

## **II.1421- AVALIAÇÃO DE TRATABILIDADE DO CIANETO EM LODOS ATIVADOS E SUA TOXICIDADE - USO DA RESPIROMETRIA NO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS**

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

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

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

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

**Carla Santos Maciel<sup>(3)</sup>**

Engenharia Ambiental e Sanitária pela UNIJORGE. Salvador-BA.

**Mauro Freitas Salatiel<sup>(4)</sup>**

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

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

### **RESUMO**

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

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

### **INTRODUÇÃO**

A tecnologia de tratamento de efluentes utilizada é predominantemente por processo biológico do tipo Lodos Ativados. A Estação de Tratamento de Efluentes vem tratando ininterruptamente há mais de 40 anos os efluentes industriais provenientes de aproximadamente 60 indústrias do complexo petroquímico.

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

Especificamente no caso dos efluentes com cianeto, uma das preocupações está associada à sua biodegradabilidade nos reatores biológicos. É fato que concentrações acima da capacidade de tratamento demandam controle de processo nos sistemas de tratamento de efluentes.

No caso específico do cianeto, quando for abordado este parâmetro neste relatório devemos associar ao composto cianeto de sódio.

A presente avaliação de tratabilidade visa conhecer os aspectos qualitativos e quantitativos da capacidade de tratamento da ETE na presença de cianeto a partir de estudos específicos em planta piloto para avaliar a biodegradabilidade do cianeto com uso da técnica de respirometria.

Com a obtenção dos respirogramas, torna-se possível verificar eventuais reduções na taxa de consumo de oxigênio quando da presença de cianeto, tendo por base a cinética de Monod.

### **OBJETIVO**

Avaliar os efeitos da toxicidade aguda quando da presença do cianeto em sistemas de tratamento biológico por lodos ativados. Estabelecer a concentração máxima de Cianeto de Sódio a ser tratada na Estação de Tratamento de Efluentes que não proporcione impactos no desempenho do processo biológico de tratamento e na qualidade do efluente final tratado.

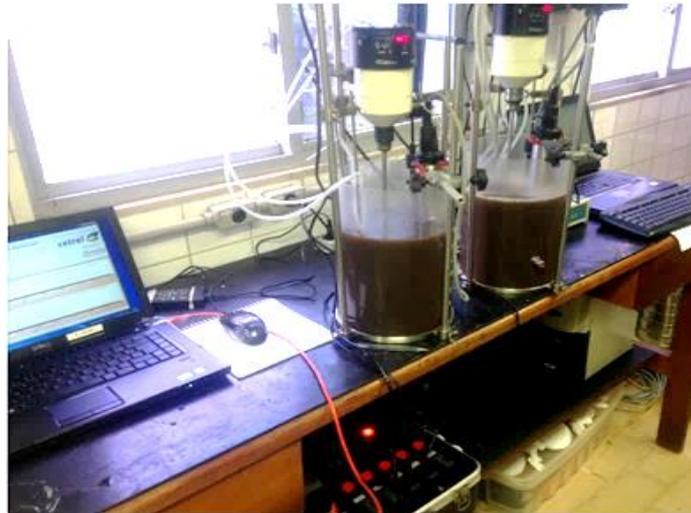
Obter e avaliar o perfil respirométrico do licor misto dos reatores biológicos da ETE quanto aos organismos autotróficos e heterotróficos quando da presença do cianeto.

## METODOLOGIA

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

Através da respirometria e, conseqüentemente, a determinação da TCO é possível evidenciar uma possível redução da atividade metabólica dos microrganismos autotróficos e/ou heterotróficos logo após a adição de poluentes específicos, neste caso, o cianeto.

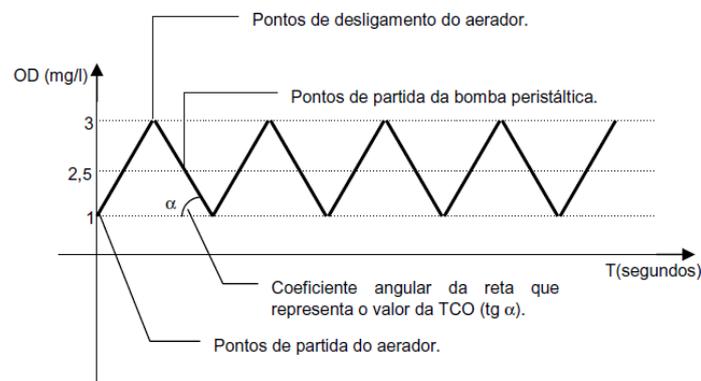
A Figura 1 mostra a planta piloto utilizada para realização da avaliação de tratabilidade. Foram utilizadas duas unidades piloto de modo a permitir análise em duplicata.



