



LUCIANA VECHI DE CARVALHO

**REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FENOL PRESENTE EM
ÁGUAS RESIDUÁRIAS UTILIZANDO SISTEMA ANAERÓBIO-
AERÓBIO: DESEMPENHO E TOXICIDADE RESIDUAL**

**CAMPINAS
2012**

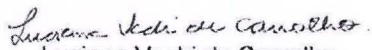
ERRATA

Eu, Luciana Vechi de Carvalho, ex-aluna do curso de Mestrado em Engenharia Civil, informo que deve-se considerar a seguinte errata na página de rosto:

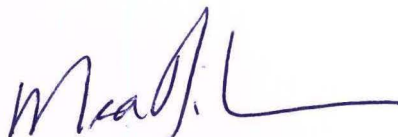
Onde se lê: "Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil."

Leia-se: "Dissertação de Mestrado apresentada a Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Unicamp, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de Saneamento e Ambiente."

Sem mais.


Luciana Vechi de Carvalho


Prof. Dr. Edson Aparecido Abdul Nour
Orientador


Profa. Dra. Maria Cecília A. T. da Silva
Coordenadora de Pós-graduação
FEC / UNICAMP - Matrícula 069477

CONFERIDO

PROC. N° 01P15445-10
RUB JOAO
PRPG 1.13/12/12



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E
URBANISMO**

LUCIANA VECHI DE CARVALHO

**REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FENOL PRESENTE EM
ÁGUAS RESIDUÁRIAS UTILIZANDO SISTEMA ANAERÓBIO-
AERÓBIO: DESEMPENHO E TOXICIDADE RESIDUAL**

Orientador: Prof. Dr. Edson Aparecido Abdul Nour

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELA ALUNA LUCIANA VECHI DE CARVALHO
E ORIENTADA PELO PROF. DR. EDSON APARECIDO ABDUL NOUR

Assinatura do Orientador

A handwritten signature in blue ink, reading "Edson Aparecido Abdul Nour".

**CAMPINAS
2012**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

C253r Carvalho, Luciana Vechi de
 Redução da concentração de fenol presente em águas
 residuárias utilizando sistema anaeróbio-aeróbio:
 desempenho e toxicidade residual / Luciana Vechi de
 Carvalho. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

 Orientador: Edson Aparecido Abdul Nour.
 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e
 Urbanismo.

 1. Esgotos - Tratamento. 2. Fenois. 3. Tratamento
 anaeróbio. 4. Ecotoxicidade. I. Nour, Edson Aparecido
 Abdul, 1961-. II. Universidade Estadual de Campinas.
 Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e
 Urbanismo. III. Título.

Título em Inglês: Phenol concentration reduction in wastewater using anaerobic-
aerobic system: performance and residual toxicity

Palavras-chave em Inglês: Wastewater treatment, Phenol, Anaerobic treatment,
Ecotoxicity

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Mestra em Engenharia Civil

Banca examinadora: Carlos Gomes da Nave Mendes, Cassiana Maria N.
Coneglian

Data da defesa: 30-08-2012

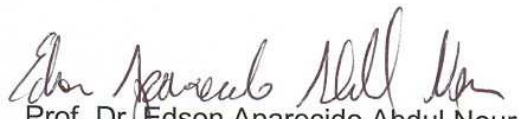
Programa de Pós Graduação: Engenharia Civil

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E
URBANISMO**

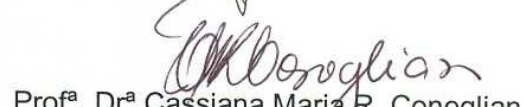
**REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE FENOL PRESENTE
EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS UTILIZANDO SISTEMA
ANAERÓBIO-AERÓBIO: DESEMPENHO E TOXICIDADE
RESIDUAL.**

Luciana Vechi de Carvalho

Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:


Prof. Dr. Edson Aparecido Abdul Nour
Presidente e Orientador/UNICAMP


Prof. Dr. Carlos Gomes da Nave Mendes
FEC/UNICAMP


Profª. Drª Cassiana Maria R. Coneglian
FT/UNICAMP

Campinas, 30 de agosto de 2012

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter traçado para mim este caminho e por ter permitido que eu conseguisse vencer todas as barreiras durante o período de estudo e pesquisa.

Ao meu marido que me incentivou, me deu suporte, me ajudou e teve paciência e compreensão principalmente nos momentos em que mesmo estando presente eu me ausentava em pensamento.

Ao meu pai que sempre me apoiou para que eu seguisse com os estudos e que quando perguntava para o que eu estava estudando, ao ouvir a resposta enchia os olhos de lágrimas.

À minha madrastra pelo incentivo e compreensão e pelas orações.

À minha avó que mesmo não entendendo muito sobre o que se tratava sempre me apoiou e me incentivou para lutar pelos meus objetivos.

À todas as pessoas da minha família que me apoiaram e me incentivaram a estudar e a não desistir.

Agradeço ao Professor Edson Aparecido Abdul Nour pela orientação e por me dar a chance de mostrar trabalho e de fazer as idéias tornarem-se realidade.

Agradeço à Ângela pelo apoio, confiança e ajuda na implantação do cultivo dos organismos.

À Mestre Lígia Maria Domingues pela amizade, pelo apoio, suporte, ajuda, carinho e dedicação em todos os momentos desde o início, sempre pronta para sanar minhas dúvidas e dar boas dicas.

Ao biólogo Fernando Pena pela amizade, ajuda com os organismos, com as dúvidas, pelo auxílio nas pesquisas e nas coletas.

Ao Enelton Fagnani pela amizade, mesmo não estando muito presente ajudou muito carregando os galões de esgoto, pesando filtrinhos, cortando os pratos para a construção do reator sempre com muita paciência e prontidão..

À bolsista de iniciação científica Dayane de Oliveira que chegou de repente e se tornou peça fundamental para a realização desse trabalho, ajudando nas análises físico-químicas, no cultivo dos organismos, revezando no abastecimento e tornando-se uma grande amiga.

À bolsista SAE Lidiane Cristina Ambrósio que foi escolhida dentre diversas candidatas para ser amiga, companheira e ajudante, por ter auxiliado nas análises físico-químicas, no monitoramento, no cultivo dos organismos e por nos mostrar que existem sim bolsistas capazes e responsáveis.

Ao Saul pela amizade, auxílio e pelas grandes idéias que tornaram nossas coletas mais eficientes e animadas.

Ao Guilherme pela amizade, pela companhia no laboratório nas tardes das sextas-feiras, pela ajuda nas coletas e pelo apoio.

À Eloísa Maria do Santos pela amizade, paciência e cuidado ao me ensinar o trabalho no laboratório, pela ajuda no início e por todos os momentos de descontração que passamos que nos ajudaram a tomar fôlego para seguir em frente.

Aos meus amigos e amigas que me apoiaram a me ajudavam a eliminar o “estress” aos fins de semana, agradeço pela curiosidade em saber sobre o que eu estudava e fazerem perguntas as quais demonstravam a diferença que faço pra cada um. Agradeço às amigas por me ouvirem reclamar e me ajudar a encontrar soluções para os problemas e aos amigos por fazerem companhia ao Fer quando o deixava sozinho para poder estudar.

