade de estudos relacionando o uso de MBR para o tratamento de efluentes sanitários, é escassa a literatura referente ao tratamento de efluentes industriais por sistemas MBR (VIEIRO *et al.* 2008; QIN *et al.*, 2007).

Os MBRs são amplamente utilizados no tratamento de efluentes domésticos e municipais devido as seguintes vantagens: operação com cargas orgânicas mais elevadas e, por consequência, aumento da relação entre a quantidade de efluente a ser tratado e o volume de reator; tempos de detenção hidráulicos (TDH) reduzidos, resultando em menor produção de lodo; possibilidade de operar com baixas concentrações de oxigênio dissolvido (OD), havendo potencial para a realização simultânea das etapas de nitrificação e desnitrificação em projetos que operem com elevado TDH; produção de efluente de alta qualidade em termos de turbidez, bactérias, sólidos suspensos totais (SST) e DBO; menor exigência de espaço para o tratamento, devido ao fato de o sedimentador secundário não ser necessário (LAERA *et al.* 2005; VIEIRO *et al.*, 2008).

As configurações de MBR mais comuns relatadas são: biorreator com membrana submersa e biorreator com membrana em módulo externo (NG e KIM, 2007; VIEIRO, 2006) (Figura 2).

Figura 2: Representação de um biorreator com membrana de módulo externo e de um biorreator com membrana submersa



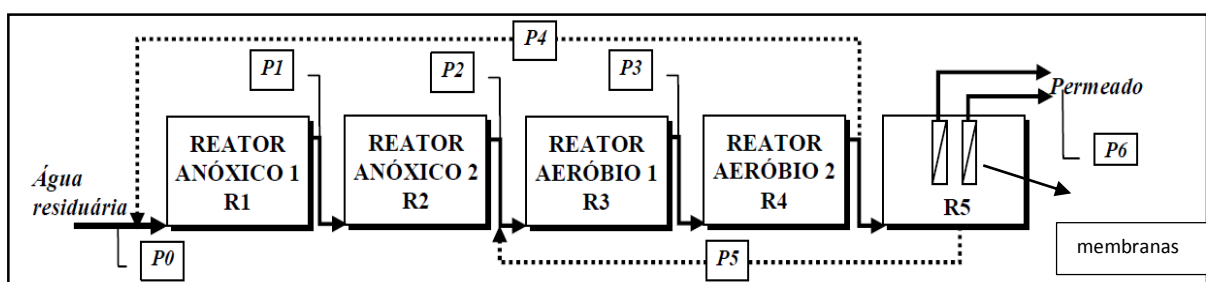
Fonte: Vieiro, 2006.

No biorreator com membranas internas, a membrana está submersa no reator de lodos ativados e o filtrado é succionado através das paredes da membrana. A aeração do sistema evita que ocorra acúmulo de partículas na superfície da membrana (NG e KIM, 2007).

Segundo Viana (2004), nas configurações com membranas externas, o módulo externo ao reator é operado em fluxo cruzado, ou seja, a solução ou suspensão escoam paralelamente à superfície da membrana, enquanto o permeado é transportado transversalmente. A velocidade tangencial no módulo promove a turbulência próxima à membrana, necessária para arrastar as partículas sólidas que tenderiam a se depositar sobre a superfície da membrana.

Existe ainda um terceiro tipo de reator associado a membranas, onde o módulo de membrana se encontra submerso em um tanque próprio e externo ao de aeração. Esta configuração é representada na Figura 3 (LOVATEL, 2011; VERONESE, 2013; DI FABIO *et al.*, 2013).

Figura 3: Ilustração esquemática de uma unidade de tratamento biológico de efluentes com MBR na configuração onde o tanque de membranas é externo e submerso



Fonte: Lovatel, 2011.

Existem diversas classificações para o processo de separação por membranas, variando em função de seu material construtivo, da pressão aplicada, do fluxo e também dos compostos retidos (METCALF E EDDY, 2003). No Quadro 1 é apresentado o resumo dos processos.

Quadro 1: Características gerais dos diferentes processos de separação por membranas

Processo de separação	Força aplicada	Mecanismo de separação típico	Diâmetro dos poros (nm)	Faixa de operação típica (μm)	Descrição do permeado	Compostos removidos
Microfiltração	Pressão hidrostática diferencial ou vácuo	Peneira	>50	0,08-2,0	Água + solutos	SST, turbidez, protozoários, algumas bactérias e vírus
Ultrafiltração	Pressão hidrostática diferencial	Peneira	2-50	0,005-0,2	Água + pequenas moléculas	Macromoléculas, colóides, maioria das bactérias, alguns vírus e proteínas
Nanofiltração	Pressão hidrostática diferencial	Peneira + solução + difusão	<2	0,001-0,01	Água + moléculas muito pequenas, solutos iônicos	Pequenas moléculas, vírus, dureza
Osmose Inversa	Pressão hidrostática diferencial	Solução + difusão	<2	0,0001-0,001	Água + moléculas muito pequenas, solutos iônicos	Moléculas muito pequenas, corantes, dureza, íons monovalentes
Diálise	Diferença de concentração	Difusão	2-50	-	Água + pequenas moléculas	Macromoléculas, colóides, maioria das bactérias, alguns vírus e proteínas
Eletrodialise	Potencial elétrico	Troca iônica	<2	-	Água + solutos iônicos	Sais iônicos

Fonte: Metcalf e Eddy, 2003 (tradução, o autor).

Embora o MBR possa operar com baixos tempos de detenção hidráulico, há um limite onde o aumento de COV e A/M começam a prejudicar a eficiência do processo. Kornboonraksa e Lee (2009) relatam que um MBR operando com COV e A/M elevados apresentou significativas perdas na eficiência do processo, constatando-se variação na eficiência de remoção de DQO de 97% a 83%. Khoshfetrat *et al.* (2001) relatam a operação de um sistema de reatores com biofilme submerso fixo em condições similares e determinaram uma variação na eficiência de remoção de DQO de 90% a 74%.

A Tabela 3 apresenta os valores de A/M, TDH e COV encontrados em sistemas MBR.

Tabela 3: Valores típicos de A/M, COV e TDH encontrados em sistemas MBR

Parâmetros	Valores
A/M (kgDQO.KgSSV ⁻¹ .d ⁻¹)	0,01 a 0,15
COV (kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	0,10 a 1,5
TDH (h)	2 a 12

Fonte: Jordão e Pessôa, 1997; Von Sperling, 2002.

3.5. MICROBIOLOGIA DE LODOS ATIVADOS

A biodegradação da matéria orgânica em processos aeróbios é realizada por microrganismos heterotróficos decompositores que metabolizam gorduras, proteínas, carboidratos, ácidos nucleicos e outros compostos orgânicos, transformando-os em gás carbônico e água (CAVALCANTI, 2012).

Um sistema de lodos ativados apresenta uma grande diversidade de microrganismos, entre eles procariontes (bactérias), eucariontes (protozoários, nematoides, rotíferos e fungos) e vírus. Os microrganismos mais importantes e numerosos presentes em processos de lodos ativados são as bactérias, as quais são as principais responsáveis pela degradação da matéria orgânica (JORDÃO *et al.*, 1997; VUKOVIC *et al.*, 2006).

No processo de lodos ativados, os microrganismos são suscetíveis às variações a que este é submetido. A biomassa ativa varia quando parâmetros como OD e TDH são modificados. Tanto o tamanho de flocos como o desenvolvimento das bactérias pode variar (AHMED *et al.*, 2007).

Esse tipo de modificação pode informar também a respeito da presença ou ausência de alguns microrganismos que são considerados indicadores de qualidade em um sistema de lodos ativados (VAZOLLÉR, 1989).

A mudança na operação da estação de tratamento ou da composição do afluente do reator pode alterar a comunidade de microrganismos presentes no lodo ativado, influenciando diretamente o processo de biodegradação e, por consequência, diminuindo a qualidade do efluente tratado (MADONI *et al.*, 1996).

Diversos microrganismos são encontrados em processos de lodos ativados. Os principais são listados a seguir.

Bactérias

São organismos procarióticos unicelulares encontrados em processos de lodos ativados em suspensão, podendo ser bactérias formadoras de flocos ou bactérias filamentosas. As

bactérias são os principais agentes de remoção de matéria orgânica (VAZOLLÉR, 1989), (CAVALCANTI, 2012).

São encontradas principalmente *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Citromonas*, *Zooglea*, além de bactérias filamentosas, tais como: *Nocardia* sp, *Sphaerotilusnatans*, *Microthrixparvicella*, *Thiothrix*, etc. (VAZOLLÉR, 1989 e PESTANA, 2013).

Em um processo de tratamento de efluentes de refino de petróleo é comum encontrar as seguintes bactérias: *Pseudomonas* sp., *Acinetobacter* sp., *Alcaligenes* sp., *Flavobacterium/Cytophaga* group, *Xanthomonas* sp., *Nocardia* sp., *Mycobacterium* sp., *Corynebacterium* sp., *Arthrobacter* sp., *Comamonas* sp., e *Bacillus* sp. (SHOKROLLAHZADEH *et al.*, 2008).

As bactérias responsáveis pelo processo biológico e presentes no floco geralmente são heterotróficas e pertencem a diferentes gêneros. Quando ocorre a falta de oxigênio em um sistema biológico gerido por processo aeróbio rapidamente leva ao desenvolvimento de bactérias facultativas ou bactérias anaeróbias (VAZOLLÉR, 1989).

Fungos

Os fungos são microrganismos heterotróficos multicelulares não fotossintéticos muito comuns em um sistema lodos ativados, geralmente aeróbios, sendo que os mais comuns são os Deuteromicetos (fungos imperfeitos). Com maior frequência são encontrados fungos do gênero *Geotrichum*. Os fungos são tão eficazes quanto as bactérias na estabilização da matéria orgânica (VAZOLLÉR, 1989; CAVALCANTI, 2012).

Protozoários

São unicelulares e macroscópicos e são muito encontrados em processos de lodos ativados. Alimentam-se de bactérias e de matéria orgânica dissolvida e particulada. Podem ser divididos em ciliados fixos, ciliados livres, predadores de flocos e pedunculados (VAZOLLÉR, 1989; PESTANA, 2013).

Vukovic *et al.* (2006) afirmam que um evento de falta de oxigênio ou alimento no processo de lodos ativados pode causar a perda de biomassa ativa no sistema. Em termos microbiológicos vários mecanismos contribuem para a diminuição de biomassa ativa: predação, respiração endógena, etc.

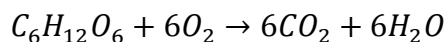
Porém vale ressaltar que em um processo de MBR as espécies microbianas encontradas no lodo ativo são bastante similares aos processos de lodos ativados convencionais, mas

apresentam algumas particularidades devido a baixa relação A/M e alto TDH. Dessa forma as bactérias facultativas são majoritárias, visto que apresentam rápida adaptação a condições adversas ao processo.

3.6. RESPIRAÇÃO MICROBIANA

Geralmente o principal objetivo do processo de tratamento de efluentes é a remoção da matéria carbonácea através das bactérias heterotróficas. Estas bactérias convertem a energia das ligações intramoleculares do substrato em adenosina trifosfato (ATP). A conversão de energia a partir do substrato para ATP ocorre através de uma série de reações de oxidação e redução (SPANJERS *et al.*, 1996). ATP é transferido ao longo da cadeia de transporte de elétrons por uma série de reações metabólicas. Se o oxigênio é o acceptor final de elétrons, o processo é chamado respiração aeróbia (VANROLLEGHEM, 2002).

A reação estequiométrica da oxidação da glicose representa o consumo de oxigênio para que ocorra a oxidação da glicose, onde são necessários 6 mols de O₂ para que ocorra a oxidação de 1 mol de glicose (SCHMIDELL *et al.*, 2001).



Com isso, pode-se afirmar a necessidade da constante agitação e aeração de um processo aeróbio (SCHMIDELL *et al.*, 2001).

Porém a remoção de material carbonáceo não é necessariamente a única utilização do oxigênio nos processos. As bactérias autotróficas nitrificantes oxidam o nitrogênio amoniacal a nitrato, utilizando o oxigênio como acceptor de elétrons (SPANJERS *et al.*, 1996).

No processo aeróbio de tratamento de efluentes, o oxigênio dissolvido é consumido pelos microrganismos.

A Equação 4, apresenta a relação entre a velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR), sigla proveniente do inglês *Specific Oxygen Uptake Rate*, com a velocidade específica de crescimento (μ). Esta relação estabelece a velocidade específica de consumo de oxigênio para manter a cultura viável (SCHMIDELL *et al.*, 2007).

$$SOUR = m_o + \frac{1}{Y_o} \mu$$

Equação 4

Onde:

m_o : coeficiente de manutenção para o O_2 ;

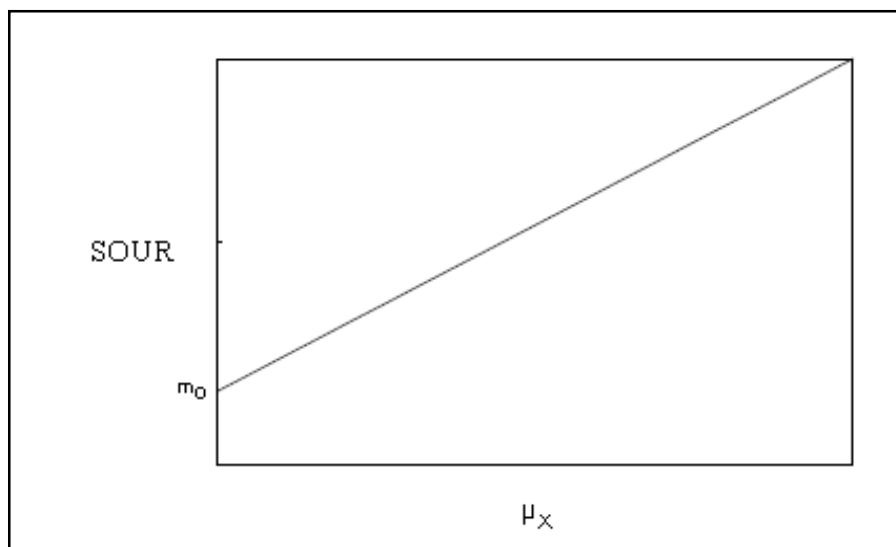
Y_o : fator real de conversão de O_2 para células;

μ : velocidade específica de crescimento.

A velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) é função da velocidade específica de crescimento (μ). Em função disso a respiração microbiana é afetada pelos mesmos fatores que afetam o crescimento celular, como a concentração de substrato e produto, a concentração de oxigênio dissolvido, o pH e a temperatura (SCHMIDELL *et al.*, 2001).

A Equação 4 pode ser representada pela reta apresentada na Figura 4. A Figura 4 representa que, para uma cultura microbiana se tornar viável e ocorrer crescimento celular, é necessário suprir determinada quantidade de oxigênio dissolvido, representado pelo coeficiente de manutenção (m_o) (SCHMIDELL *et al.*, 2001).

Figura 4: Relação entre a velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) e a velocidade específica de crescimento (μ_x)



Fonte: adaptado de Schmidell *et al.*, 2001.

De acordo com Van Haandel e Marais (1999), a velocidade de crescimento de microrganismos é proporcional à taxa de metabolismo ou utilização do substrato pelos microrganismos. Na Equação 4, pode-se considerar a velocidade específica de consumo de oxigênio como proporcional a velocidade de crescimento dos microrganismos. Isso se deve ao fato que nos ensaios de respirometria aeróbia, é determinado o consumo máximo de oxigênio, e não somente o consumo devido a respiração endógena. Desta forma o coeficiente de manutenção é desconsiderado, por ser um valor muito reduzido se comparado a SOUR.

Quando isto é considerado pode-se afirmar que é gerado um consumo de oxigênio pelos microrganismos, o qual pode ser descrito em função da SOUR, descrita pela Equação 5 (SCHMIDELL *et al.*, 2007).

$$SOUR = \frac{1}{X} \frac{dO_2}{dt} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

SOUR: velocidade específica de consumo de oxigênio;

X: concentração celular;

dO_2/dt : velocidade de consumo de O_2 .

Outro método de interpretar os dados dos ensaios de respirometria é apresentado por Spanjers *et al.* (1996), onde é feito o balanço de massa do reator onde o ensaio é conduzido. Considera-se um sistema com uma fase líquida e uma fase gasosa, homogeneamente misturadas, onde a concentração de OD na fase líquida pode ser medida. O balanço de massa encontra-se na Equação 6 (SPANJERS *et al.*, 1996).

$$\frac{d}{dt}(V_L \cdot C) = Q_i \cdot C_i - Q_s \cdot C + V_L \cdot kla \cdot (C_s - C) - V_L \cdot OUR \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

V_L : volume da fase líquida;

C: concentração de OD na fase líquida;

Q_i : vazão afluyente ao reator;

C_i : concentração de OD no afluyente;

Q_s : vazão de saída do reator;

kla : coeficiente de transferência de oxigênio;

C_s : concentração de saturação de OD;

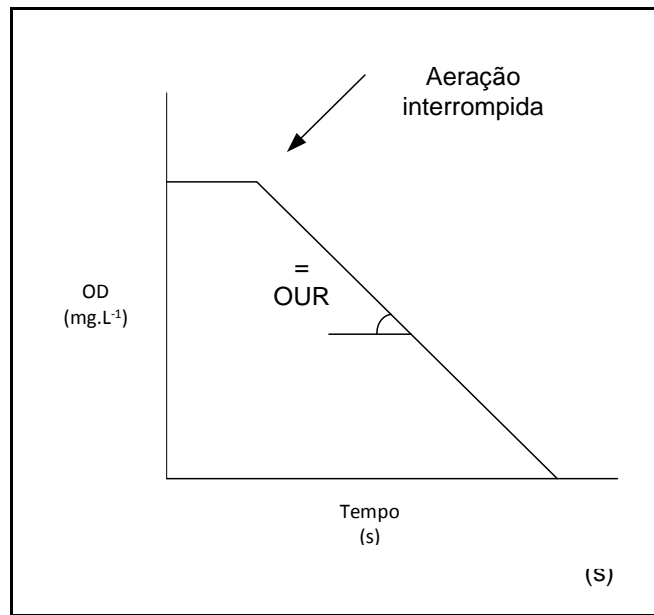
OUR: velocidade de consumo de oxigênio.

Foi considerado que o volume de líquido não possuía fluxo de gases, podendo assim, simplificar os três primeiros termos da equação. Considerando que ao ser interrompida a aeração, a transferência de oxigênio para o líquido foi nula ($kla = 0$), o valor da OUR foi obtido através da inclinação da reta OD em função do tempo (Equação 7) (SPANJERS *et al.*, 1996).

$$\frac{dC}{dt} = -OUR \quad \text{Equação 7}$$

A Figura 5 representa como foi calculada a taxa de respiração, destacando que a inclinação da reta OD versus tempo é o valor da OUR.

Figura 5: Perfil de variação de OD em relação ao tempo no cálculo da OUR



Fonte: o autor, 2012.

A SOUR foi calculada pela Equação 8.

$$SOUR = \frac{OUR}{[SSV]} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

SOUR: velocidade de consumo específico de oxigênio;

SSV: concentração de sólidos suspensos voláteis.

Assim, o comportamento do sistema pode ser observado através do teste de respirometria aeróbia, onde a velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) é o principal parâmetro de monitoramento. A resposta na queda de SOUR, com diferentes parâmetros de projeto, como a COV, TDH e A/M vem a ser importante para que se obtenha um projeto de um sistema de tratamento com elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica.

Strotmann *et al.* (1998) testaram, em um processo de tratamento por lodos ativados utilizando efluente sanitário, a variação da OUR com adição de acetato como substrato para os testes respirométricos. Foi verificado que em valores muito baixos de A/M, na faixa de 0,01 a 0,07 kgDQO.KgSSV⁻¹.d⁻¹, foram encontrados valores muito abaixo da normalidade para a OUR. Já quando estes valores se aproximaram de 0,1 kgDQO.KgSSV⁻¹.d⁻¹, um acréscimo considerável na OUR foi percebido. (43 mg.L⁻¹.h⁻¹, 42 mg.L⁻¹.h⁻¹ e 58 mg.L⁻¹.h⁻¹ respectivamente).

3.6.1. Efeito do oxigênio dissolvido na respiração microbiana

No processo aeróbio, o oxigênio é o substrato chave utilizado para o crescimento, manutenção e síntese de produtos. Devido à reduzida solubilidade, o oxigênio deve ser continuamente provido ao sistema (GARCIA-OCHOA *et al.*, 2010).

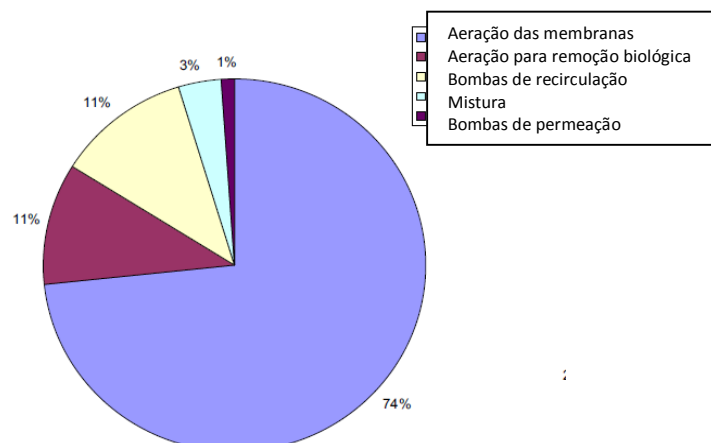
Para a realização do tratamento biológico aeróbio de efluentes, onde há presença de células aeróbias e anaeróbias facultativas, sendo estas últimas as que prevalecem em um processo gerido por MBR, é necessário um adequado dimensionamento do sistema de transferência de oxigênio para o meio líquido, onde o microrganismo consumirá o oxigênio dissolvido para a sua respiração (SCHMIDELL *et al.*, 2001).

O oxigênio consumido geralmente depende dos seguintes fatores: respiração celular e nitrificação. Para a realização da aeração do processo, são geralmente utilizados aeradores mecânicos que demandam energia para o seu funcionamento. E quando é considerada a remoção de nitrogênio no processo, ocorre uma demanda de oxigênio para que ocorra a nitrificação. Isto torna o consumo de energia elétrica um dos principais fatores que acarretam custos ao processo (COSTA *et al.*, 2001).

Biorreatores associados a membranas ainda são vistos como opções de alto custo, tanto pelas despesas de funcionamento e instalação quanto a demanda de oxigênio dissolvido para o tanque de membranas, o que torna a demanda energética superior ao processo de lodos ativados convencional (VERRECHT *et al.*, 2010).

A Figura 6 mostra a distribuição do consumo energético em um MBR operando em condições normais.

Figura 6: Representação do consumo energético em um MBR



Fonte: Verrecht *et al.*, 2010.

Conforme Germain e Stephenson (2005), a tecnologia MBR é uma alternativa ao tratamento convencional de efluentes, entretanto, esse processo apresenta elevados custos, principalmente com a aeração do sistema, usada para suprir a necessidade de oxigênio dissolvido para os microrganismos e para manter os sólidos em suspensão. Para tanto é necessário estudar a influência do oxigênio dissolvido no processo de tratamento, visando minimizações de custos e aumento da eficiência do processo e também para que possam ser entendidas as correlações entre os microrganismos e a falta de oxigênio dissolvido no processo de tratamento.

Pode ser observado na Figura 6 que o consumo de 11% de energia destinada à aeração para remoção biológica é o mesmo para o processo de lodos ativados convencional; já no MBR o consumo energético é 74% superior devido à aeração das membranas.

Apesar das afirmações apresentadas, deve-se considerar que o gasto com a aeração do sistema MBR para garantir as reações aeróbias (oxidação da matéria orgânica e nitrificação) é bastante similar ao processo convencional de lodos ativados. O que diferencia os custos entre o processo convencional e o MBR é a aeração do tanque de membranas, usada para evitar a deposição de sólidos no mesmo e a incrustação de sólidos nas membranas filtrantes.

3.6.2. Efeito do nitrogênio amoniacal na respiração microbiana

O nitrogênio representa 78% em volume na atmosfera e está presente em proteínas de essencialmente os organismos vivos e como nitratos em depósitos minerais. Na matéria orgânica, ele sofre decomposição desde proteínas complexas a aminoácidos, amônia, nitritos e nitratos (CAVALCANTI, 2012).

Segundo Zarooni e Elshorbagy (2006), o nitrogênio amoniacal é a forma mais comum de nitrogênio presente no efluente proveniente do refino de petróleo. Este é proveniente da injeção de amônia (NH_3) no topo da coluna de fracionamento para neutralizar o ácido sulfídrico (H_2S) e na hidrogenação do nitrogênio orgânico quando o petróleo é refinado.

Grandes quantidades de amônia podem ser lançadas nos corpos receptores e influenciar de forma direta a dinâmica do oxigênio dissolvido no meio aquático, podendo causar a eutrofização do meio (WANG *et al.*, 2010).

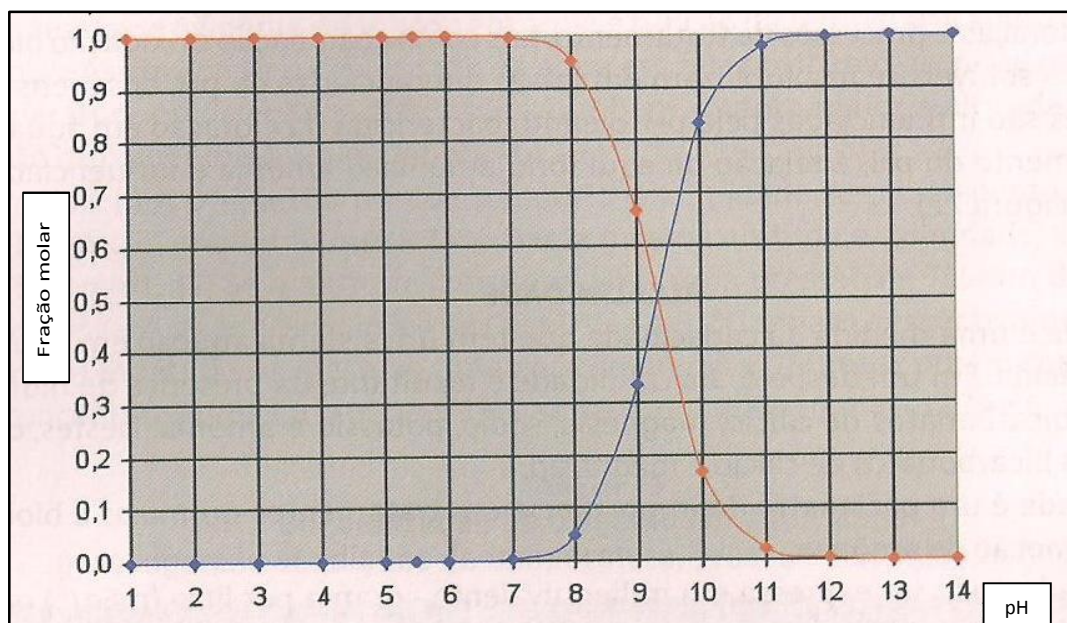
Por outro lado, em um sistema de tratamento de efluentes, o nitrogênio deve ser fornecido de forma a suprir a relação C/N para que ocorra a nitrificação e desnitrificação. Faz-se necessário então, conhecer de forma detalhada, as demandas do processo biológico de tratamento (FANG *et al.*, 1993).

Conforme Serra *et al.* (2003), é necessário, em um tratamento biológico de efluentes industriais, a adaptação da população microbiana a compostos tóxicos, para que ela seja eficaz no momento que é necessário degradá-los, garantindo assim um bom desempenho no processo. Na presença de substâncias orgânicas tóxicas, a adaptação dos microrganismos poderia levar um período relativamente longo. Porém, este tempo é necessário para a recuperação da atividade bacteriana.

Muitos estudos são relatados quanto ao impacto de altas concentrações de nitrogênio amoniacal na nitrificação. Entretanto, pouco ainda é conhecido sobre a inibição e resistência de lodos ativados na presença de altas concentrações deste composto. (CAMPOS *et al.*, 2002; SPAGNI e MARSILI-LIBELLI, 2009; WANG *et al.*, 2007).

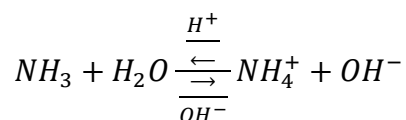
A amônia pode existir tanto na forma livre (NH_3) como na forma ionizada (NH_4^+) (CAVALCANTI, 2012). Uma consideração importante a se fazer quando é considerado o efeito inibidor da amônia, é o pH do meio estudado. Quanto maior for o pH maior a concentração da forma não ionizada da amônia (NH_3) e, quanto menor o pH, maior a concentração de íon amônio (NH_4^+) (TISDALE *et al.*, 1985), conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7: Variação da concentração de NH_3 e NH_4^+ em função do pH



Fonte: Cavalcanti, 2012.

Elevações do pH deslocam o equilíbrio químico no sentido da amônia não ionizada, a porção mais tóxica do composto.

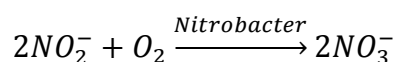
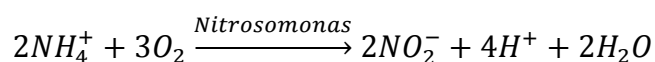


O íon amônio não é tóxico e não causa problemas para os organismos, enquanto que a forma não ionizada tem efeito tóxico (REIS E MENDONÇA, 2009). Erickson (1985) afirma que uma pequena porção da toxicidade pode ser atribuída a forma ionizada da amônia, porém, a forma não ionizada é a mais tóxica.

Wang *et al.* (2010), afirmam que a microfauna do lodo ativado é capaz de resistir às elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal (cerca de três vezes superior do que as bactérias são aclimatadas), tornando evidente que elevadas concentrações de nitrogênio, em pH neutro, não causa o efeito tóxico esperado, podendo então uma planta de tratamento receber essas substâncias sem que ocorram prejuízos significativos na eficiência do tratamento.

A remoção de nitrogênio em sistemas MBR ocorre com a nitrificação da amônia e posterior desnitrificação. Os processos, basicamente, podem contemplar duas configurações: uma onde o reator anóxico precede o reator aeróbio e outra onde o reator aeróbio precede o reator anóxico.

A nitrificação da amônia ocorre em duas etapas distintas, primeiro há a oxidação da amônia para nitrito através da atividade da bactéria *Nitrosomonas* e segundo o nitrito é oxidado a nitrato através da atividade da bactéria *Nitrobacter* (FANG *et al.*, 1993).



Há uma competição entre as bactérias heterotróficas e nitrificantes por oxigênio e espaço. Esta competição pode resultar na resistência ao consumo e a transferência de massa, afetando negativamente a nitrificação e a remoção de matéria orgânica (NOGUEIRA *et al.*, 2002).

Hee-Jun *et al.* (2003), também afirmam que as substâncias orgânicas são preferencialmente utilizadas pelas bactérias heterotróficas como uma fonte de carbono, ocorrendo assim uma competição entre as bactérias nitrificantes e heterotróficas pelo oxigênio dissolvido disponível no reator.

3.6.3. Efeito do sulfeto na respiração microbiana

Compostos de enxofre são provenientes de despejos de inúmeras atividades industriais, tais como: curtumes, fábricas de celulose, indústrias têxteis, etc. (CAVALCANTI, 2012). Segundo Altas e Buyukgungor (2007) os efluentes provenientes do refino de petróleo apresentam grandes frações de hidrocarbonetos, nitrogênio e enxofre, na forma de nitrogênio amoniacal e sulfeto de hidrogênio (H_2S), respectivamente. A concentração de sulfeto neste efluente pode variar de 1 a 150mg.L^{-1} .

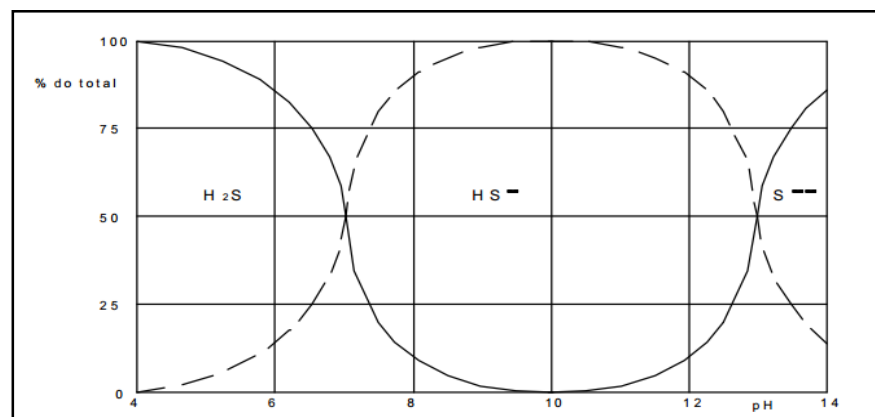
O H_2S é um composto altamente tóxico que pode ser formado no processo de tratamento biológico, é prejudicial ao meio aquático em concentrações muito baixas e tem causado a mortalidade em massa de peixes. O limite tolerado pelos microrganismos é de no máximo 0,5 ppm (ALTAS e BUYUKGUNGOR, 2007).