**Figura 1: Planta Piloto utilizada nos experimentos.**

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

O princípio de funcionamento do respirômetro baseia-se no consumo de oxigênio dissolvido (OD), sendo o perfil ilustrado na Figura 2. São estabelecidos limites superior e inferior para a concentração de OD, composto por períodos com e sem aeração. Durante os períodos com aeração, a concentração de OD sobe até atingir seu valor máximo (OD<sub>sup</sub>), quando, então, a aeração é interrompida, havendo redução na concentração de OD pelas bactérias, até chegar à concentração de OD mínima (OD<sub>inf</sub>), pré-estabelecida.



**Figura 2: Perfil do oxigênio dissolvido no cálculo da TCO. Fonte: Adaptado de Cetrel, 2008.**

Para o caso da Figura 2, a TCO representará a inclinação durante o consumo de oxigênio dissolvido entre 3 e 1 mg/L, assim o comportamento do gráfico assemelha-se a um “zig-zag” entre os valores 1 e 3 (FERNANDES et al. 2001). A Equação 1 resume o cálculo da TCO.

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

Onde:

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

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

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

Δt = Variação de tempo.

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

Se nenhum dos mecanismos ocorrerem, o material será lançado no efluente tratado final. Em se tratando de cianeto espera-se que ocorra aumento da concentração no interior dos reatores e conseqüentemente no efluente tratado final.

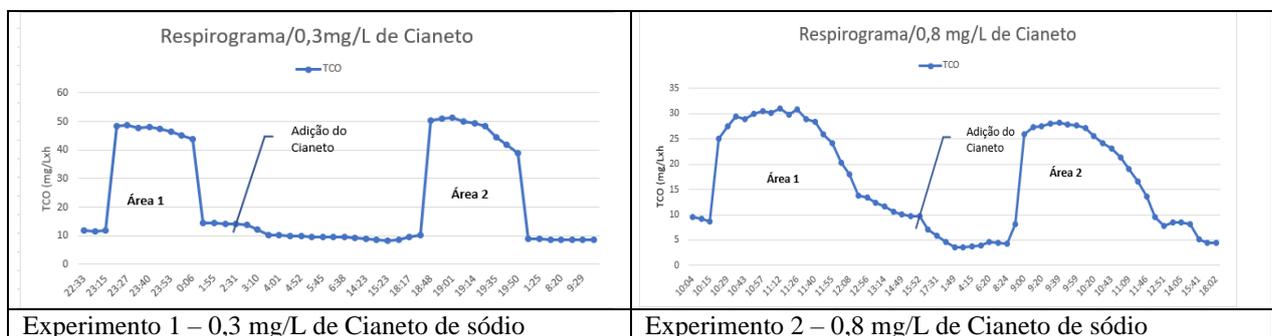
Os ensaios foram realizados sob aquecimento de modo a refletir com fidelidade a temperatura em escala real, que opera na faixa de 33°C a 39°C, pois “a temperatura exerce dois efeitos significantes sobre a população microbiana no lodo: (1) afeta a taxa de difusão de substratos e nutrientes na célula bacteriana e (2) afeta a taxa da atividade enzimática”, em consonância com PUC (2018). Nos reatores, foi utilizado o licor misto (poluente e/ou substrato + lodo ativado) proveniente do sistema de tratamento por lodos ativados, pois representam fielmente as condições de tratamento de uma ETE.

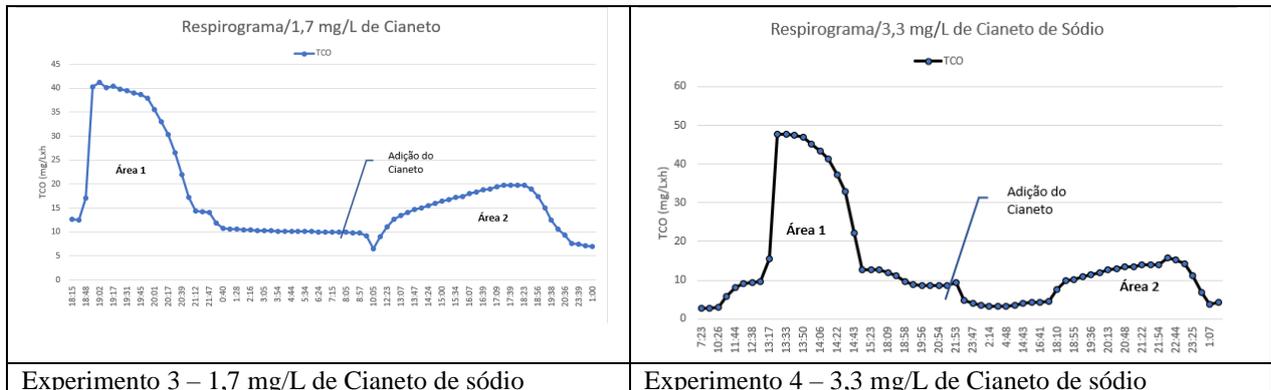
Inicialmente, o licor misto é adicionado aos reatores e a respiração endógena é atingida, com a TCO de menor valor, aproximadamente 10 mg/L.h. Em seguida, adiciona-se o poluente ou efluente, denominado de substrato. Após a utilização do substrato e o retorno à fase endógena, obtêm-se o perfil respirométrico.