Ao Departamento de Saneamento e Ambiente da Faculdade de Engenharia Civil pela oportunidade.

Aos funcionários da FEC que de alguma forma ajudaram para que fosse possível a realização deste trabalho.

Aos colegas da Pós que estiveram sempre por perto tornando o mestrado menos individualista e mais alegre.

A CAPES pelo auxílio em alguns momentos da pesquisa possibilitando maior aproveitamento e dedicação.

Aos meus colegas de trabalho da CPG/IFGW, que me acolheram e me incentivaram, que me deram a oportunidade de aprender mais e de lidar com novos desafios e que mesmo sem querer me ajudaram a concluir essa etapa sem abandonar essa outra conquista.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para que esta pesquisa fosse possível e que pudesse ser concluída.

*Dedico essa dissertação à minha mãe
Maria Aparecida Magnani Vechi
(in memoriam)*

RESUMO

CARVALHO, L. V. Redução da concentração de fenol presente em águas residuárias utilizando sistema anaeróbio-aeróbio: desempenho e toxicidade residual.

Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p, 2012.

A grande utilização de compostos tóxicos e o descarte dos mesmos sem o devido tratamento fizeram com que o ecossistema aquático recebesse grande quantidade de contaminantes, os quais, com o passar do tempo, tendem a estar presentes em maiores concentrações no sedimento dos rios e mananciais que recebem o efluente *in natura*. O fenol é um dos compostos que tem sido utilizado de forma descontrolada tanto pelas indústrias como também para fins domésticos, aumentando ainda mais a concentração deste nos efluentes sanitários. Desta forma, estudou-se a capacidade de um sistema de tratamento biológico combinado, anaeróbio/aeróbio, em reduzir a concentração de fenol presente em efluentes sanitários. O sistema foi composto por um filtro anaeróbio (FA) seguido por um biofiltro aerado submerso (BAS), monitorado por meio de análises físicas, químicas e ensaios ecotoxicológicos. Para os ensaios ecotoxicológicos foi iniciado o cultivo de dois novos organismos - *Chironomus xanthus* e *Eisenia sp.* - viventes no sedimento, para avaliação da resposta de ambos ao fenol, sendo esta a parte dos rios em que há o maior acúmulo de contaminantes. Também foi utilizado *Daphnia similis*. A pesquisa foi realizada em três etapas: Fase de adaptação, com duração de 106 dias, em que o sistema de tratamento recebeu o inóculo de um filtro anaeróbio testado para a remoção de formaldeído; Primeira Fase com a adição de 50 mg L⁻¹ de fenol, com duração de 207 dias, obtendo eficiências de remoção de fenol próximas a 100% com concentração média de fenol no efluente final de 0,16 mg L⁻¹ e eficiência de DQO acima de 90% e Segunda fase com duração de 115 dias em que a concentração de fenol aplicada foi gradualmente aumentada até o limite de 150 mg L⁻¹, determinado pela desestabilização do reator anaeróbio, Foram obtidas eficiências de remoção de fenol de 99,7% e de DQO 95,4% sem reduzir a nitrificação e resultando em um efluente final de acordo com as exigências para o lançamento segundo CONAMA 430/2011. O esgoto bruto contendo fenol foi tóxico para *Chironomus xanthus* e *Daphnia similis* com CL(50)/96h 60 mg L⁻¹ e CE(50)/48h 50 mg L⁻¹, respectivamente. Para o organismo *Eisenia sp.*, os ensaios indicaram que não ocorreu toxicidade ao fenol. O efluente final tratado pelo sistema biológico combinado não apresentou e não causou toxicidade a nenhum dos organismos testes utilizados, indicando que a sua concepção e proposta de operação produziram um efluente que atende os padrões de lançamento para carga orgânica e fenol, sem prejudicar os índices para o nitrogênio amoniacal.

Palavras-chaves: Esgoto-Tratamento; fenóis; Tratamento Anaeróbio; Ecotoxicidade.

ABSTRACT

Carvalho, L. V. **Phenol concentration reduction in wastewater using anaerobic-aerobic system, performance and residual toxicity**

Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p, 2012.

The great use of toxic compounds and its dispose without proper treatment, have caused a large concentration of contaminants on the aquatic ecosystem over the time, and the tendency is to be present in higher concentrations in the sediment of rivers and springs that hold the effluent in natura. The phenol, is one of the compounds which has been used in an uncontrolled fashion by both industry and also for domestic purposes, further increasing its concentration in the wastewater. This study shows the ability of a biological treatment system combined anaerobic/aerobic, reducing the concentration of phenol present in wastewater. The system consisted of an Anaerobic Filter (FA) followed by a Submerged Aerated Biofilter (BAS), monitored through physical chemical analysis and ecotoxicological tests. For ecotoxicological tests, the cultivation of two new organisms was started *Chironomus xanthus* and *Eisenia sp.* - living in the sediment, to assess the response of both to the phenol, being this the part of the rivers where there is greater accumulation of contaminants, was also used *Daphnia similis*. The study was performed in three phases: adaptation phase, lasting 106 days, where the Processing System received an inoculum of anaerobic filter, tested for the removal of formaldehyde, First stage with the addition of 50 mg L⁻¹ phenol, with duration of 207 days, obtaining phenol removal efficiencies close to 100%, with an average of phenol concentration in the final effluent of 0,16 mg L⁻¹ and efficiency of DQO higher than 90%. Second phase with duration of 115 days, where the phenol concentration applied was gradually increased to the limit of 150 mg L⁻¹ determined by the destabilization of the anaerobic reactor, were obtained efficiencies in phenol removal of 99.7% and 95.4% of DQO, without reduction the nitrification and resulting in an final effluent according to the requirements for launching as per CONAMA 430/2011. The raw sewage containing phenol was toxic to *Chironomus xanthus* and *Daphnia similis* with CL(50)/96h 60 mg L⁻¹ and CE(50)/48h 50 mg L⁻¹, respectively. For the organism *Eisenia sp.*, the tests indicated that there was no toxicity to phenol. The final effluent treated by this combined biological system, did not show and did not cause toxicity to any of the test organisms used, thereby indicating that its design and proposed operation, were able to produce an effluent that meets discharge standards for organic load and phenol, while preserving the rates for ammonia nitrogen.