Considerado um gás tóxico e altamente corrosivo, o H_2S , pode causar problemas ambientais e econômicos como, por exemplo, na rede de esgotos, campos de petróleo e em petroquímicas (VAIOPOULOU *et al.*, 2005).

Os íons de sulfeto em fase líquida podem causar diversos problemas no processo de tratamento biológico. Tais como inibição da nitrificação, crescimento de bactérias filamentosas, destruição dos flocos e diminuição da eficiência (VANNINI *et al.*, 2008).

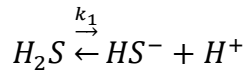
Quando busca-se estudar toxicidade do sulfeto em um processo de tratamento contendo microrganismos deve-se levar em consideração o pH do meio. Conforme apresentado na Figura 8, no valor de pH 7,5, comumente utilizado em processos de lodos ativados, pode-se constatar que 25% do enxofre está na forma do gás sulfídrico (H_2S) e 75% está na forma ionizada HS^- .

Figura 8: Influência do pH sobre o equilíbrio do sulfeto na água

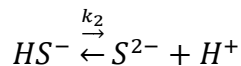


Fonte: Beal 2004, *apud* Aloy *et al.* 1976.

O pH é um fator fundamental na formação do gás sulfídrico, sendo este altamente tóxico aos seres vivos. Em pH superior a 9 predominam as espécies em equilíbrio S^{2-} e HS^- sendo a fração de H_2S muito baixa. Ao contrário, em pH ácido, predomina o H_2S volátil e tóxico (CAVALCANTI, 2012). Através das reações de dissociação do sulfeto, pode-se perceber a dependência do composto em relação ao pH.

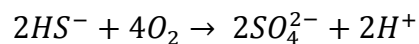
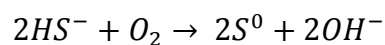


$$k_1 = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]}$$



$$k_2 = \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]}$$

O processo de remoção biológica de sulfato é composto pelos seguintes processos: redução de sulfato a sulfeto de hidrogênio (fase anaeróbia), oxidação do sulfeto de hidrogênio para enxofre elementar (fase aeróbia). Este processo deve ocorrer a fim de remover o excesso deste composto antes que ocorra o lançamento do efluente no meio ambiente. As reações a seguir representam o processo.



A oxidação do sulfeto em ambientes aeróbios é favorecida pela presença de metais que catalisam esta reação. Alguns destes metais estão presentes no efluente de refinaria de petróleo. A presença desses catalisadores faz com que a oxidação do sulfeto ocorra de forma mais rápida, podendo influenciar na velocidade de consumo de oxigênio pelas bactérias. A Tabela 4 apresenta alguns dos metais tipicamente encontrados neste efluente.

Tabela 4: Metais e suas concentrações tipicamente encontradas no efluente de refinaria de petróleo

Metal	Concentração média (mg.L⁻¹)
Cádmio	0,04
Cromo	0,28
Cobre	0,07
Chumbo	0,23
Níquel	0,11
Zinco	0,17

Fonte: Adaptado de Braile e Cavalcanti, 1979.

Na bibliografia encontram-se estudos relatando métodos de oxidação de sulfetos através de oxidação utilizando compostos metálicos como ferro, cálcio, cromo, níquel, manganês e zinco (SILVA, 2005; GUIMARÃES, 2010).

3.6.4. Efeito dos metais no lodo ativado

Além do efeito catalisador, os metais pesados como chumbo, ferro, cádmio e cobre, são encontrados no efluente do refino de petróleo e geralmente liberados no meio ambiente, podendo acarretar em consequências gravíssimas como: intoxicação dos microrganismos aquáticos; modificações na fauna e flora e redução da população presente no meio aquático (MARIANO, 2001).

Com o desenvolvimento das indústrias modernas, tais como petroquímicas, produtos químicos e processamento mineral, grande quantidade de efluentes com altas concentrações de metais são gerados (HAN *et al.*, 2013). Metais como, níquel, zinco, cobre e manganês, são frequentemente encontrados em efluentes industriais (ARICAN *et al.*, 2002; GIKAS, 2007).

Metais pesados são tóxicos à quase todos os microrganismos, em concentrações específicas, e podem causar uma série de problemas ao processo biológico de lodos ativados. A toxicidade depende de dois fatores primordiais, a espécie e a concentração deste metal (ARAGÓN *et al.*, 2010).

Madoni *et al.* (1998), afirmam que existem muitos estudos em que é relatada a toxicidade de metais pesados no tratamento biológico de efluentes. Brown e Lester (1982) recomendam a remoção dos metais antes do processo de tratamento por lodos ativados, visto que este pode prejudicar a eficiência do mesmo e também é importante para manter a qualidade dos corpos receptores.

Metais pesados em sistema de tratamento biológico podem causar o decaimento da atividade biológica e, conseqüentemente, diminuir a eficiência do processo (GIKAS, 2007; CAVALCANTI, 2012).

3.6.5. Efeito do fenol na respiração microbiana

Fenóis são compostos que apresentam o grupo hidroxila (OH^-) ligados ao átomo de carbono em um anel aromático. São altamente solúveis em água, álcool, benzeno e outros solventes orgânicos (CAVALCANTI, 2012).

Pode ser proveniente da destilação da madeira, refinarias de petróleo, siderúrgicas, plantas químicas ou de esgotos sanitários (CAVALCANTI, 2012).

O fenol é um composto orgânico aromático de médio caráter tóxico presente em efluentes de diferentes indústrias. Quando existe a presença de nitrogênio e fenol, deve-se prever no tratamento a remoção simultânea dos dois compostos. Na presença de fenol, mesmo em baixas concentrações, o processo de nitrificação pode ser inibido (AMOR *et al.*, 2005).

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

Fenóis são geralmente considerados os poluentes orgânicos mais perigosos encontrados no efluente de refinaria de petróleo e podem causar eventos de alta toxidez mesmo em baixas concentrações (EL-NAAS, 2010).

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

3.7. MECANISMOS DE DETERMINAÇÃO DE OUR

Em processos aeróbios, o oxigênio é fundamental na manutenção do crescimento e síntese do produto. Devido a sua baixa solubilidade, o oxigênio deve ser continuamente fornecido, tornando assim o conhecimento da taxa de transferência de oxigênio (ORT), sigla proveniente do inglês *Oxygen Transfer Rate*, necessária para o projeto de biorreatores e o *scale-up* do mesmo. A concentração de oxigênio dissolvido no meio depende diretamente do OTR e da OUR (GARCIA-OCHOA *et al.*, 2010).

Diversos métodos são encontrados na bibliografia referente ao cálculo da OUR, com destaque para (REN, 2004; GARCIA-OCHOA *et al.*, 2010):

- balanço gasoso
- determinação através do coeficiente de rendimento
- determinação através da velocidade de transferência de oxigênio
- respirometria aeróbia.

Entre estes, será abordado de forma mais aprofundada o ensaio de respirometria aeróbia.

3.7.1. **Respirometria aeróbia**

A respirometria aeróbia é comumente utilizada para medir a respiração de microrganismos em sistemas de tratamento de efluentes. De acordo com o princípio da respirometria aeróbia, a velocidade de consumo de oxigênio está associada à velocidade de consumo de substrato. Este ensaio consiste na medição e na interpretação da velocidade de consumo de oxigênio, OUR, pelos microrganismos presentes na biomassa. Quando a velocidade é representada por unidade mássica de biomassa, avalia-se então a velocidade de consumo específico de oxigênio, SOUR, a qual é mais consistente, pois independe da concentração de biomassa utilizada nos testes (SPANJERS *et al.*, 1996; VANROLLEGHEM, 2002).

Na bibliografia encontra-se relatado os primeiros estudos de respirometria aeróbia por Jenkis (1960) e Montgomery (1967). Esse método, no qual é utilizada uma sonda para a determinação da concentração de oxigênio dissolvido, é denominado método dinâmico (SCHMIDELL *et al.*, 2001). Em um determinado instante, a aeração do sistema é interrompida de forma a anular a transferência de oxigênio, verificando-se, assim, o consumo de oxigênio pelas bactérias heterotróficas.

Este método relatado na bibliografia difere da respirometria aeróbia apenas pelo fato de as medições de oxigênio dissolvido serem realizadas diretamente no reator, enquanto na respirometria aeróbia as medições são realizadas, em batelada, com amostras retiradas do processo de tratamento. O procedimento deve levar um tempo relativamente curto, dependendo da concentração celular existente, podendo assim supor que não ocorre alteração na concentração celular no interior do reator.

Nos processos de tratamento de efluentes, a remoção de matéria orgânica pode ocorrer por processos aeróbios ou processos anaeróbios, a partir da conversão da matéria orgânica em

compostos mais simples. Um processo de tratamento com lodos ativados depende das reações microbiológicas aeróbias para a remoção do material orgânico. A taxa com que esse material é removido está ligada diretamente à velocidade de consumo de oxigênio, tornando o oxigênio uma variável crítica para a operação de tal sistema (CHIESA *et al.*, 2007).

A respirometria aeróbia é uma técnica que permite medir a intensidade da respiração dos microrganismos aeróbios, indicando alterações metabólicas mediante o contato com diversos poluentes. Segundo Vanrolleghem (2002), a respiração celular está ligada à conversão do substrato e ao crescimento celular; porém, como não é possível medir a velocidade de respiração no interior da célula, é necessário recorrer-se à medição da OUR.

3.7.1.1. Ensaio de respirometria aeróbia

Para a determinação da SOUR através dos ensaios de respirometria aeróbia dois fatores devem ser considerados:

- a fonte de carbono utilizada no ensaio deve ser sempre a mesma, assim como as concentrações de DQO para que possa ser realizada uma comparação entre diferentes ensaios realizados em diferentes períodos de operação do processo de tratamento. O acetato de sódio é comumente utilizado neste tipo de ensaio, devido a sua fácil biodegradabilidade pelas bactérias heterotróficas (HAGMAN E JANSEN, 2007).
- pH deve ser mantido na faixa utilizada no processo de tratamento de onde a biomassa é retirada para a realização dos ensaios (HAGMAN E JANSEN, 2007).

3.7.1.2. Fatores que devem ser considerados durante o ensaio de respirometria aeróbia

Alguns cuidados devem ser tomados durante os ensaios destinados à obtenção dos dados de velocidade de consumo de oxigênio para o meio líquido:

- o meio líquido deve ser mantido sob agitação constante para que a difusão seja o mais homogênea possível, a fim de que não ocorra sedimentação do lodo no decorrer do teste;
- o sensor de oxigênio dissolvido deve ser posicionado em local onde o difusor de ar não crie acúmulo de bolhas sobre a membrana do sensor, esse acúmulo resultaria em uma leitura que não representaria as condições do meio;

- deve-se evitar o derramamento do conteúdo dos reatores utilizados no ensaio para que o volume de controle não seja alterado;
- o reator tem que possuir a menor área possível de interface líquido-atmosfera, a fim de evitar a difusão dos gases para o meio líquido.

3.7.1.3. Respirimetria aeróbia como ferramenta para detectar toxicidade

Pode-se utilizar o teste de respirometria aeróbia como uma ferramenta para monitorar o processo de tratamento de efluentes, detectando-se, através dela efeitos adversos e inibitórios causados por compostos tóxicos à biomassa do sistema. Desde 1960 esta técnica vem gerando muito interesse para o monitoramento do processo de tratamento de efluentes (COPP E SPANJERS, 2002). A respirometria aeróbia é uma ferramenta útil para avaliação do desempenho do processo de tratamento, fornecendo informações sobre as características e degradabilidade (HAGMAN E JANSEN, 2007).

Segundo Santos (2007), a SOUR serve como parâmetro fundamental para a avaliação de efeitos tóxicos de determinados compostos sobre a atividade microbiana. Assim, estes efeitos podem ser detectados através da alteração no valor da SOUR.

Conforme Copp e Spanjers (2004), os componentes tóxicos em uma planta de tratamento, acabam sendo detectados dias depois quando outros ensaios podem ser realizados, o que torna assim, a respirometria uma ferramenta útil que fornece dados sobre toxicidade de forma mais rápida. Deste modo, testes regulares de respirometria são necessários para a detecção da possível presença destes compostos no processo de tratamento.

Algumas substâncias podem se tornar tóxicas para os microrganismos heterotróficos causando inibição no processo de lodos ativados. Esta diminuição pode ocorrer pela diminuição da atividade enzimática, o que pode acarretar em uma redução na velocidade de consumo de oxigênio e no crescimento celular (PICKBRENNER, 2002). Fernandes *et al.* (2001) e Ricco *et al.* (2004), afirmam que a respirometria aeróbia é um teste confiável para a detecção rápida de possíveis efeitos inibitórios no processo de tratamento.

A inibição ocorre em decorrência de um impacto adverso sobre a biomassa no sistema de tratamento biológico, como, por exemplo, a presença de elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal ou até de elevadas concentrações de sulfetos. Podem, assim, ocorrer perdas da biomassa, influenciando diretamente na eficiência do processo de lodos ativados.

Muitas vezes, conhecendo-se o efeito inibidor, podem-se reduzir significativamente os problemas encontrados nas estações de tratamento de efluentes.

Segundo Spanjers *et al.*(1996), desde o descobrimento do sistema de lodos ativados no início do Século XX, a velocidade de consumo de oxigênio tem sido usada como um importante indicador das condições do processo de tratamento.

Existem muitos relatos na literatura sobre a mitigação dos efeitos inibitórios em um processo de tratamento de efluentes; porém, quando se trata do uso da técnica respirométrica o volume de trabalhos publicados diminui substancialmente (COPP E SPANJERS, 2004).

3.8. TIPOS DE RESPIRÔMETROS

O equipamento utilizado para medir a taxa de respiração é denominado respirômetro, consistindo em uma câmara de respiração e um equipamento para avaliar a variação do oxigênio dissolvido.

Os respirômetros podem variar desde equipamentos de fácil operação, como garrafas de DBO, até equipamentos totalmente automatizados, que realizam amostragens, calibrações e cálculos, porém todos são compostos por um reator, separados ou não do processo de tratamento de efluentes, onde diferentes compostos (biomassa, substrato, etc.) são colocados juntos (SPANJERS *et al.*, 1996).

Todos os respirômetros são baseados em uma técnica de medição do oxigênio, sendo na fase gasosa ou dissolvido na fase líquida, possuindo fluxo de líquido ou de gás, ou estático (VANROLLEGHEM, 2002).

Ros (1993) divide os respirômetros em dois tipos:

- fechados, que não permitem a troca de material com o meio externo, podendo ser manométricos, volumétricos ou combinados. Como exemplo tem-se o frasco de DBO;
- abertos, que permitem trocas de material com o meio, podendo ser contínuo ou semicontínuo.

3.8.1. Variações no princípio de medição dos respirômetros

Além das características dos tipos de respirômetros, pode ser variado o gás e o líquido a ser introduzido no meio. Assim, a OUR pode ser medida de quatro maneiras diferentes (GERNAEY *et al.*, 2001):

- gás estático e líquido estático, que, neste caso, não possui fluxo de ar e nem de líquido no interior dos reatores utilizados para o teste de respirometria;
- gás variável e líquido estático, que, neste caso, possui fluxo de gás e não possui fluxo de líquido no interior dos reatores utilizados para o teste de respirometria;
- gás estático e líquido variável, onde não há fluxo de gás e possui fluxo de líquido no interior dos reatores utilizados para o teste de respirometria;
- respirômetro híbrido que neste caso possui fluxo de gás e fluxo de líquido no interior dos reatores utilizados para o teste de respirometria. Estes respirômetros são equipados com duas sondas de OD.

As vantagens e desvantagens de cada método de medição estão apresentadas no Quadro 2.

Quadro 2: Comparação dos diferentes tipos de medição de OUR nos respirômetros

Tipo de medição	Vantagens	Desvantagens
Gás estático e líquido estático	Facilidade de operação	Pode ocorrer supersaturação do meio Baixa frequência de medição da OUR pois apenas um valor é obtido por aeração
Gás variável e líquido estático	Alta frequência de medição da OUR	É necessário estimar $K_L a$
Gás estático e líquido variável	Não é necessário estimar $K_L a$	Baixa frequência de medição da OUR
Respirômetro híbrido	Não é necessário estimar $K_L a$ Alta frequência de medição da OUR pois devido as duas sondas de OD, mais de uma OUR é obtida por ensaio	É necessária mais de uma sonda de oxigênio dissolvido para a medição

Fonte: adaptado de GERNAEY *et al.*, 2001.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

As atividades relacionadas à execução dos ensaios de respirometria aeróbia foram desenvolvidas no Laboratório de Tecnologias Ambientais, localizado na Universidade de Caxias do Sul.

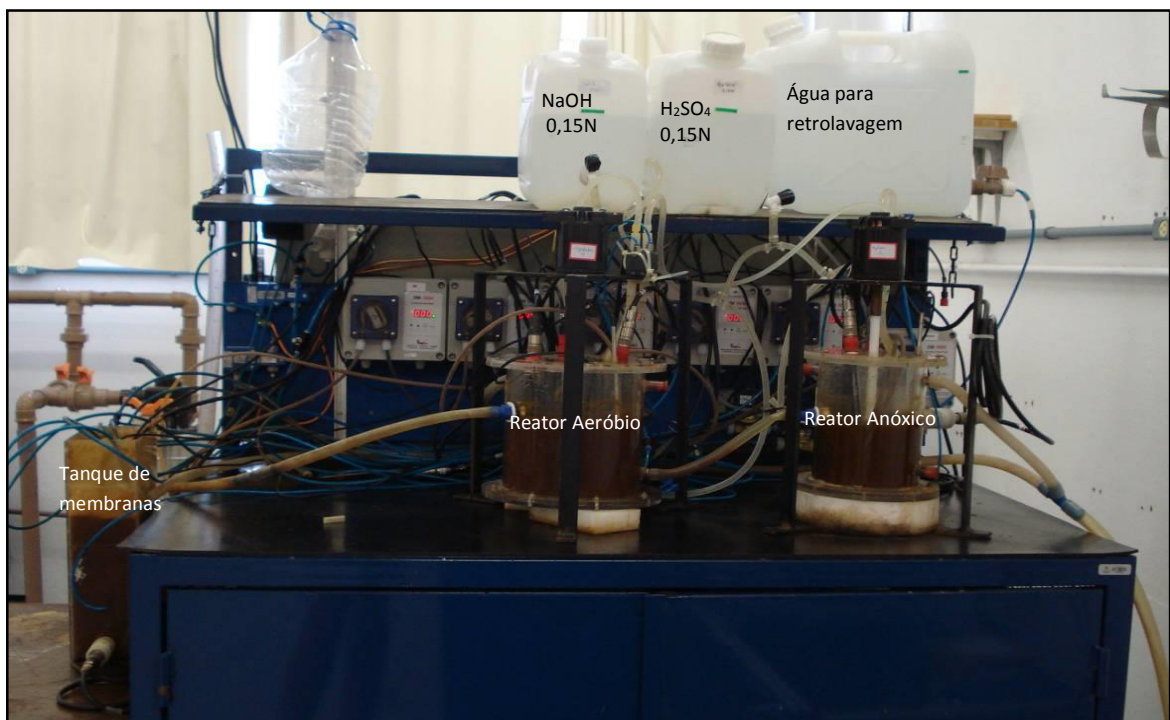
Para a realização dos experimentos planejados nesta pesquisa foram utilizados dois tipos de efluentes. O primeiro é um efluente de refino de petróleo e o segundo é um efluente proveniente de sanitários e refeitório de uma indústria de embalagens de papelão ondulado.

4.1. ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS EXPERIMENTAL

Uma estação de tratamento de águas residuárias experimental (ETAR) foi instalada no laboratório para a realização dos testes, a qual consiste em um modelo físico reduzido da nova estação de tratamento de despejos industriais (ETDI) da REVAP (Figura 9).

Esta ETDI utiliza biorreatores associados a membranas, sob condições de contribuições de correntes típicas de salmoura do tanque dreneiro, águas fenólicas, águas ácidas retificadas, soda gasta (sulfídrica e fenólica) e drenagens amínicas (monoetanolamina – MEA e dietanolamina - DEA).

Figura 9: Estação de tratamento de águas residuárias experimental



Fonte: Veronese, 2013.

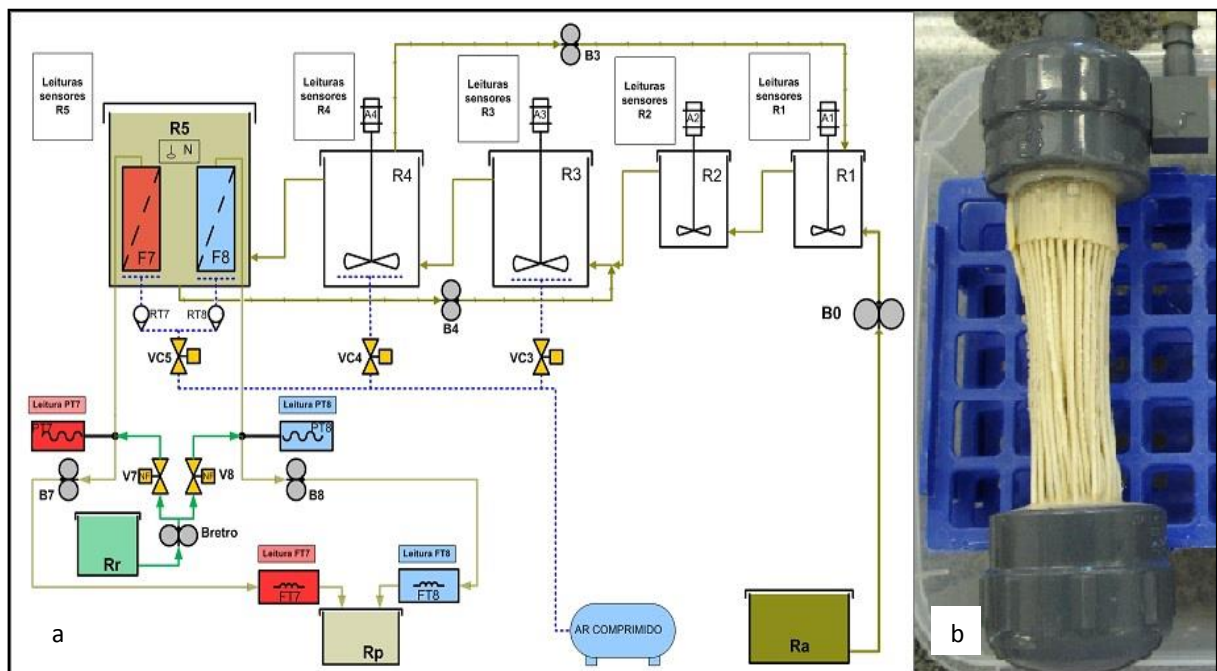
A ETAR experimental deste trabalho (Figura 9) é composta de um reator anóxico, com volume útil de 1,6 litros, um reator aeróbio com volume útil de 3,2 litros e um tanque de membranas com volume útil 3 litros, onde estão instalados em paralelo dois módulos de membranas de ultrafiltração, produzidos pela General Eletric (GE), modelo Zee Weed ZW 1-3 em PVDF (Fluoreto de Polivinilideno) (Figura 10b) com o diâmetro médio dos poros de $0,04 \mu\text{m}$ (Figura 10b).

A operação da ETAR ocorre de forma automática, conduzida por um programa supervisor (Figura 10a) onde este faz o controle das bombas de alimentação, agitação, aeração e a dosagem de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,15 N e hidróxido de sódio (NaOH) 0,15N para manter o pH próximo a 7,5.

Existe um reciclo do reator aeróbio para o reator anóxico, um reciclo do tanque de membranas para o reator aeróbio, a sucção de permeado nos módulos de membranas e a retrolavagem das membranas foi realizada através da utilização de bombas dosadoras peristálticas.

Foram utilizados dois agitadores do tipo pás planas com motores elétricos para a promoção de mistura completa no interior dos reatores anóxico e aeróbio. No tanque de membranas, a mistura era realizada através do fluxo de ar comprimido em uma pedra porosa.

Figura 10: Programa supervisor (a) e módulo de membrana (b)

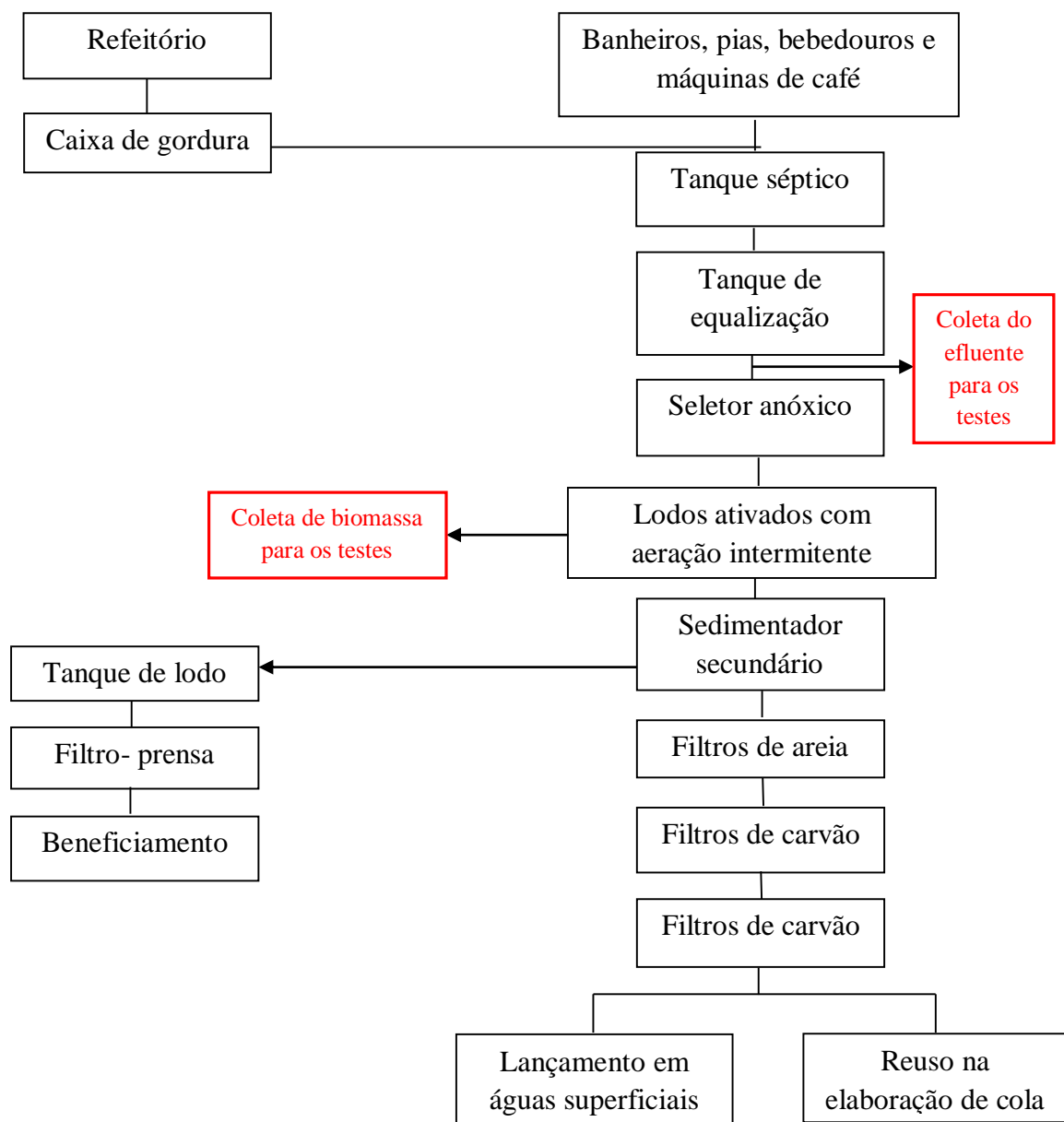


Fonte: Veronese, 2013.

4.2. EFLUENTE PROVENIENTE DE UMA INDÚSTRIA DE EMBALAGENS DE PAPELÃO ONDULADO

O efluente sanitário é gerado no refeitório, banheiros, pias, bebedouros e máquinas de café. A Figura 11 representa o *layout* do processo de tratamento.

Figura 11: Fluxograma da estação de tratamento de efluentes sanitários da indústria de fabricação de embalagens de papelão ondulado.



Fonte: Missiaglia, 2013.

A biomassa foi coletada diretamente do reator aeróbio do processo de lodos ativados.

Na Figura 12 pode-se verificar uma imagem superior do processo de lodos ativados da indústria.

Figura 12: Reator de lodos ativados da indústria de fabricação de embalagens de papelão ondulado



Fonte: Missiaglia, 2013.

4.3. EFLUENTE E BIOMASSA

O efluente industrial foi coletado após o separador API da ETDI da REVAP e é associado ao efluente doméstico. Este efluente era armazenado em tanques com volume de 1 m³ cada.

Ao longo dos estudos foram utilizadas diferentes remessas de efluente e biomassa, visto que, devido ao espaço disponível no laboratório, o efluente só poderia ser armazenado por alguns meses e a biomassa era reposta ao sistema sempre que ocorriam problemas operacionais da ETAR. Foram realizadas caracterizações periódicas do efluente, uma vez que seu armazenamento causava diminuição das cargas orgânicas e nitrogenadas.

A biomassa utilizada nos ensaios respirométricos de avaliação dos efeitos da variação no tempo de detenção hidráulico na ETAR e da influência do oxigênio dissolvido, foi retirada do reator aeróbio da ETAR. Para os testes que avaliaram os compostos potencialmente inibitórios, a biomassa foi retirada da mesma ETDI e acondicionada em um tambor com aeração contínua e alimentação diária.

Devido às dificuldades de se obter uma nova remessa de efluente e biomassa proveniente do refino de petróleo e visando consolidar a metodologia para os testes respirométricos, nova biomassa e novo efluente foram utilizados para a realização dos testes de metais e fenol.

Esta nova biomassa foi proveniente do reator aeróbio da estação de tratamento de efluentes sanitários e do refeitório de uma indústria de embalagens de papelão ondulado.

4.4. RESPIRÔMETRO

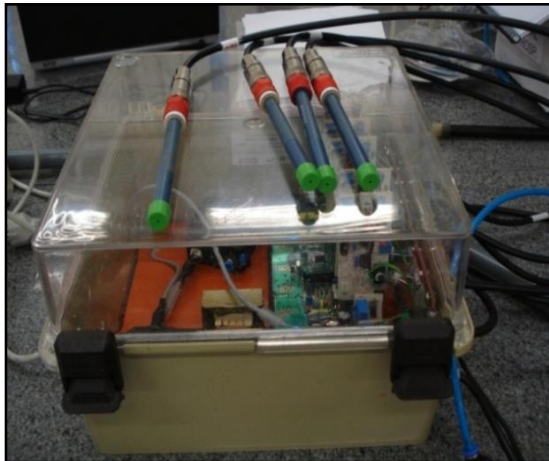
O respirômetro utilizado nos ensaios é do tipo fechado composto por garrafas de DBO₅ (Figura 13) e a leitura da concentração de oxigênio dissolvido foi efetuada através de sondas de oxigênio dissolvido (Figura 14) da marca Mettler Toledo (InPro 6050/120) e os dados foram obtidos através um equipamento denominado OD_Logger (Figura 15) desenvolvido pela empresa TrendTech de Caxias do Sul/RS. Este equipamento foi desenvolvido para ler e registrar automaticamente a concentração de oxigênio dissolvido de até cinco reatores, simultaneamente.

Figura 13: Respirômetro em garrafas de DBO, durante ensaio de OUR



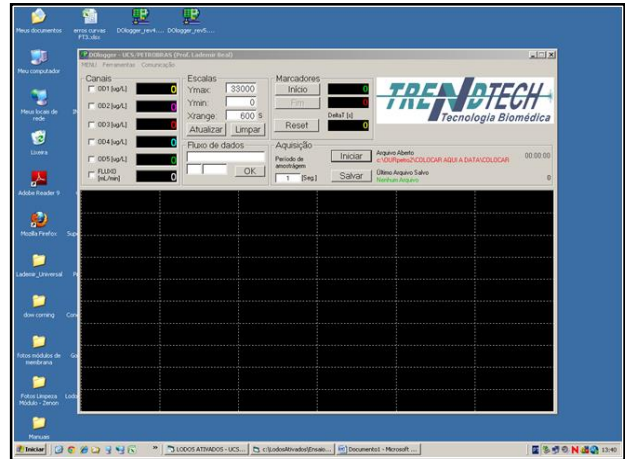
Fonte: o autor, 2012.

Figura 14: Sensores de oxigênio dissolvido



Fonte: o autor, 2012.

Figura 15: Tela inicial do software OD_logger



Fonte: o autor, 2012.

