

Tratamento Biológico em Meio Aeróbio de Águas Residuárias Contendo Combustíveis Oxigenados – Estado da Arte

Luciano Matos Queiroz¹; Dione Mari Morita²

¹Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia

²Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
e-mail: lmqueiroz@ufba.br.

RESUMO

Éter metil-tércio-butílico (MTBE); éter etil-tércio-butílico (ETBE); éter tércio-amil-metílico (TAME); éter di-isopropílico (DIPE); álcool tércio-butílico (TBA); metanol e etanol, são denominados combustíveis oxigenados e, normalmente, adicionados à gasolina para melhorar a eficiência da combustão e diminuir a poluição do ar. Para que ocorra a biodegradação estável desses compostos em estações de tratamento de efluentes industriais (ETEI's), algumas condições precisam ser respeitadas. A maioria dos relatos existentes na literatura especializada apresenta resultados obtidos com culturas puras ou mistas, adaptadas ou não, submetidas a condições controladas (temperatura, concentração de oxigênio dissolvido e pH) e aclimatadas aos poluentes, dificilmente encontradas em estações de tratamento em escala real. O presente artigo propõe uma ampla revisão da literatura, sobre o desenvolvimento, parâmetros de projeto e eficiências alcançadas com a aplicação de reatores biológicos aeróbios com biomassa imobilizada ou em suspensão, projetados com a finalidade de remover os poluentes presentes em águas residuárias contendo combustíveis oxigenados.

INTRODUÇÃO

O recente e contínuo crescimento exponencial das quantidades de poluentes lançados no meio ambiente, algo em torno de 150 Mt somente nos EUA (USEPA, 2003), tem estimulado o desenvolvimento de tecnologias de controle da poluição, dentre as quais a biodegradação aeróbia de compostos orgânicos de difícil degradação em reatores especificamente projetados para tal finalidade. A principal razão para aplicação desses sistemas de tratamento está associada aos menores custos envolvidos, contudo, fatores como: toxicidade à biomassa; limitações para aderência da biomassa, difusão do ar para o interior do biofilme ou dos flocos biológicos e degradação ácida do meio suporte e dos materiais

constituintes dos reatores limitam a sua adoção em escala real.

Para que ocorra a biodegradação estável desses compostos em estações de tratamento de efluentes industriais (ETEI's), algumas condições precisam ser respeitadas, dentre as quais: temperatura (faixa de valores ótimos entre 20 e 35°C); valores de pH próximos da condição neutra; boa condição de mistura para promoção do contato entre poluentes e biomassa; disponibilidade de micronutrientes e macronutrientes essenciais ao crescimento celular (N, P, K e S) e, sobretudo, a manutenção de uma concentração do poluente na fase líquida viável à biomassa, ou seja, se a presença do poluente diminui no meio líquido abaixo de certa concentração limite, não é possível sustentar a

produção celular, e assim, não haverá produção de enzimas específicas e a biodegradação cessará gerando um desequilíbrio cíclico do sistema.

Diante desse desafio, os técnicos têm desenvolvido soluções que, geralmente, envolvem a utilização de uma matriz de adsorção, seja para a manutenção do poluente em uma concentração desejada, ou para a manutenção da população microbiana apta a degradar o poluente em questão. Embora, reatores de leito fluidizado com carvão ativado granular (CAG) sejam utilizados em algumas plantas industriais já se sabe que a presença de um espesso biofilme na superfície do carvão acresce a resistência a transferência de massa do poluente da fase líquida para a superfície do carvão, o que, em longo prazo, prejudica a eficiência global de remoção do poluente. (KOVÁROVÁ-KOVAR e EGLI, 1998).

A partir desse ponto, faz-se necessário desenvolver novos reatores biológicos mais compactos e capazes de atingir elevadas eficiências de tratamento de águas residuárias contendo poluentes perigosos. O dimensionamento desses sistemas deve levar em conta a distribuição dos poluentes entre as diferentes fases, com relevância para a quantidade de poluente que fica adsorvida à fase sólida (lodo biológico ou biofilme) e aquela volatilizada nos tanques de aeração, além de considerar as características de interação de diferentes compostos presentes nas águas residuárias complexas.