Keys-words: Wastewater treatment, Phenol, Anaerobic treatment, Ecotoxicity

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xiv
LISTA DE TABELAS	xvi
LISTA DE SÍMBOLOS	xviii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	3
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 O Fenol	5
3.1.1 Biodegradação do Fenol	8
3.2 Sistemas Biológicos de Tratamento de Esgoto	9
3.2.1 Sistemas Aeróbios de Tratamento	9
3.2.1.1 Biofiltro Aerado Submerso	10
3.2.2 Sistemas Anaeróbios de Tratamento	11
3.2.2.1 Filtro Anaeróbio	12
3.2.3 Sistemas Combinados de Tratamento de Esgoto	13
3.3 A Importância do Material Suporte nos Reatores de leito fixo	14
3.4 Ensaios Ecotoxicológicos	16
3.4.1 Organismo Teste	17
3.4.1.1 <i>Daphnia similis</i>	17
3.4.1.2 <i>Chironomus xanthus</i>	19
3.4.1.3 <i>Eisenia sp.</i>	21
4 MATERIAL E MÉTODOS	23
4.1 Construção do Sistema de Tratamento	23
4.2 Funcionamento do Sistema	26
4.3 Etapa de Partida do Sistema (<i>Start up</i>)	27
4.4 Tempo de Detenção Hidráulica	29
4.5 Esgoto Afluente	29
4.6 Adição de Alcalinizante	30
4.7 Vazão Afluente	30
4.8 Etapas de Operação do Sistema: Adição de Fenol	31
4.9 Variáveis de Avaliação e Monitoramento do Sistema	32

4.10 Cultivo dos Organismos Testes	33
4.10.1 Cultivo do <i>Chironomus xanthus</i>	34
4.10.1.1 Materiais para o Cultivo	34
4.10.1.2 Início do Cultivo	35
4.10.2 Cultivo da <i>Eisenia sp.</i>	38
4.10.3 Cultivo da <i>Daphnia similis</i>	41
4.11. Testes de Sensibilidade	41
4.11.1 Teste de Sensibilidade com <i>Chironomus xanthus</i>	42
4.11.2 Teste de Sensibilidade com a minhoca <i>Eisenia sp.</i>	43
4.11.3 Teste de Sensibilidade com <i>Daphnia similis</i>	44
4.12 Testes de Toxicidade	44
4.12.1 Teste de Toxicidade com <i>Chironomus xanthus</i>	44
4.12.2 Teste de Toxicidade com <i>Eisenia sp</i>	45
4.12.3 Teste de Toxicidade com <i>Daphnia similis</i>	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 Testes de Sensibilidade	47
5.1.1 Testes de Sensibilidade com <i>Chironomus xanthus</i>	47
5.1.2 Teste de Sensibilidade com <i>Eisenia sp.</i>	49
5.1.3 Teste de Sensibilidade com <i>Daphnia similis</i>	49
5.2 Fases de Operação do Sistema.....	50
5.2.1 Fase de Adaptação	50
5.3 Primeira Fase	56
5.3.1 Monitoramento do Sistema na 1ª fase.	56
5.3.2 Eficiência de Degradação de Matéria Orgânica	57
5.3.3 Requisitos de Alcalinidade	62
5.3.4 Sólidos Suspensos.....	64
5.3.5 Remoção de Nutrientes.....	65
5.3.6 Degradação de Fenol	67
5.3.7 Teste de Toxicidade	69
5.3.7.1 Teste de Toxicidade com <i>Chironomus xanthus</i>	69
5.3.7.2 Teste de Toxicidade com <i>Eisenia sp.</i>	70
5.4 Segunda Fase	71

5.4.1 Monitoramento do Sistema na Segunda Fase: Aumento da Concentração de Fenol	72
5.4.2 Remoção de Matéria Orgânica	72
5.4.3 Requisitos de Alcalinidade, pH e Temperatura.....	77
5.4.4 Sólidos Suspensos.....	79
5.4.5 Remoção de Nutrientes.....	82
5.4.6 Degradação de Fenol	84
5.4.7 Testes de Toxicidade da Segunda Fase	87
5.4.7.1 Teste de Toxicidade com <i>Chironomus xanthus</i>	87
5.4.7.2 Teste de Toxicidade com <i>Eisenia sp</i>	93
5.4.7.3 Teste de Toxicidade com <i>Daphnia similis</i>	94
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	98
7 CONCLUSÃO	100
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	102
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Fenol – fórmulas estruturais: bidimensional e tridimensional.	5
Figura 3.2: <i>Daphnia similis</i>	18
Figura 3.3: Larva da família chironomidae.....	19
Figura 3.4: Fases do desenvolvimento da família chironomidae.	19
Figura 3.5: Minhoca <i>Eisenia fetida</i> em fase adulta.	21
Figura 4.1: Fluxograma do sistema de tratamento	23
Figura 4.2: Material suporte dentro do saco plástico	24
Figura 4.3: Cesto de amostragem de lodo feito de anéis de polipropileno (bobs) envoltos por manta acrílica e sua colocação dentro do reator.....	25
Figura 4.4: Detalhe do sistema de aeração.	25
Figura 4.5: Decantador e detalhes dos locais de saída e chegada do efluente e de lodo.	26
Figura 4.6: Indicação dos pontos de entrada e saída de esgoto e os respectivos pontos de coleta.	27
Figura 4.7: Local de coleta do esgoto bruto utilizado para abastecer o sistema de tratamento	30
Figura 4.8: Gaiola para a retenção dos organismos adultos de <i>Chironomus xanthus</i>	35
Figura 4.9: Locais de cultivo de <i>Chironomus xanthus</i>	36
Figura 4.10: Ciclo de vida de <i>Chironomus xanthus</i>	37
Figura 4.11: Bandeja de cultivo de <i>Chironomus xanthus</i> destinada ao teste.	38
Figura 4.12: Minhocário do laboratório de Saneamento.	39
Figura 4.13: Exemplo do novo minhocário feito no labsan/fec	40
Figura 4.14: Minhocário montado	41
Figura 5.2: Valores de alcalinidade total obtidos durante a fase de adaptação.....	52
Figura 5.3: Valores de pH da fase de adaptação	53
Figura 5.4: Valores de DQO da fase de adaptação.....	54
Figura 5.5: Eficiência de remoção de DQO da entrada e saída do sistema de tratamento.	54
Figura 5.6: Valores de sólidos totais obtidos durante a fase de adaptação.....	55
Figura 5.7: Amostra de esgoto nos três pontos de monitoramento	56
Figura 5.8: Valores de DQO durante a 1ª fase de operação.	58
Figura 5.9: Porcentagem de remoção de DQO na 1ª fase de operação	59