4.5. PREPARAÇÃO DO ENSAIO DE RESPIROMETRIA

Previamente à realização do teste, foi necessário um período de ambientação da biomassa. Esta etapa serve para que ocorra qualquer degradação orgânica que venha a interferir no resultado do teste e também para que a biomassa se adapte à nova fonte de carbono que é utilizada nos ensaios (MALAMIS *et al.*, 2011). Para tanto, uma parcela do conteúdo do reator aeróbico com concentração conhecida de biomassa foi coletada e transferida para um béquer e mantida sob aeração por um período de aproximadamente 12 horas, na presença de uma quantidade de acetato de sódio determinada através da relação A/M de $0,1 \text{ kgDBO.kgSSV}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. Após, realizou-se a transferência para uma garrafa de DBO₅, juntamente com um agitador magnético e um aerador.

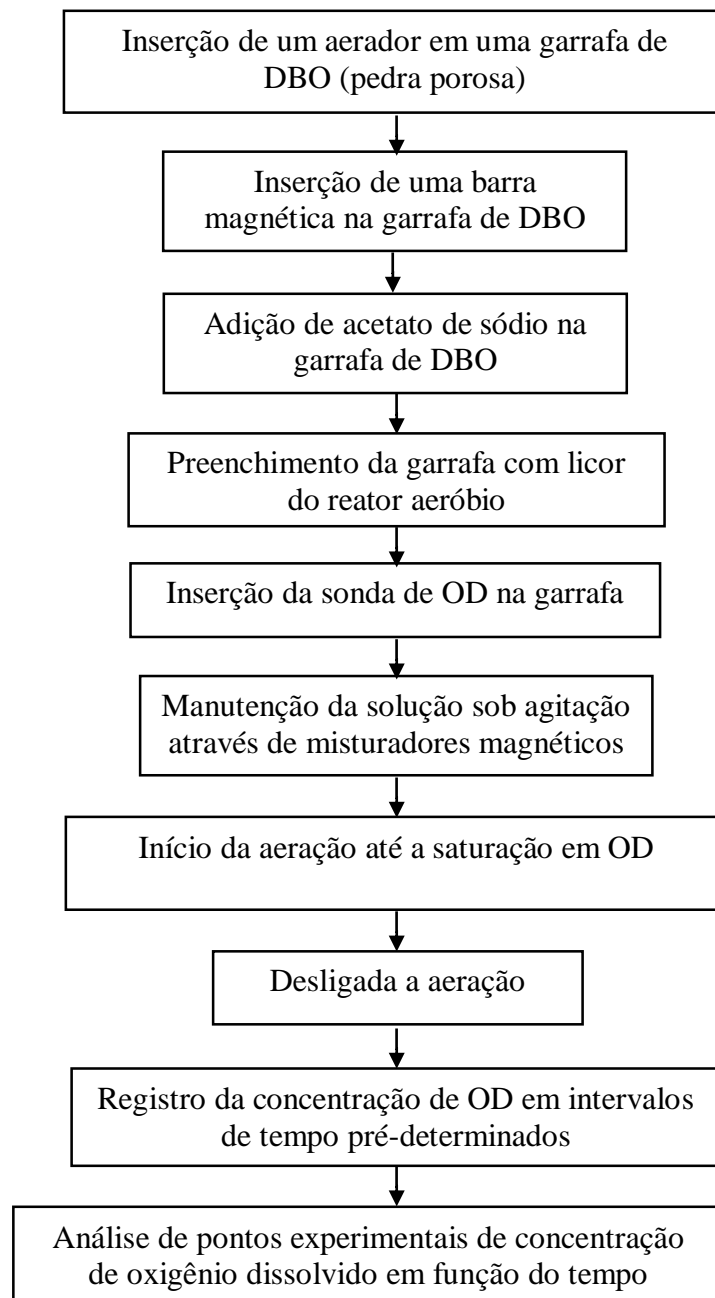
4.5.1. Etapas do ensaio de respirometria

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

Acetato de sódio, como uma fonte de DQO rapidamente biodegradável foi acrescentado em cada teste. O volume utilizado foi calculado através da relação A/M de $0,1 \text{ kgDQO.KgSSV}^{-1}.\text{d}^{-1}$, mesma relação utilizada na ETDI da REVAP.

A metodologia utilizada consistiu nas etapas apresentadas na Figura 16 (RAMALHO, 1983; SPANJERS *et al.*, 1996).

Figura 16: Fluxograma das etapas do ensaio de respirometria aeróbia

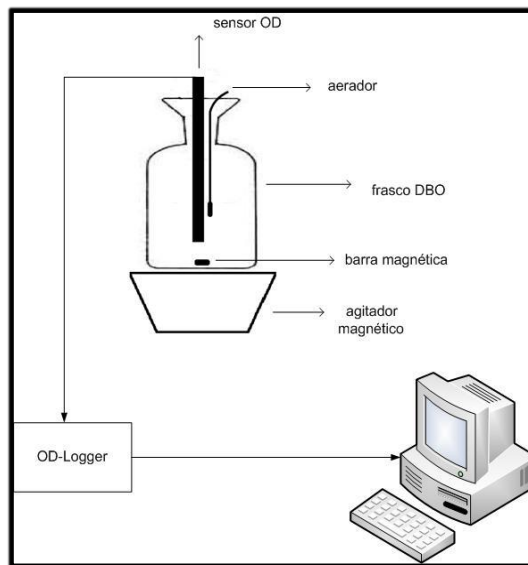


Fonte: adaptado de RAMALHO, 1983; SPANJERS *et al.*, 1996

Esta metodologia, apresentada também por Schmidell *et al.* (2001), é denominada de método dinâmico com *headspace*. Consultar Anexo, para maiores detalhes da validação do método respirométrico com *headspace*.

A Figura 17 representa um esquema básico do equipamento para a realização dos ensaios de respirometria aeróbia.

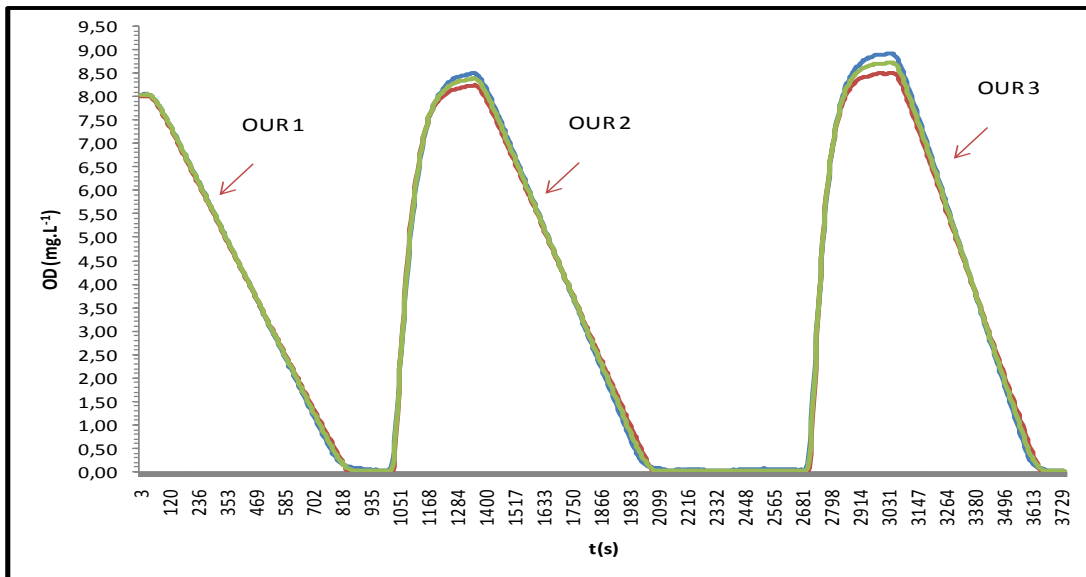
Figura 17: Esquema de montagem do ensaio de respirometria



Fonte: o autor, 2012.

O intervalo de tempo entre cada medição foi de 5 segundos e o reator (garrafa de DBO) foi mantido a temperatura constante.

Devido à variação de volume em cada garrafa de DBO utilizada, foi considerado o volume único de 270 mL de amostra e, conseqüentemente, um volume variável de *headspace*. Os ensaios foram realizados em duplicata ou triplicata, sendo feitas três saturações de OD por ensaio e, por conseqüência, foram obtidos três valores de OUR, o que pode ser constatado na Figura 18.

Figura 18: Curvas típicas de resposta ao ensaio de respirometria aeróbia

Fonte: o autor, 2012.

4.5.2. Ensaio realizados

Os ensaios da avaliação de diferentes concentrações de metais na catalise da reação de oxidação do sulfeto e os testes de fenol foram realizados com o efluente e biomassa da indústria de embalagens de papelão ondulado. Os demais testes (variação do TDH, influência do oxigênio dissolvido e os testes com nitrogênio amoniacal) foram realizados com efluente e biomassa da refinaria de petróleo.

Variação no tempo de detenção hidráulico na ETAR

O objetivo desta etapa de estudo foi avaliar o comportamento respirométrico da biomassa através do impacto da variação no tempo de detenção hidráulico dos reatores presentes na ETAR, buscando avaliar a presença de um possível choque hidráulico.

As vazões de efluente bruto utilizadas foram: 0,5; 0,75; 1,0 e 1,5 L.h⁻¹. A vazão de alimentação foi mantida em cada um destes valores por duas semanas.

A Tabela 5 apresenta o tempo de detenção hidráulico para cada vazão estudada.

Tabela 5: Tempo de detenção hidráulico para o estudo da variação do TDH na ETAR

Vazão (L.h ⁻¹)	Tempo de detenção hidráulico (h)			TDH global
	Reator Anóxico	Reator aeróbio	Tanque de membranas	
0,5	3,2	6,4	6	15,6
0,75	2,1	4,3	4	10,4
1	1,6	3,2	3	7,8
1,5	1,1	2,1	2	5,2

Fonte: adaptado de Veronese, 2013.

Para verificar se ocorreram inibições, um teste em branco foi realizado previamente à alteração da ETAR. O cálculo da inibição foi realizado através da Equação 9.

$$\%inibição = \frac{SOUR_b - SOUR_t}{SOUR_b} \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

SOUR_b: SOUR no teste do branco;

SOUR_t: SOUR durante os testes.

Influência do oxigênio dissolvido

O objetivo principal deste ensaio foi aplicar o teste de respirometria para monitorar o efeito da interrupção da oxigenação em um sistema de tratamento de efluentes. Foram realizadas três estudos da influência do OD. No Quadro 3 pode-se verificar as características de cada etapa de estudo.

Quadro 3: Etapas de estudo de ausência oxigênio dissolvido no reator aeróbio

Etapa do estudo de OD	
1º estudo	A concentração de oxigênio dissolvido no reator aeróbio foi zerada e mantida assim por 4 dias; realizados quatro testes em 24, 48, 72 e 96 horas. Um teste final foi conduzido, 24 horas após ter sido reestabelecida a aeração do processo, para verificar as condições da biomassa.
2º estudo	Foi zerada a concentração de oxigênio dissolvido no reator aeróbio e mantido assim por 24 horas, sendo realizado um teste neste período. 24 horas após ter sido reestabelecida a aeração do processo, foi realizado um teste final, para verificar as condições da biomassa.
3º estudo	Foi zerada a concentração de oxigênio dissolvido no reator aeróbio e mantido assim por 2 horas, sendo realizado um teste neste período. 24 horas após ter sido reestabelecida a aeração do processo foi realizado um teste final, para verificar as condições da biomassa.

Fonte: o autor, 2012.

Para verificar a ocorrência de inibições, um teste em branco foi realizado previamente à interrupção de fornecimento de OD da ETAR. O cálculo da inibição foi realizado através da Equação 9.

Teste com diferentes concentrações de nitrogênio amoniacal

O objetivo principal deste ensaio foi avaliar a toxicidade do sistema de tratamento de efluentes, em especial do nitrogênio amoniacal em um sistema de lodos ativados associados a membranas (MBR).

Para a realização dos testes de respirometria, as amostras de biomassa foram coletadas do reservatório onde a mesma era acondicionada.

Concentrações de 30, 40, 100, 180, 240 mg.L⁻¹ de nitrogênio amoniacal foram avaliadas. Estas concentrações foram escolhidas devido ao fato de fazerem parte dos valores históricos do efluente da refinaria para a presença de nitrogênio. Para atingir estas concentrações, foi utilizado cloreto de amônio.

Neste caso, o pH era mantido em torno de 7,5, pH que, em um processo de tratamento de efluentes, favorece a nitrificação e a desnitrificação, onde cerca de 90% da amônia presente no meio está na forma ionizada (NH₄⁺), o que representa uma toxicidade reduzida para a biomassa presente no tratamento de efluentes.

A inibição foi calculada através da comparação dos resultados dos ensaios com um ensaio em branco, sendo esse composto por uma amostra de biomassa, sem nenhum acréscimo de nitrogênio (Equação 9).

Foi constatado, através da análise de nitrogênio amoniacal, a ausência de concentrações residuais de nitrogênio na amostra. Os ensaios de respirometria foram realizados em duplicata, sendo feitas três saturações de OD por ensaio.

Testes com diferentes concentrações de sulfetos

O objetivo deste ensaio foi avaliar a toxicidade do sulfeto no sistema de tratamento de efluentes.

Para a realização dos testes de respirometria as amostras de biomassa foram coletadas do tambor onde a mesma era acondicionada.

As concentrações estudadas foram 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg.L⁻¹. Estas concentrações foram escolhidas devido ao fato de fazerem parte dos valores históricos do efluente da refinaria para a presença de sulfetos e que poderiam causar inibição ao processo de tratamento. Para

atingir estas concentrações foi utilizado sulfeto de sódio nonahidratado. Nas amostras iniciais foi constatado, através de ensaios analíticos, que a concentração inicial de sulfeto era nula.

A inibição foi calculada através da comparação dos resultados dos ensaios com um ensaio em branco, sendo esse composto por uma amostra de biomassa, sem nenhum acréscimo de sulfeto (Equação 9).

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

Constatada a presença de um catalisador do sulfeto, foi realizado um ensaio com todas as concentrações estudadas de sulfetos mais o efluente.

Em um teste respirométrico com a presença de catalisadores da reação de oxidação do sulfeto o decréscimo da concentração de OD não foi somente devido à ação metabólica das bactérias heterotróficas e autotróficas, mas também devido à oxidação química do sulfeto. Sendo assim, a Equação 10 foi estabelecida para quantificar o consumo de OD.

$$\left(\frac{dOD}{dt}\right)_T = \left(\frac{dOD}{dt}\right)_{S^{2-}} + \left(\frac{dOD}{dt}\right)_b \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

$\left(\frac{dOD}{dt}\right)_T$: variação do oxigênio dissolvido pelo tempo total (biomassa + (efluente + sulfeto));

$\left(\frac{dOD}{dt}\right)_{S^{2-}}$: variação do oxigênio dissolvido pelo tempo do efluente + sulfeto;

$\left(\frac{dOD}{dt}\right)_b$: variação do oxigênio dissolvido pelo tempo dos testes com biomassa.

Assim para determinar efetivamente a influência do sulfeto na respirometria aeróbia foi subtraído o consumo de oxigênio dissolvido na reação de oxidação, modificando-se a Equação 10, resultando na Equação 11.

$$\left(\frac{dOD}{dt}\right)_b = \left(\frac{dOD}{dt}\right)_T - \left(\frac{dOD}{dt}\right)_{S^{2-}} \quad \text{Equação 11}$$

A Equação 11 pode ser simplificada pela Equação 12.

$$OUR_b = OUR_t - OUR_{S^{2-}} \quad \text{Equação 12}$$

Onde:

OUR_b : OUR da biomassa;

OUR_t : OUR total (biomassa + (efluente + sulfeto));

$OUR_{S^{2-}}$: OUR efluente + sulfeto.

Teste com diferentes concentrações de metais catalisadores

O objetivo deste ensaio foi verificar a influência de diferentes concentrações de metais catalisadores da reação química de oxidação do sulfeto nos testes respirométricos e também a possível inibição que estes metais causam no lodo ativo. Os metais estudados foram: manganês, níquel, zinco e cobre.

A biomassa foi coletada do tambor onde a mesma era acondicionada para a realização dos testes de respirometria.

Para o manganês foram analisadas as seguintes concentrações: 0,11, 0,5, 1,0, 2 e 5 mg.L⁻¹. Para o níquel foram analisadas as seguintes concentrações: 0,144, 1, 2,5, 5 e 10 mg.L⁻¹. Para o zinco foram analisadas as seguintes concentrações: 0,204, 0,3, 0,5, 1 e 2 mg.L⁻¹. Para o cobre foram analisadas as seguintes concentrações: 0,078, 0,1, 0,5, 1 e 2 mg.L⁻¹.

Para a obtenção destas concentrações foi utilizado sulfato de manganês, cloreto de níquel, sulfato de zinco e sulfato de cobre, respectivamente.

A primeira concentração escolhida em cada metal foi devido ao fato de ela ser encontrada no efluente de refino de petróleo estudado nessa dissertação, visando verificar a influência catalisadora da mesma. As demais concentrações foram escolhidas devido ao fato destas fazerem parte de concentrações conhecidas que causariam inibição a biomassa do lodo ativado.

Uma análise de sulfeto da biomassa foi realizada e não foi encontrada a presença deste íon. Para tanto, a fim de verificar a influência dos metais na reação química de oxidação do sulfeto, foi acrescentado em todos os testes a concentração de 5 mg.L⁻¹ de sulfeto.

A inibição foi calculada através da comparação dos resultados dos ensaios com um ensaio em branco, sendo esse composto por uma amostra de biomassa do reator aeróbio, sem nenhum acréscimo de metal ou sulfeto (Equação 9).

Teste com diferentes concentrações de fenol

O objetivo deste ensaio foi avaliar a toxicidade do fenol no sistema de tratamento de efluentes.

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

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

A inibição foi calculada através da comparação dos resultados dos ensaios com um ensaio em branco, sendo esse composto por uma amostra de biomassa do reator aeróbio, sem nenhum acréscimo de fenol (Equação 9).

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

4.6. METODOLOGIAS ANALÍTICAS

Os ensaios analíticos relacionados ao objetivo do estudo, estão descritos no Quadro 4.

Quadro 4: Ensaios analíticos relacionados aos estudos desenvolvidos

Parâmetro Analítico	Abreviatura	Método Analítico	Referência
Nitrogênio amoniacal	NH ₃ -N	Titulometria	4500 C (APHA, 2005)
Sólidos Suspensos Voláteis	SSV	Gravimetria	2540 E (APHA, 2005)
Sulfetos	S ²⁻	Titulometria	4500 S ²⁻ (APHA, 2005)
Demanda Química de Oxigênio	DQO	Titulometria	5220 (APHA, 2005)
Fenol	-	Espectrofotometria	5530 D (APHA, 2012)
Metais	-	Espectrofotometria de absorção atômica	3030 E e 3111 B (APHA, 2012)

Fonte: o autor, 2012.

Para a execução dos testes de respirometria aeróbia alguns ensaios analíticos tiveram que ser realizados, descritos a seguir.

Nitrogênio amoniacal

A determinação do nitrogênio amoniacal foi feita através de titulometria, onde a amostra foi previamente destilada no destilador de nitrogênio TE-0363 da marca Tecnal.

O tampão borato é o indicador da titulação. Sua cor original é roxa e ao atingir seu ponto de viragem a cor torna-se lavanda pálido, indicando a presença de nitrogênio amoniacal nas amostras.

O procedimento seguiu as seguintes etapas:

- adicionou-se 50 mL da amostra em um Becker de 100 mL;
- acrescentou-se 3 mL de tampão borato no mesmo Becker;
- ajustou-se o pH em 9,5 com NaOH 0,1 N;
- conectou-se na saída do destilador 10 mL de ácido bórico em Erlenmeyer de 125 mL;

- transferiu-se a amostra para um frasco Kjeldahl de 100 mL, colocado no sistema de apoio do destilador;
- aumentou-se a temperatura;
- coletou-se de 30 a 40 mL de destilado;
- titulou-se com H₂SO₄ 0,02N até que fosse atingida a tonalidade lavanda pálido.

Um branco com água destilada foi utilizado para fins de comparação com as amostras. A quantificação foi feita através da Equação 13.

$$mg \ N. \ L^{-1} = \frac{(A - B) \times 14000 \times N}{mL \ amostra} \quad \text{Equação 13}$$

Onde:

A: volume de H₂SO₄ titulado na amostra, mL;

B: volume de H₂SO₄ titulado no branco, mL;

N: normalidade do ácido.

Sólidos suspensos voláteis

Para a determinação de SSV foi utilizado o método gravimétrico, onde a concentração celular foi quantificada através de sua massa

A determinação seguiu o seguinte procedimento:

- colocou-se a cápsula na mufla, a 550°C, por uma hora;
- transferiu-se a cápsula para dessecador;
- pesou-se as cápsulas (**P1**);
- transferiu-se o volume de amostra homogeneizada para cápsula;
- colocou-se a cápsula em banho-maria, no qual foi mantida até completa evaporação da fase líquida;
- levou-se a cápsula para estufa e manteve-se a 103° - 105°C, até massa constante, normalmente obtido com segurança após quatro horas;
- transferiu-se a cápsula para dessecador e aguardou-se até que fosse atingida a temperatura ambiente;
- pesou-se as cápsulas (**P2**);
- transferiu-se a cápsula para mufla, a 550°C, por duas horas;
- retirou-se a cápsula da mufla e esfriou-se em dessecador até temperatura ambiente;
- pesou-se a cápsula (**P3**).

A determinação de SSV foi realizada através da Equação 14.

$$SSV = \frac{(P2 - P3) \times 1000000}{\text{volume da amostra (mL)}} \quad \text{Equação 14}$$

Sulfetos

O método utilizado foi o iodométrico, o qual se baseou na titulação do sulfeto por um padrão de iodo em ácido, formando enxofre elementar. Neste método é preciso eliminar quaisquer tipos de interferências com substâncias que reagem com o iodo. O procedimento analítico seguiu as seguintes etapas:

- coletou-se amostra; caso a amostra apresente sólidos em suspensão, centrifugou-se por 10 minutos;
- em um frasco com tampa, adicionou-se 0,1 mL (duas gotas) da solução de acetato de zinco 2N (para 50 mL de amostra);
- pipetou-se a quantidade necessária para preencher totalmente o volume do frasco do sobrenadante da amostra, tendo o cuidado de descarregar a amostra junto a parede interna do frasco;
- adicionou-se 0,1 mL (duas gotas) de NaOH 6 N (para 50 mL de amostra) e certificou-se de que o pH não fosse inferior a 9, adicionando mais NaOH 6N se necessário;
- agitou-se o frasco por inversão durante alguns segundos;
- foi deixado decantar por 30 minutos e filtrado a vácuo o conteúdo do frasco com uma membrana de fibra de vidro, de forma a coletar todo o precipitado;
- transferiu-se com uma pipeta volumétrica uma quantidade em excesso de solução de iodo 0,025N para um Erlenmeyer;
- adicionou-se 20 mL de água no Erlenmeyer;
- colocou-se no Erlenmeyer a membrana de fibra de vidro com o precipitado retido e adicionou-se 2 mL de HCl 6 N;
- no caso de descoloração, foi adicionado maior volume (conhecido) de solução de iodo;
- aguardou-se até total solubilização do precipitado;
- homogeneizou-se o conteúdo do Erlenmeyer;
- adicionou-se a esse conteúdo algumas gotas da solução indicadora de amido;

- titulou-se com a solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,025 N e foi anotado o volume consumido até que a tonalidade azul desapareça.

A quantidade de sulfeto contida na amostra foi obtida através da Equação 15.

$$S^{-2}(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{[(A \times B) - (C \times D)] \times 16000}{V_{\text{amostra}}} \quad \text{Equação 15}$$

Onde:

S^{-2} : concentração de sulfetos totais na amostra, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

A: volume da solução de iodo 0,025 N utilizada, mL;

B: normalidade da solução de iodo padronizada;

C: volume da solução de tiosulfato de sódio utilizada na titulação da amostra, mL;

D: normalidade da solução de tiosulfato de sódio padronizada.

Demanda química de oxigênio

O teste de DQO realizado utilizou um oxidante químico, neste caso o dicromato de potássio, ácido e calor pra oxidar o carbono orgânico em dióxido de carbono e água. O procedimento seguiu as seguintes etapas:

- primeiramente foi ligado o digestor com temperatura programada para 150°C por 30 minutos;
- adicionou-se 2,5 mL da amostra;
- adicionou-se 1,5 mL da solução de digestão;
- adicionou-se 3,5 mL do reagente $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ag}_2\text{SO}_4$ (junto a parede do tubo);
- os tubos foram tampados e invertidos cuidadosamente algumas vezes, verificando-se vazamentos;
- preparou-se um branco substituindo a amostra por água destilada;
- colocou-se os tubos no digestor pré-aquecido a 150°C e estes foram mantidos assim por duas horas;
- após a digestão resfriou-se os tubos contendo as amostras num banho com água à temperatura ambiente;
- padronizou-se a solução de SFA;
- as amostras digeridas e resfriadas foram transferidas para um Erlenmeyer;
- enxaguou-se o tubo da digestão com água destilada transferindo-a totalmente para o Erlenmeyer;
- adicionou-se gotas de indicador ferroína até que a amostra digerida assumisse a tonalidade azulada;

- titulou-se com a solução de SFA padronizada. A gota final da titulação foi considerada aquela que proporcionou a mudança da cor da amostra da tonalidade azul para marrom.

A determinação de DQO foi realizada através da Equação 16.

$$DQO = \frac{(Bd - A) \times C_{SFA} \times 8000}{V \times \left(\frac{d}{100}\right)} \quad \text{Equação 16}$$

Onde:

DQO : demanda química de oxigênio (mg.L^{-1});

Bd : volume de SFA consumido para titular o branco digerido (mL);

A : volume de SFA consumido para titular a amostra digerida (mL);

C_{SFA} : molaridade do SFA;

V : volume de amostra (2,5 mL);

d : percentual de diluição.

Fenol

O método utilizado foi o método fotométrico direto. O procedimento seguiu as seguintes etapas:

- colocou-se a amostra, não contendo mais de 0,5 mg de fenol, diluída a 100 mL em um Becker de 250 mL;
- foi preparado 100 mL de amostra de água destilada para o branco;
- preparou-se a curva com padrões de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mg de fenol;
- adicionou-se na amostra, no branco e nos padrões 2,5 mL de solução de NH_4OH ;
- o pH foi ajustado para 7,9 com fosfato;
- adicionou-se 1 mL de solução de 4-aminoantipirina;
- adicionou-se 1 mL de solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$;
- foi esperado 15 minutos e transferiu-se para as cubetas do espectrofotômetro;
- a leitura da curva e das amostras foi feita na absorbância de 500 nm.

Metais

As análises de metais foram realizadas conforme metodologia proposta no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2012) através dos métodos 3030E e 3111 B, por absorção atômica. Estas análises foram realizadas pelo Laboratório de Pesquisas Ambientais da Universidade de Caxias do Sul.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados obtidos nos testes de respirometria aeróbia, referentes aos testes de variação no tempo de detenção hidráulico da ETAR, influência do oxigênio dissolvido, avaliação de diferentes concentrações de nitrogênio, de sulfetos, de metais catalisadores e de fenol.

5.1. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO SISTEMA

Nesta etapa a biomassa utilizada nos ensaios foi retirada da ETAR, onde nesta foram variados os parâmetros operacionais A/M, COV e fornecimento de oxigênio dissolvido.

5.1.1. Variação no tempo de detenção hidráulico da ETAR

Para a realização deste estudo foi realizada a caracterização prévia do efluente bruto. A Tabela 6 apresenta os valores obtidos.

Tabela 6: Parâmetros analisados durante o estudo da variação no tempo de detenção hidráulico da ETAR

Parâmetro	Valor mínimo (mg.L ⁻¹)	Valor médio (mg.L ⁻¹)	Valor máximo (mg.L ⁻¹)
DQO	510	597	686
Nitrogênio amoniacal	102	110	116
Sulfeto	<0,1	<0,1	<0,1
pH	7,8	8,3	8,8
SSV	19	28	32

Fonte: Veronese, 2013.

Como foi variado o TDH do processo durante este estudo, outros parâmetros operacionais da ETAR foram afetados, operando assim com A/M e Carga Orgânica Volumétrica (COV) crescentes, em função da redução progressiva do TDH.

A Tabela 7 apresenta estes valores para o sistema de tratamento, bem como os resultados para os testes.

Tabela 7: Parâmetros de projeto utilizados no estudo da variação do TDH e resultados para os testes

Ensaio	TDH (h)	A/M (kgDQO.KgSSV ⁻¹ .d ⁻¹)	COV (kgDQO.m ⁻³ .d ⁻¹)	SOUR (mgO ₂ .d ⁻¹ .mgSSV ⁻¹)				SSV (mg.L ⁻¹)	
				Reator 1	Reator 2	Reator 3	Média		
Semana 1	Teste 1	6,4	0,206	0,784	1,067	1,306	1,519	1,298	3,440
Semana 2					1,400	2,040	2,053	1,831	3,240
Semana 1	Teste 2	4,3	0,443	1,417	1,376	1,491	1,864	1,577	3,360
Semana 2					2,276	2,301	2,43	2,336	3,360
Semana 1	Teste 3	3,2	0,426	1,698	0,302	0,329	0,382	0,338	4,860
Semana 2					2,205	2,216	2,306	2,242	3,840
Semana 1	Teste 4	2,1	0,646	3,167	0,771	1,099	1,374	1,081	3,250
Semana 2					0,704	0,900	1,111	0,905	3,680

Fonte: o autor, 2013.

O valor de TDH presente na Tabela 7 é referente ao tempo de detenção hidráulico do reator aeróbio da ETAR.

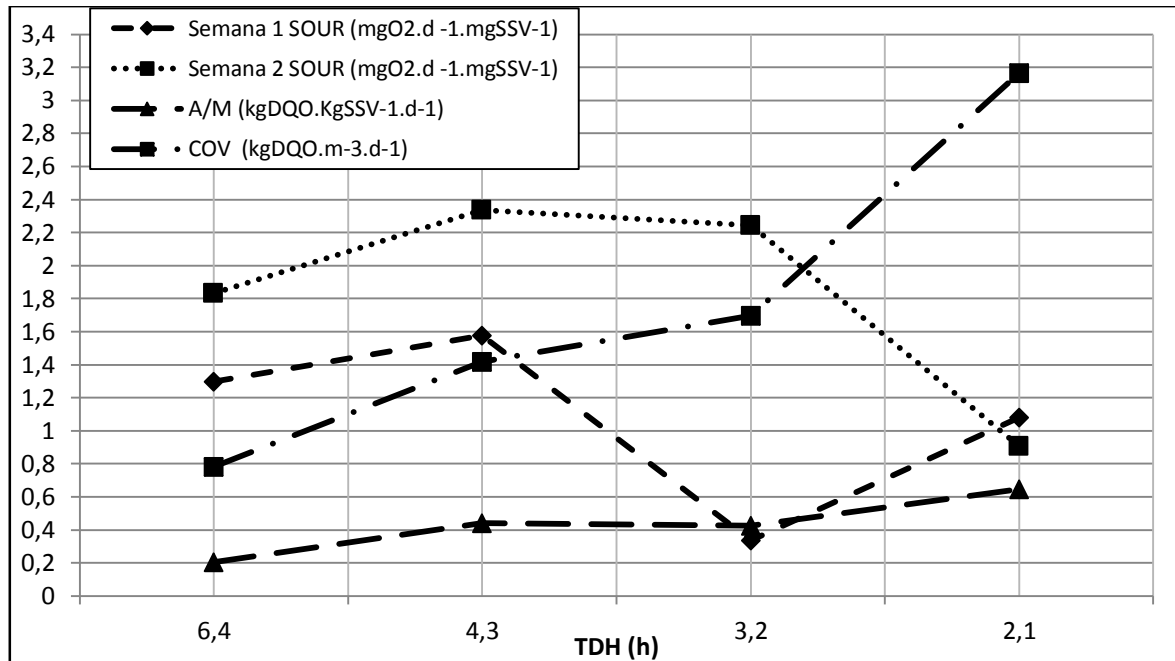
Durante a segunda semana do Teste 1, com TDH de 6,4 h, os valores de SOUR foram aproximadamente 41% maiores do que na primeira semana deste teste para o mesmo TDH.

No Teste 2, foi observado aumento na SOUR de 48% durante a semana 2 em relação à semana 1, mostrando que a biomassa já estava melhor ambientada às novas condições operacionais.

Na semana 1 do Teste 3, ocorreu um descontrole operacional na ETAR, ocasionando a dosagem em excesso de ácido e base e consumo em excesso de água para a retrolavagem das membranas o que acarretou em uma redução de 85% na SOUR. Na semana seguinte, a biomassa já havia se recuperado do choque e voltou a atingir os valores padrões frequentemente encontrado nos outros ensaios para a SOUR. Na Figura 19, pode-se observar a relação de aumento da A/M e da COV com os valores decrescentes de SOUR encontrados. No Teste 2 houve um aumento de 115% na relação A/M e de 81% da COV quando comparada ao Teste 1. Já comparando o Teste 4 e o Teste 1, esse aumento foi muito mais elevado, de 214% na relação A/M e 303% na COV.