MATERIAL E MÉTODOS

O presente artigo propõe uma ampla revisão da literatura, sobre o desenvolvimento, parâmetros de projeto e eficiências alcançadas

com a aplicação de reatores biológicos aeróbios com biomassa imobilizada ou em suspensão, projetados com a finalidade de remover os poluentes presentes em águas residuárias contendo combustíveis oxigenados. Apresentam-se também os avanços científicos alcançados na elucidação das rotas metabólicas de biodegradação desses compostos em ambiente com disponibilidade de oxigênio livre, além dos aspectos sinérgicos entre diferentes compostos ao longo das etapas de tratamento.

Combustíveis oxigenados - ocorrência e biodegradação

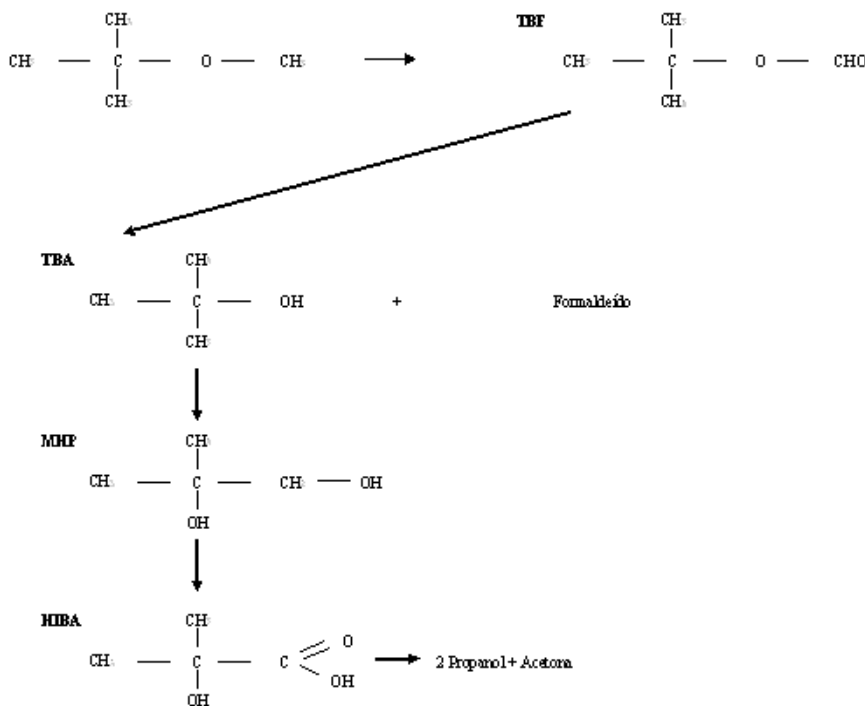
Éter metil-tércio-butílico (MTBE); éter etil-tércio-butílico (ETBE); éter terciário-amil-metilico (TAME); éter di-isopropílico (DIPE); álcool terciário-butílico (TBA); metanol e etanol, são denominados combustíveis oxigenados e, normalmente, adicionados à gasolina para melhorar a eficiência da combustão e diminuir a poluição do ar. Dentre os principais aditivos, MTBE é o mais utilizado, devido ao seu alto grau de octanagem e baixo custo de produção (ANDREWS, 1998). A mobilidade desse composto no meio ambiente é muito grande. MTBE tem sido detectado no ar urbano, nas águas subterrâneas e superficiais (FORTIN e DESHUSSES, 1999). Essa mobilidade deriva, em parte, da alta solubilidade em água ($5,0 \text{ g. L}^{-1}$ à temperatura ambiente), baixo coeficiente de partição octanol-água (entre 0,01 e 0,04 dependendo da temperatura) e da relativa resistência ao ataque microbiano (DEEB; SCOW e ALVAREZ-COHEN, 2000; DAVIS e ERICKSON, 2004).