Figura 5.10: Carga Orgânica Volumétrica removida (COV_{rem}) no filtro anaeróbio....	61
Figura 5.11: Carga Orgânica Volumétrica removida (COV_{rem}) no biofiltro aerado submerso.....	61
Figura 5.12: Carga Orgânica Volumétrica removida (COV_{rem}) no sistema de tratamento completo.....	62
Figura 5.13: valores de alcalinidade total da 1ª fase	63
Figura 5.14: valores de pH da 1ª fase.	64
Figura 5.15: valores de sólidos totais da 1ª fase.	65
Figura 5.16: Valores de nitrogênio nos três pontos de amostragem.....	66
Figura 5.17: Resultados da concentração de fenol nos 3 pontos de amostragem ...	67
Figura 5.18: Eficiência de remoção de fenol nos três pontos de monitoramento	68
Figura 5.19: Valores de DQO nos três pontos de amostragem.....	73
Figura 5.20: Percentual de remoção de DQO nos três pontos de amostragem	74
Figura 5.21: Carga Orgânica Volumétrica removida (COV_{rem}) pelo FA na 2ª fase de operação.....	76
Figura 5.22: Carga Orgânica Volumétrica removida (COV_{rem}) pelo bas na 2ª fase de operação.....	76
Figura 5.23: Relação entre a carga orgânica volumétrica aplicada (COV_a) e carga orgânica volumétrica removida (COV_r) pelo sistema, em termos de DQO na segunda fase de operação do sistema.....	77
Figura 5.24: Valores de alcalinidade total da 2ª fase.....	78
Figura 5.25: Valores de pH da 2ª fase.	79
Figura 5.26: Valores da concentração de sólidos suspensos totais na 2ª fase.	80
Figura 5.27: Valores de sólidos suspensos fixos da 2ª fase.....	81
Figura 5.28: Valores de sólidos suspensos voláteis da 2ª fase.	81
Figura 5.29: Valores de nitrogênio amoniacal	83
Figura 5.30: Valores de nitrito.....	83
Figura 5.31: Valores de nitrato	83
Figura 5.32: Valores de fenol na segunda fase	84
Figura 5.33: Eficiência de remoção de fenol nos diversos pontos de coleta monitorados durante a segunda fase.....	87
Figura 5.34: Mortalidade em cada concentração no primeiro teste de <i>Chironomus xanthus</i> da 2ª fase.	89
Figura 5.35: Mortalidade em cada concentração no segundo teste de <i>Chironomus xanthus</i> da 2ª fase.	91

Figura 5.36: Mortalidade no terceiro teste de <i>Chironomus xanthus</i> da 2ª fase.	92
Figura 5.37: Resultados de imobilidade do segundo teste com <i>Daphnia similis</i> da segunda fase.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Principais utilidades das resinas fenólicas.	6
Tabela 4.1: Características do inóculo utilizado.	28
Tabela 4.2: Etapas de operação do sistema e volume da solução estoque de fenol adicionada.	32
Tabela 4.3: Variáveis de monitoramento do sistema e frequência de realização.	33
Tabela 5.1: Resultados das variáveis físico-químicas avaliadas no teste com <i>Chironomus xanthus</i>	47
Tabela 5.2: Resultado das variáveis físico-químicas monitoradas no primeiro teste de sensibilidade com NaCl.	48
Tabela 5.3: Resultados dos testes de sensibilidade com <i>Eisenia sp.</i> utilizando a substância de referência cloroacetamida.	49
Tabela 5.4: Fases de operação do sistema de tratamento.	50
Tabela 5.5: Pontos de amostragem do sistema de tratamento.	51
Tabela 5.6: Valores obtidos para as variáveis avaliadas nos pontos de coleta durante a fase de adaptação.	51
Tabela 5.7: Valores obtidos para as variáveis de monitoramento do sistema na 1ª fase de operação.	57
Tabela 5.8: Valores de DBO da primeira fase.	60
Tabela 5.9: Média e desvio padrão dos valores de remoção de fenol nos pontos de amostragem (mg C ₆ H ₅ OH L ⁻¹)	68
Tabela 5.10: Resultados do teste de toxicidade com <i>Eisenia sp.</i> realizado na primeira fase.	71
Tabela 5.11: Variáveis de monitoramento do sistema de tratamento na 2ª fase	72
Tabela 5.12: Valores de DBO na segunda fase.	75
Tabela 5.13: Características do lodo de descarte do fa ocorrido no 207º dia de operação.	80
Tabela 5.14: Resultados dos testes de toxicidade com <i>Chironomus xanthus</i> para a segunda fase de operação.	88

Tabela 5.15: Resultado da concentração de fenol em cada um dos pontos testados nos testes da 2ª fase.94

Tabela 5.16: Resultados dos testes de toxicidades com *Daphnia similis* da segunda fase.....95

LISTA DE SÍMBOLOS

AOV – Ácidos Orgânicos Voláteis

AT – Alcalinidade Total

BAS – Biofiltro Aerado Submerso

CE50 – Concentração causadora de efeito adverso efetivo médio a 50% dos organismos estudados.

C_6H_5OH - Fenol

CL50 – concentração letal média a 50% dos organismos estudados.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EBSF – Esgoto Bruto sem adição de fenol

FA – Filtro Anaeróbio

FEAGRI – Faculdade de Engenharia Agrícola

FEC – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo

LABSAN – Laboratório de Saneamento

LABPRO – Laboratório de protótipo

Na_2CO_3 – Carbonato de sódio

$NaCl$ – Cloreto de sódio

NH^3 – amônia livre ou não ionizada

NH^{4+} - amônia ionizada

NO^{2-} – nitrito

NO^{3-} – nitrato

OD – Oxigênio Dissolvido

pH – potencial hidrogeniônico

TDH – Tempo de Detenção Hidráulico

1 INTRODUÇÃO

É cada vez mais freqüente em empresas e municípios a busca por um desenvolvimento sustentável visando a conservação dos recursos naturais, o que faz com que o tratamento de esgoto seja um dos principais objetos de discussões. Os sistemas de tratamento utilizados são destinados à remoção de matéria orgânica, de forma que o lançamento dos efluentes finais nos corpos d'água não prejudique e afete negativamente a captação à jusante e a comunidade aquática.

Apesar de ser uma das maiores preocupações, o tratamento de esgoto ainda não é ação praticada em todas as cidades e menos ainda em todas as indústrias sendo, muitas vezes, lançado nos rios e mananciais, efluentes brutos resultantes de processos industriais. Os efluentes gerados pelas indústrias, principalmente as químicas, podem conter compostos tóxicos, recalcitrantes e de difícil degradação, causando inúmeros problemas ao meio ambiente e também às pessoas caso ele não seja devidamente tratado.

Os sistemas convencionais de tratamento dificilmente removem compostos tóxicos por não serem projetados e concebidos para esse fim, produzindo efluentes com baixa carga orgânica, pequena concentração de sólidos e de nutrientes, mas não livres de compostos prejudiciais ao meio ambiente.

Alguns sistemas de tratamento de efluentes já foram testados para a remoção de compostos tóxicos, porém o uso de sistemas utilizando processos puramente biológicos (aeróbios ou anaeróbios) ou químicos não foi suficiente na degradação desses compostos, não atendendo aos requisitos, exigidos pela legislação, para o lançamento. Desta forma, o uso de sistemas combinados, ou seja, aqueles que utilizam mais de um tipo de processo, como por exemplo, processo anaeróbio seguido de processo aeróbio, pode possibilitar melhores resultados de remoção tanto de matéria orgânica como desses compostos.

Os sistemas combinados, utilizados de diferentes formas, possibilitam o agrupamento das qualidades de ambos os tratamentos e por conta disso resultam em maiores eficiências. A configuração filtro anaeróbio/biofiltro aerado submerso une as vantagens de ambos os processos resultando em menor geração de lodo e

transformação dos compostos nitrogenados – nitrificação. Este tipo de configuração de sistema de tratamento pode favorecer a degradação de compostos considerados tóxicos como o fenol.