O elevado valor da COV acarretou em aumento da relação alimento microrganismo (A/M), representando assim uma quantidade muito grande de alimento disponível para os microrganismos presentes no lodo ativado. Os valores de A/M aplicados a ETAR diferem significativamente daqueles que a ETDI da REVAP opera normalmente (A/M: 0,1 kgDQO.KgSSV⁻¹.d⁻¹).

Figura 19: SOUR, A/M e COV em relação a cada TDH estudado durante a etapa de variação no TDH na ETAR



Fonte: o autor, 2013.

Não foram encontrados na literatura especializada estudos que relacionassem a SOUR com os valores de A/M e COV na faixa de valores utilizadas neste estudo; porém, muitos estudos relacionando A/M e COV com o desempenho do sistema em relação à DQO foram encontrados.

Estes estudos tiveram o mesmo comportamento dos dados encontrados durante a operação deste sistema, em que, durante a operação da ETAR, o percentual de remoção de matéria orgânica variou de 72% a 83%, conforme a carga orgânica e com a relação A/M aplicada (Veronese, 2013). No caso, o maior percentual de remoção de DQO ocorreu quando o sistema operava com o maior TDH, havendo, como consequência, uma menor sobrecarga na ETAR, o que pode ser relacionado diretamente com os resultados dos testes respirométricos realizados, em que se observou uma diminuição da SOUR durante o período monitorado. Assim, a sobrecarga aplicada no sistema promoveu a redução na sua eficiência.

A eficiência de remoção de DQO de 72% foi a menor encontrada no estudo realizado por Veronese (2013), sendo esta, relacionada à maior relação A/M e, em consequência, ao menor TDH (0,646 kgDQO.KgSSV⁻¹.d⁻¹ e 2,1 horas respectivamente). Como consequência ocorre a diminuição da SOUR (SOUR=0,905 mgO₂.d⁻¹.mgSSV⁻¹). Isso se deveu, possivelmente, ao fato de que havia muito alimento disponível para que os microrganismos pudessem metabolizar, prejudicando a eficiência do processo.

Kornboonraksa e Lee (2009) relatam a redução na eficiência de remoção de matéria orgânica do processo ao operar o sistema com elevadas COV e A/M (remoção de DQO: 97% a 83% e 90% a 74% respectivamente). Kornboonraksa e Lee (2009) operavam com uma relação A/M de 0,03 a 0,05 kgDQO.KgSSV⁻¹.d⁻¹ e COV de 0,54 a 0,57 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ e Khoshfetrat *et al.*, (2001) operaram com uma COV de 1 a 2,5 kgDQO.KgSSV⁻¹.d⁻¹.

Geralmente uma baixa relação A/M implica em um maior TDH e, por consequência, uma maior eficiência de remoção biológica do processo de tratamento. Isso está de acordo com os dados obtidos neste estudo, em que com menores relações A/M e maiores TDH foram obtidos melhores resultados em termos de SOUR e de eficiência de remoção de DQO (1,831 mgO₂.d⁻¹.mgSSV⁻¹ e 83% respectivamente).

5.1.2. Influência do oxigênio dissolvido

O objetivo principal deste estudo foi avaliar o efeito da interrupção da oxigenação na atividade respirométrica microbiana. A relevância deste estudo é baseada na importância do oxigênio dissolvido como um parâmetro fundamental para o desempenho do processo de lodos ativados, onde a aeração torna-se um dos principais pontos de demanda energética.

5.1.2.1. Primeiro Estudo

Os valores dos parâmetros analisados para caracterizar o efluente bruto para o primeiro estudo são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros analisados durante o primeiro estudo da influência do oxigênio dissolvido

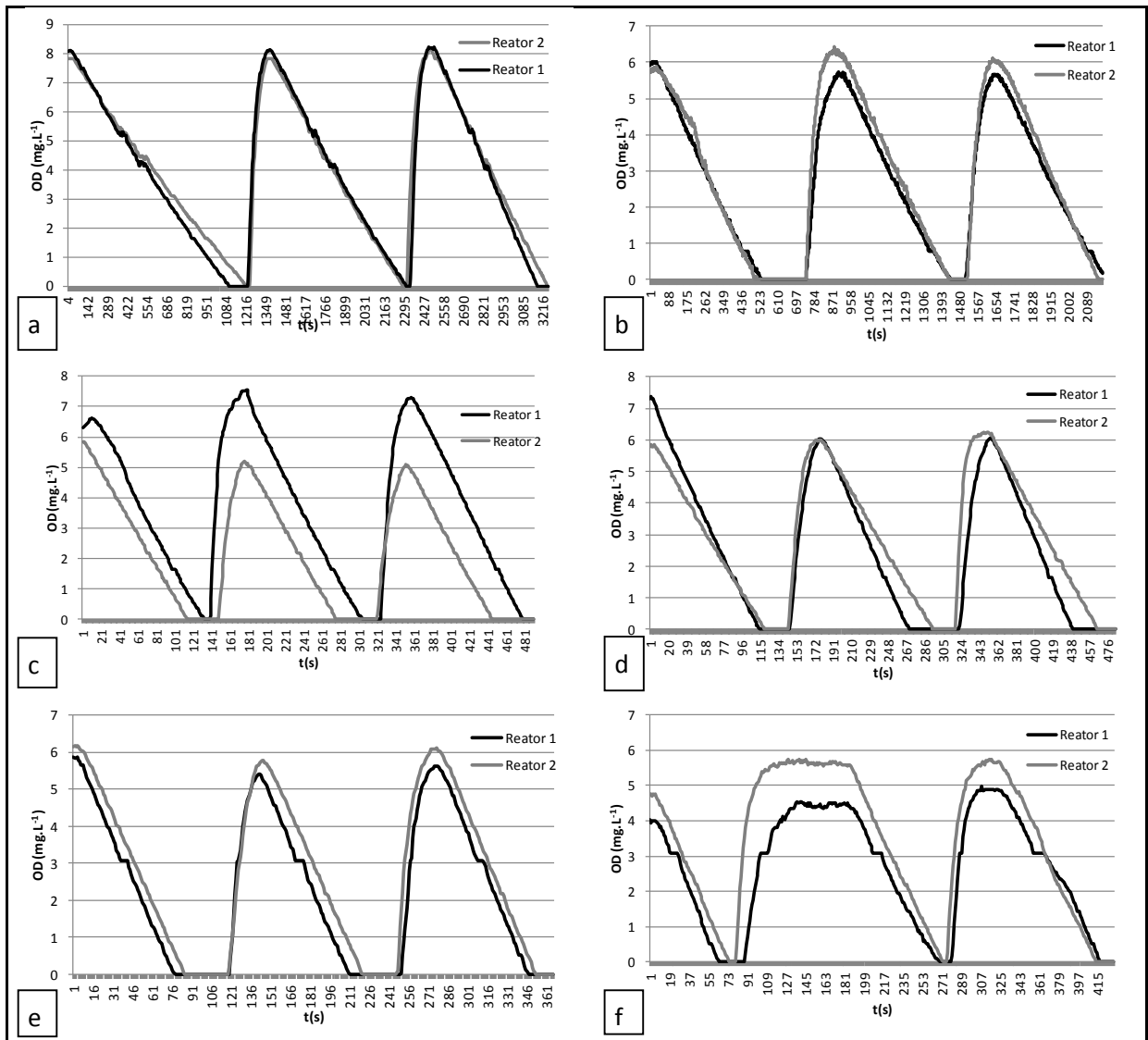
Parâmetro	Valor mínimo (mg.L ⁻¹)	Valor médio (mg.L ⁻¹)	Valor máximo (mg.L ⁻¹)
DQO	255	290	320
Nitrogênio amoniacal	67	68	69,5
Sulfeto	<0,1	<0,1	<0,1
pH	7,7	7,9	8
SSV	23	36	56

Fonte: Veronese, 2013.

Durante o primeiro estudo do OD a ETAR operou com COV de aproximadamente 0,553 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ e relação A/M de aproximadamente 0,157 kgDQO.KgSSV⁻¹.d⁻¹.

Os resultados obtidos nos testes de respirometria aeróbia realizados durante o primeiro estudo na ausência de oxigênio dissolvido estão apresentados na Figura 20.

Figura 20: Variação da concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo. (a) t=0 h sem OD; (b) t=24 h sem OD; (c) t=48 h sem OD; (d) t=72 h sem OD; (e) t=96 h sem OD; (f) quando reestabelecida a aeração



Fonte: o autor, 2013.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados para os ensaios realizados.

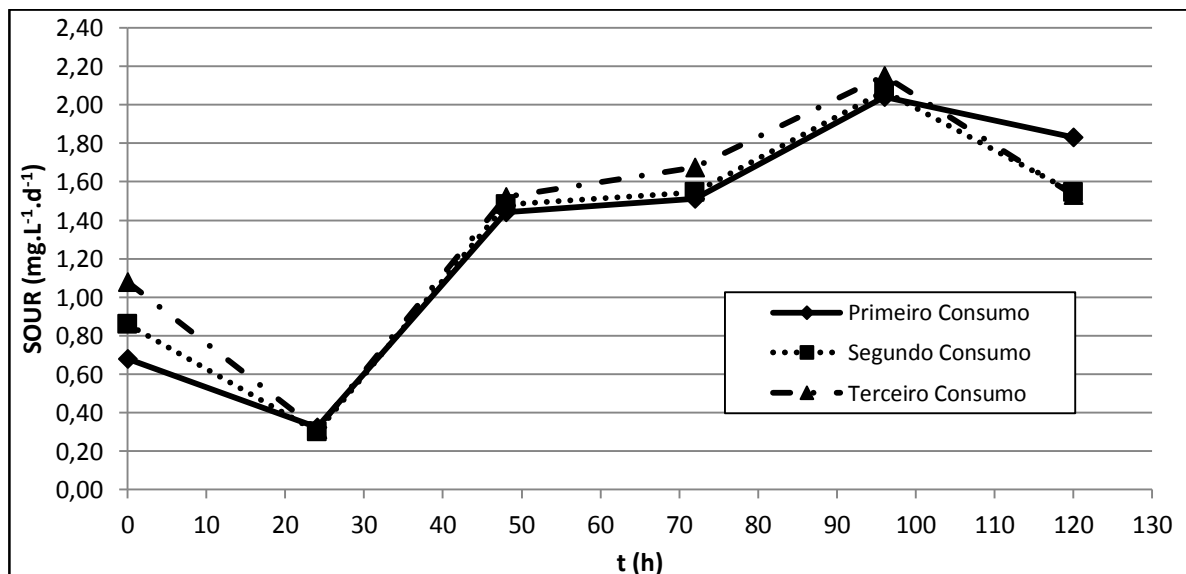
Tabela 9: Resultados de SOUR no primeiro estudo de OD

Tempo sem oxigênio dissolvido (h)	SOUR (mgO ₂ .d ⁻¹ .mgSSV ⁻¹)			[SSV](mg.L ⁻¹)
	Reator 1	Reator 2	Média	
0	0,72	0,64	0,68	4.560
	0,87	0,85	0,86	
	1,14	1,02	1,08	
24	0,34	0,31	0,33	3.300
	0,29	0,31	0,30	
	0,29	0,34	0,32	
48	1,52	1,36	1,44	3.300
	1,57	1,39	1,48	
	1,60	1,44	1,52	
72	1,68	1,34	1,51	3.300
	1,75	1,34	1,55	
	1,91	1,44	1,68	
96	2,04	2,04	2,04	3.300
	2,10	2,04	2,07	
	2,15	2,15	2,15	
Reestabelecida a aeração (120)	1,83	1,83	1,83	3.300
	1,44	1,65	1,55	
	1,31	1,75	1,53	

Fonte: o autor, 2013.

Conforme apresentado na Figura 21, pode-se observar que no primeiro ensaio de 24, horas, após ter sido zerada a concentração de oxigênio dissolvido no reator aeróbio, ocorreu uma redução de 64% na atividade respirométrica da biomassa.

Figura 21: Velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) em função do tempo para o primeiro estudo de OD



Fonte: o autor, 2013.

Já nos ensaios seguintes, ocorreu um aumento na atividade das bactérias em 69%, 81%, 144% e 88%, respectivamente em 48, 72, 96 e 120 horas, sendo esta última, o teste de monitoramento quando a aeração foi reestabelecida.

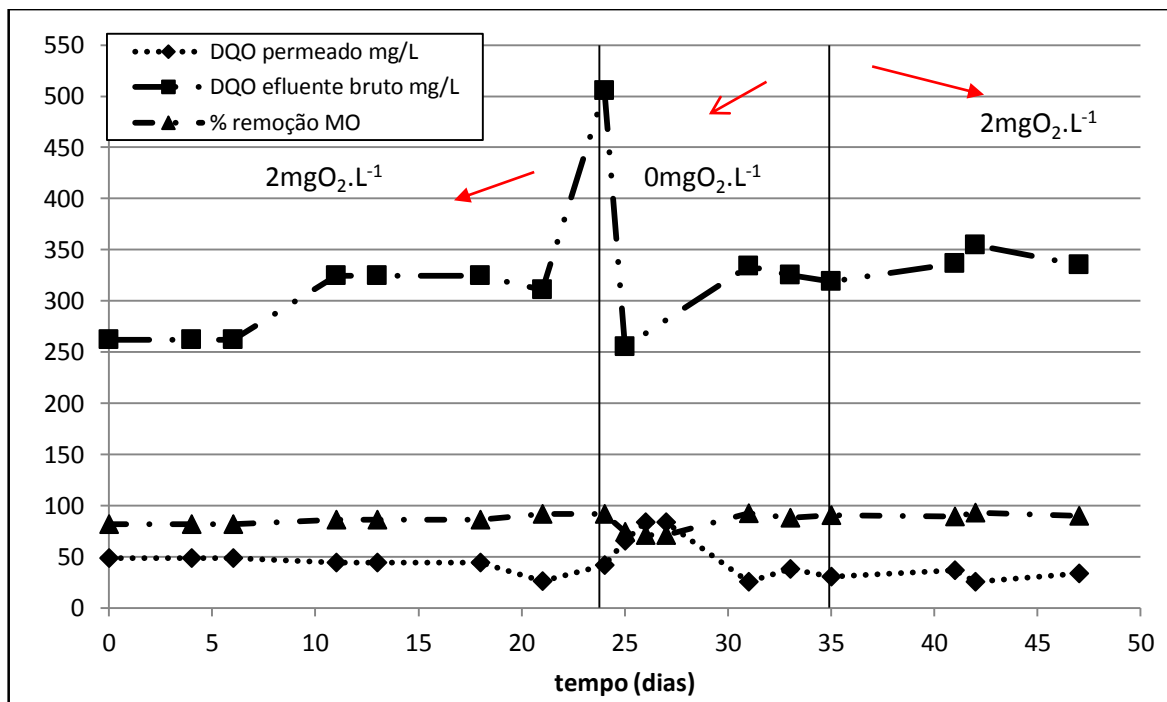
Transcorridas 96 horas do corte de oxigênio a aeração foi reestabelecida. Após 48 horas do reestabelecimento da aeração foi realizado o teste respirométrico para avaliar a atividade da biomassa e foi percebido que a SOUR tendia a voltar ao seu valor inicial.

No período sem aeração as bactérias consumiram mais rapidamente o oxigênio fornecido durante o ensaio de respirometria aeróbia, causando assim um significativo aumento da SOUR. Isto ocorreu porque após a interrupção da aeração na ETAR as bactérias heterotróficas facultativas continuaram a biodegradar os compostos orgânicos, porém de forma anaeróbia. Quando o metabolismo anaeróbio é utilizado, a velocidade de biodegradação é menor o que ficou demonstrado pela redução da eficiência da ETAR.

No ensaio de SOUR, há o reestabelecimento da oferta de oxigênio dissolvido, tendo como consequência o reestabelecimento do metabolismo aeróbio. Além disso, nos ensaios de SOUR, o substrato ofertado é o acetato de sódio, o qual é altamente biodegradável, facilitando a rápida recuperação da atividade respirométrica ao ser disponibilizado novamente o OD.

Na Figura 22 são apresentados os valores de DQO para o efluente bruto e para o permeado e o percentual de remoção de matéria orgânica em cada etapa deste estudo.

Figura 22: Variação da DQO em função do tempo durante o primeiro estudo de OD



Fonte: o autor, 2013.

Pode-se observar na Figura 22 a redução na remoção de DQO, em alguns casos, de 93% para em torno de 71%. Isto corrobora a afirmação de Vazollér (1989) que, ao limitar o fornecimento de OD a remoção de MO diminui.

Entretanto, mesmo com o sistema sendo mantido por um longo tempo sem oxigenação (96 horas), a biomassa do processo de tratamento apresentou uma recuperação satisfatória após ter sido reestabelecida a aeração. Já nas primeiras horas após o fornecimento de oxigênio ter voltado ao normal, a remoção de MO já se encontrava em torno de 92%.

Costa *et al.* (2007) relatam a obtenção de valores elevados para SOUR logo após o reestabelecimento da aeração, justificando o ocorrido da seguinte forma: durante a ausência de oxigênio, parte da biomassa sofre lise celular, ocorrendo a solubilização de compostos biodegradáveis que não podem ser metabolizados pelos microrganismos sobreviventes devido à ausência de oxigênio; assim, quando é fornecido novamente oxigênio dissolvido, a biomassa viável metaboliza estes compostos, ocasionando um aumento temporário da SOUR.

Segundo Vazollér (1989), as bactérias responsáveis pelo processo biológico são, na sua maioria, heterotróficas e, quando ocorre a falta de oxigênio num sistema biológico aerado, há um rápido desenvolvimento de bactérias anaeróbias facultativas e anaeróbias estritas. Desta forma, na ausência do OD, a matéria orgânica somente é removida na parte anóxica do sistema de tratamento reduzindo a remoção de MO e disponibilizando uma maior quantidade de carbono orgânico para as próximas etapas do tratamento. No presente estudo, tanto o reator anóxico como o reator aeróbio operaram em anoxia.

Assim, ao ser reestabelecida a aeração e acrescentado acetato de sódio para os testes respirométricos, associado aos compostos biodegradáveis, solubilizados, oriundos da lise celular, pode promover uma elevação da quantidade de carbono disponível, acarretando um aumento da SOUR.

5.1.2.2. Segundo Estudo

Os valores dos parâmetros analisados para caracterizar o efluente bruto para o segundo estudo são apresentados na Tabela 10.

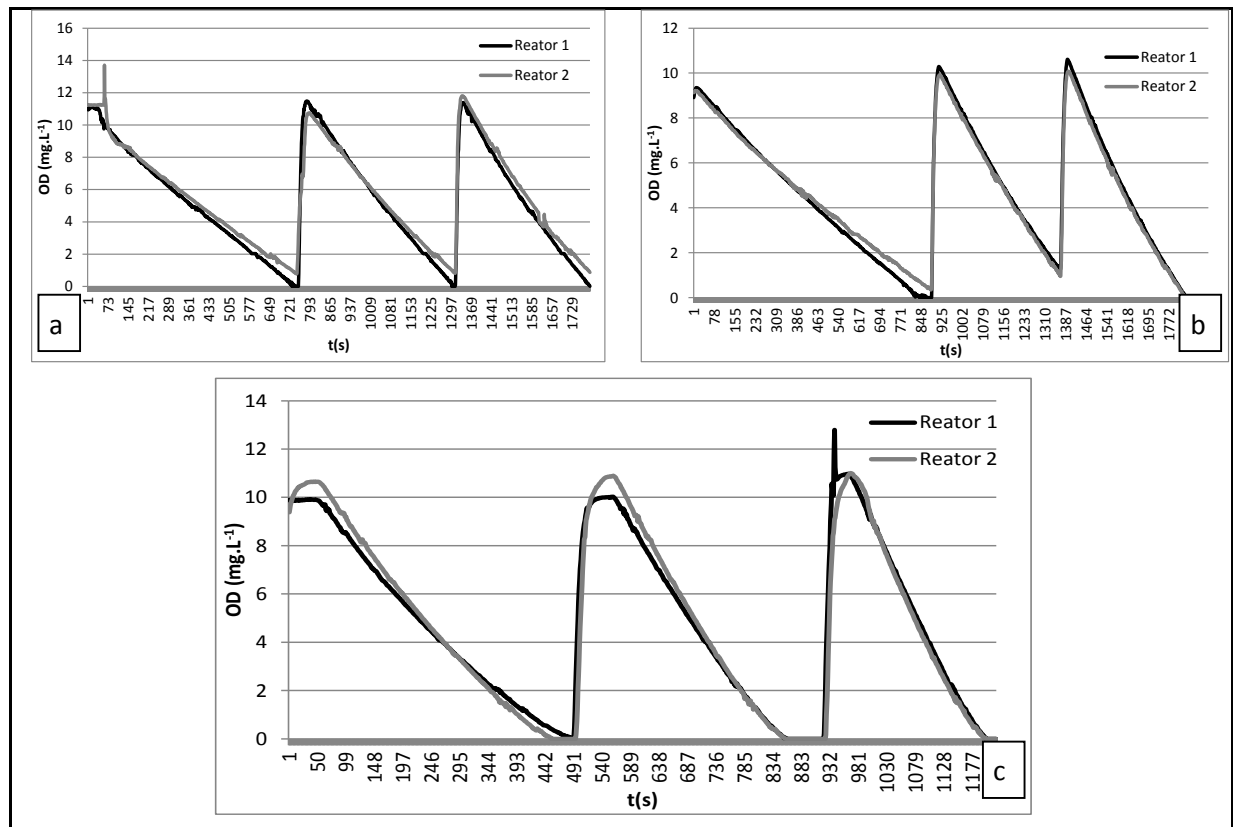
Tabela 10: Parâmetros analisados durante o segundo estudo da influência do oxigênio dissolvido

Parâmetro	Valor mínimo (mg.L ⁻¹)	Valor médio (mg.L ⁻¹)	Valor máximo (mg.L ⁻¹)
DQO	208	248	287
Nitrogênio amoniacal	75,7	78,5	82
Sulfeto	<0,1	<0,1	<0,1
pH	7,3	7,5	7,7
SSV	5	25	51

Fonte: Veronese, 2013.

Durante a segunda etapa de estudo do OD a ETAR operou com COV de 0,475 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ e relação A/M de 0,161 kgDQO.KgSSV⁻¹.d⁻¹. Os resultados obtidos nos testes de respirometria aeróbia realizados durante o primeiro estudo na ausência de oxigênio dissolvido estão apresentados na Figura 23.

Figura 23: Variação da concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo. (a) t=0 h sem OD; (b) t=24 h sem OD; (c) quando reestabelecida a aeração



Fonte: o autor, 2013.

A Tabela 11 apresenta os resultados para os ensaios realizados.

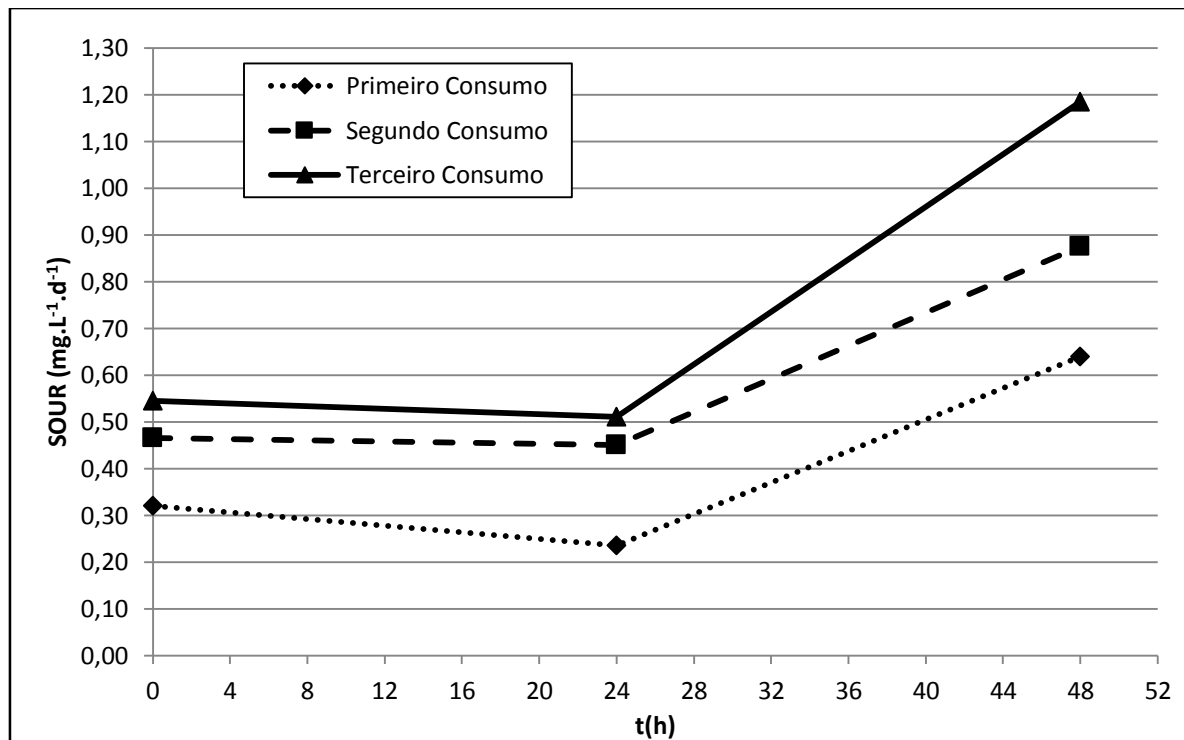
Tabela 11: Resultados de SOUR no segundo estudo de OD

Tempo sem oxigênio dissolvido (h)	SOUR (mgO ₂ .d ⁻¹ .mgSSV ⁻¹)			[SSV](mg.L ⁻¹)
	Reator 1	Reator 2	Média	
0	0,33	0,31	0,32	3.650
	0,50	0,43	0,47	
	0,54	0,55	0,55	
24	0,26	0,21	0,24	3.650
	0,45	0,45	0,45	
	0,52	0,50	0,51	
Reestabelecida a aeração	0,59	0,69	0,64	3.650
	0,83	0,92	0,88	
(48)	1,21	1,16	1,19	

Fonte: o autor, 2013.

Conforme apresentado na Figura 24, pode-se perceber que no primeiro ensaio após ter atingido o valor padrão inferior da concentração de oxigênio dissolvido no reator aeróbio ocorreu uma inibição de 10% na atividade das bactérias. Já para o ensaio seguinte, onde foram restabelecidas as condições iniciais, ocorreu um aumento na atividade das bactérias em 103%.

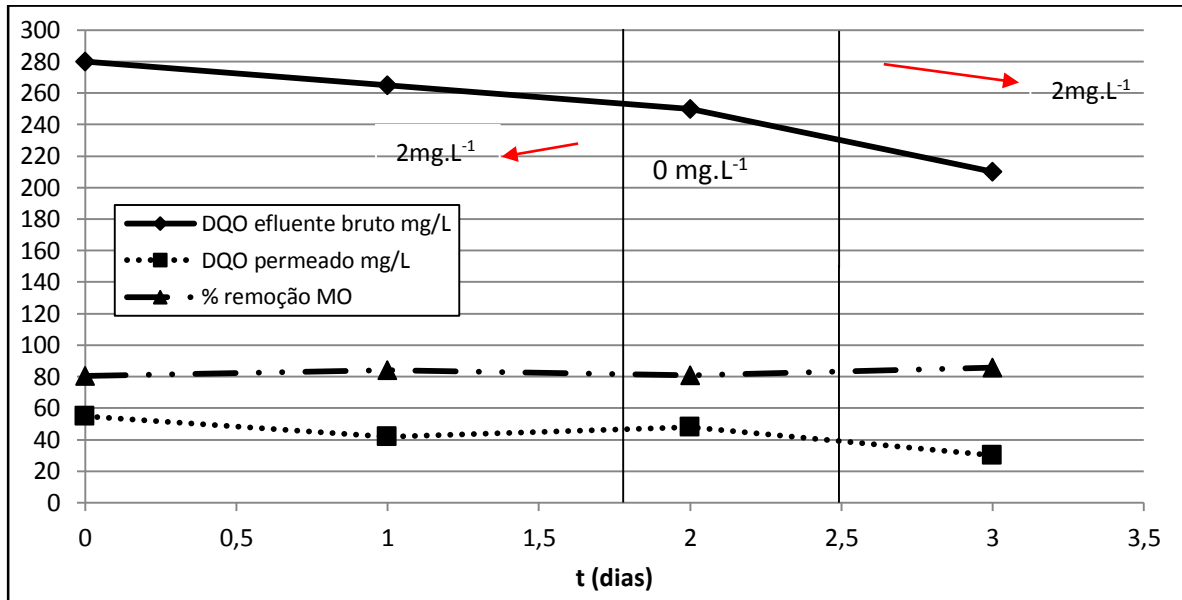
Figura 24: Velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) em função do tempo para o segundo estudo OD.



Fonte: o autor, 2013.

A Figura 25 apresenta os valores de DQO para o efluente bruto e para o permeado, assim como o percentual de remoção de matéria orgânica em cada etapa deste estudo.

Figura 25: Variação da DQO em função do tempo durante o segundo estudo de OD



Fonte: o autor, 2013.

Pode-se perceber na Figura 25 que ocorreu uma redução na remoção de DQO em torno de 86% para 80% em alguns casos. Isto corrobora com a afirmação de Vazollér (1989), que, ao limitar-se o fornecimento de OD, a remoção de MO diminui.

Durante as 24 horas sem oxigenação, não ocorreram perdas significativas ao processo de tratamento. Houve uma queda na SOUR (em valores médios de 0,45 para 0,4 $\text{mgO}_2 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{mgSSV}^{-1}$) e no percentual de remoção de matéria orgânica (de 84% para 80%). Após as primeiras horas de restabelecimento do fornecimento de oxigênio, a remoção de MO já se encontrava em torno de 85%, mostrando uma rápida recuperação.

No primeiro e no segundo estudo, nas primeiras 24 horas sem oxigenação, ocorreu uma tendência, no valor da SOUR, indicando uma inibição na atividade das bactérias. Após as 24 horas iniciais, o valor da SOUR tendia a aumentar, sendo este maior do que o valor inicial.

O valor da SOUR inicial, no tempo zero, do primeiro e do segundo estudos, diferiram significativamente entre si. Essa diferença é fundamentada devido ao fato de que as biomassas utilizadas nos testes foram diferentes. No primeiro estudo, era proveniente do reator aeróbio da ETDI da REVAP e já o para o segundo estudo, esta biomassa foi coletada do tanque de membranas da mesma ETDI.

5.1.2.3. Terceiro Estudo

Os valores dos parâmetros analisados para caracterizar o efluente bruto para o terceiro estudo são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Parâmetros analisados durante o terceiro estudo da influência do oxigênio dissolvido

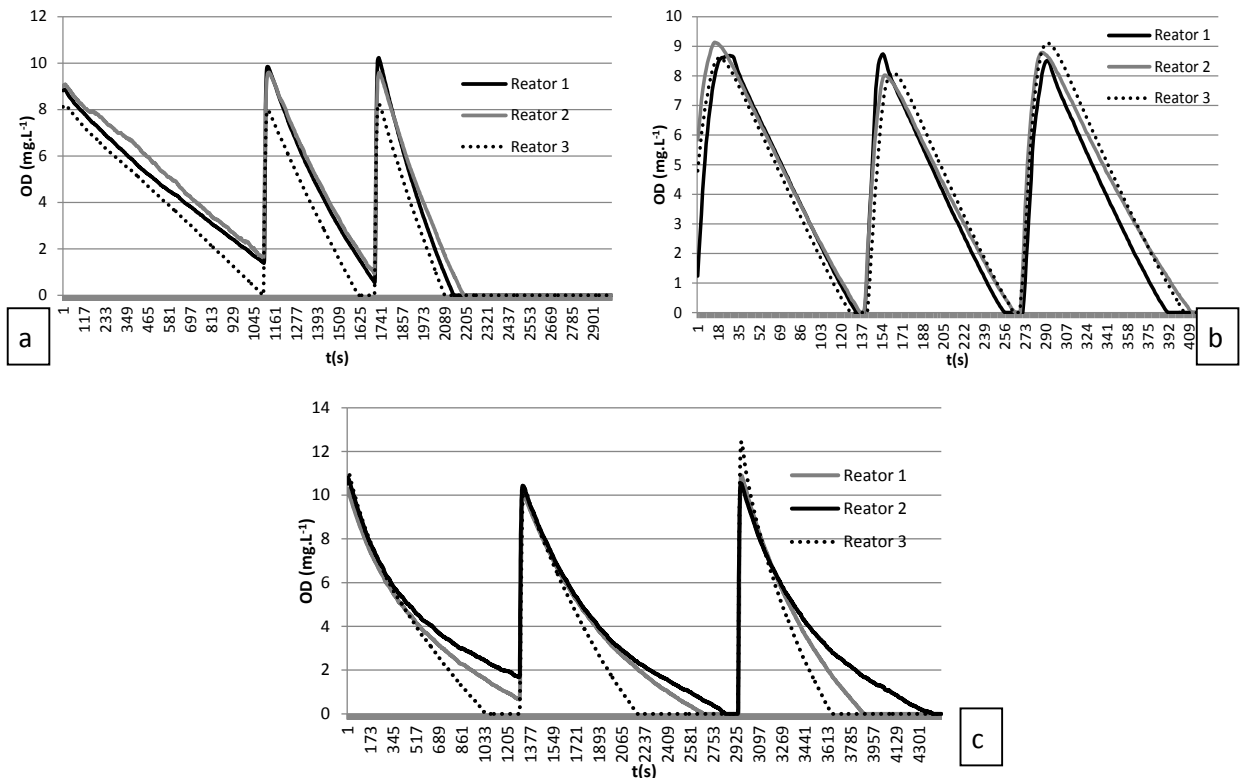
Parâmetro	Valor mínimo (mg.L ⁻¹)	Valor médio (mg.L ⁻¹)	Valor máximo (mg.L ⁻¹)
DQO	218	250	287
Nitrogênio amoniacal	87	90	94
Sulfeto	<0,1	<0,1	<0,1
pH	7,0	7,5	7,9
SSV	30	34	45

Fonte: Veronese, 2013.