As rotas metabólicas de degradação de MTBE (Figura 01) ainda não foram completamente elucidadas. Os resultados de algumas pesquisas sugerem que a ligação éter

FIGURA 1

Rota metabólica de biodegradação de MTBE em ambientes aeróbios.

Fonte: adaptado de Deeb, Scow e Alvarez-Cohen (2000)



do MTBE é clivada por uma enzima específica, formando TBA e formaldeído, que foram detectados como metabólitos intermediários mais abundantes. TBA, por sua vez, é biodegradado a 2-metil-1,2-propanodiol (MPH) e ácido 2-hidroxi-butírico (HIBA). A partir desse ponto, apenas especula-se a subsequente formação de 2-propanol, acetona e hidroxiacetona. Entretanto, todos os estudos concordam que uma enzima monooxigenase é responsável pela biotransformação do MTBE em TBA (DEEB; SCOW e ALVAREZ-COHEN, 2000).

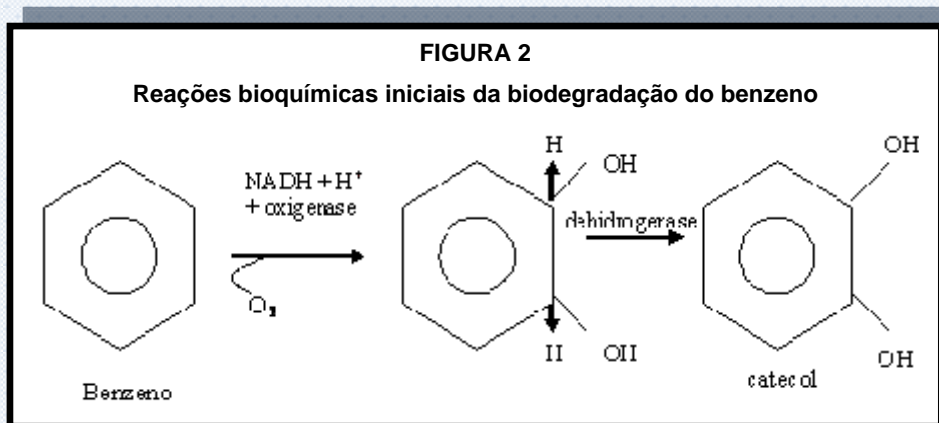
Reatores aeróbios, particularmente aqueles com biomassa imobilizada, constituem uma alternativa interessante para estabilização biológica do MTBE, uma vez que as elevadas concentrações de biomassa, da ordem de 5.000 a 10.000 mg.L⁻¹ de sólidos em suspensão voláteis conferem elevada resistência à carga de choque e estabilidade ao processo de tratamento (WAUL et al., 2007).

Devido ao próprio processo de fabricação de combustíveis fósseis, é esperada a necessidade de tratamento de águas residuárias contendo tanto MTBE como BTEX, entretanto, trabalhos que avaliam a degradação concomitante desses compostos são escassos. Sabe-se que a biodegradação de BTEX é bem conhecida e fundamentada, portanto faz-se necessário avaliar os impactos da presença de MTBE sobre essa biodegradação. Dentre a enorme quantidade e diversidade de hidrocarbonetos aromáticos lançados no meio ambiente, o comportamento de

um grupo de compostos recebe interesse especial por parte dos químicos e engenheiros envolvidos com a área ambiental. Esse grupo, usualmente, denominado de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e os três isômeros do xileno), são importantes componentes da gasolina e largamente utilizados como solventes.

A gasolina utilizada no Brasil apresenta na sua composição cerca de 20% de etanol e 45% de compostos aromáticos em volume. BTEX podem ser encontrados no solo e na água subterrânea, originários de vazamentos de tanques e canalizações ou da disposição inadequada de resíduos sólidos contendo esses compostos, os quais, após precipitação pluviométrica, são lixiviados.