O fenol é um composto orgânico proveniente tanto de fontes naturais: em alimentos, dejetos humanos e animais, como também artificiais (U.S.EPA, 2002), sendo muito utilizado em diversas indústrias na produção de resinas, fios têxteis, polímero, plásticos, entre outros. Durante muito tempo foi utilizado como anti-séptico por ter poder desinfetante e apresentar alta toxicidade.

Desta forma, por ser utilizado na fabricação de diversos materiais é um componente freqüente de esgotos industriais e ultimamente também de esgotos sanitários, por ser utilizado em tratamentos cosméticos, por exemplo, o peeling facial. O limite estabelecido pela legislação para o lançamento é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (Resolução CONAMA 430/2011). Contudo, devido ao desconhecimento da presença do composto no esgoto bruto ou a ineficiência do tratamento ele é lançado nos mananciais causando contaminação.

A presença do fenol nos corpos d'água pode provocar problemas devido a alta toxicidade do composto e a acumulação na zona lântica, em que a dispersão de nutrientes é mais lenta, ocorrendo o acúmulo de contaminantes, os quais podem ser revolvidos com o próprio movimento das águas fazendo com que a contaminação permaneça por mais tempo.

A presença de compostos tóxicos nos corpos d'água pode provocar diversos efeitos aos organismos nele viventes: letalidade, mutação, inibição do crescimento e reprodução, entre outros; sendo que estes dependerão da dose assimilada.

Os efeitos provocados pelo fenol têm sido estudados em diferentes organismos, porém uma vez que a maior acumulação de contaminantes se dá na zona lântica, fundo dos rios, torna-se importante conhecer os efeitos dos contaminantes sobre os organismos viventes no sedimento, assim como, a concentração letal que provoca a mortalidade desses organismos, para que possam ser estabelecidos novos limites para o lançamento de forma a não comprometer a comunidade aquática de forma geral.

Sendo assim o presente trabalho visou avaliar a eficiência de um sistema de tratamento combinado (anaeróbio-aeróbio) na remoção do fenol presente em esgoto

sanitário, utilizando variáveis físicas e químicas em conjunto com testes de toxicidade com organismos naturais de sedimento, solo e da coluna d'água.

2 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a capacidade de sistemas combinados em reduzir a concentração de fenol presente em esgoto com características sanitárias, de forma a produzir um efluente final que atinja aos padrões de lançamento em corpos d'água. Para tanto foram estabelecidos os objetivos específicos descritos a seguir.

2.1 Objetivos específicos

- Avaliar as condições operacionais mais adequadas de forma a otimizar o tratamento do sistema combinado: filtro anaeróbio/biofiltro aerado submerso, utilizando variáveis físicas e químicas no monitoramento dos efluentes produzidos por cada reator e por todo o sistema;
- Verificar o desempenho de todo o sistema pela aplicação de concentrações de fenol de 50 a 150 mg L⁻¹;
- Estabelecer o cultivo de dois novos organismos no laboratório de Saneamento da FEC/Unicamp: *Chironomus xanthus* e *Eisenia sp.*, de forma a padronizá-lo e permitir o uso desses organismos para testes de ecotoxicidade em trabalhos futuros;
- Avaliar a toxicidade dos efluentes gerados no sistema de tratamento utilizando ensaios ecotoxicológicos com *Chironomus xanthus* organismo bentônico, *Eisenia sp.*, vivente no solo, e *Daphnia similis*, planctônico; para as concentrações de fenol aplicadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O tratamento biológico de esgoto é muito utilizado por permitir que haja a remoção de matéria orgânica e de nutrientes melhorando a qualidade do efluente para o seu despejo nos mananciais.

Quando agrupados os dois tipos de processo, anaeróbio e aeróbio, podem: aumentar a eficiência do tratamento, promover vantagens relacionadas, tanto à qualidade do efluente gerado, quanto aos custos de implantação e operação e propiciar a degradação de compostos tóxicos e/ou recalcitrantes.

Compostos tóxicos presentes no esgoto afluente podem interferir em diversos aspectos: na remoção de nutrientes, no pH, na alcalinidade, no aumento da carga orgânica, entre outros.

O fenol apresenta alta toxicidade, porém é passível de ser removido em processos biológicos com elevada eficiência sem que o tratamento do esgoto sanitário, no qual está presente, seja comprometido.

Já se pode ter conhecimento dos efeitos causados por diversos agentes tóxicos em organismos representativos de uma cadeia. Inúmeras vezes são utilizados organismos indicadores de toxicidade em águas, porém é importante que se saiba também a respeito dos efeitos causados aos organismos vivos no sedimento e no solo, quando são estes os maiores acumuladores de substâncias que causam toxicidade.

Uma vez testada a degradação de compostos tóxicos, resultantes de processos industriais, juntamente com esgotos apresentando elevada carga orgânica, como os esgotos sanitários, existe a possibilidade de seu tratamento em uma estação de tratamento de esgoto e de efetuar o lançamento em corpos hídricos sem que afete a qualidade das águas ou a vida dos organismos que neles habitam.

3.1 O Fenol

Os fenóis são compostos que podem ser encontrados com facilidade na natureza, eles são diferenciados dos alcoóis por ter um grupo hidroxila ligado diretamente ao anel aromático (MORRISON e BOYD, 1994).

Fenol é o nome de uma classe de compostos que derivam do composto fenólico mais simples que é o ácido carbólico ou hidroxibenzeno, de nomenclatura usual “Fenol” (MORRISON e BOYD, 1994; SOLOMONS e FRYHLE, 2006) o qual é apresentado na Figura 3.1.

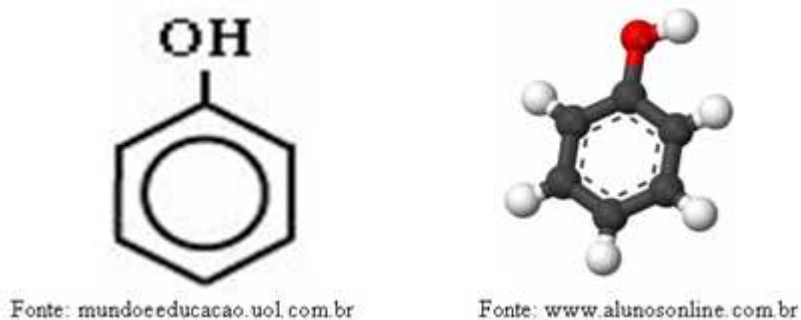


Figura 3.1: Fenol – Fórmulas estruturais: Bidimensional e Tridimensional.

O fenol é um composto orgânico de fórmula molecular C_6H_5OH , encontrado na natureza de forma antrópica ou natural, por meio da presença em alimentos, na decomposição de matéria orgânica e até mesmo em dejetos humanos e animais por conta de ser resultante do metabolismo de aminoácidos aromáticos (U.S.EPA, 2002).