## RESULTADOS OBTIDOS

### Experimento com autotróficas

Nos experimentos abaixo apresentados na Figura 3, foram adicionados ao reator de lodos ativados em escala de bancada uma solução de Cianeto de Sódio com diferentes concentrações. Após o experimento foram coletadas amostras para determinar a concentração de DQO, Nitrogênio amoniacal, cianeto total e cianeto livre. Nestes experimentos o tempo de ensaio foi de aproximadamente 24 horas.





**Figura 3: Perfis respirometricos do cianeto de sódio para diversas concentrações.**

No experimento 1, foi adicionado um volume de 0,01 mL de Cianeto de Sódio a 34% ao reator de 6 L, correspondente a uma concentração estimada de 0,3 mg/L.

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

A primeira área em todos os experimentos, representa a adição de Cloreto de Amônia. Nesta área, os valores obtidos de TCO representa a oxidação do material nitrogenado adicionado, neste caso, o Cloreto de Amônia.

A segunda área em todos os experimentos, representa a oxidação do cloreto de amônia após a adição do Cianeto de sódio em concentrações diferentes.

**Experimento 1** - Com a adição do sal de cianeto observa-se que o perfil da TCO apresentado na segunda área manteve a mesma taxa máxima de respiração, indicando que o cianeto adicionado na concentração de 0,3 mg/L, não promoveu toxicidade/inibição no metabolismo das bactérias autotróficas do licor misto do tanque de aeração em escala real.

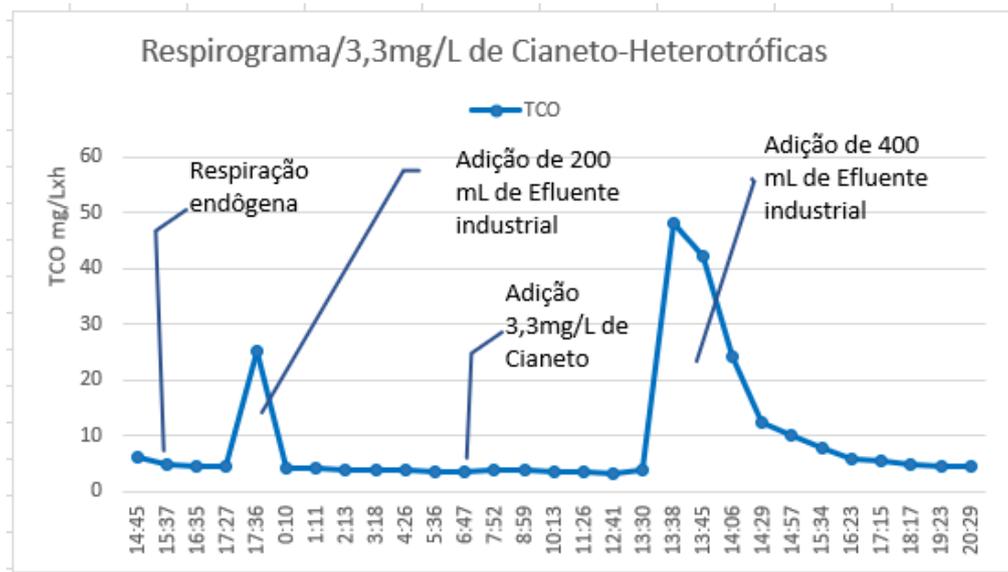
**Experimento 2** - Com a adição de 0,8 mg/L do cianeto observa-se que o perfil da TCO apresentado na segunda área apresentou uma queda na taxa máxima de respiração de 10%, indicando que o cianeto adicionado nesta concentração, promoveu discreta toxicidade/inibição no metabolismo das bactérias autotróficas.

**Experimento 3** - Com a adição de 1,7 mg/L do cianeto observa-se que o perfil da TCO apresentado na segunda área apresentou uma queda relevante na taxa máxima de respiração de 51%, indicando que o cianeto adicionado nesta concentração, promoveu significativa toxicidade/inibição no metabolismo das bactérias autotróficas.