As rotas metabólicas da biodegradação em meio aeróbio desses compostos já foram extensivamente pesquisadas e como resultado de poucas transformações bioquímicas é possível identificar os metabólitos intermediários.



No meio aeróbio, benzeno e seus homólogos substituídos são inicialmente oxidados a catecol (*orto*-di-hidroxibenzeno) posteriormente, os microrganismos utilizam enzimas específicas para abertura do anel aromático entre os dois radicais hidroxilas (*orto*-clivagem) ou em uma posição adjacente às hidroxilas (*meta*-clivagem), porém, para compostos aromáticos mononucleares, a oxidação inicial do anel aromático (identificação da presença de catecol) é a chave para determinação da biodegradabilidade do composto (Figura 02).

Tanto experimentos em escala de laboratório, quanto estudos de campo têm demonstrado que a presença de BTEX pode inibir a biodegradação do MTBE. Estudos de campo mostraram que essa biodegradação só ocorreu após a extinção de BTEX. Experimentos conduzidos em um reator operado em bateladas, em escala de bancada, apontaram que a presença de xileno ($\sim 10 \text{ mg.L}^{-1}$) inibiu em 48% a biodegradação do MTBE (KOENIGSBERG et al., 1999).

A biodegradação de MTBE em colunas aeradas, preenchidas com sedimentos coletados em aquíferos era estável até a introdução de BTEX. A concentração de álcool *tér*cio-butílico (TBA) aumentou com o decréscimo da concentração de MTBE e de oxigênio. Contudo a

subseqüente degradação de TBA não foi observada. (CHURCH et al., 1999).

Pruden et al. (2003) operaram, em escala de laboratório, um reator aeróbio de leito fluidizado, cujo material de enchimento era carvão ativado granular (CAG).

Inicialmente, o reator foi alimentado com uma água subterrânea contaminada com MTBE ($7,8 \text{ mg.L}^{-1}$) a uma vazão de $22,7 \text{ L.dia}^{-1}$ e o tempo de contato no leito foi igual a uma hora. Após um período de adaptação de 30 dias, a concentração média de MTBE no efluente foi igual a $18,5 \pm 10 \mu\text{g.L}^{-1}$. Após 225 dias de operação estável, os pesquisadores passaram a avaliar a remoção simultânea de MTBE e BTEX. A introdução de BTEX ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$) não causou nenhum desequilíbrio e o poluente foi espontaneamente degradado, sem a necessidade de período adicional de adaptação. A investigação prosseguiu com o acréscimo da vazão afluente ao reator (acrécimos graduais de 20%), e constatou-se que com uma vazão 60% superior a inicial, a biomassa necessitou de 30 dias para atingir eficiências iguais às anteriormente anotadas. A Tabela 01 (na página seguinte) mostra um sumário de uma série de experiências avaliando a biodegradação dos combustíveis oxigenados em reatores aeróbios.

CONCLUSÕES:

Embora um extenso número de trabalhos técnicos e científicos ateste ou caracterize as condições ótimas, rotas metabólicas e obtenham parâmetros cinéticos para a biodegradação de compostos perigosos em ambiente aeróbio, poucos avaliam a remoção desses compostos

TABELA 1

Resultados da aplicação de reatores aeróbicos para remoção de combustíveis oxigenados