O Fenol pode ser extraído do alcatrão da hulha (SOLOMONS e FRYHLE, 2006; McMURRY, 2006) sendo atualmente produzido artificialmente (U.S.EPA, 2002). Ele apresenta as seguintes propriedades físicas, segundo Solomons e Fryhle, (2006):

- baixa solubilidade em água (sendo $9,3 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$);
- carácter ácido;
- toxicidade;
- grande poder bactericida e fungicida;
- incolor e sólido em temperatura ambiente;

- ponto de fusão e ebulição de 43°C e 182°C respectivamente.

O fenol é um composto químico muito perigoso, encontrado em diversos efluentes industriais como da produção de coque, gaseificação de carvão, refino do petróleo, indústrias farmacêuticas, produção de tintas, fertilizantes e pesticidas, poupa de papel e química sintética (SANCINETTI *et al.*, 2003).

Também está presente na indústria principalmente em produtos cosméticos, perfumes, tintas, abrasivos, corantes, explosivos, entre outros e por ser matéria-prima da produção da poliamida (nylon) que é utilizada na confecção de fios têxteis, fibras, polímeros e plásticos (RHODIA BRASIL, 2011).

Na Tabela 3.1 são apresentados os principais usos das resinas fenólicas segundo o site da indústria química Rhodia Brasil (2011).

Tabela 3.1: Principais utilidades das resinas fenólicas

INDÚSTRIA	MATERIAL/PRUDUTO
Indústria de fundição	-Freios para automóveis -Abrasivos (lixa e rebolos)
Laminados decorativos e industriais	-Compensados de madeira -Construção de móveis
Indústria automobilística e eletrônica	-Juntas -Polias -Capacitores
Indústrias Químicas	-Detergentes industriais -Aditivos para óleos lubrificantes
Indústrias farmacêuticas	-Matéria-prima do ácido salicílico -Analgésicos -Salicilatos
Outros	-Ferros -Ligas -Cabos de panela

Fonte: RHODIA BRASIL, 2011.

Por ser um composto tóxico a manipulação do fenol deve ser feita seguindo critérios de segurança. Em contato com a pele ele é nocivo e corrosivo, podendo causar queimaduras; também é irritante para olhos e vias respiratórias (RHODIA-FISPQ, 2007) sendo que a dose letal oral pode variar de acordo com a massa corpórea: desde 1 a 65 g (U.S. EPA, 2002).

Devido ao amplo uso e a maior disponibilidade do produto a pequenos estabelecimentos, o fenol está presente nos esgotos industriais e também nos domésticos (PASSOS, 2006; APHA, 1998) podendo também estar presente em águas naturais e de abastecimento (APHA, 1998).

O fenol pode ser removido nos tratamentos de água por processos como cloração, ozonização e adsorção em carvão ativado, (APHA, 1998). Quando não removido, a presença nos efluentes pode provocar toxicidade nos mananciais onde é lançado o esgoto, levando à morte diversos organismos.

Os tratamentos de esgoto comuns nem sempre conseguem fazer a remoção do fenol, tanto pela falta de conhecimento da presença desse composto no esgoto afluente, como devido à ineficiência dos processos de tratamento.

Estudos mostram que alguns tratamentos têm conseguido a remoção de grande parte do fenol presente no esgoto. Segundo Nolasco (2009) foram obtidos bons resultados de remoção com a utilização de Processos Oxidativos Avançados (POA) conseguindo a mineralização de 99,7% de fenol na amostra de concentração de 50 mg L⁻¹ submetida ao POA com os oxidantes: ozônio (4,8 g h⁻¹), peróxido de hidrogênio (90 mg) e UV (32 watts) em 30 minutos.

Hewer (2006) utilizou fotocatalise com a aplicação de TiO₂ modificado com prata e cobre na degradação do fenol, obtendo resultados de redução acima de 90% do teor de fenol na concentração de 250 mg L⁻¹. Muranaka (2006) utilizou Fe²⁺, H₂O₂ e luz UV obtendo mineralização de até 82% do fenol (100 mg L⁻¹).

Os estudos citados anteriormente do uso de processos oxidativos avançados para o tratamento de efluentes com carga tóxica encarecem o tratamento e na maioria das vezes não é viável por conta do volume de esgoto a ser tratado, sendo assim, o tratamento de esgoto convencional, principalmente o biológico, é uma ótima opção para a remoção de compostos tóxicos de águas residuárias, sanitárias e industriais pelo fato desses sistemas operarem tratando grandes volumes em curto período, aumentando a eficiência sem elevar o custo do tratamento e possibilitando a remoção desse composto juntamente ao tratamento de esgotos sanitários comuns.

3.1.1 Biodegradação do Fenol

Segundo Passos (2006) diversos estudos estão sendo realizados por conta da presença freqüente dos fenóis no ambiente. Esses estudos propõem que além do tratamento químico, outros meios poderão ser utilizados para a remoção deste contaminante como, por exemplo, a biodegradação aeróbia, que tem sido estudada desde o século XX e a realização de testes com isolamento de micro-organismos degradadores de fenol.

O fenol pode ser biodegradado em processos tanto aeróbios quanto anaeróbios (TAY *et al.*, 2001). No tratamento em sistemas de lodo ativado a utilização de valores de tempos de detenção hidráulica entre 8 e 10 horas é considerada ótima uma vez que a mortalidade dos organismos dentro desse período é baixa (KUMARAN and PARUCHURI, 1997).

A biodegradação aeróbia do fenol passa por inúmeras etapas que são descritas por Passos (2006) e se resumem em: hidrólise, ciclo de Krebs e cadeia respiratória. Primeiramente, ocorre a transformação de fenol em catecol por hidroxilação e sequencialmente ocorre a fissão do anel aromático em orto ou meta (KUMARAN and PARUCHURI, 1997). Na degradação anaeróbia a transformação ocorre sequencialmente: Fenol, benzoato, ácidos carboxílicos, heptanoato, valerato, propionato e acetato; ou diretamente de heptanoato formando butirato e propionato que são oxidados a acetato (QUEIROZ, 2006).

O maior problema referente a biodegradação se deve a toxicidade causada pelo fenol aos micro-organismos devido ao seu poder bactericida, provocando inibição do crescimento mesmo àqueles que o utilizam como alimento. Em processos anaeróbios a degradação a metano e gás carbônico ocorre com certo esforço entre micro-organismos metabolizadores de fenol, metanogênicos acetotróficos e utilizadores de hidrogênio (SANCINETTI *et al.*, 2003).

Segundo Sancinetti *et al.* (2003) o uso de consórcios microbianos anaeróbios para a degradação de fenol em reatores anaeróbios operados em batelada mostrou que diversas formas de bactérias: bacilos, cocos, sarcinas, dentre elas a *Methanosaeta sp*, filamentosas, entre outros, estiveram presentes, indicando que não houve a inibição

esperada de crescimento desses organismos pela presença do fenol e ainda que essas formas podem contribuir na degradação do composto.

Banerjee (1997) relata que os organismos mais atuantes na degradação do fenol são *Pseudomonas stutzeri* e *Pseudomonas putida*.