Durante o terceiro estudo de OD a ETAR operou com COV de 0,430 kgDQO.m⁻³.d⁻¹ e relação A/M de 0,128 kgDQO.KgSSV⁻¹.d⁻¹.

Os resultados obtidos nos testes de respirometria aeróbia realizados durante o terceiro estudo na ausência de oxigênio dissolvido estão apresentados na Figura 26.

Figura 26: Variação da concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo. (a) t=0 h sem OD; (b) t=2 h sem OD; (c) quando reestabelecida a aeração



Fonte: o autor, 2013.

A Tabela 13 apresenta os resultados para os ensaios realizados.

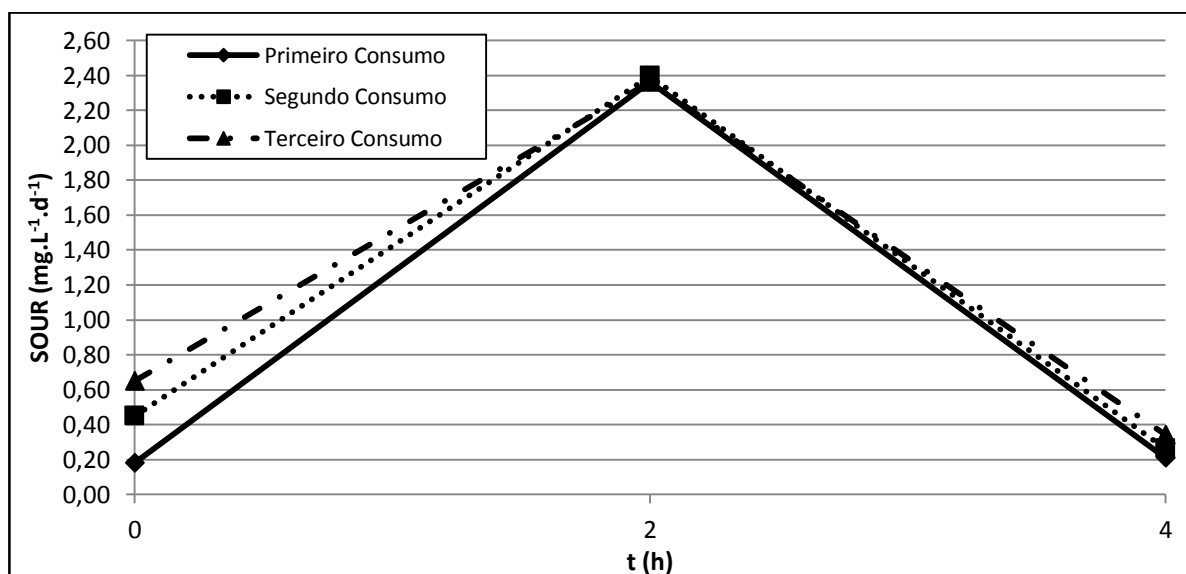
Tabela 13: Resultados de SOUR para o terceiro estudo de OD

Tempo sem oxigênio dissolvido (h)	SOUR (mgO ₂ .d ⁻¹ .mgSSV ⁻¹)				Média	[SSV](mg.L ⁻¹)
	Reator 1	Reator 2	Reator 3			
0	0,17	0,17	0,20	0,18	3.010	
	0,46	0,43	0,46	0,45		
	0,72	0,60	0,63	0,65		
2	2,41	2,30	2,38	2,36	3.010	
	2,44	2,27	2,47	2,39		
	2,44	2,18	2,47	2,36		
Reestabelecida a aeração	0,20	0,17	0,26	0,21	3.010	
(4)	0,23	0,23	0,32	0,26		
(4)	0,34	0,26	0,43	0,34		

Fonte: o autor, 2013.

Conforme apresentado na Figura 27, pode-se perceber que no primeiro ensaio após ter sido zerada a concentração de oxigênio dissolvido no reator aeróbio ocorreu um aumento de 456% na atividade das bactérias heterotróficas. Já para o ensaio seguinte, onde foram restabelecidas as condições iniciais, ocorreu uma inibição na atividade das bactérias heterotróficas em 36% em relação ao primeiro teste.

Figura 27: Velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) em função do tempo para o terceiro estudo de OD.

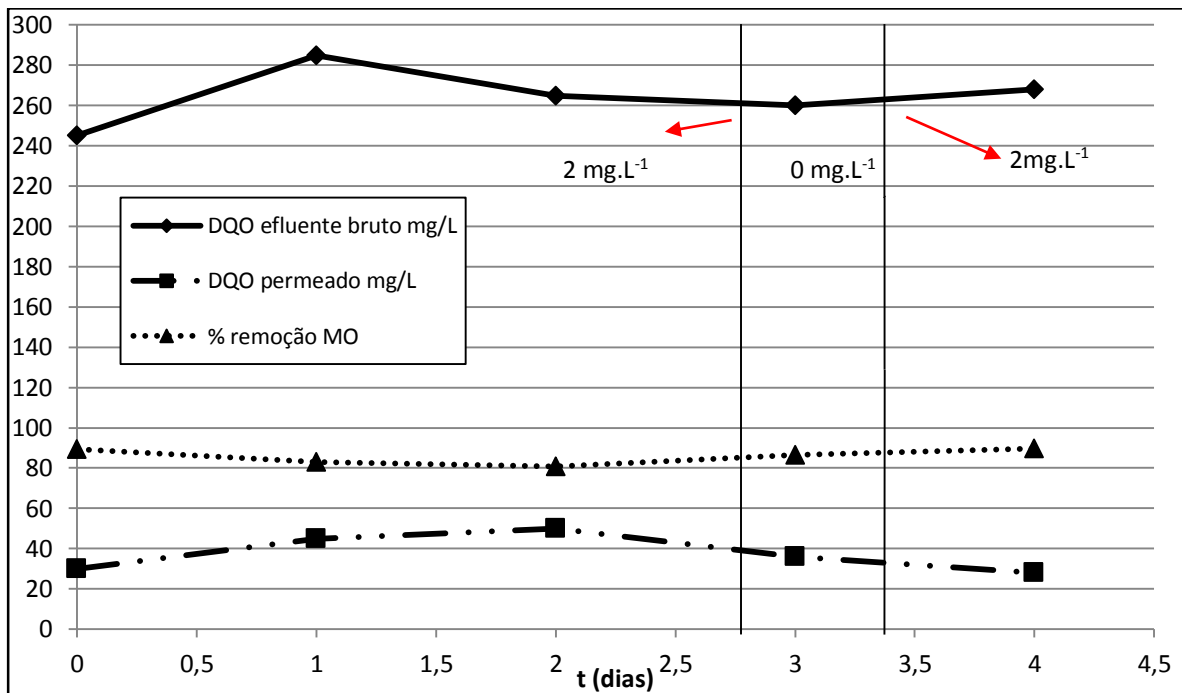


Fonte: o autor, 2013.

Pode-se observar na Figura 27 que, quando a biomassa é mantida em torno de duas horas sem oxigenação, o valor da SOUR retorna ao valor encontrado no primeiro teste e não ocorrem perdas significativas no processo.

A Figura 28 apresenta os valores de DQO para o efluente bruto e para o permeado, assim como o percentual de remoção de matéria orgânica, em cada etapa deste estudo.

Figura 28: Variação da DQO em função do tempo durante o terceiro estudo de OD



Fonte: o autor, 2013.

Como verificado na Figura 28, ocorreu uma redução na remoção de DQO em torno de 90% para 80% em alguns casos, o que, mais uma vez, está de acordo com a afirmação de Vazollér (1989), que ao limitar o fornecimento de OD a remoção de MO diminui. Já nas primeiras horas após o fornecimento de oxigênio voltar ao normal, a remoção de MO já se encontrava em torno de 89%, mostrando uma rápida recuperação.

Conforme apresentado nas três etapas de estudo de oxigênio dissolvido, constata-se ser possível a interrupção da aeração do reator aeróbio – seja por problemas técnicos, pela queda de energia elétrica ou com o objetivo de economizar energia – já que grande parte das bactérias sobreviveu durante o período de ensaios sem ocorrer perdas significativas em suas funções dentro do processo de tratamento. Ressalte-se, no caso, o fato de que no primeiro estudo de interrupção do oxigênio dissolvido tenha sido utilizada uma biomassa diferente daquela dos

demais estudos de OD, os três grupos de experimentos forneceram dados muito consistentes e similares.

Os dados obtidos nestes testes corroboram os relatos encontrados na bibliografia (Costa *et al.* 2001; Porto, 2007), em que é descrita a capacidade do lodo ativado de manter-se ativo depois de ser submetido a um período sem oxigenação.

Porto (2007) conduziu um experimento similar ao realizado neste trabalho, porém com tempos sem oxigenação superiores e, como conclusão, constatou a sobrevivência da microbiota do lodo ativado por um período de até dois meses sem aeração. Conforme este autor, isso se deve ao fato de as bactérias presentes no lodo ativado terem a capacidade de armazenar uma reserva de energia – glicogênio, polifosfato e poli 2-hidroxiacetato (PHA) – e, quando fornecido novamente um oxidante ao processo (OD), as bactérias voltam a oxidar a matéria orgânica.

Costa *et al.* (2001) observaram comportamento semelhante em um estudo sobre o processo de lodos ativados, operando esgoto municipal, em que grande parte das bactérias sobrevivem a períodos de até duas semanas sem aeração. Estes autores relataram também que a capacidade metabólica microbiana sofre uma redução gradual à medida que períodos mais longos sem aeração são estabelecidos e que, com respeito às bactérias heterotróficas, sua atividade permanece constante por períodos de até 20 dias sem aeração e diminui em aproximadamente 50% quando o período se estende por mais de 20 dias. Observou-se, entretanto, que, logo após a aeração ter sido reestabelecida, os valores da SOUR aumentaram, conforme ocorreu no presente estudo.

5.2. TESTES COM DIFERENTES COMPOSTOS POTENCIALMENTE INIBITÓRIOS

Muitas pesquisas são focadas na remoção dos compostos tóxicos e não em conhecer o efeito desses compostos na biomassa e na eficiência do processo de tratamento de efluentes. Substâncias inibitórias podem acarretar perdas irreversíveis ao processo, dessa forma, não é comum observar estudos onde o metabolismo microbiano seja avaliado na presença destes compostos inibitórios. Assim, neste subcapítulo, serão avaliados os efeitos de alguns compostos, tais como: nitrogênio amoniacal, sulfeto, metais e fenol.

Nestes estudos a biomassa foi retirada em um tambor onde a alimentação era realizada em batelada e não diretamente da ETAR, sendo assim o condicionamento do ensaio foi realizado diretamente nos testes respirométricos.

5.2.1. Testes com diferentes concentrações de nitrogênio amoniacal

A respirometria aeróbia foi utilizada para verificar a atividade bacteriana de um sistema MBR tratando efluente de refinaria de petróleo, submetido a elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, o qual poderia acarretar em um forte desequilíbrio do processo de tratamento.

A Tabela 14 apresenta os resultados para os ensaios nas determinadas concentrações de nitrogênio amoniacal.

Tabela 14: Resultados de SOUR nos ensaios de toxicidade por nitrogênio amoniacal

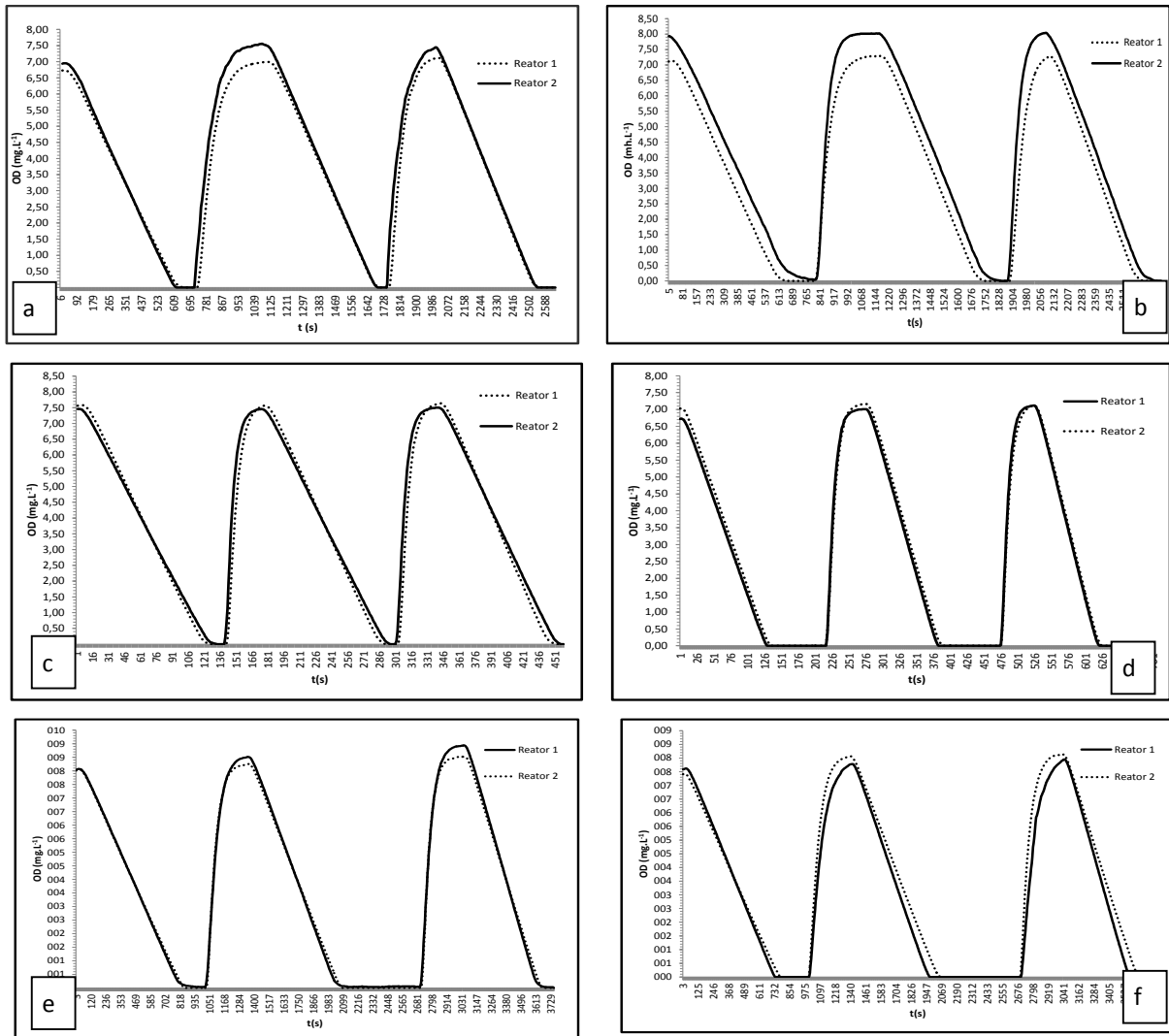
[NH ₃ -N] (mg.L ⁻¹)	SOUR (mgO ₂ .d ⁻¹ .mgSSV ⁻¹)			SSV (mg.L ⁻¹)
	Reator 1	Reator 2	Média	
0	1,51	1,61	1,56	3.440
	1,63	1,71	1,67	
	1,81	1,81	1,81	
30	1,61	1,58	1,59	3.440
	1,83	1,81	1,82	
	2,01	1,98	2	
40	1,73	1,58	1,66	3.440
	1,78	1,66	1,72	
	1,91	1,76	1,83	
100	1,41	1,43	1,42	3.440
	1,76	1,73	1,75	
	2,01	1,98	2	
180	1,35	1,33	1,34	3.380
	1,64	1,58	1,61	
	2,1	1,94	2,02	
240	1,43	1,3	1,37	3.380
	1,71	1,56	1,64	
	2,1	1,97	2,03	

Fonte: o autor, 2012.

Pode-se perceber pelos resultados apresentados na Tabela 6 que foram utilizadas concentrações diferentes de SSV durante os ensaios de 180 e 240 mg.L⁻¹ de nitrogênio amoniacal.

A Figura 29 apresenta as curvas com os resultados do ensaio de respirometria, para todas as concentrações utilizadas de nitrogênio amoniacal.

Figura 29: Variação da concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo. (a) concentração inicial; (b) concentração 30 mg.L⁻¹; (c) concentração 40 mg.L⁻¹; (d) concentração 100 mg.L⁻¹; (e) concentração 180 mg.L⁻¹; (f) concentração 240 mg.L⁻¹



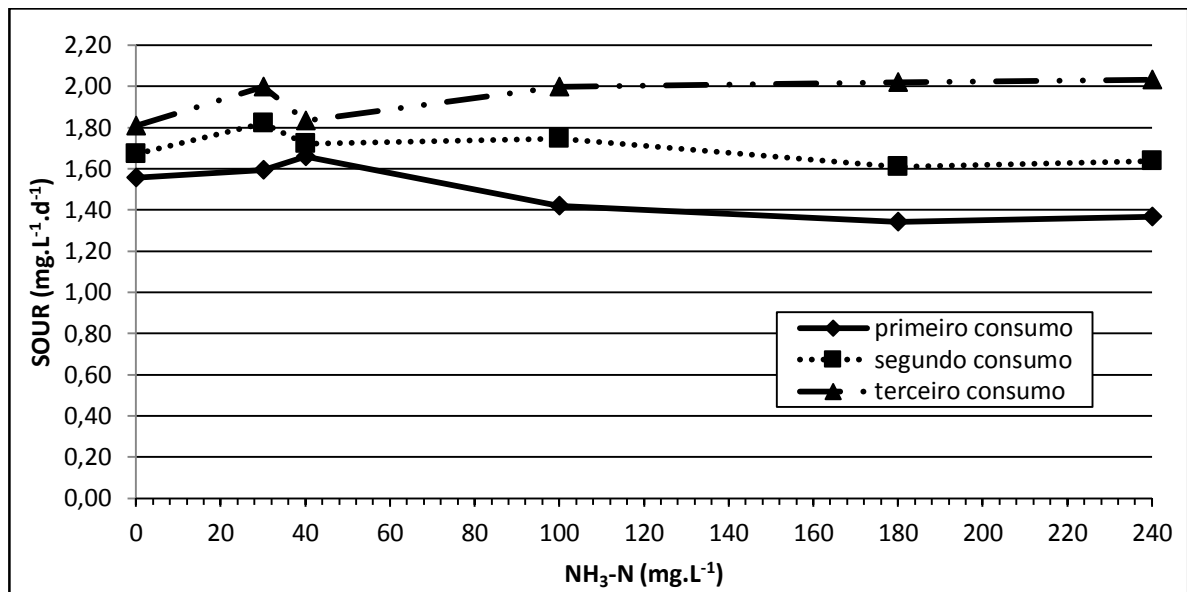
Fonte: o autor, 2012.

Pode-se perceber pela Figura 29 que o consumo de oxigênio pelas bactérias heterotróficas na concentração inicial de nitrogênio amoniacal ocorre de forma igual nos dois reatores. Também nos ensaios com cloreto de amônio há aderência das curvas de consumo de oxigênio entre os reatores, sem apresentar diferenças significativas na declividade entre os reatores com mesma concentração de cloreto de amônio.

Ao final de cada teste respirométrico foram realizadas análises de nitrogênio amoniacal e foi constatado que não ocorreu nitrificação no decorrer dos testes de respirometria aeróbia. Conforme apresentado na Figura 30, para as concentrações de 30 e 40 mg.L⁻¹, não foi constatada inibição na atividade das bactérias heterotróficas. Já para as concentrações de 100, 180 e 240 mg.L⁻¹, foi detectada uma leve inibição das bactérias heterotróficas, sendo que a

máxima foi de 12% na concentração de 180 mg.L⁻¹ de nitrogênio amoniacal. Já, para a concentração de 100 mg.L⁻¹ foi de 5% e para a concentração de 240 mg.L⁻¹ foi de 10%.

Figura 30: Velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) em função da concentração de nitrogênio amoniacal



Fonte: o autor, 2012.

A correlação entre os dados experimentais para o primeiro e segundo consumo de oxigênio é negativa, de -0,86 e -0,61, respectivamente; já no terceiro consumo de oxigênio, a correlação se torna positiva, em torno de 0,73. Essa correlação mostra que no primeiro e segundo consumo de oxigênio as bactérias heterotróficas sofreram inibição, enquanto que no terceiro consumo os microrganismos se mostraram mais adaptados às concentrações de nitrogênio mais elevadas.

Na literatura especializada, são relatadas concentrações de nitrogênio amoniacal em efluentes provenientes de refinarias de petróleo variando de 17 a 73 mg.L⁻¹ (Fang *et al.*, 1993), 56 a 132 mg.L⁻¹ (Qin *et al.*, 2007), mostrando que as concentrações de 180 e 240 mg.L⁻¹ estudadas se encontravam fora da faixa de concentração comumente encontrada neste tipo de efluente.

Como mostrado pelos resultados apresentados na Figura 30, pode-se concluir, também, que o sistema, quando submetido a concentrações superiores a 100 mg.L⁻¹ de nitrogênio amoniacal, pôde se adaptar rapidamente sem perda significativa de eficiência. Serra *et al.* (2001) relataram uma rápida e fácil adaptação das bactérias de um sistema de lodos ativados

sujeitas à altas concentrações de nitrogênio amoniacal (750 mg/L), obtendo variações na eficiência de remoção deste composto de 93% à 99%.

Assim, pode-se afirmar que na concentração onde ocorreu a maior inibição, 180 mg.L⁻¹, o tratamento do efluente em questão não sofre prejuízos significativos, não alterando de forma relevante a eficiência do processo de tratamento, pois pode ser compensada com o aumento da concentração de biomassa no processo biológico.

Puigagut *et al.* (2005), também relata que a biomassa foi capaz de resistir a concentrações até três vezes superiores que o habitual e recuperar sua total capacidade metabólica em até 48 horas após o estudo.

Wang *et al.* (2010), investigaram o efeito de elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal em um sistema de lodos ativados e monitorou a capacidade da microfauna a se adaptar a esta toxicidade. Como resultado os autores afirmam que a microfauna de lodos ativados é capaz de resistir a elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal (cerca de três vezes maior do que as bactérias não aclimatadas), tornando evidente que o efeito tóxico causado por altas concentrações dessas substâncias podem não ser detectadas nas plantas de tratamento de efluentes.

Para as concentrações analisadas neste estudo, de 30 e 40 mg.L⁻¹ e que fazem parte das concentrações encontradas em efluentes de refinaria de petróleo, percebe-se que não ocorre inibição das bactérias heterotróficas e que operando nestas concentrações não haverá prejuízo, nas condições testadas, na eficiência do processo. Pela Figura 30 pode ser sugerido, também, que esses sistemas quando submetidos a concentrações superiores podem responder rapidamente sem perda significativa de eficiência.

Através dos resultados obtidos nestes experimentos, pode-se constatar que o teste de respirometria aeróbia é uma ferramenta rápida e eficaz para a detecção da inibição das bactérias heterotróficas causada por nitrogênio amoniacal e que a biomassa utilizada apresentou uma rápida adaptação as condições impostas, sendo ela já adaptada durante o período dos testes respirométricos.

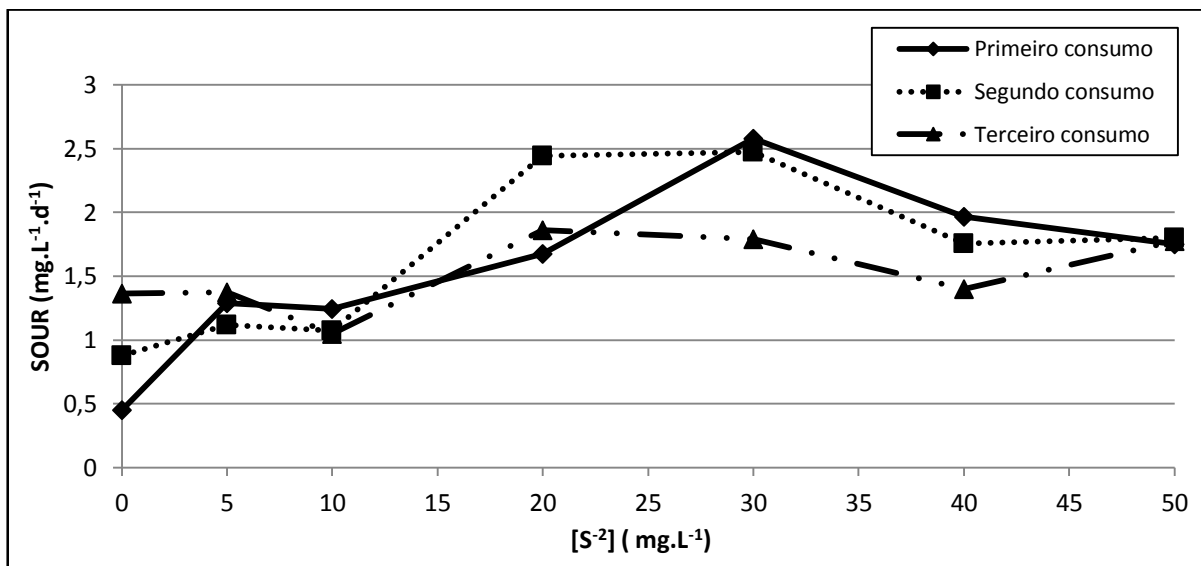
5.2.2. Teste com diferentes concentrações de sulfetos

A respirometria aeróbia foi utilizada para verificar a atividade bacteriana de um sistema MBR tratando efluente de refinaria de petróleo, submetido a elevadas concentrações de sulfeto.

Nos ensaios com o efluente utilizado para os testes e para alimentação da biomassa, foi constatado que não havia concentrações significativas de sulfetos. Testes respirométricos preliminares indicaram a possível presença de um ou mais catalisadores que aceleram a reação de oxidação do sulfeto. A presença deste(s) composto(s) causava interferência positiva nos resultados do teste respirométrico que buscava verificar a inibição da biomassa através da adição de sulfeto.

Os testes preliminares estão representados na Figura 31, onde pode-se observar que ao ser acrescentado sulfeto, o valor da SOUR, que deveria diminuir devido à inibição esperada para este íon, aumentou, indicando a presença de um processo químico de oxidação do sulfeto. Este processo, por utilizar oxigênio dissolvido, colaborava positivamente para o aumento da SOUR. Como o processo de oxidação do sulfeto sem a presença de catalisadores é lento (aproximadamente 24 horas), pôde-se concluir que houve um efeito catalítico (Figura 32).

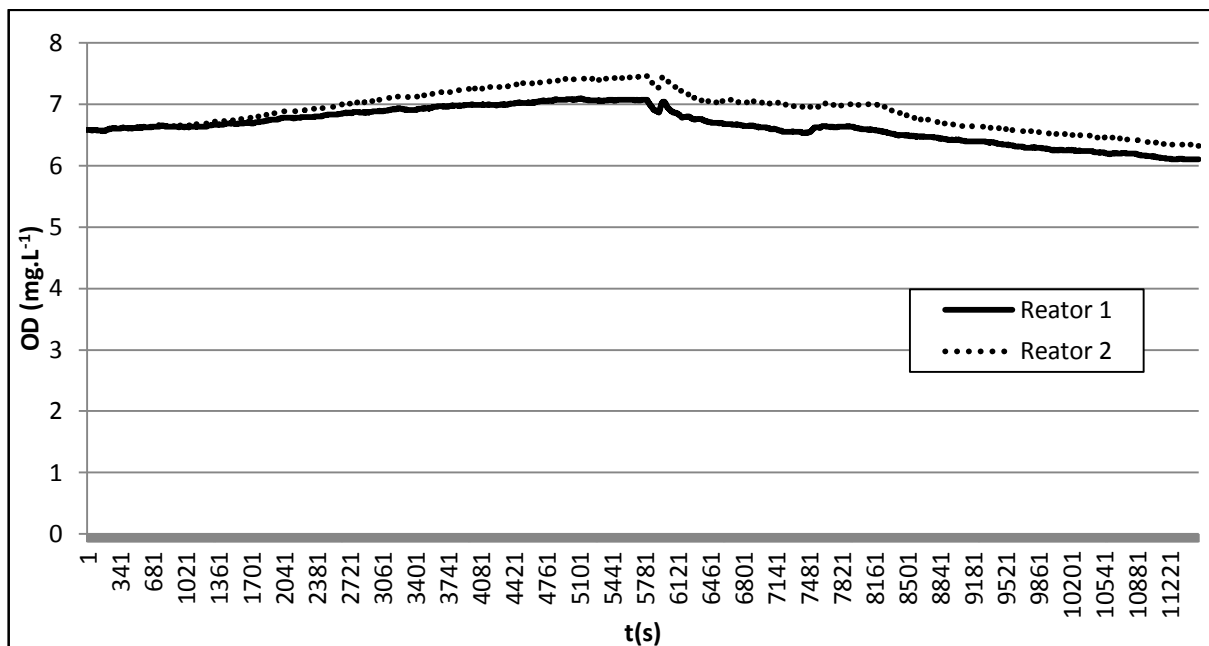
Figura 31: Relação da concentração de sulfetos sobre a velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) em testes respirométricos preliminares realizados em sequência



Fonte: o autor, 2013.

Para constatar que a reação estava ocorrendo de forma mais rápida devido a presença do catalisador, um teste respirométrico realizado com água e 50 mg.L⁻¹ de sulfeto foi realizado (Figura 32).

Figura 32: Variação do oxigênio dissolvido em relação ao tempo no teste respirométrico realizado com água e 50 mg.L⁻¹ de sulfeto



Fonte: o autor, 2013.

Pode-se constatar pela Figura 32 que a reação de oxidação química do sulfeto, sem a presença de um catalisador, ocorre de forma extremamente lenta, pois após mais de 3 horas de ensaio, o valor da concentração de oxigênio dissolvido diminuiu menos de 1 mg.L⁻¹.

Para a identificação de possíveis catalisadores foi realizado uma análise de metais no efluente utilizado, o qual apresentou concentrações significativas de metais que causam uma aceleração da reação de oxidação do sulfeto. A Tabela 15 apresenta o resultado da análise de metais.

Tabela 15: Resultados da análise de metais no efluente

Ensaio	Limite de detecção (mg.L ⁻¹)	Resultado (mg.L ⁻¹)	Metodologia
Manganês total	0,04	0,244	3030 E e 3111 B (APHA, 2012)
Chumbo total	0,118	<0,118	3030 E e 3111 B (APHA, 2012)
Cobre total	0,023	0,078	3030 E e 3111 B (APHA, 2012)
Níquel total	0,013	0,144	3030 E e 3111 B (APHA, 2012)
Cálcio total	0,01	121,8	3030 E e 3111 B (APHA, 2012)
Zinco total	0,034	0,204	3030 E e 3111 B (APHA, 2012)
Cromo total	0,04	<0,04	3030 E e 3111 B (APHA, 2012)
Cádmio total	0,02	<0,02	3030 E e 3111 B (APHA, 2012)
Sódio	0,01	1083,3	3030 E e 3111 B (APHA, 2012)

Fonte: Laboratório de análises e pesquisas ambientais, 2013.