Reator	Características do Afluente	Dados Operacionais	Eficiências	Referência
Filtro biológico aerado de leito submerso com enchimento de placas cerâmicas	MTBE, ETBE e TAME (10 - 100 mg.L ⁻¹)	TDH = 13 horas SSV ~ 1000 mg.L ⁻¹ Temp: 28 ± 1°C OD > 2,0 mg.L ⁻¹ Recirculação: sim	Remoção de MTBE > 99% Conc. no Efl. - 1,0 - 2,2 µg.L ⁻¹	Kharoune et al., 2001
Filtro biológico aerado de leito submerso com enchimento de cubos de PVC	MTBE (3,2 mg.L ⁻¹)	TDH = 9,8 horas Temp: 19 ± 1°C OD > 2,0 mg.L ⁻¹	Conc. no Efl. De MTBE - 3,0 µg.L ⁻¹	Arvin e Krag, 2003.
Reator aeróbio de leito expandido com CAG	MTBE (150 mg.L ⁻¹)	TDH = 24 horas OD > 2,0 mg.L ⁻¹ Recirculação: não	Remoção de MTBE ~ 70%	Acuña-Askar et al., 2000
Reator aeróbio de leito expandido com CAG	MTBE (160 mg.L ⁻¹)	TDH = 80 horas Temp: 25 ± 1°C OD > 2,0 mg.L ⁻¹ Recirculação: não	Remoção de MTBE ~ 50%	Liu et al., 2006.
Reator aeróbio de leito expandido com CAG	MTBE (10 - 55 µg.L ⁻¹)	TDH = 10 - 72 min Temp: > 10°C OD > 2,0 mg.L ⁻¹ Recirculação: não	Remoção de MTBE > 95% Conc. no Efl. < 5 µg.L ⁻¹	Arvin et al., 2004.
Filtro biológico percolador	MTBE (13 mg.L ⁻¹)	TDH = 4,8 - 84 horas Temp. Ambiente Recirculação: não Nitrificação simultânea	Remoção de MTBE ~ 100%	Morales et al., 2000.
Filtro biológico percolador	MTBE (0,1 - 25 mg.L ⁻¹)	TDH = 0,1 hora Temp: > 14°C	Remoção de MTBE > 90% Conc. no Efl. - 10 µg.L ⁻¹	Prandi et al., 2002.
Airlift	MTBE (10 - 50 mg.L ⁻¹)	TDH = 1,7 - 10 horas Temp: 27 - 29°C OD ~ 4,0 mg.L ⁻¹ Recirculação: sim	Remoção de MTBE > 98%	Stringfellow et al., 2000.
Airlift	MTBE (10 mg.L ⁻¹)	TDH = 1 - 3 horas OD ~ 2,0 mg.L ⁻¹ Recirculação: sim	Remoção de MTBE > 90% Conc. no Efl. - 100 µg.L ⁻¹	Steffan et al., 2000.
Airlift	MTBE (1,7 mg.L ⁻¹)	TDH = 1 hora OD ~ 8,0 mg.L ⁻¹ Recirculação: sim	Conc. no Efl. - 1,0 µg.L ⁻¹	O'Connel, 2001.
Airlift	MTBE (12 mg.L ⁻¹) e TBA (300 µg.L ⁻¹)	TDH = 1 hora OD ~ 8,0 mg.L ⁻¹ Recirculação: sim	Conc. no Efl. (MTBE e TBA) < 1,0 µg.L ⁻¹	O'Connel, 2001.
Airlift	MTBE (350 mg.L ⁻¹) e TBA (170 mg.L ⁻¹)	TDH = 7,5 horas SST ~ 10000 mg.L ⁻¹ Temp.: 25 - 30°C. OD > 1,0 mg.L ⁻¹ Recirculação: sim	Conc. no Efl.: MTBE 15 ± 1 µg.L ⁻¹ TBA 3 ± 3 µg.L ⁻¹	Vainberg et al., 2002
Biorreator de membranas submersas	MTBE (370 mg.L ⁻¹)	TDH = 4,2 dias Temp.: 20°C. SST > 10000 mg.L ⁻¹ OD ~ 3,0 mg.L ⁻¹	Remoção de MTBE ~ 99% Conc. no Efl. - 1 µg.L ⁻¹	Pruden et al., 2001.
Biorreator de membranas submersas	MTBE (150 mg.L ⁻¹)	TDH = 4,2 dias SST ~ 10000 mg.L ⁻¹ Temp.: 20°C. OD > 3,0 mg.L ⁻¹	Remoção de MTBE ~ 99% Conc. no Efl. - 1 µg.L ⁻¹	Wilson et al., 2002.
Biorreator de membranas submersas	MTBE (5 mg.L ⁻¹)	TDH = 1 hora SSV ~ 3500 mg.L ⁻¹ Temp.: 18 - 20°C. OD > 3,0 mg.L ⁻¹	Remoção de MTBE ~ 99% Conc. no Efl. - 39 ± 0,3 µg.L ⁻¹	Morrison et al., 2002.
Biorreator de membranas	MTBE (1000 mg.L ⁻¹)	TDH = 3 dias SST ~ 12000 mg.L ⁻¹	Remoção ~ 99% Conc. no Efl. - 0,1 mg.L ⁻¹	Steffan et al., 2000.