Como observado por Bajaj *et al.* (2008) quando feito uso de efluente sintético preparado com extrato de carne, sais como o cloreto de sódio, e minerais, a ausência de nutrientes resultou no retardo da biodegradação do fenol. Esse retardo acontece também quando ocorre o acúmulo de acetato, que é um intermediário da degradação.

3.2 Sistemas biológicos de tratamento de esgoto

3.2.1 Sistemas aeróbios de tratamento

O processo aeróbio é normalmente utilizado para a remoção de matéria orgânica e para o alcance da nitrificação (METCALF e EDDY, 1996) conferindo também ao efluente a concentração de oxigênio necessária para o despejo nos mananciais.

O tratamento aeróbio utilizado para a remoção de compostos tóxicos pode comprometer a remoção de nutrientes, pois, no caso do fenol, quando adicionado ao esgoto promove aumento na carga orgânica que nem sempre é assimilada no processo.

Foi observado por Kim *et al.* (2006) que a existência de outros compostos junto ao fenol pode interferir negativamente na nitrificação, uma vez que a mistura do fenol com cobre, por exemplo, acarreta em decréscimo na remoção de amônia.

É esperado que devido a capacidade bactericida do fenol o mesmo possa interferir negativamente nos processos biológicos, dificultando o tratamento de esgoto e limitando a nitrificação, mas diversos estudos têm mostrado que a presença de fenol não impede que a nitrificação aconteça: Segundo Liu *et al.* (2005) a nitrificação não foi inibida na presença de fenol em 20 mg L⁻¹. Amor *et al.* (2005) testou a remoção de fenol adicionado a águas residuárias em concentrações de até 1.500 mg L⁻¹, sendo que a eficiência no processo de nitrificação foi mantida acima de 80%, representada pela

elevada concentração de nitrato, mesmo que as concentrações de nitrato possam diminuir por consequência da desnitrificação que é favorecida com o aumento concentração de fenol. Segundo Eiroa *et al.* (2008) e Vasquéz *et al.* (2006) o fenol não causa problemas no tratamento biológico de esgoto em sistema de lodo ativado em concentrações de 110 a 4.000 mg L⁻¹, não afetando a remoção de Nitrogênio Total Kjeldhal.

Quando testada a aplicação de fenol em elevadas concentrações, 4.000 mg L⁻¹, foi observado que tais concentrações não provocaram interferência alguma na nitrificação, afetando apenas na remoção do próprio fenol quando a aplicação ultrapassou a concentração de 1.100 mg L⁻¹. Neste caso a eficiência foi de apenas 56% de remoção do composto, porém para as concentrações de até 1.050 mg L⁻¹ as eficiências chegaram a 80% de remoção (EIROA *et al.*, 2007).

O tratamento aeróbio de fenol também pode sofrer influência de fatores como o pH e temperatura. O aumento do pH, assim como da temperatura favorece a degradação de fenol no processo de lodo ativado (VASQUÉZ *et al.* 2006).

Contudo, mesmo não afetando a remoção de nitrogênio com a presença de fenol, sistemas de tratamento puramente aeróbios não oferecem ao efluente final alta qualidade. De acordo com Bajaj *et al.* (2008) a baixa eficiência de degradação se refere a um retardo provocado pela presença de acetato, um intermediário da degradação, sendo que a maior taxa de remoção de fenol na presença de acetato foi de 1,51 g (L d)⁻¹ enquanto que após o esgotamento do acetato a taxa de remoção aumentou para 3,54 g (L d)⁻¹ alcançando eficiência de até 98%.

3.2.1.1 Biofiltro Aerado Submerso

O Biofiltro Aerado Submerso (BAS) é um reator em que a degradação da matéria orgânica ocorre por meio de metabolismo aeróbio, ou seja, pela presença de micro-organismos que utilizam o oxigênio para degradar a matéria orgânica. No BAS os micro-organismos ficam agrupados de forma suspensa ou aderidos em um meio suporte (VON SPERLING, 2005).

O BAS com meio suporte pode favorecer a remoção dos compostos orgânicos solúveis e das partículas em suspensão que estiverem presentes no esgoto

(CHERNICHARO, 1997). De acordo com Fontana (2007) o uso de carvão como meio suporte apresenta grande eficiência na remoção de compostos orgânicos e nitrogênio amoniacal.

Normalmente o Biofiltro Aerado Submerso é utilizado como pós-tratamento de reatores anaeróbios sendo que os mais comuns são os reatores UASB, upflow anaerobic sludge blanket (MATOS, 2010), favorecendo uma maior degradação de matéria orgânica. Segundo Godoy (2007) a maior eficiência de redução de DQO (Demanda Química de Oxigênio) obtida em seu processo foi devido à utilização dessa configuração: UASB – BAS.

Ramos *et al.* (2007) utilizou o biofiltro aerado submerso com a configuração de baixo fluxo em duas colunas. Houve eficiência de remoção satisfatória de 1 g L^{-1} de fenol e elevada remoção de matéria orgânica, em torno de 80%, porém a nitrificação foi inibida, não por conta da presença do fenol, e sim por problemas com a aeração resultando em baixas concentrações de oxigênio no reator.

3.2.2 Sistemas anaeróbios de tratamento

Nos sistemas anaeróbios a degradação ocorre devido à presença de bactérias anaeróbias que na ausência de oxigênio convertem a matéria orgânica em produtos gasosos como o dióxido de carbono e o metano (LIU e LIPTÁK, 1997).

O processo anaeróbio é comumente utilizado para decomposição de matéria orgânica e inorgânica e a estabilização do lodo, principalmente daquele gerado em processos de tratamento de esgoto e de resíduos industriais e, nos dias atuais, também é utilizado para o tratamento de resíduos líquidos (METCALF e EDDY, 1996).

A oxidação da matéria orgânica é realizada por meio de processos metabólicos como a fermentação e a respiração; tais processos são complexos e dependem de três grupos de micro-organismos: bactérias fermentativas ou acidogênicas, que irão converter os compostos orgânicos complexos (lipídios, carboidratos e proteínas) em outros mais simples (peptídios, açúcares e aminoácidos) pelo processo de hidrólise e ácidos orgânicos pelo processo de acidogênese; bactérias acetogênicas que convertem os compostos orgânicos, principalmente os ácidos orgânicos, em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono; e os micro-organismos metanogênicos que convertem o acetato e o

hidrogênio em metano e dióxido de carbono (CHERNICHARO, 1997; METCALF e EDDY, 1996).

Os processos anaeróbios apresentam inúmeras vantagens de acordo com LIU e LIPTÁK (1997) e Chernicharo (1997) como: baixa produção de sólidos, baixo consumo de energia e grande capacidade de reabilitação em caso de aplicação de uma elevada carga orgânica. Contudo, também tem suas desvantagens, como por exemplo: a exigência de maiores tempos de detenção hidráulica e a baixa eficiência na degradação de nutrientes, a qual por mais alta que seja não atende aos padrões de lançamento e devido a isso são comumente utilizados como pós ou pré-tratamento de reatores aeróbios.