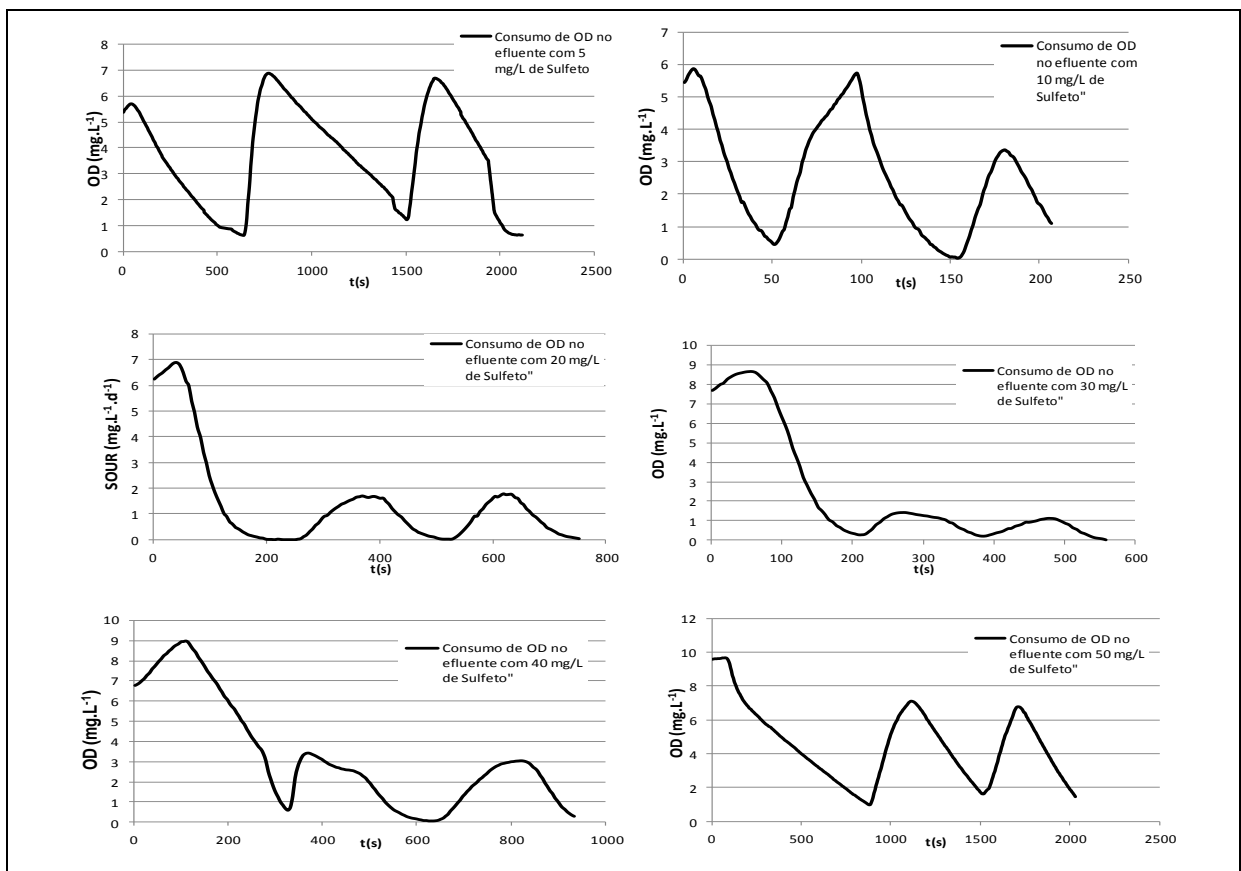
Conforme Altas e Buyukgungor (2007) a presença de metais com poder catalítico e sulfeto em um efluente pode acarretar no consumo de 2 mol de O₂ por mol de S²⁻ presente,

resultando num decaimento do oxigênio dissolvido disponível para o tratamento de efluentes e, por consequência, podendo causar um resultado falso positivo para os testes de SOUR.

Para que fossem obtidos os resultados reais para o teste de SOUR foi desenvolvida uma rotina de análises. Primeiramente, foi realizado um teste de SOUR contendo apenas o efluente da refinaria de petróleo e as concentrações de sulfetos estudadas, visando obter dados da oxidação que ocorre devido a presença destes metais. Posteriormente, foi realizado um teste com a biomassa e as concentrações de sulfeto. Isso foi desenvolvido para permitir a quantificação do oxigênio que seria consumido na reação química da oxidação do sulfeto e quanto seria consumido de oxigênio somente pela biomassa.

A Figura 33 apresenta os resultados dos testes realizados somente com sulfeto e efluente, sem biomassa. Nestes resultados pode-se perceber que ocorre o consumo total do oxigênio dissolvido no efluente ao acrescentar concentrações de sulfetos.

Figura 33: Variação da concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo nos testes respirométricos do efluente com sulfeto



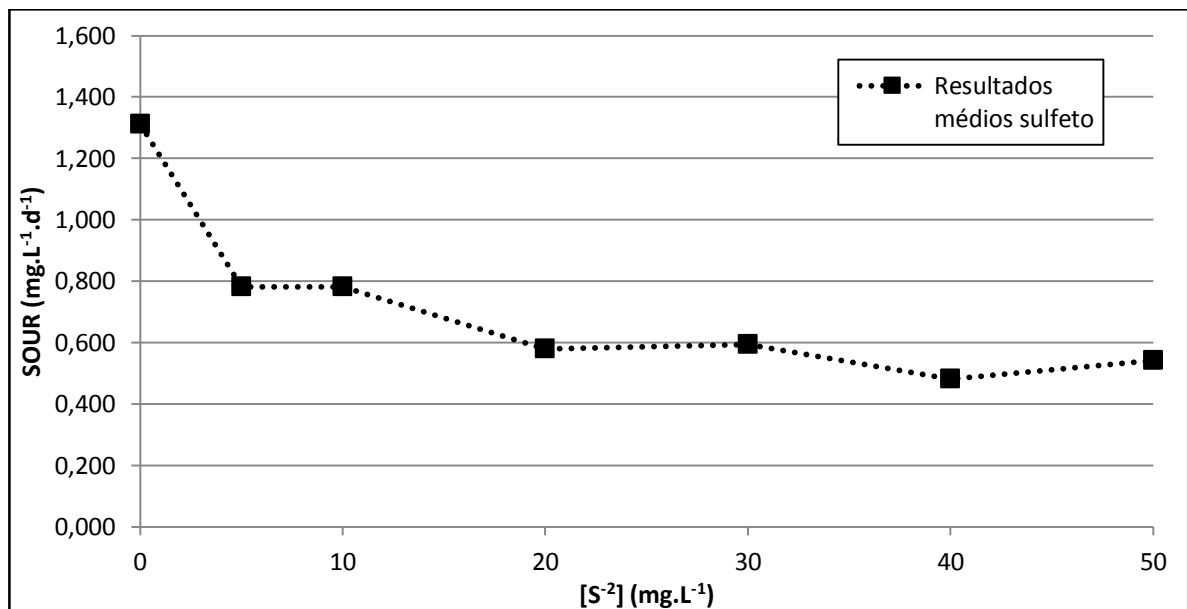
Fonte: o autor, 2013.

Pode-se perceber pela Figura 33 que a partir da concentração de 20 mg.L⁻¹ de sulfeto acrescentada o consumo de oxigênio ocorreu de forma rápida, dificultando aerar a biomassa até a concentração de saturação de OD.

Tendo a certeza de que ocorre o consumo de oxigênio devido a reação química de oxidação do sulfeto, realizou-se os testes respirométricos com a biomassa e as concentrações de sulfetos. Após o término do teste, foi descontado o valor referente ao consumo de oxigênio dissolvido devido à reação química, resultando apenas no consumo de oxigênio dissolvido pela biomassa (conforme Equação 13 apresentada na metodologia).

Na Figura 34 são apresentados os resultados para os testes respirométricos quando a biomassa foi submetida às concentrações elevadas de sulfetos.

Figura 34: Velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) em função do tempo para estudo de sulfeto

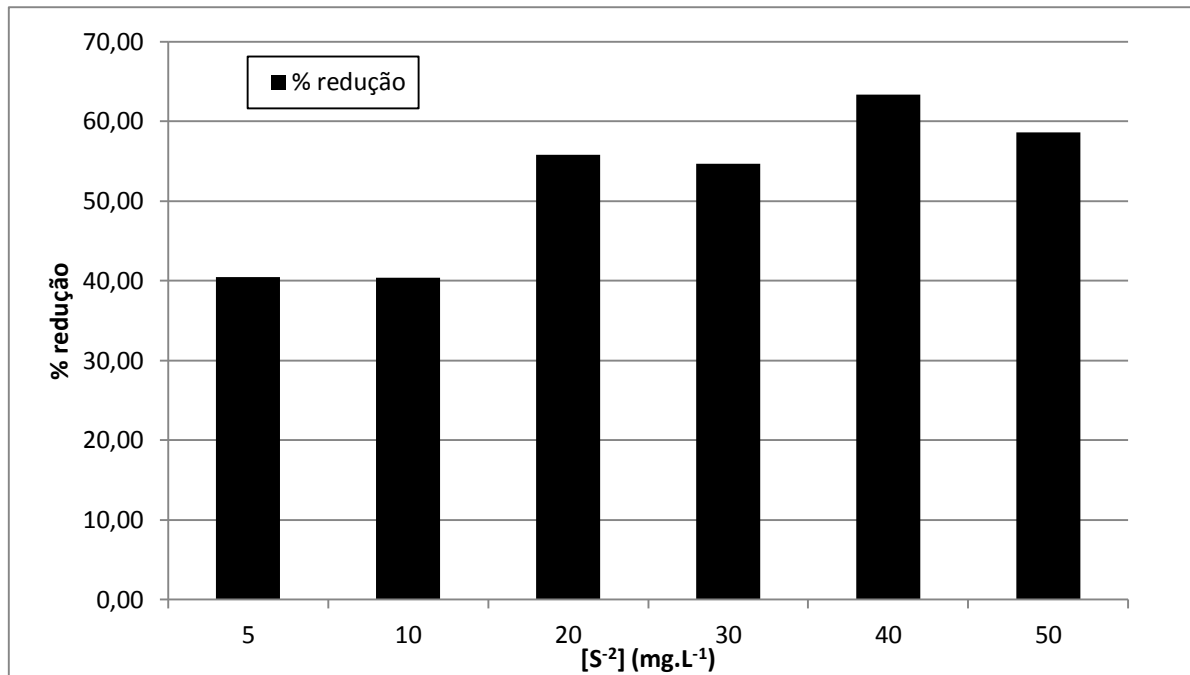


Fonte: o autor, 2014.

Pode-se observar, na Figura 34, a inibição no processo de tratamento devido às altas concentrações de sulfeto que foram estudadas.

Na Figura 35 são apresentados os percentuais de redução encontrados para cada concentração de sulfeto.

Figura 35: Percentual de redução da atividade microbiana durante os testes em relação a diferentes concentrações de sulfetos



Fonte: o autor, 2014.

Na Figura 35, pode-se perceber que a concentração de 40 mg.L⁻¹ de sulfeto, foi aquela que apresentou a maior redução, cerca de 63%, quando comparado ao teste em branco. O valor da SOUR diminuiu de 1,31 mgO₂.d⁻¹.mgSSV⁻¹ na concentração de sulfeto igual a 0 mg.L⁻¹, para 0,481 mgO₂.d⁻¹.mgSSV⁻¹ na concentração de 40 mg.L⁻¹ de sulfeto.

Para as concentrações de 5, 10, 20, 30 e 50 mg.L⁻¹ de sulfeto foram obtidos, respectivamente, 40,43%, 40,42%, 55,76%, 54,68% e 58,65% de inibição.

Os valores encontrados em 5 e 10 mg.L⁻¹ apresentam uma pequena variação entre si, menos de 0,028% de diferença, o que indica que se ocorressem lançamentos de 5 ou 10 mg.L⁻¹ de S⁻² a inibição seria praticamente a mesma.

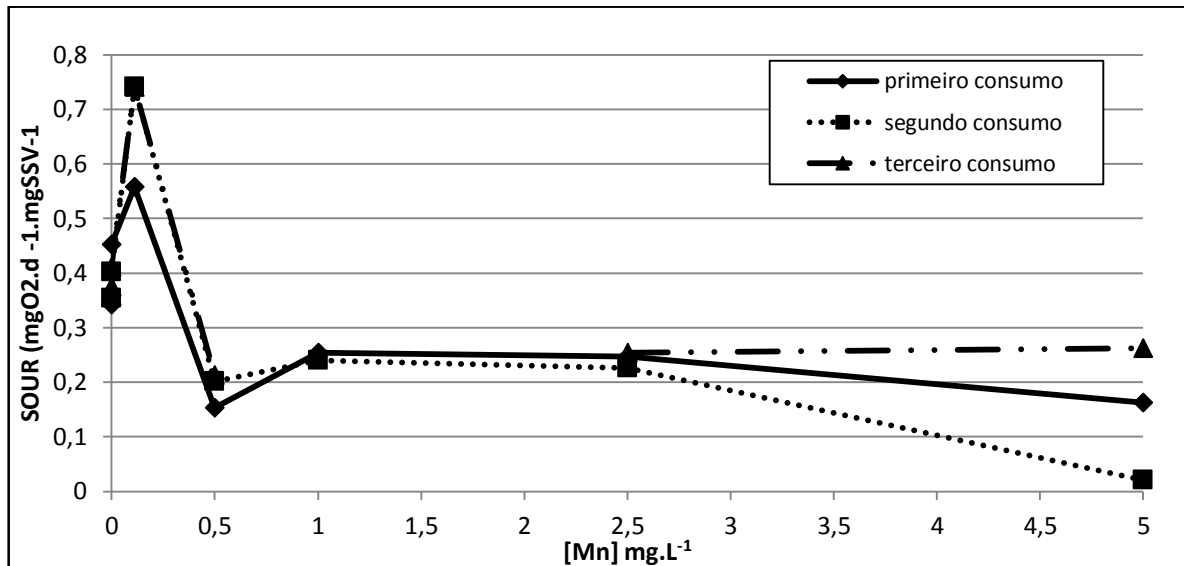
5.2.2.1. Teste com diferentes concentrações de metais catalisadores

Diferentes concentrações de íons metálicos foram avaliadas em testes respirométricos com o objetivo de verificar a influência destes sob a atividade do lodo ativado.

Inicialmente foi estudado o efeito do manganês, nas concentrações de 0,11, 0,5, 1, 2,5 e 5 mg.L⁻¹.

Na Figura 36 são apresentados os resultados para o teste realizado com diferentes concentrações de manganês.

Figura 36: Velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) em relação a variação da concentração de manganês



Fonte: o autor, 2014.

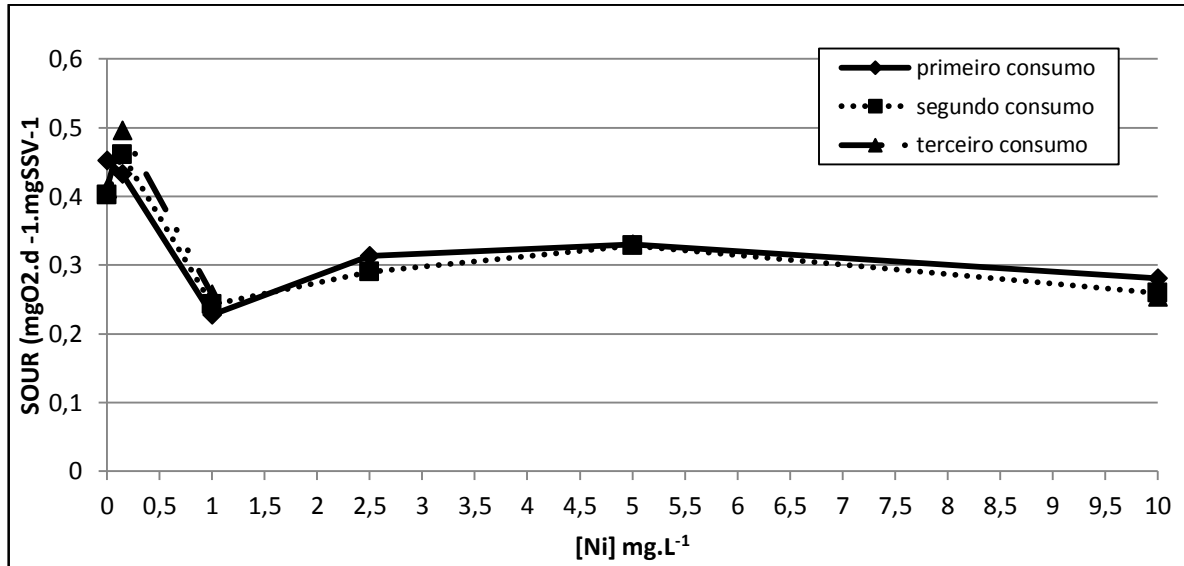
O primeiro ponto apresentado na Figura 36 é referente ao teste em branco, onde foi acrescentado 5 mg.L⁻¹ de sulfeto e nenhum metal. Na concentração de 0,110 mg.L⁻¹ de manganês, ocorreu um aumento da SOUR, passando de 0,42 mgO₂.d⁻¹.mgSSV⁻¹ para 0,68 mgO₂.d⁻¹.mgSSV⁻¹ (valores referentes a uma média entre os três consumos), o que representa um aumento de 62% no consumo de oxigênio dissolvido. Para as demais concentrações, pode-se observar a inibição na atividade microbiana. As maiores inibições ocorreram nas concentrações de 0,5 e 5 mg.L⁻¹ de manganês, representando uma redução de 55% e 64%, respectivamente. Na concentração de 1 mg.L⁻¹ de manganês, foi observada a queda de SOUR para 0,25 mgO₂.d⁻¹.mgSSV⁻¹, o que representa uma redução na atividade dos microrganismos de 40%. Já para a concentração de 2,5 mg.L⁻¹ de manganês, essa redução foi de 38%.

Aragón *et al.* (2010), determinaram a SOUR de biomassa proveniente de um reator aeróbio de uma estação de tratamento de efluentes sanitários e industriais, nas concentrações de 2, 4 e 6 mg.L⁻¹ de manganês, e observaram, 24 horas após o início dos testes, inibição de 12,7%, 13,18% e 23,58% em relação ao branco, respectivamente.

O segundo metal estudado foi o níquel e as concentrações avaliadas foram: 0,144, 1,0, 2,5, 5 e 10 mg.L⁻¹.

A Figura 37 apresenta os resultados para o teste realizado com diferentes concentrações de níquel.

Figura 37: Velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) em relação a variação da concentração de níquel



Fonte: o autor, 2014.

O primeiro ponto apresentado na Figura 37 é referente ao teste em branco, onde foi acrescentado 5 mg.L⁻¹ de sulfeto e nenhum metal. Na concentração de 0,144 mg.L⁻¹ de níquel, ocorreu um pequeno aumento da SOUR, passando de 0,42 mgO₂.d⁻¹.mgSSV⁻¹ para 0,46 mgO₂.d⁻¹.mgSSV⁻¹ (valores referentes a uma média entre os três consumos), o que representa um aumento de 9,5% no consumo de oxigênio dissolvido.

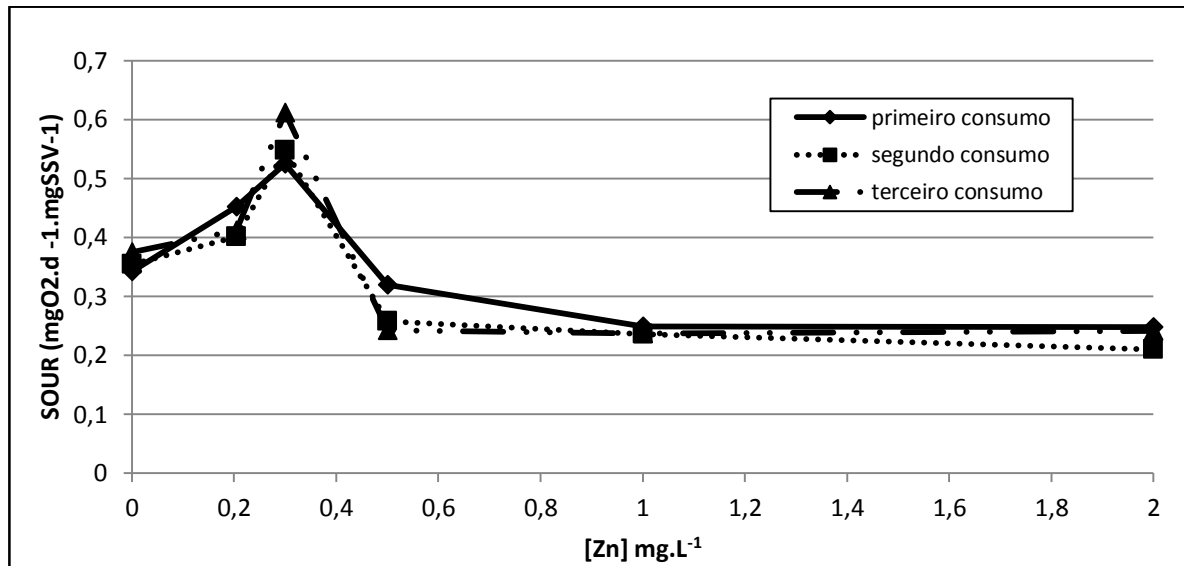
Já para as demais concentrações pode-se perceber que ocorreu inibição do metabolismo aeróbio. A maior inibição ocorreu na concentração de 1 mg.L⁻¹ de níquel, representando uma redução de 43%. Na concentração de 2,5 mg.L⁻¹ de níquel, o valor da SOUR reduziu para 0,24 mgO₂.d⁻¹.mgSSV⁻¹, o que representa uma redução na atividade dos microrganismos de 29%. Já para a concentração de 5 e 10 mg.L⁻¹ de níquel essa redução foi de 21% e 38%, respectivamente.

Gikas (2007) *apud* Mowat (1976), mediu a atividade respirométrica do lodo ativado na presença de 1, 5, 10 e 20 mg.L⁻¹ de níquel e relata a obtenção de inibições de 22,6%, 44,6%, 57,3% e 62,7%, respectivamente.

O terceiro metal estudado foi o zinco e as concentrações avaliadas foram: 0,204, 0,3, 0,5 e 1 mg.L⁻¹.

A Figura 38 apresenta os resultados para o teste realizado com diferentes concentrações de zinco.

Figura 38: Velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) em relação a variação da concentração de zinco



Fonte: o autor, 2014.

O primeiro ponto apresentado na Figura 38 é referente ao teste em branco, onde foi acrescentado 5 mg.L⁻¹ de sulfeto e nenhum metal. Na concentração de 0,204 mg.L⁻¹ de zinco, ocorreu um aumento da SOUR, passou de 0,42 mgO₂.d⁻¹.mgSSV⁻¹ para 0,56 mgO₂.d⁻¹.mgSSV⁻¹ (valores referentes a uma média entre os três consumos), o que representa um aumento de 33,33% no consumo de oxigênio dissolvido.

Já para as demais concentrações pode-se perceber que ocorreram inibições dos microrganismos aeróbios. Na concentração de 0,5 mg.L⁻¹ de zinco, o valor da SOUR caiu para 0,27 mgO₂.d⁻¹.mgSSV⁻¹, o que representa uma redução na atividade dos microrganismos de 36%. Nas concentrações de 0,5 e 1 e 2 mg.L⁻¹ de zinco essa redução foi de 42%, 45% 38% e respectivamente.

Gutiérrez *et al.* (2002), realizaram testes respirométricos com lodos ativados visando buscar a inibição do mesmo com diferentes compostos tóxicos. Para o Zinco, a concentração que reduziu em 50% a atividade metabólica das bactérias foi 55,79 mg.L⁻¹, valor este muito acima do encontrado neste estudo.

Madoni *et al.* (1996), determinaram que 2,1 mg.L⁻¹ de zinco causam inibição de 11% na atividade metabólica de bactérias heterotróficas, enquanto Madoni *et al.* (1998) observaram, em teste respirométrico realizado com a biomassa de um reator aeróbio tratando efluente

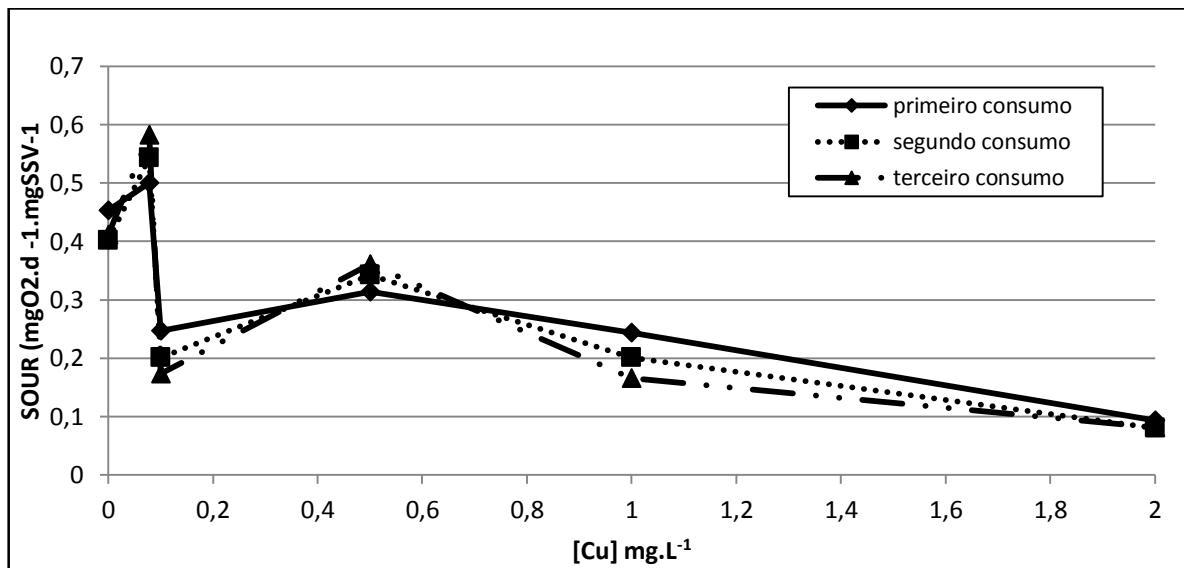
sanitário e industrial, sem prévia aclimação ao metal, que para a mesma concentração essa inibição foi de 80%.

Han *et al.* (2013), constataram que o uso de biomassa aclimatada a concentrações crescentes de zinco (50, 100, 200, 400, 600 e 800 mg.L⁻¹) permitiu que o processo de tratamento não tivesse perda significativa de eficiência na presença de até 400 mg.L⁻¹ de zinco, com a remoção de DQO atingindo 92%.

O último metal analisado foi o cobre e as concentrações avaliadas foram: 0,078 mg.L⁻¹, 0,1 mg.L⁻¹, 0,5 mg.L⁻¹, 1 mg.L⁻¹, e 2 mg.L⁻¹.

A Figura 39 apresenta os resultados para o teste realizado com diferentes concentrações de cobre.

Figura 39: Velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) em relação a variação da concentração de cobre



Fonte: o autor, 2014.

O primeiro ponto apresentado na Figura 39 é referente ao teste em branco, onde foi acrescentado 5 mg.L⁻¹ de sulfeto e nenhum metal. Na concentração de 0,078 mg.L⁻¹ de cobre, ocorreu um aumento da SOUR de 0,42 para 0,54 mgO₂.d⁻¹.mgSSV⁻¹ (valores referentes a uma média entre os três consumos), o que representou um aumento de 29% no consumo de oxigênio dissolvido.

Já para as demais concentrações pode-se perceber que ocorreram inibições. Nas concentrações de 0,1, 0,5 e 1 mg.L⁻¹ ocorreram reduções de 50%, 19% e 52% respectivamente. A maior redução foi identificada na concentração de 2 mg.L⁻¹, onde o valor da SOUR obtido foi de 0,09 mgO₂.d⁻¹.mgSSV⁻¹, o que representou 79% de inibição.

Ao realizar testes respirométricos com lodos ativados, Gutiérrez *et al.* (2002) encontraram a concentração que reduziu em 50% a atividade metabólica das bactérias quando submetido a concentrações de cobre elevadas, e esta foi de 32,7 mg.L⁻¹, valor este superior ao obtido neste estudo.

Madoni *et al.* (1998), encontraram, para uma biomassa não adaptada ao cobre, uma inibição de 22% para a concentração de 0,02 mg Cu.L⁻¹ e de 91% para a concentração de 0,9 mg Cu.L⁻¹.

Com base nos resultados dos diferentes testes de metais, pode-se constatar que em baixas concentrações, estas já encontradas no efluente do refino de petróleo, ocorre um aumento da SOUR. Isso mostra que as concentrações de 0,110 mg.L⁻¹ de manganês, 0,204 mg.L⁻¹ de zinco, 0,144 mg.L⁻¹ de níquel e 0,078 mg.L⁻¹ de cobre, efetivamente acabam funcionando como catalisadores da reação química de oxidação do sulfeto.

Essa reação de oxidação catalisada causa um aumento significativo do consumo de oxigênio, o que acarreta na necessidade de um aumento no fornecimento de OD para o processo de tratamento aeróbio, por consequência, onerando os custos da estação de tratamento de efluentes.

Por outro lado, pode-se prever, em efluentes contendo sulfetos, uma parcela de oxigênio para sua oxidação. Assim, a equação que exprime a demanda de oxigênio para lodos ativados que contém sulfetos pode se expressa da seguinte forma:

$$m_{o_2} = \frac{Q \times (S_o - S)}{f \times 1.000} - 1,42P_{x.SSV} + \frac{4,57 \times Q \times (N_o - N)}{1.000} + \frac{2 \times Q \times (S_o^{2-} - S^{2-})}{1.000} \quad \text{Equação 17}$$

Sendo o primeiro termo da Equação 17 referente à demanda de oxigênio para oxidação da matéria orgânica, o segundo termo para a respiração endógena, o terceiro termo para a demanda da nitrificação e o último termo no que se refere ao oxigênio utilizado na oxidação do sulfeto.

O metal que apresentou um maior efeito catalítico, com conseqüente aumento na SOUR, foi o manganês, e o que representou o menor efeito catalítico foi o níquel, com apenas 9,5% de aumento no consumo de oxigênio dissolvido. Porém, foi o níquel também, que levou ao maior percentual de inibição, cerca de 79%.

Assim, pode-se concluir que em efluentes contendo sulfeto e sendo tratados por processos de lodos ativados, o manganês é o metal mais indicado a ser adicionado para catalisar a reação de oxidação do sulfeto.

5.2.3. Teste com diferentes concentrações de Fenol

A atividade respirométrica do lodo ativado foi monitorada quando submetida a elevadas concentrações de fenol. A Tabela 16 apresenta os resultados para os ensaios nas determinadas concentrações de fenol.

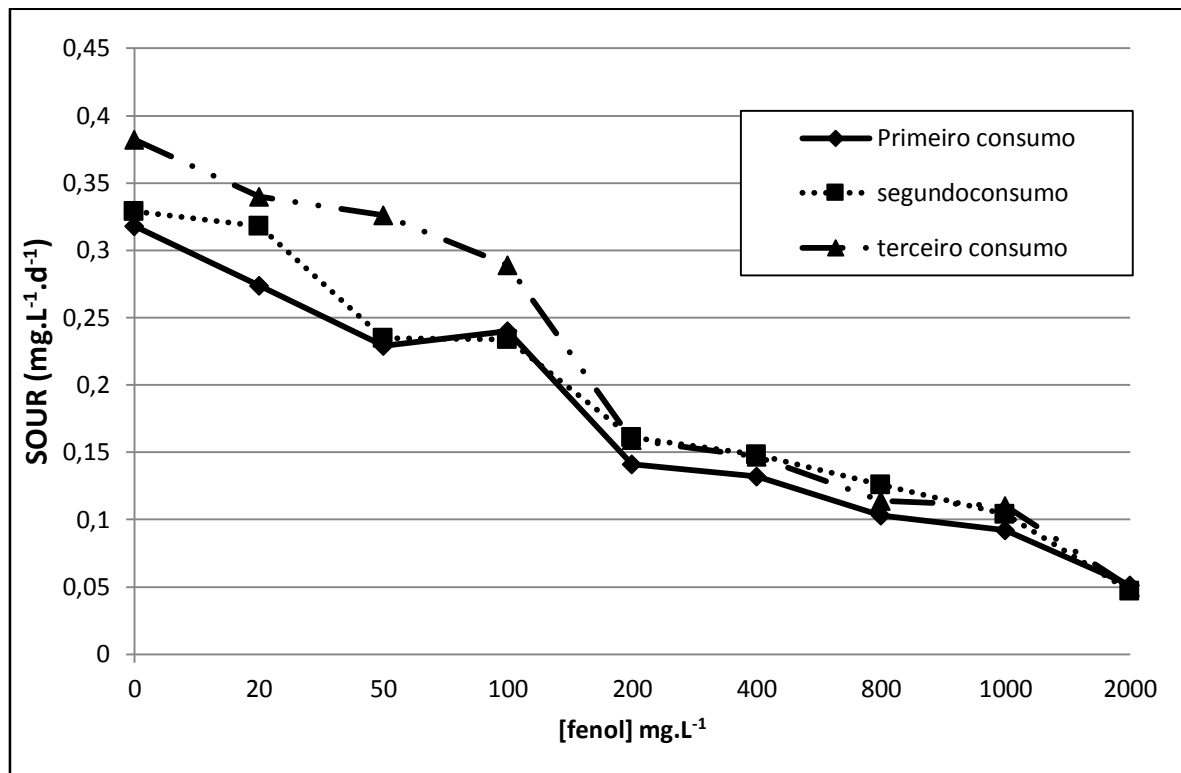
Tabela 16: Resultados de SOUR nos ensaios de toxicidade por fenol

[Fenol] (mg.L ⁻¹)	SOUR (mgO ₂ .d ⁻¹ .mgSSV ⁻¹)			SSV (mg.L ⁻¹)
	Reator 1	Reator 2	Média	
0	0,32	0,318	0,319	8.640
	0,353	0,329	0,341	
	0,431	0,382	0,4065	
20	0,231	0,274	0,2525	8.640
	0,253	0,318	0,2855	
	0,249	0,34	0,2945	
50	0,288	0,229	0,2585	8.640
	0,302	0,235	0,2685	
	0,366	0,326	0,346	
100	0,204	0,24	0,222	8.640
	0,277	0,234	0,2555	
	-	0,289	0,289	
200	0,184	0,141	0,1625	8.640
	0,212	0,161	0,1865	
	0,231	0,159	0,195	
400	0,21	0,132	0,171	8.640
	0,223	0,148	0,1855	
	0,24	0,147	0,1935	
800	0,155	0,103	0,129	8.640
	0,151	0,126	0,1385	
	0,155	0,114	0,1345	
1000	0,135	0,092	0,1135	8.640
	0,138	0,104	0,121	
	0,147	0,11	0,1285	
2000	0,076	0,051	0,0635	8.640
	0,086	0,047	0,0665	
	0,099	0,05	0,0745	

Fonte: o autor, 2013.