em estações de tratamento de águas residuárias industriais ou de esgoto sanitário que recebem contribuição de despejos industriais. A maioria dos relatos existentes na literatura especializada apresenta resultados obtidos com culturas puras ou mistas, adaptadas ou não, submetidas a condições controladas (temperatura, concentração de oxigênio dissolvido e pH) e aclimatadas aos poluentes, dificilmente encontradas em estações de tratamento em escala real. Além disso, grande parte desses trabalhos não avalia a interação de substratos, ou seja, os microrganismos são submetidos

exclusivamente a um poluente como fonte de carbono e também, não consideram a distribuição desses poluentes entre as diferentes fases (sólida, líquida e gasosa).

A partir desse ponto, sob a ótica da química ambiental e das restrições impostas pelas modernas leis ambientais, faz-se necessário desenvolver novos reatores biológicos, mais compactos e capazes de atingir elevadas eficiências de remoção desses compostos. O dimensionamento desses sistemas deve levar em conta a distribuição dos poluentes entre as diferentes fases, com relevância para a quantidade de poluente que fica adsorvida à fase sólida (lodo biológico ou biofilme),

além de considerar as características de interação de diferentes compostos presentes nas águas residuárias complexas.

A cultura de projeto atual, quase sempre baseada em parâmetros globais (DQO, DBO, etc.) não é capaz de atestar a eficiência desses sistemas de tratamento na remoção desses compostos. Portanto, é necessário desenvolver o hábito de monitorar e avaliar a remoção de poluentes perigosos específicos em ETE's que tratam esgotos sanitários, para garantir a saúde da população e efetiva proteção da qualidade de vida no meio ambiente.