**Experimento 4** - Com a adição de 3,3 mg/L do cianeto observou-se que o perfil da TCO máxima apresentado na segunda área apresentou uma queda considerável na taxa máxima de respiração de 67%, indicando que o composto salino adicionado nesta concentração, promoveu relevante toxicidade/inibição no metabolismo das bactérias autotróficas.

**Experimento com bactérias heterotróficas**

No experimento abaixo apresentado na Figura 4, foram adicionados ao reator de lodos ativados em escala de bancada uma solução de cianeto de sódio numa concentração de 3,3 mg/L. Em seguida foram adicionadas alíquotas de 200mL e 400mL de efluente industrial bruto.



**Figura 4: Perfil respirométrico do cianeto e do efluente industrial.**

Quando da adição de 200 mL do efluente industrial, os valores obtidos de TCO máxima de 25 mg/L.h, representa a oxidação do ciclo do carbono e do ciclo do nitrogênio realizados pelas bactérias autotróficas e heterotróficas. Após atingir a respiração endógena foi adicionado o dobro em volume do efluente industrial, neste caso, 400 mL. Nesta área correspondente a adição de 400 mL observa-se que o perfil da TCO máxima foi de 48 mg/L.h, indicando que não ocorreu nenhuma inibição as bactérias heterotróficas.

Durante os experimentos foram realizadas amostragens do efluente tratado final. Os resultados das concentrações estão apresentados e resumidos abaixo:

- ✓ DQO – O efluente tratado final apresentou Demanda Química de Oxigênio entre 170 mg/L e 238 mg/L, resultados bem abaixo do limite legislado pela legislação local, neste caso, 450 mg/L.
- ✓ Amônia - O efluente tratado final apresentou concentrações de nitrogênio amoniacal entre 1,5 mg/L e 11 mg/L, resultados bem abaixo do limite legislado pelo CONAMA 430/11 (20 mg/L).
- ✓ Cianeto Total - O efluente tratado final apresentou concentrações de cianeto total entre 0,005 mg/L e 0,17 mg/L, resultados bem abaixo do limite legislado pelo CONAMA 430/11 (1,0 mg/L).
- ✓ Cianeto Livre - O efluente tratado final apresentou concentrações de cianeto em todos os ensaios de 0,2 mg/L, resultados dentro do limite legislado pelo CONAMA 430/11 (0,2 mg/L).

## CONCLUSÕES

Foi possível identificar nos ensaios respirométricos que o composto em estudo, neste caso, o cianeto, apresenta biodegradabilidade suficiente para ser tratado no sistema biológico por lodos ativados da ETE.

A avaliação de tratabilidade, pela técnica da respirometria, se mostrou uma boa ferramenta para conhecer os impactos no sistema de tratamento da ETE quando da presença de cianeto.

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

Não foi evidenciada toxicidade para os organismos heterotróficos na concentração máxima testada de 3,3 mg/L de Cianeto, correspondente a concentração na entrada da ETE.

Concentrações acima de 0,8 mg/L de Cianeto na entrada da estação de tratamento de efluentes em dias sucessivos poderá comprometer a eficiência de remoção do nitrogênio amoniacal e, conseqüentemente efluentes fora dos padrões podem ser lançados no corpo receptor.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CETREL. Cetrel, Camacari, 2018. Disponível em: <<http://www.cetrel.com.br/areas-de-atuacao/efluentes/>>.

2. FERNANDES, J. G. S.; HAANDEL, A. V.; CAVALCANTI, P. F. F.; COURA, L. R. Utilização da Respirometria no Controle Operacional de Sistemas Aeróbios de Tratamento de Águas Residuárias - A Experiência da Cetrel. Engenharia Sanitária e Ambiental, 6, out/dez 2001.
3. LIMA, E. P. C.; HAANDEL, A. V.; KIPERSTOK, A.; FERNANDES, J. G. S. Respirometria aplicada ao tratamento biológico de efluentes com poluentes inibidores da nitrificação. I Congresso Baiano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Trabalho apresentado ao I Congresso Baiano de Engenharia Sanitária e Ambiental - I COBESA. Salvador – BA. 2010.
4. PUC. Cinética Aplicado dos Lodos Ativados. Maxwell, 18 Julho 2018. Disponível em: <[https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/15510/15510\\_5.PDF](https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/15510/15510_5.PDF)>.
5. SILVA FILHO, H. A.; BARROS, A. R. M.; DOS SANTOS, E. V. M.; DE SOUSA, J. T.; HAANDEL, A. C. Seleção de substratos padrões para ensaios respirométricos aeróbios com biomassa de sistemas de lodo ativado. Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro, v. 20, p. 141-150, Janeiro/Marco 2015.