Na Figura 40 são apresentados os resultados para os testes respirométricos em diferentes concentrações de fenol. São apresentados os valores de SOUR para os três consumos de oxigênio dissolvidos realizados no decorrer do teste.

Figura 40: Velocidade específica de consumo de oxigênio (SOUR) em função do tempo para estudo de fenol

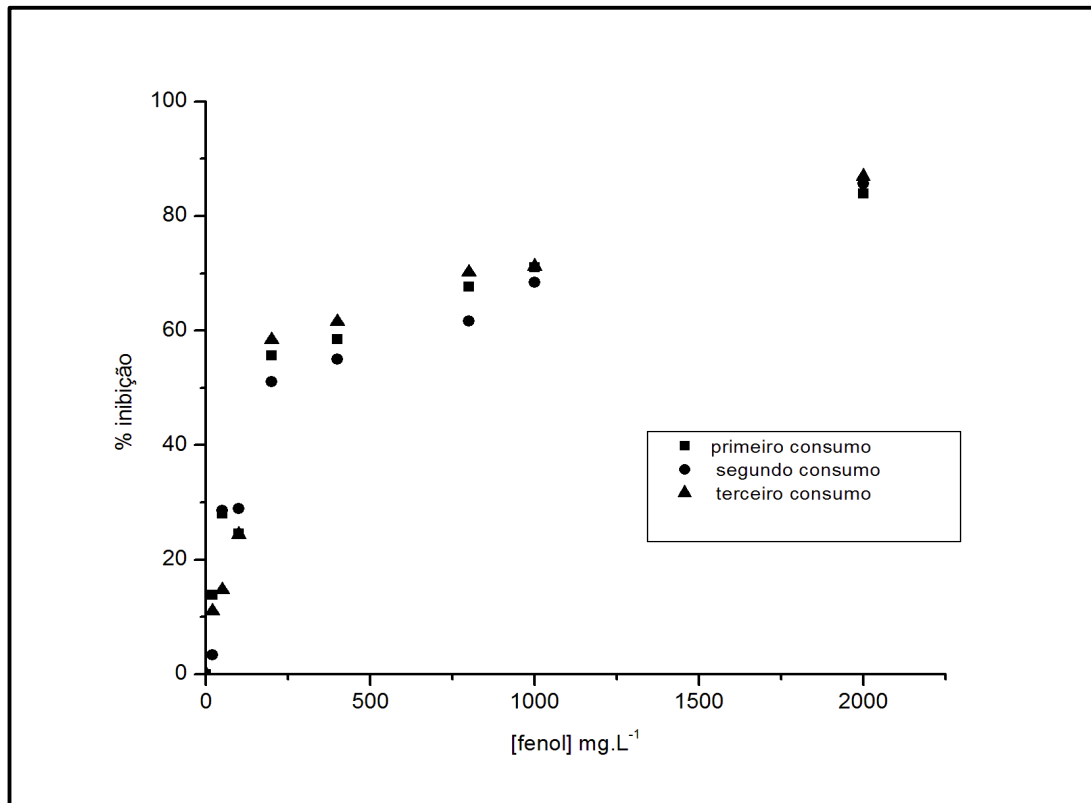


Fonte: o autor, 2013.

Conforme pode-se observar na Figura 40, ocorre uma queda gradual da SOUR ao longo dos testes respirométricos, em função do aumento das concentrações de fenol. Os valores estudados foram escolhidos devido ao fato de pertencerem a faixa de valor encontrado na literatura para a presença de fenol em efluentes de refino de petróleo. Yavuz *et al.* (2010) relata a presença de 20-200 mg.L⁻¹ de fenol em refinarias de petróleo, já Vieiro *et al.* (2008) relata a presença de 523 até 875 mg.L⁻¹ de fenol em um efluente de refinaria de petróleo.

A Figura 41 apresenta o percentual de inibição para estes testes em cada uma das concentrações estudadas.

Figura 41: Percentual de inibição da atividade microbiana durante os testes em relação à diferentes concentrações de fenol



Fonte: o autor (2014).

Conforme apresentado na Figura 41, pode-se constatar que quanto mais elevada a concentração de fenol, maior a inibição.

Inibição de aproximadamente 86% foi obtida no teste de 2.000 mg.L⁻¹ de fenol, onde a SOUR variou de 0,343 mgO₂.d⁻¹.mgSSV⁻¹ para 0,049 mgO₂.d⁻¹.mgSSV⁻¹ (valores médios para os três consumos).

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

A Figura 41 representa uma semi-hipérbole e, com isso, pode-se buscar uma representação matemática para descrever o comportamento da inibição obtida nesses testes, sendo descrita pela Equação 18.

$$\%inibição = \%inibição_{max} \times \frac{[composto_i]}{k_{composto} + [composto_i]} \quad \text{Equação 18}$$

Onde:

[composto_i]: concentração do composto estudado;

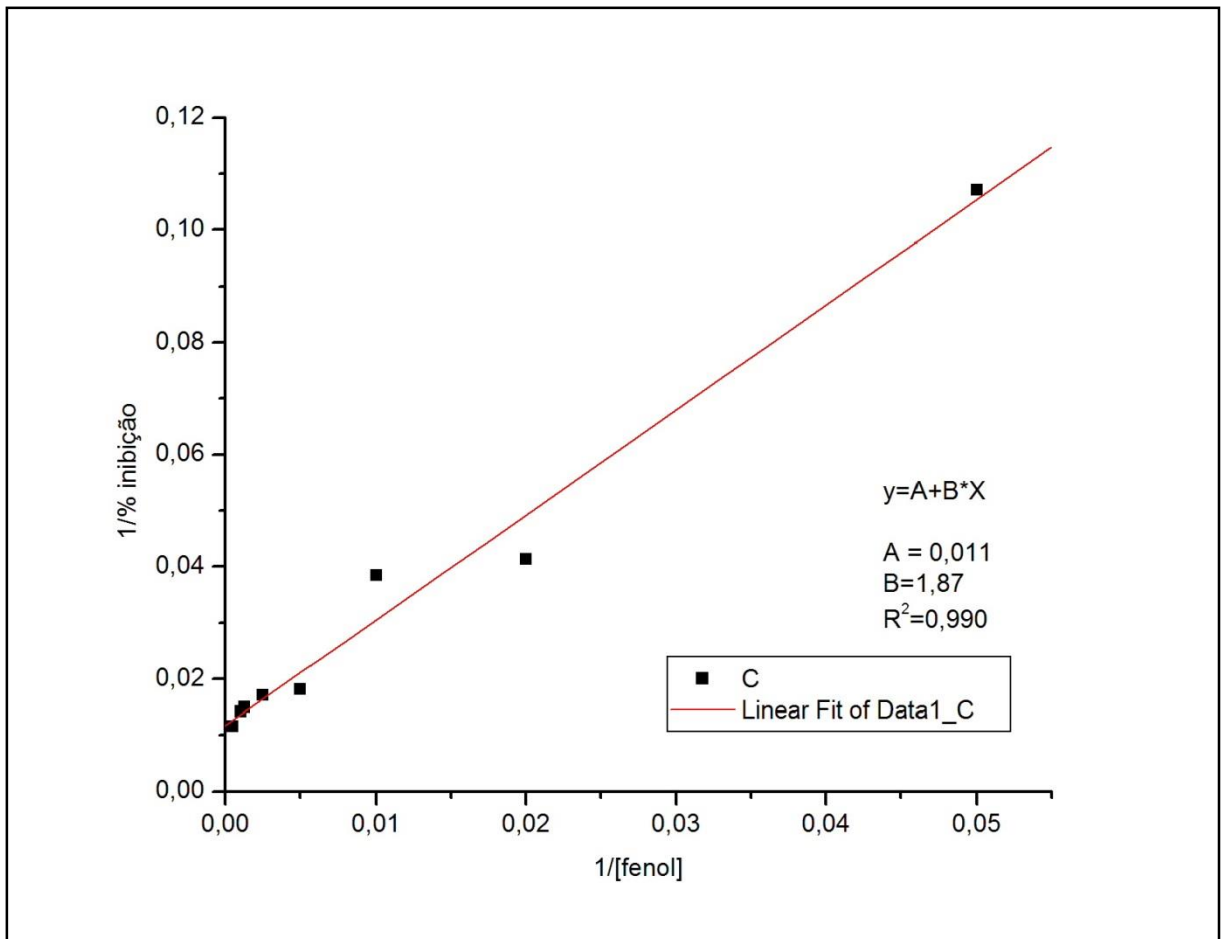
$k_{composto}$: concentração do composto estudado que inibe a atividade das bactérias em 50%.

Para a determinação das constantes $\%inibição_{m\acute{a}x}$ e $K_{composto}$, a Equação 18 foi transformada na sua forma duplo-recíproca (Equação 19), a exemplo do que é feito na cinética enzimática, pelo modelo de Lineweaver-Burk (BORZANI *et al.*, 2001).

$$\frac{1}{\%inibição} = \frac{1}{\%inibição_{m\acute{a}x}} + \frac{k_{composto}}{\%inibição_{m\acute{a}x}} \times \frac{1}{[composto_i]} \quad \text{Equação 19}$$

A partir da Equação 19, construiu-se a Figura 42, utilizando-se a média dos resultados obtidos nos três testes respirométricos.

Figura 42: Linearização do percentual de inibição em relação à concentração de fenol



Fonte: o autor, 2014.

Os valores determinados para $\%$ de inibição $_{m\acute{a}x}$ e $K_{compost}$ foram aproximadamente 100% e 187 mg.L⁻¹, ficando a Equação 18 descrita da seguinte forma:

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

Analisando-se a Equação 18, é possível afirmar que para essa biomassa e para este efluente, na concentração de 187 mg.L⁻¹ de fenol, ocorreu inibição de 50% na atividade metabólica da biomassa presente no lodo ativado. Batista *et al.* (2005) encontraram a concentração de 52 mg.L⁻¹ de fenol como responsável pela inibição de 50% da atividade metabólica do lodo ativado de uma estação de tratamento de efluentes domésticos.

Pode-se concluir que o lodo estudado por Batista *et al.* (2005) é mais sensível a diferentes concentrações de fenol do que o lodo utilizado neste trabalho.-A diferença entre os valores obtidos neste trabalho e o proposto por Batista *et al.* (2005) reforçam o fato de que a equação para a inibição encontrada nos trabalhos desenvolvidos fazem sentido apenas quando aplicadas a um lodo específico.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no desenvolvimento experimental deste trabalho permitem concluir, de um modo geral, que a técnica respirométrica é eficiente para monitorar o processo de lodos ativados quando o sistema é submetido a condições adversas de diferentes naturezas.

Em seguida, são apresentadas e comentadas as situações em que a respirometria aeróbia foi potencialmente empregada como instrumento de monitoramento de processos biológicos de tratamento de efluentes.

Redução do tempo de detenção hidráulico da ETAR

Quando o processo de tratamento de efluentes opera com diferentes valores de TDH, outros parâmetros operacionais são afetados, tais como COV e relação A/M.

Ao diminuir o TDH da ETAR, os valores de COV e A/M aumentaram, disponibilizando assim, uma quantidade elevada de alimento aos microrganismos presente no lodo ativado. Uma sobrecarga de alimento aplicada no sistema pode promover uma redução na sua eficiência. Este comportamento foi percebido nos testes de respirometria, para o efluente de refinaria de petróleo estudado, onde ocorreram reduções de até 51% na SOUR.

Testes de influência da concentração de oxigênio dissolvido (OD)

Os resultados obtidos nos testes respirométricos em que foi avaliada a influência da oxigenação do sistema demonstraram ser possível realizar interrupções programadas ou não no fornecimento de oxigênio dissolvido para a ETAR.

Ao verificar que, após o reestabelecimento da aeração, o valor da SOUR tendia a voltar ao seu valor inicial, é possível supor que a atividade metabólica era rapidamente retomada.

Verifica-se nos testes que um período sem aeração acarreta em um maior consumo de oxigênio dissolvido quando o fornecimento do mesmo é reestabelecido.

Testes com diferentes concentrações de nitrogênio amoniacal

Os testes de respirometria aeróbia são eficazes no monitoramento para avaliar a inibição das bactérias na presença de concentrações elevadas de nitrogênio amoniacal, sendo possível detectar a perda da eficiência do sistema e podendo tomar decisões rápidas para que não ocorram prejuízos ao sistema de tratamento de efluentes.

Quando submetido à concentrações superiores a 100 mg.L⁻¹ de nitrogênio amoniacal, o lodo ativado se adaptou rapidamente sem perda significativa de eficiência no processo de

tratamento biológico de efluentes. Ao final dos testes respirométricos, pôde-se verificar que a biomassa já estava adaptada às condições adversas impostas.

Testes com diferentes concentrações de sulfeto e influência de metais catalisadores

Visto que alguns íons metálicos catalisam a reação química de oxidação do sulfeto, na sua presença, é necessário que testes de consumo de oxigênio nestas reações oxidativas sejam realizados para detectar o real efeito adverso do sulfeto sobre o sistema. Caso a presença destes metais não seja identificada, o resultado de um teste simples de respirometria aeróbia não fornecerá dados consistentes e reais sobre a atividade e inibição das bactérias presentes na biomassa do sistema de tratamento.

O metal que apresentou um maior efeito catalítico, com conseqüente aumento na SOUR, foi o manganês e o que representou o menor efeito catalítico foi o níquel. Ainda também, foi o níquel, também, que apresentou o maior percentual de redução da SOUR.

Testes com diferentes concentrações de fenol

Os testes respirométricos são eficazes no monitoramento e avaliação da inibição das bactérias na presença de concentrações elevadas de fenol.

Uma inibição de aproximadamente 86% no valor da SOUR foi obtida no teste de 2.000 mg.L⁻¹.

Foi possível determinar a representação matemática que descreve o comportamento da inibição obtida nos testes de fenol, para este lodo específico. Através disso pode-se determinar que na concentração de 187 mg.L⁻¹ de fenol ocorre a inibição de 50% da atividade metabólica da biomassa presente no lodo ativado.

REFERÊNCIAS

1. ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9.648: Estudo de concepção de sistemas de esgoto sanitário. Rio de Janeiro: ABNT, 1986.
2. AHMED, Z.; CHO, J.; LIM, B-R.; SONG, K-G.; AHN, K-H. **Effects of sludge retention time on membrane fouling and microbial community structure in a membrane bioreactor.** Journal of Membrane Science 287 (2007) 211-218.
3. AL ZAROONI, M.; ELSHORBAGY, W. **Characterization and assessment of Al Ruwais refinery wastewater.** Journal of Hazardous Materials 136 (2006) 398-405.
4. ALTAS, L.; BÜYÜKGÜNGÖR, H. **Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation.** Journal of Hazardous Material 153 (2008) 462-469.
5. AMOR, L.; EIROA, M.; KENNES, C.; VEIGA, M.C. **Phenol biodegradation and its effect on the nitrification process.** Water Research 39 (2005) 2915-2920.
6. APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 20th Edition. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. Washington, DC, 2005.
7. APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 22th Edition. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. Washington, DC, 2012.
8. ARAGÓN, C; COELLO, M. D; QUIROGA, J. M. **Effect of manganese (II) on the respiratory activity of biological sludge from wastewater treatment plant.** Chemical Engineering Research and Design 88 (2010) 641-646.
9. ARICAN, B; GOKCAY, C. F; YETIS, U. **Mechanistic of nickel sorption by activated sludge.** Process Biochemistry 37 (2002) 1307-1315.
10. BARROS JUNIOR, L. M. **Estudo da Influência de Compostos Recalcitrantes na Remoção de Matéria Orgânica Biodegradável no Tratamento de Efluente de Refinarias de Petróleo.** 2008. 225p. Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN.

11. BATISTA, J. A; SANTOS, F. N; BARROS, JR, L. M; SCHMIDELL, W; MACEDO, G. R. **Uso da respirometria na avaliação da toxicidade do fenol em um lodo doméstico**. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Unicamp (2005).
12. BEAL, L. L. **Tratamento anaeróbio de efluente de curtume de acabamento associado à membranas de micro e ultrafiltração**. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2004.
13. BORZANI, W; SCHMIDELL, W; LIMA, U.A; AQUARONE, E. **Biotecnologia Industrial**, v.1, 254p., 2001.
14. BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 764 p. 1979.
15. BROWN, M. J; LESTER, J. N. **Role of bacterial extracellular polymers in metal uptake in pure bacterial culture and activated sludge-I**. Water Research 16 (1982) 1539-1548.
16. BURKS, L. S. **Review of pollutants in petroleum refinery wastewaters and effect upon aquatic organisms**. Environment International 7 (1982) 271-283.
17. CAMPOS J. L; MOSQUERA-CORRAL A; S´ANCHEZ M; M´ENDEZ R; LEMA J. M. **Nitrification in saline wastewater with high ammonia concentration in an activated sludge unite**. Water Research 36 (2002) 2555–2560.
18. CAVALCANTI, J. E.W de A. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. São Pulo: Engenho Editora Técnica LTDA, 500 p. 2012.
19. CHIESA, S.; RIETH, M.; AND CHING, T. **Evaluation of Activated Sludge Oxygen Uptake Rate Test Procedures**. Journal of Environmental Engineering 116 (3) (1990) 472–486.
20. COELHO, E. B. A. P. **Curso de formação de operadores de refinaria: aspectos ambientais de uma refinaria e respectivas formas de controle**. Curitiba: PETROBRAS, 46 p., 2002.

21. COELHO, A.; CASTRO, V. A.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JR, G. L. **Treatment of petroleum refinery sour water by advanced oxidation processes.** Journal of Hazardous Materials 137 (2006) 178-184.
22. COPP, J. B.; SPANJERS, H. **Respirometry in control of the activated sludge process: benchmarking control strategies.** International Water Association, 1 ed. 206 p. 2002.
23. COPP, J. B.; SPANJERS, H. **Simulation of respirometry-based detection and mitigation of activated sludge toxicity.** Control Engineering Practice 12 (2004) 305-313.
24. COSTA, A. G; FERREIRA, A. F; GUIMARÃES, P; CATUNDA, S. Y. C; VAN HAANDEL, A. **Respirometria aplicada no sistema de lodo ativado. Influência de interrupções da oxigenação sobre a viabilidade e atividade do lodo.** 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001.
25. COSTA, A. G; FERREIRA, A.F; VAN HAANDEL, A. **Monitoramento da atividade bacteriana de um sistema de lodos ativados bardenpho por meio da respirometria.** Engenharia Sanitária e Ambiental 12 (2007) 17-23.
26. DA SILVA, M. K. **Biorreatores com Membranas: uma alternativa para o tratamento de efluentes.** 2009. 196p. Tese de doutorado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS.
27. DI FABIO, S; MALAMIS, S; KATSOU, E; VECCHIATO, G; CECCHI, F; FATONE, F. **Optimization of Membrane Bioreactors for the Treatment of Petrochemical Wastewater under Transient Conditions.** AIDIC 32 (2013).
28. DIYA'UDDEEN, B. H.; DAUD, W. M. A. W.; AZIZ, A. R. A. **Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review.** Process Safety and Environmental Protection 89 (2011) 95-105.
29. EL-NAAS, M. H; AL-ZUHAIR, S; ALHAIJA, M. A. **Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon.** Chemical Engineering Journal 162 (2010) 997-1005.

30. ERICKSON, R.J. **An evaluation of mathematical models for the effects of pH and temperature on ammonia toxicity to aquatic organisms.** Water Research 19 (1985) 1047-1058.
31. FANG, H-Y; CHOU, M-S; HUANG, C-W. **Nitrification of ammonia-nitrogen in refinery wastewater.** Water Research 27 (1993) 1761-1765.
32. FERNANDES, J. G. S; VAN HAANDEL, A; CAVALCANTI, P. F. F; COURA, L. R. **Utilização da respirometria no controle operacional de sistemas aeróbios de tratamento de águas residuárias: a experiência da CERTEL.** Engenharia Sanitária e Ambiental 6 (2001) 131-137.
33. GARCIA-OCHOA, F.; GOMEZ, E.; SANTOS, V. E.; MERCHUK, J. C. **Oxygen Uptake Rate in microbial processes: An overview.** Biochemical Engineering Journal 49 (2010) 289-307.
34. GERMAIN, E.; STEPHENSON, T. **Biomass characteristics, aeration and oxygen transfer in membrane bioreactors: Their interrelations explained by a review of aerobic biological processes.** Environmental Science and Biotechnology 4 (2005) 223-233.
35. GERMAIN, E.; NELLES, F.; DREWS, A.; PEARCE, P.; KRAUME, M.; REID, E.; JUDD, S.J.; STEPHENSON, T. **Biomass effects on oxygen transfer in membrane bioreactors.** Water Research 41 (2007) 1038-1044.
36. GERNAEY, A. K.; PETERSEN, B.; OTTOY, J-P.; VANROLLEGHEM, P. **Activated sludge monitoring with combined respirometric- titrimetric measurements.** Water Research 35 (2001) 1280-1294.
37. GIKAS, P. **Kinetic responses of activated sludge to individual and joint nickel (Ni (II)) and cobalt (Co (II)): An isobolographic approach.** Journal of Hazardous Materials 143 (2007) 246-256.
38. GUIMARÃES, I. D. R. **Oxidação de compostos orgânicos contendo nitrogênio e enxofre empregando óxidos de ferro modificados.** 2011, 107p. Tese de doutorado em Agroquímica. Programa de Pós Graduação em Agroquímica, Lavras, MG.

39. GUTIÉRREZ, M; ETXEBARRIA, J; FUENTES, L. DE LAS. **Evaluation of wastewater toxicity: comparative study between Microtox® and activated sludge oxygen uptake inhibition.** Water Research 36 (2002) 919-924.
40. HAGMAN, M.; JANSEN, J.L.C. **Oxygen Uptake Rate measurements for application at wastewater treatment plants.** Water and Environmental Engineering 63 (2007) 131-138.
41. HEE JUN, B; MIYANAGA, K; TANJI, Y; UNNO, H. **Removal of nitrogenous and carbonaceous substances by a porous carrier-membrane hybrid process for wastewater treatment.** Biochemical Engineering Journal 14 (2003) 37-44.
42. HAN, J-C; LUI, Y; LIU, X ; ZHANG, Y ; YAN, Y-W ; DAI, R-H ; ZHA, X-S ; WANG, C-S. **The effect of continuous Zn (II) exposure on the organic degradation capability and soluble microbial products (SMP) of activated sludge.** Journal of Hazardous Materials 244-245 (2013) 489-494.
43. JENKINS, D. **The use of manometric methods in the study of sewage and trade wastes.** Wastewater Treatment (1960) 99-125.
44. JORDÃO, E. P., PESSÔA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos.** 3 ed., Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, 1997.
45. KHOSHFETRAT, A.B.; NIKAKHTARI, H.; SADEGHIFAR, M.; KHATIBI, M.S. **Influence of organic loading and aeration rates on performance of lab-scale upflow aerated submerged fixed-film bioreactor.** Process Safety and Environmental Protection 89 (2011) 193-197.
46. KORNBOONRASKA, T.; LEE, S.H. **Factors affecting the performance of membrane bioreactor for piggery wastewater treatment.** Bioresource Technology 100 (2009) 2926-2932.
47. LAERA, G; POLLICE, A.; SATURNO, D.; GIORDANO, C.; LOPEZ, A. **Zero net growth in a membrane bioreactor with complete sludge retention.** Water Research 39 (2005) 5241–5249.

48. LEONG, M. L.; LEE, K. M.; LAI, S. O.; OII, B. S. **Sludge characteristics and performances of the sequencing batch reactor at different influent phenol concentrations.** *Desalination* 270 (2011) 181-187.
49. LOVATEL, A. A. **Geração de EPS no tratamento de água residuária de refinaria de petróleo em MBR e sua influência em micro e ultrafiltração.** (Dissertação – Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011.
50. MADONI, P.; DAVOLI, D.; GORBI, G.; VESCOVI, L.; **Toxic effect of heavy metals on the activated sludge protozoan community.** *Water Research* 30 (1996) 135-141.
51. MADONI, P.; DAVOLI, D.; GUGLIELMI, L. **Response of SOUR and AUR to heavy metal contamination in activated sludge.** *Water Research* 33 (1998) 2459-2464.
52. MALAMIS, S.; ANDREADAKIS, A.; MAMAI, D.; NOUTSOPOULOS, C. **Investigation of long-term operation and biomass activity in a membrane bioreactor system.** *Water Science and Technology* 9 (2001) 1906-1912.
53. MONTGOMERY, H. A. C. **The determination of biochemical oxygen demand by respirometric methods.** *Water Research* 1 (1967) 631-662.
54. MARIANO, J.B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo.** 2001. 289 p. Dissertação de Mestrado em Ciência em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.
55. MENDONÇA, A. S. F.; REIS, J. A. T. **Análise técnica dos novos padrões brasileiros para amônia em efluentes e corpos d'água.** *Engenharia Sanitária e Ambiental* 14 (2009) 353-362.
56. METCALF AND EDDY; TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. David. **Wastewater engineering: treatment and reuse.** 4. ed. Boston: McGraw-Hill, 2003. 1819 p.
57. MISSIAGGIA, V. **Implantação do reuso de efluentes com objetivo de despejo zero em uma indústria de papelão ondulado.** 2013. 124 p. Trabalho de Conclusão de Curso – UCS, Caxias do Sul- RS.

58. NG, A. N. L.; KIM, A. S. **A mini-review of modeling studies on membrane bioreactor (MBR) treatment for municipal wastewaters.** *Desalination* 212 (2007) 261-281.
59. NOGUEIRA, R; MELO, L.F; PURKHOLD, U; WUERTZ, S; WAGNER, M. **Nitrifying and heterotrophic population dynamics in biofilm reactors: effects of hydraulic retention time and the presence of organic carbon.** *Water Research* 36 (2002) 469-481.
60. PESTANA, M. **Apostila tratamento de efluentes.** Centro Federal de Educação Tecnológica. Bahia , 2013.
61. PICKBRENNER, K. **Uso de Reator Sequencial em Batelada (RSB) para Pós-tratamento de Efluente de Reator Anaeróbio.** 2002. 194p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre- RS.
62. PORTO, A. L. **Uso da respirometria para caracterização da atividade metabólica de bactérias heterotróficas.** 2007. 77 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB.
63. PUIGAGUT, J; SALVADÓ, H; GARCÍA, J. **Short-term harmful effects of ammonia nitrogen on activated sludge microfauna.** *Water Research* 39 (2005) 4397-4404.
64. QIN, J. J.; OO, M. H.; TAO, G.; KEKRE, K. A. **Feasibility study on petrochemical wastewater treatment and reuse using submerged MBR.** *Journal of Membrane Science* 293 (2007) 161-166.
65. RAMALHO, R. S. **Introduction to wastewater treatment processes.** 2. ed. San Diego: Academic, 580 p., 1983.
66. REN, SHIJIN. **Assessing Wastewater Toxicity to Activated Sludge: recent research and developments.** *Environment International* 30 (2004) 1151-1164.
67. RICCO, G; TOMEI, M. C; RAMADORI, R. LAERA, G. **Toxicity assessment of common xenobiotic compounds on municipal activated sludge: comparison between respirometry and Microtox.** *Water Research* 38 (2004) 2103-2110.
68. ROS, M. **Respirometry of activated sludge.** Lancaster: Technomic, 1993.

69. SANTOS, T. G. **Utilização da respirometria para avaliar o grau de toxicidade de poluentes prioritários em sistemas biológicos de tratamento de águas residuárias.** 2007. 96 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB.
70. SCHMIDELL, W; LIMA, U.A; AQUARONE, E; BORZANI, W. **Biotecnologia Industrial**, v.2, 541p., 2001.
71. SCHMIDELL, W.; SOARES, H. M.; ETCHEBEHERE, C.; MENES, R. J.; BERTOLA, N. C.; CONTRERAS, E. M. **Tratamento Biológico de Águas Residuárias.** 720p. 2007.
72. SERRA, I. S. D; COSTA, A. J. M. P; ALEM, P. S. **Adaptação de lodos ativados convencionais para tratamento de efluentes líquidos com elevadas concentrações de fenol e nitrogênio amoniacal.** 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2003.
73. SHOKROLLAHZADEH, S; AZIZMOHSENI, F; GOLMOHAMMAD, F; SHOKOUHI, H; KHADEM HAGHIGHAT, F. **Biodegradation potential and bacterial diversity of a petrochemical wastewater treatment plant in Iran.** *Bioresource Technology* 99 (2008) 6127-6133.
74. SILVA, DA. A. J. **Biodessulfatação com posterior oxidação parcial do sulfeto em reatores operado sem bateladas sequenciais.** 2005, 188p. Tese de doutorado em Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos, SP.
75. SPANJERS, H; VANROLLEGHEM, P; OLSSON, G; DOLD, P. **Respirometry in control of the activated sludge process.** *International Water Association* 1 ed. 64 p. 1996.
76. SPAGNI A; MARSILI-LIBELLI S. **Nitrogen removal via nitrification in a sequencing batch reactor treating sanitary landfill leachate.** *Bioresource Technology* 100 (2009) 609–614.
77. STROTMANN, U. J; GELDERN, A; KUHN, A; GENDING, C; KLEIN, S. **Evaluation of a respirometric test method to determine the heterotrophic yield coefficient of activated sludge bacteria.** *Chemosphere* 38 (1999) 3555 - 3570.

78. SUBTIL, E. L. **Avaliação da redução de sulfato e produção de sulfeto dissolvido em reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) tratando esgoto sanitário em escala real.** 2007. 100 p. Dissertação de mestrado – UFES, Vitória- ES.
79. TAKESHITA, E. V. **Simulação numérica da descarga de efluentes líquidos das indústrias do petróleo e gás em mananciais hídricos.** 2003. 82 p. Trabalho de conclusão de curso – UFSC, Florianópolis- SC.
80. TISDALE, S.L; NELSON, W.L; PEATON, J.D; HAVLIN J.L. **Soil fertility and fertilizers.** 5ª ed., New York, 1985.
81. VAIOPOULOU, E; MELIDIS, P; AIVASIDIS, A. **Sulfide removal in wastewater from petrochemical industries by autotrophic denitrification.** Water Research 39 (2005) 4101-4109).
82. VAN HAANDEL, A. C; MARAIS, G. **O comportamento do sistema de lodo ativado: teoria e aplicações para projetos e operações.** Campina Grande 469 p. 1999.
83. VANELLI, C.A. **Conservação de água em refinaria de petróleo: O caso REVAP.** 2004. 151 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Energia – Universidade Federal de Itajubá.
84. VANNINI, C.; MUNZ, G.; MORI, G.; LUBELLO, C.; VERNI, F.; PETRONI, G. **Sulphide oxidation to elemental sulfur in a membrane bioreactor: Performance and characterization of selected microbial sulphur-oxidizing community.** Systematic and Applied Microbiology 31 (2008) 461-473.
85. VANROLLEGHEM, P. A. **Principles of Respirometry in Activated Sludge Wastewater Treatment.** 2002. 19f. Department of applied Mathematics Biometrics and Process Control, 2002. Disponível em: <www:http://biomath.rug.ac.br>. Acesso em: 17 jan. 2012.
86. VAZOLLÉR, R. F. **Microbiologia de lodos ativados.** São Paulo: CETESB, 1989.
87. VERONESE, C. G. **Estudo de tratabilidade dos efluentes da refinaria do vale do Paraíba (REVAP).** 2013, 282p. Dissertação de mestrado em Engenharia de Processos. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias. Caxias do Sul, RS.