REFERÊNCIAS

- ACUÑA-ASKAR, K.; ENGLANDE JR., A. J.; HU, C.; JIN, G. Methyl tertiary-butyl ether (MTBE) biodegradation in batch and continuous upflow Biofilter. **Water Science and Technology**, v. 42, n. 5-6, p. 153–161, 2000.
- ANDREWS, C. MTBE-A a long-term threat to ground water quality. **Ground Water**, v. 36, p. 705 – 706, 1998.
- ARVIN, E. KRAG, R. Development of MTBE degradation rate in a Biofilter. In: First European Conference on MTBE. Proceedings. Dresden, 2003.
- ARVIN, E.; NIELSEN L. K.; TULLY A. G.; ALBRECHTSEN, H-J; MOSBAEK, H. IWA Leading Edge Conference. Prague, Czech Republic, 2004.
- CHURCH, C. D.; TRATNYEK, P. SCOW, K. Pathways for degradation of MTBE and other fuel oxygenates by isolate PM1. **Extended Abstracts of Analytical Chemistry Society**, v. 40, p. 261 – 263, 1999.
- DAVIS, L. C.; ERICKSON, L. E. A Review of Bioremediation and Natural Attenuation of MTBE. **Environmental Progress**, v.23, n.3, p. 243 – 252, 2004.
- DEEB, R. A.; SCOW, K. M.; ALVAREZ-COHEN, L. Aerobic MTBE biodegradation: an examination of past studies, current challenges and future research directions. **Biodegradation**, v. 11, p. 171 – 186, 2000.
- FORTIN, N. Y.; DESHUSSES, M. A. Treatment of methyl tert-butyl ether in biotrickling filters. 1. Reactor startup, steady-state performance and culture characteristics. **Environmental Science and Technology**. v.33, p. 2980 – 2986. 1999.
- KHAROUNE, M.; PAUSS, A.; LEBEAULT, J. M. Aerobic biodegradation of an oxygenates mixture: ETBE, MTBE and TAME in an upflow fixed-bed reactor. **Water Research**, v. 35, n.7, p. 1665-1674, 2001.
- KOENIGSBERG. S.; SANDEFUR, C.; MAHAFFEY, W.; DESHUSSES, M. A.; FORTIN, N. Y. Peroxygen mediated bioremediation of MTBE. In: The Fifth International In Situ and On-site Bioremediation Symposium. Battelle, 1999.
- KOVÁROVÁ-KOVAR, K.; EGLI, T. Growth kinetics of suspended microbial cells: from single-substrate-controlled growth to mixed-substrate kinetics. **Microbiology Molecular and Biology Reviews**, v. 62, p. 646 – 666, 1988.
- LIU, S-J.; JIANG, B.; HUANG, G-Q.; LI, X-G. Laboratory column study for remediation of MTBE-contaminated groundwater using a biological two-layer permeable barrier. **Water Research**, v. 40, p. 3401 – 3408, 2006.
- MORALES, M.; DESHUSSES, M. A.; REVAH, S. Paper 795. Proc. Annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association (AWMA). Pittsburgh, 2000.
- MORRISON, J. R.; SUIDAN, M. T.; VENOSA, A. D. Use of Membrane Bioreactor for Biodegradation of MTBE in Contaminated Water. **Journal of Environmental Engineering**, v. 128, p. 836 – 841, 2002.
- O'CONNELL, J. E. Fluidized bed bioreactor for MTBE and TBA in water. In: The Sixth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium. Battelle, San Diego, California, June 4–7, p 91, 2001.
- PRANDI, A.; ROMANO, M.; BOTTARELLI, M.; ARMANINI, S. Trickling filter decontamination of MTBE from groundwater: 15 field applications. In: Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Monterey, 2002.
- PRUDEN, A.; SEDRAN, M.; SUIDAN, M.; VENOSA, A. Biodegradation of MTBE and BTEX in an aerobic fluidized bed reactor. **Water Science and Technology**, v. 47, n. 9, p. 123 – 128, 2003.
- PRUDEN, A.; SUIDAN, M.; VENOSA, A.; WILSON, G. J. Biodegradation of Methyl tert-Butyl Ether under Various Substrate Conditions. **Environmental Science and Technology**, v. 35, p. 4235 – 4241, 2001.
- SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental Organic Chemistry**. 2 ed., New Jersey. John Wiley & Sons inc., 2003.
- STEFFAN, R. J.; VAINBERG, S.; CONDEE, C. W.; MCCLAY, K. Biotreatment of MTBE with a new bacterial isolate. In: The Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Battelle, Monterey, California, May 22–25, p 165, 2000.
- STRINGFELLOW W. T.; HINES R. D.; COCKRUM D. K.; KILKENNY S. T. Factors influencing biological treatment of MTBE in fixed film reactors. In: Proceedings of the Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Battelle, Monterey, California, p. 175-179, May, 2000.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Air Trends—Air Emissions Trends, Continued Progress through 2003. Disponível em: <http://www.epa.gov/airtrends/econ-emissions.html>.
- VAINBERG, S.; TOGNA, A. P.; SUTTON, P. M.; STEFFAN, R. J. Treatment of MTBE-Contaminated Water in Fluidized Bed Bioreactor. **Journal of Environmental Engineering**, v. 128, p. 842 – 848, 2002.
- WAUL, C. K.; ARVIN, E.; SCHMIDT, J. E. Microbial Degradation of MTBE in Reactors. **Hdb Env Chem**, v. 5, p. 213–248, 2007.
- WILSON, G. J.; PRUDEN, A.; SUIDAN, M.T.; VENOSA, A. D. Biodegradation Kinetics of MTBE in Laboratory Batch and Continuous Flow Reactors. **Journal of Environmental Engineering**, v. 128, p. 824 – 835, 2002