88. VERRECHT, B; MAERE, T; NOPENS, I; BREPOLS, C; JUDD, S. **The cost of a large-scale hollow fiber MBR.** *Water Research* 44 (2010) 5274-5283.
89. VIANA, P. Z. **Biorreator com membrana aplicado ao tratamento de esgotos domésticos: avaliação do desempenho de módulos de membranas com circulação externa.** Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2004, 175 p.
90. VIEIRO, A. F. **Avaliação do desempenho de um biorreator com membranas submersas para tratamento de efluentes.** 2006. 190 p. Tese de doutorado – UFRJ, Rio de Janeiro – RJ.
91. VIEIRO, A. F.; MELO, T. M.; TORRES, A. P. R.; FERREIRA, N. R.; SANT’ANNA JR, G. L.; BORGES, C. P.; SANTIAGO, V. M. J. **The effects of long-term feeding of high organic loading in a submerged membrane bioreactor treating oil refinery wastewater.** *Journal of Membrane Science* 319 (2008) 223-230.
92. VON SPERLING, M. **Lodos Ativados: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 415 p, 1997.
93. VON SPERLING, M. **Lodos Ativados: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2002.
94. VUKOVIC, M.; BRISKI, F.; MATOSIC, M.; MIJATOVIC, I. **Analysis of the activated sludge process in an MBR under starvations conditions.** *Chemical Engineering Technology* 29 (2006) 357-363.
95. WAKE, H. **Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment.** *Estuarine Coastal and Shelf Science* 62 (2005) 131-140.
96. WANG S. G; LIU X. W; GONG W. X; GAO B. Y; ZHANG D. H; YU H. Q; **Aerobic granulation with brewery wastewater in a sequencing batch reactor.** *Bioresource Technology* 98 (2007) 2142–2147.

97. WANG, F; DING, Y; GE, L; REN, H; DING, L. **Effect of high-strength ammonia nitrogen acclimation on sludge activity in sequencing batch reactor.** Journal of Environmental Sciences 22 (2010) 1683-1688.
98. WISZNIOWSKI, J; ZIEMBINSKA, A; CIESIELSKI, S. **Removal of petroleum pollutants and monitoring of bacterial community structure in a membrane bioreactor.** Chemosphere 83 (2011) 49-56.
99. YAVUZ, Y; KOPARAL, A. S; OGUTVEREN, U. B. **Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods.** Desalination 258 (2010) 201-205.
100. ZAROONI, M. A; ELSHORBAGY, W. **Characterization and assessment of Al Ruwais refinery wastewater.** Journal of Hazardous Materials 136 (2006) 398-405.

ANEXO

VALIDAÇÃO DO MÉTODO RESPIROMÉTRICO APLICADO NO TRABALHO**I. INTRODUÇÃO**

Na literatura, diferentes formas de medição de OUR são descritas. Um quesito que gera controvérsia é a presença ou ausência de *headspace* nos respirômetros. Alguns pesquisadores utilizam o método de respirometria aeróbia com a presença de *headspace* nos respirômetros, porém existem métodos que se estabelecem a necessidade de inexistência do *headspace* como uma forma de assegurar que não ocorra a interferência do oxigênio acima do meio líquido sobre a determinação do seu consumo pela biomassa microbiana. Assim, a variação da concentração de oxigênio dissolvido seria decorrente apenas do consumo microbiano, não ocorrendo um possível acréscimo da transferência da fase gasosa para a fase líquida. Segundo Helle (1999) e Spanjers *et al.* (1996) o respirômetro deve estar completamente cheio com a amostra para evitar problemas com a transferência de massa.

Por outro lado, em muitos estudos, é utilizado o respirômetro com *headspace*.

Figura I: Respirômetro Beluga

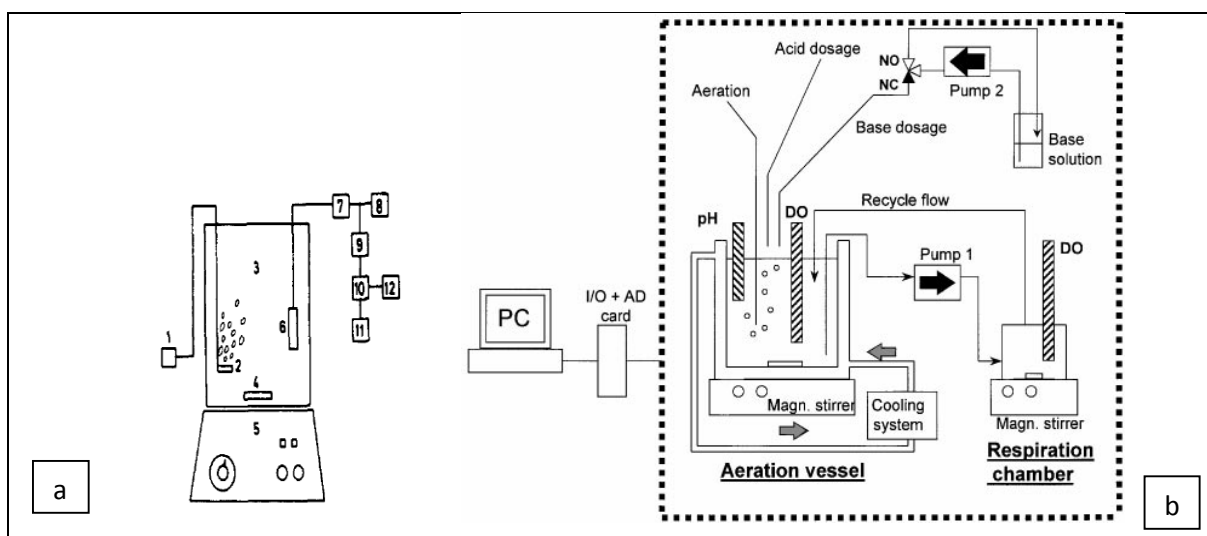


Fonte: Porto, 2007.

Derks (2007), Santos (2007) e Porto (2007) utilizaram um respirômetro Beluga modelo S32c, desenvolvido no Departamento de Engenharia Elétrica da UFCG – Universidade Federal de Campina Grande. Este modelo é similar ao utilizado nos testes realizados nesta dissertação, consistindo em um respirômetro automatizado acoplado a um computador que faz a aquisição dos dados de oxigênio dissolvido de forma automática. Porém o reator é totalmente aberto (Figura I).

Ros *et al.* (1988) e Gernaey *et al.* (2001) também utilizaram um respirômetro aberto, para a obtenção do valor da velocidade de consumo de oxigênio (Figura II).

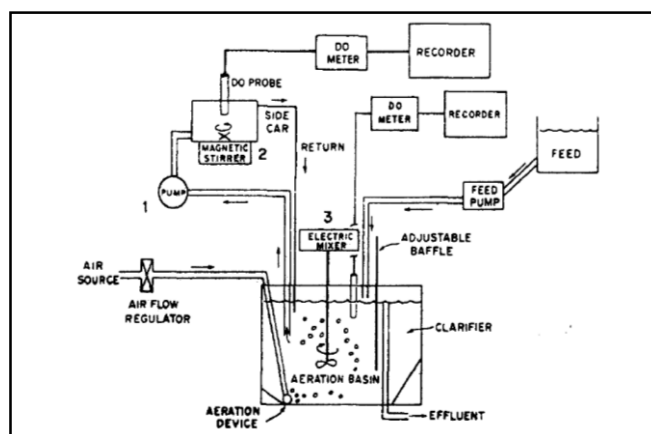
Figura II: respirômetro aberto (a) e respirômetro aberto (b)



Fonte: Ros *et al.*, 1988 (a), Gernaey *et al.*, 2001 (b).

Clarke *et al.* (1978), desenvolveram um respirômetro fechado contínuo de 11 litros e era alimentado com 10 litros de licor, ou seja, com *headspace* de 1 litro (Figura III).

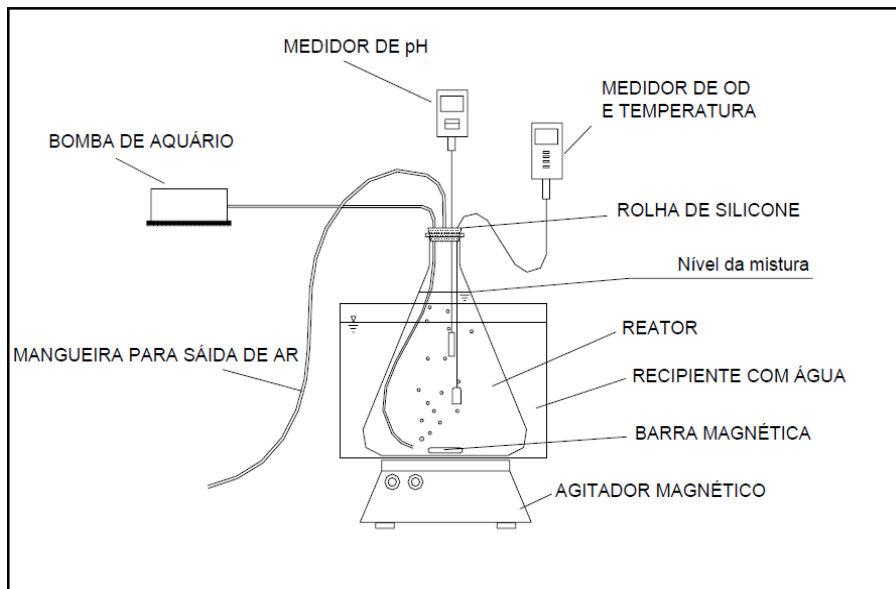
Figura III: Respirômetro com *headspace*



Fonte: Clarke *et al.*, 1978.

Batista *et al.* (2002) utilizaram um respirômetro semi fechado, com restrito contato com o meio externo e com *headspace*, conforme Figura IV.

Figura IV: Respirômetro semifechado com *headspace*



Fonte: Batista *et al.*, 2002.

Nesta dissertação, a técnica utilizada foi denominada como Método Dinâmico com *headspace* para a determinação da velocidade de consumo de oxigênio. Esta denominação (método dinâmico) é apresentada por Schmidell *et al.* (2001), onde é empregada uma sonda de oxigênio dissolvido diretamente no reator, não importando o tamanho do *headspace* presente, para que seja determinada a diminuição da concentração de oxigênio dissolvido quando a aeração é interrompida.

II. METODOLOGIA

II.1. Testes para a validação do método respirométrico

Para a consolidação e validação desta metodologia descrita por Schmidell *et al.* (2001), três testes foram realizados. Os dois primeiros consistiram em verificar a influência da presença do *headspace* nos resultados finais da OUR.

No primeiro teste, foi realizada a determinação respirométrica aeróbia na condição padrão, na presença do *headspace*, e no segundo teste foi realizado o teste respirométrico sem a existência de *headspace*.

Um terceiro teste foi ainda realizado com o fim de verificar se ocorria transferência de oxigênio da fase gasosa para o meio líquido durante os testes respirométricos. Para tanto, uma parcela do sobrenadante presente no tambor onde a biomassa era acondicionada foi coletada e aquecida até a ebulição, a fim de inativar os microrganismos presentes. Após, um volume de 270 mL da suspensão foi transferida para o respirômetro e a concentração de oxigênio dissolvido foi zerada com o auxílio de nitrogênio gasoso. Em seguida, a atmosfera gasosa do frasco (*headspace*) foi substituída por ar, o sistema foi mantido sob agitação e a variação da concentração de oxigênio dissolvido ao longo do tempo foi anotada.

III. RESULTADOS E DISCUSÃO

III.1. Avaliação da interferência do *headspace*

A seguir são apresentados os resultados para os três ensaios que visaram avaliar a interferência da presença do *headspace* nos testes respirométricos.

III.1.1. Teste com *headspace*

O primeiro estudo realizado foi com *headspace*, seguindo metodologia descrita no item 4.5.1.

A biomassa utilizada no teste era proveniente de indústria de embalagens de papelão ondulado, mantida no laboratório sob alimentação com o efluente da mesma empresa. Foram realizados dois testes em duplicata com três saturações de OD em cada teste. A Tabela I apresenta os resultados dos testes.

Tabela I: Valores da SOUR para o teste respirométrico com *headspace*

	SOUR (mgO ₂ .d ⁻¹ .mgSSV ⁻¹) (teste 1)			Concentração de Sólidos (mg.L ⁻¹)
Reator 1	0,574	0,583	0,606	10.520
Reator 2	0,318	0,335	0,351	10.520
	SOUR (mgO ₂ .d ⁻¹ .mgSSV ⁻¹) (teste 2)			Concentração de Sólidos (mg.L ⁻¹)
Reator 1	0,350	0,350	0,347	10.630
Reator 2	0,437	0,454	0,447	10.630

Fonte : o autor, 2013.

Em cada teste, foram obtidos três valores de SOUR a partir das três saturações em oxigênio dissolvido. No reator 1 do teste 1, pôde-se perceber que ocorreu uma reprodutibilidade entre os três consumos. No segundo consumo, o valor da SOUR foi 1,6% maior do que no primeiro consumo. Já no terceiro consumo, o valor da SOUR foi 5,6% maior em relação ao primeiro consumo.

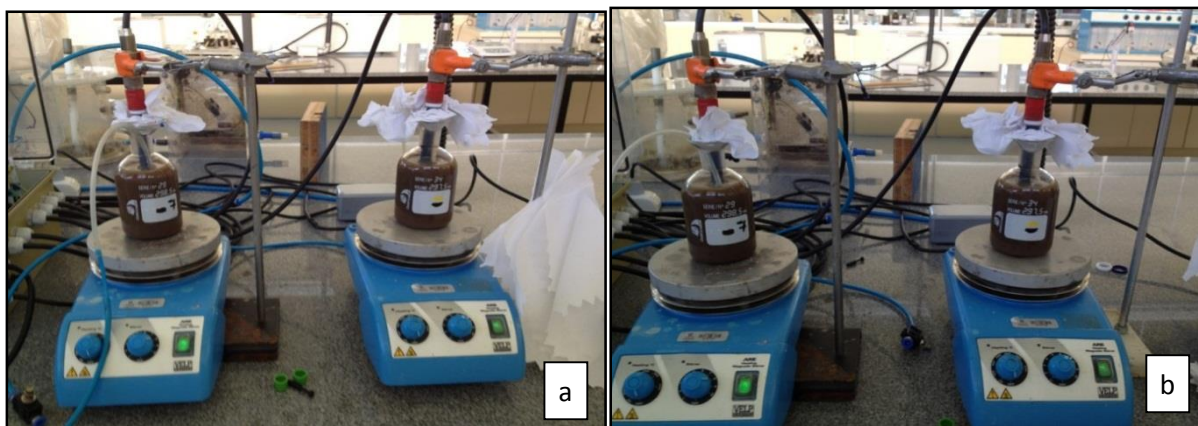
Uma reprodução de resultados para SOUR foi observada no reator 2 do teste 1, em que no segundo consumo o valor da SOUR foi 5,4% maior do que no primeiro consumo. Já o terceiro consumo o valor da SOUR foi 10,3% em relação ao primeiro consumo.

No teste 2, a proximidade dos valores de SOUR nos três consumos também pôde ser constatada, visto que no reator 1 do teste 2 o valor da SOUR durante o segundo consumo foi $0,350 \text{ mgO}_2 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{mgSSV}^{-1}$, exatamente o mesmo determinado no primeiro consumo. No terceiro consumo, a SOUR foi 0,67% menor em relação aos demais consumos.

No reator 2 do teste 2, o valor da SOUR durante o segundo consumo foi 3,7 % maior do que no primeiro consumo, enquanto no terceiro consumo a SOUR foi 2,2% maior em relação ao primeiro.

Na Figura V, pode-se observar que tanto antes da primeira aeração (a) quanto depois da última aeração (b), o nível de líquido no interior dos respirômetros foi praticamente o mesmo, não tendo ocorrido extravasamento.

Figura V: Teste de SOUR com *headspace* antes do início do ensaio (a) e ao final do ensaio (b)



Fonte: o autor, 2013.

III.1.2. Teste sem *headspace*

O segundo estudo realizado foi desenvolvido igualmente como descrito na metodologia; neste caso, porém, não foi deixado um *headspace*. Foram realizados dois testes em duplicata com três saturações de OD em cada teste.

Em cada teste foi obtido três valores de SOUR, proveniente das três saturações de oxigênio dissolvido. A Tabela II apresenta os resultados alcançados.

Tabela II: Valores da SOUR para o teste respirométrico sem *headspace*

	SOUR ($\text{mgO}_2 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{mgSSV}^{-1}$) (teste 1)			Concentração de Sólidos ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
Reator 1	0,538	0,608	0,690	10.520
Reator 2	0,336	0,376	0,432	10.520
	SOUR ($\text{mgO}_2 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{mgSSV}^{-1}$) (teste 2)			Concentração de Sólidos ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
Reator 1	0,333	0,506	0,419	10.630
Reator 2	0,561	0,534	0,519	10.630

Fonte: o autor, 2013.

Nos resultados dos ensaios respirométricos sem *headspace*, percebe-se uma grande diferença entre os resultados dos consumos de oxigênio. No segundo consumo do reator 1 do teste 1, o valor da SOUR foi 12,9% maior do que no primeiro consumo. Já, no terceiro consumo o valor da SOUR foi 28,3% maior em relação ao primeiro consumo.

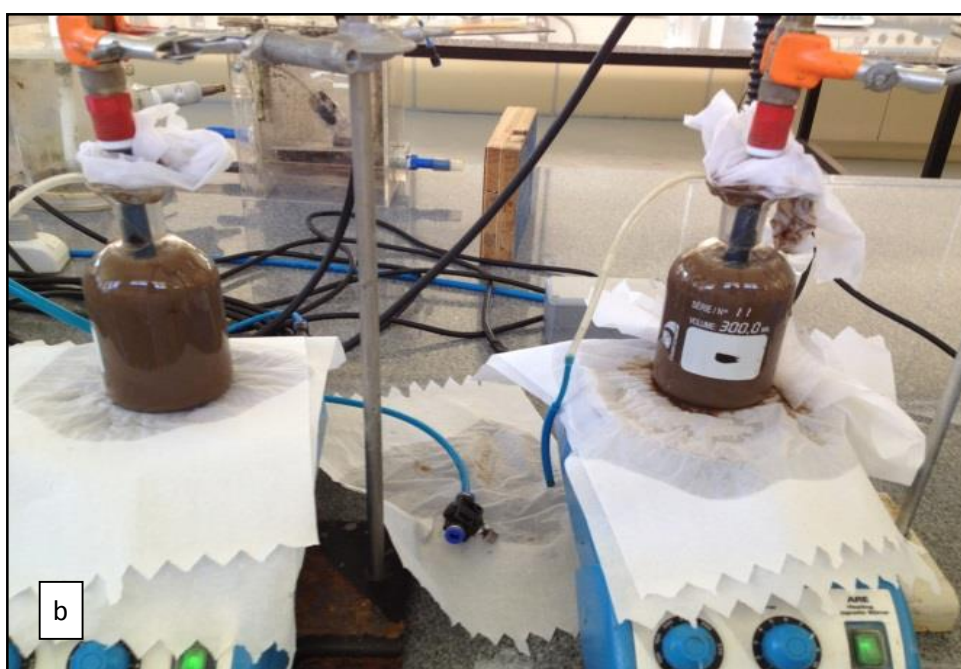
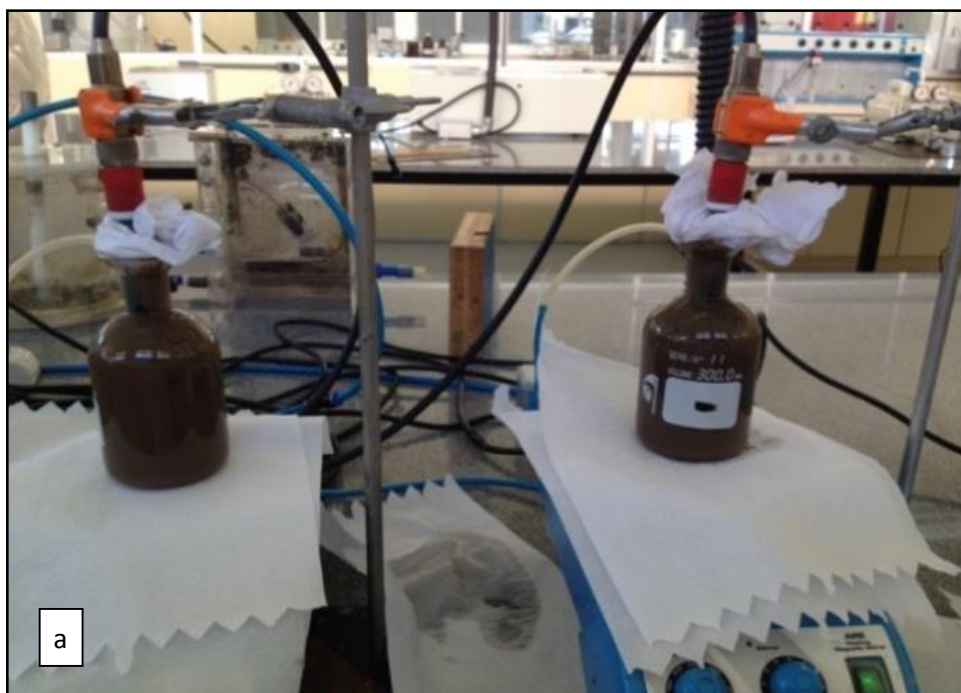
O mesmo comportamento pode ser percebido no reator 2 do teste 1, em que no segundo consumo o valor da SOUR foi 12% maior do que no primeiro consumo. Já o terceiro consumo o valor da SOUR foi 28,6% em relação ao primeiro consumo.

Durante o teste 2, a diferença entre o segundo e o primeiro consumos é ainda maior, visto que o valor da SOUR durante o segundo consumo foi $0,506 \text{ mgO}_2 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{mgSSV}^{-1}$ e o valor da SOUR durante o primeiro consumo foi 51,7% maior. Já no terceiro consumo o valor da SOUR foi 16,9% maior em relação ao primeiro consumo.

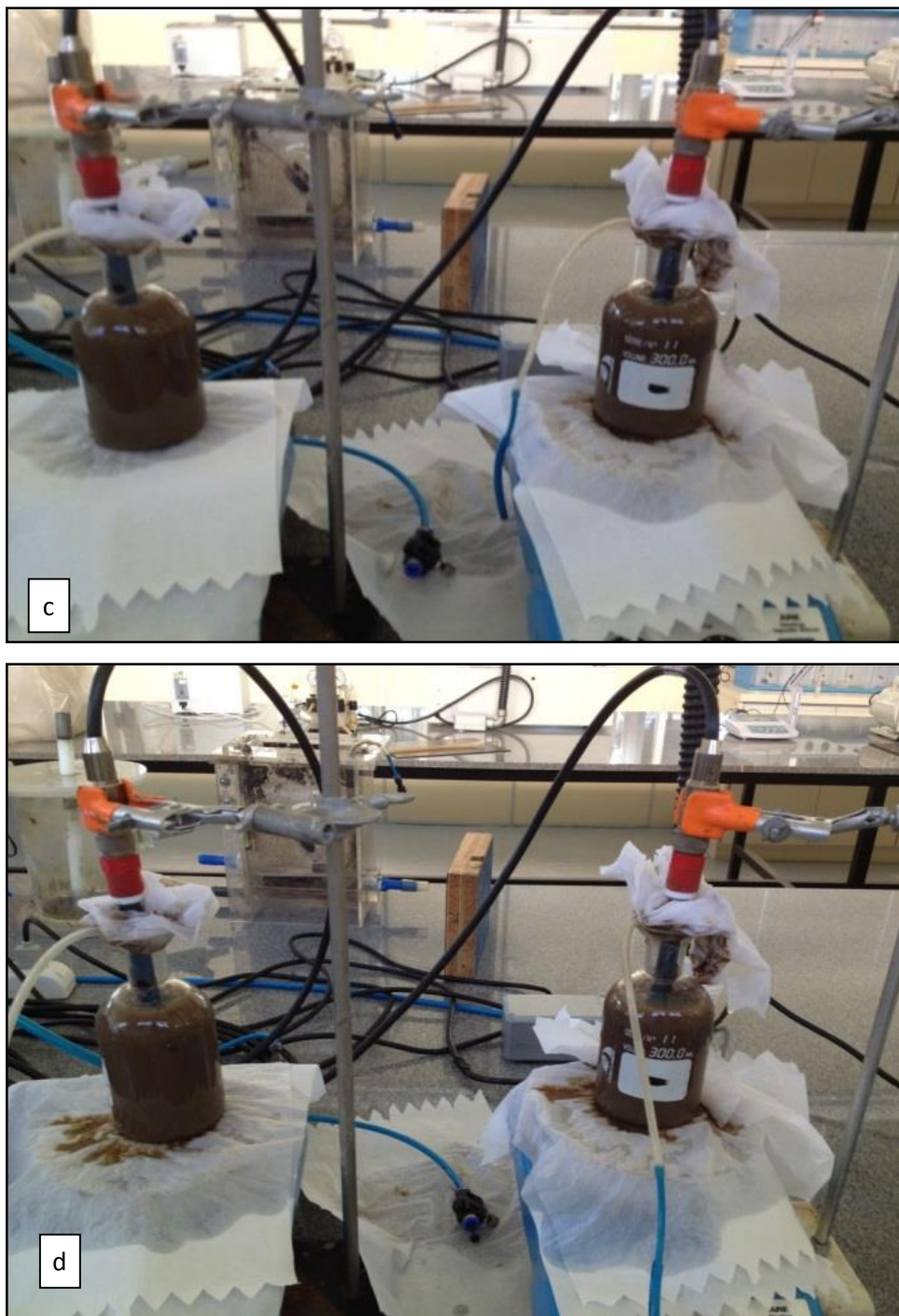
No reator 2 do teste 2 o valor da SOUR durante o segundo consumo foi 4,8 % menor do que no primeiro consumo, enquanto no terceiro consumo o valor da SOUR foi 7,5% maior em relação ao primeiro consumo.

Na Figura VI, pode-se verificar que antes da primeira aeração (a) o respirômetro se encontrava cheio, já após a primeira (b), segunda (c) e terceira (d) aerações o nível de líquido no interior dos respirômetros apresentou uma variação significativa.

Figura VI: Teste de SOUR sem *headspace* antes do início do ensaio (a), após o primeiro consumo (b), após o segundo consumo (c) e após o terceiro consumo (d).



Continuação Figura VI: Teste de SOUR sem *headspace* antes do início do ensaio (a), após o primeiro consumo (b), após o segundo consumo (c) e após o terceiro consumo (d).



Fonte: o autor, 2013.

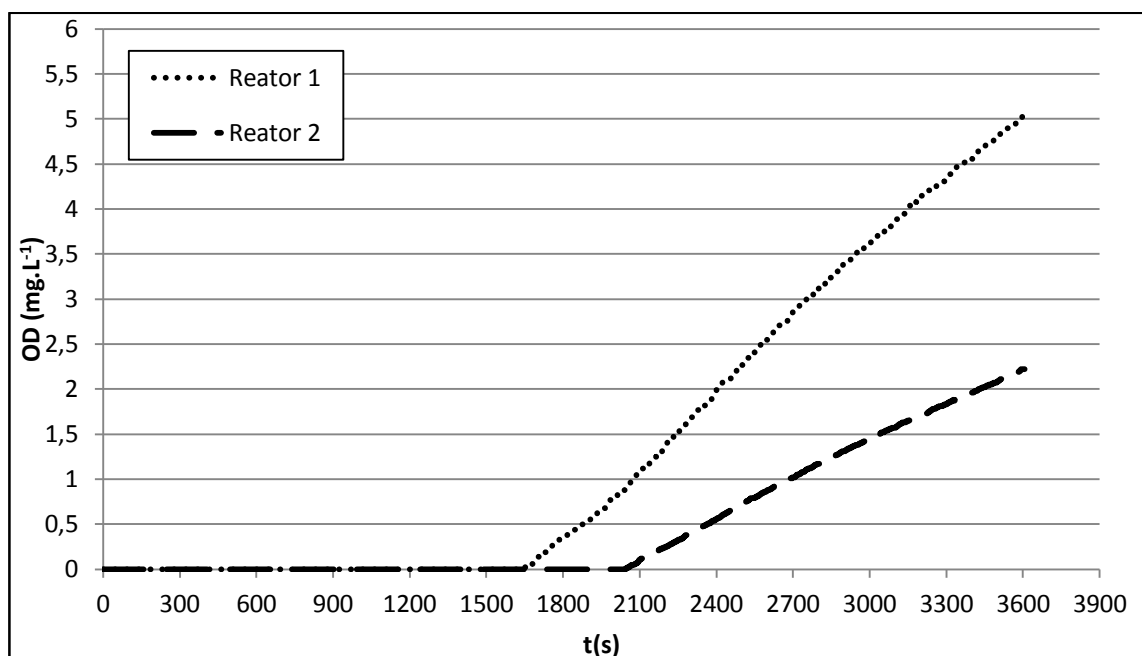
Devido à grande variação de volume entre os três consumos de oxigênio do teste respirométrico sem *headspace*, os valores obtidos para a SOUR variaram significativamente, chegando a uma diferença de 51,7% entre o segundo e o primeiro valor da SOUR no teste 2, no reator 2.

Comparando os testes realizados com e sem a presença de *headspace* é verificado que, no primeiro consumo de oxigênio dissolvido, não é obtida uma variação significativa entre os valores de SOUR medidos.

III.2. Teste para verificar a transferência de oxigênio para o meio líquido

Foram realizados testes de transferência de oxigênio do *headspace* para o meio líquido para avaliar alguma possível interferência desta parcela sobre a técnica respirométrica na forma realizada neste trabalho (Figura VII).

Figura VII: Concentração de oxigênio dissolvido em função do tempo durante o teste de transferência de oxigênio do *headspace* para o meio líquido



Fonte: o autor, 2013.

No reator 1, a transferência de oxigênio para o meio líquido começou a ser detectada em aproximadamente 28 minutos, enquanto no reator 2, observou-se a presença de oxigênio dissolvido na fase líquida após cerca de 33 minutos. Após tempos desta ordem, os testes respirométricos já teriam sido finalizados, o que mostra que a presença do *headspace* não influencia na medição do consumo de oxigênio dissolvido nos ensaios.

A força motriz para a transferência de massa interfásica era a máxima possível, visto que a concentração de oxigênio dissolvido na fase líquida era nula e a fração molar do gás no *headspace* era a máxima possível. Nos testes respirométricos, por outro lado, a determinação

teria início com a concentração de oxigênio praticamente na saturação, o que, num primeiro momento, inviabilizaria a transferência de massa. No decorrer do tempo, ocorre uma queda de OD, o que, em princípio, poderia favorecer a transferência da fase gasosa para a fase líquida; porém, ocorreria também um concomitante aumento da concentração de CO₂ na fase gasosa, significando redução da fração molar de oxigênio, prejudicando a dissolução do O₂ do *headspace* no meio líquido.

IV. CONCLUSÕES

Pode-se concluir que os testes respirométricos utilizando reatores com *headspace* apresentam valores com uma menor variação entre os ensaios. Dessa forma, há uma maior confiabilidade nos valores de SOUR medidos.

Nos testes para verificar a transferência de oxigênio, pode-se verificar que a transferência inicia em torno de 30 minutos após o início do teste, sendo este tempo maior do que o de duração dos teste de respirometria aeróbia, o que mostra que a presença do *headspace* não influencia na medição do consumo de oxigênio dissolvido nos ensaios.

REFERÊNCIAS

1. BATISTA, E. B. F; FERREIRA, E. D. S; BERNARDES, R. S. **Desenvolvimento e adaptação de metodologia e equipamentos simplificados para análises respirométricas em meio líquido.** Simpósio de Recursos Hídricos do Centro Oeste (2002). Meio digital.
2. CLARKE, A. N; ECKENFELDER, W. W; MCMULLEN, E. D. **Development of a continuous respirometer.** Water Research 12 (1978) 799-804.
3. DERKS, Y. M. **Uso da respirometria para avaliar a influência de fatores operacionais e ambientais sobre a cinética de nitrificação.** 2007. 103p. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande, PB.
4. GERNAEY, A. K.; PETERSEN, B.; OTTOY, J-P.; VANROLLEGHEM, P. **Activated sludge monitoring with combined respirometric- titrimetric measurements.** Water Research 35 (2001) 1280-1294.

5. HELLE, S. **A respirometric investigation of the activated sludge treatment of BKME during steady state and transient operating conditions.** 1999. 425p. Tese de doutorado. University of British Columbia.
6. PORTO, A. L. **Uso da respirometria para caracterização da atividade metabólica de bactérias heterotróficas.** 2007. 77 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB.
7. ROS, M; DULAR, M; FARKAS, P. A. **Measurement of respiration of activated sludge.** Water Research 22 (1988) 1405-1411.
8. SANTOS, T. G. **Utilização da respirometria para avaliar o grau de toxicidade de poluentes prioritários em sistemas biológicos de tratamento de águas residuárias.** 2007. 96 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB.
9. SCHMIDELL, W; LIMA, U.A; AQUARONE, E; BORZANI, W. **Biotecnologia Industrial**, v.2, 541p., 2001.
10. SPANJERS, H; VANROLLEGHEM, P; OLSSON, G; DOLD, P. **Respirometry in control of the activated sludge process.** International Water Association 1 ed. 64 p. 1996.