O reator anaeróbio de manta de lodo ou UASB é um dos mais utilizados no tratamento de esgoto (MATOS, 2010). No reator UASB a biomassa cresce de forma dispersa e em elevada concentração, reduzindo o volume requerido para a implantação; os sólidos são retidos no reator por conta da gravidade, sendo assim a eficiência de remoção dos mesmos é alta e dispensa o uso de decantadores ao fim do processo, além de ajudar na redução dos tempos de detenção hidráulica devido à alta idade do lodo (VON SPERLING, 2005).

O estudo realizado por Rodriguez (2010) mostrou que o reator UASB, visando a remoção de sulfatos, teve baixa eficiência de redução de DQO, em torno de 70%, sendo necessária a diluição do esgoto afluente para que houvesse o aumento da eficiência.

Os reatores de leito fixo e fluxo contínuo também são uma opção para o tratamento de esgoto doméstico podendo ser a unidade principal, porém, são mais utilizados como pós-tratamento. Sua estrutura inclui um meio suporte onde a biomassa é formada e fica aderida podendo ter o fluxo ascendente ou descendente, sendo que o tipo mais usual é o filtro anaeróbio (CHERNICHARO, 1997).

3.2.2.1 Filtro anaeróbio

O Filtro Anaeróbio (FA) é um reator que pode ser de formato tanto cilíndrico como prismático, com ou sem fundo falso, podendo ter a presença de material suporte

onde será formado o biofilme o qual servirá como um filtro biológico para o tratamento do esgoto (CHERNICHARO, 1997). Um dos reatores mais comuns utilizados para o tratamento de efluentes líquidos orgânicos com a presença de crescimento aderido da biomassa é o filtro anaeróbio (METCALF e EDDY, 1996).

O efluente do FA é bastante clarificado e a degradação de matéria orgânica ocorre de forma satisfatória, porém, além de não remover os patógenos tem como principal desvantagem o possível entupimento do meio suporte e a necessidade de grande volume de reator que dependerá do tipo de meio suporte utilizado (Liu e Lipták, 1997; CHERNICHARO, 1997).

Os filtros anaeróbios possuem configuração com grande facilidade de retenção de biomassa e desta forma possibilitam a adaptação do sistema a condições diferenciadas, como por exemplo, mudanças na carga orgânica aplicada, composição do efluente e pH (Liu e Lipták, 1997).

Este sistema tem sido pouco utilizado no tratamento de esgotos contendo alta carga tóxica, sendo que normalmente a eficiência de redução de DQO e de toxicidade acontece quando seu uso é feito apenas como pré-tratamento. A utilização do FA necessitará sempre de um complemento para que sejam alcançadas eficiências de remoção satisfatórias que atendam aos padrões de lançamento (COSTA, 2008).

Segundo Fia *et al.* (2010) o uso desse processo pode trazer grande eficiência de redução de compostos tóxicos como o fenol, por exemplo.

3.2.3 Sistemas combinados de tratamento de esgoto

O sistema combinado: anaeróbio-aeróbio pode favorecer a remoção de matéria orgânica e nitrogênio de efluentes industriais. Esses sistemas conseguem maior degradação de matéria orgânica, redução de nitrogênio e o tratamento de compostos de difícil degradação (ARAÚJO Jr. 2006).

A configuração utilizada por Domingues (2005): filtro anaeróbio com um biofiltro aerado submerso, foi bastante eficaz para que ocorresse a nitrificação com tempos de detenção hidráulica relativamente reduzidos. A mesma configuração foi utilizada por Foco (2010) com o objetivo de reduzir a carga orgânica e o nitrogênio, porém, com

tempos de detenção hidráulica ainda menores (12,1h no FA e 6.5h no BAS) e também por Castagnato (2006), Batista (2007) e Santos (2011) para a degradação do formaldeído demonstrando que esse sistema combinado pode tratar esgotos contendo elevada carga orgânica e compostos tóxicos sem que desestabilize. A junção das duas etapas de tratamento facilita a degradação de compostos tóxicos como comprovam os estudos feitos por Bhathacharya *et al.* (1998), Sponza and Atalay (2005) e de la Iglesia (2004).

Para a biodegradação do fenol em processos combinados com sistemas de tratamento aeróbios, os mais indicados são os biológicos convencionais como o lodo ativado e o filtro percolador (METCALF e EDDY, 1996).

Utilizando dois reatores: um anaeróbio com biomassa aderida seguido por outro aeróbio de biomassa suspensa, há a possibilidade de tratamento de compostos fenólicos halogenados, como os clorofenóis, sendo que inicialmente, na etapa anaeróbia, ocorre a decloração e sequencialmente, na fase aeróbia, a degradação completa dos compostos produzidos na primeira etapa (ARMENANTE *et al.* 1999).

Segundo Fahmy *et al.* (2003) sistemas de tratamento anaeróbio-aeróbio, ambos de leito fluidizado, foram capazes de promover a degradação de compostos fenólicos como clorofenóis presente nos efluentes do processo de branqueamento de uma indústria produtora de papel.

3.3 A importância do material suporte nos reatores de leito fixo

O meio suporte é o responsável por garantir a fixação da biomassa. É nele que ficarão retidos os sólidos seja como biofilme ou nos interstícios. A importância do meio suporte se dá pelo fato de que ele ajuda na separação dos sólidos e dos gases, promovendo escoamento uniforme, melhorando o contato entre o efluente e os sólidos biológicos e permitindo acúmulo dos sólidos para que não saiam com facilidade do reator (CHERNICHARO, 1997).

O material suporte escolhido para compor o reator deve ter algumas características que o torne adequado para a função desejada como, por exemplo, ser resistente, leve, inerte, ter grande área específica, alta porosidade, formato que possibilite a aglomeração com espaços intersticiais e ter preço reduzido para não

comprometer o orçamento do projeto tornando-o inviável. Os materiais mais comumente utilizados são: blocos cerâmicos, anéis plásticos, bambu, escória de alto forno, brita, entre outros (CHERNICHARO, 1997).

Inúmeros estudos estão sendo realizados buscando por diferentes materiais que possam servir como material suporte em reatores tanto aeróbios como anaeróbios. Andrade Neto *et al.* (2002) fizeram o uso de diversos materiais suporte (brita de tamanhos diferentes e conduítes cortados) conseguindo boas eficiências de remoção de sólidos e DQO.

Camargo (2000) e Tonetti *et al.* (2011) utilizaram anéis de bambu como recheio de filtros anaeróbios e puderam atestar que a eficiência do tratamento não foi comprometida pelo uso de um material suporte alternativo. Castagnato (2006), Batista (2007) e Santos (2011) utilizaram anéis de rasching como material suporte para a formação da biomassa em sistema combinado tratando formaldeído, sendo este material muito eficiente para a fixação da biomassa por possuir pequenos furos que facilitam a fixação.

Giustina *et al.* (2011) testaram o tratamento de esgoto em sistema combinado de reator anaeróbio seguido de biofiltro aerado submerso. Foram testados três BAS com três diferentes materiais: tampas e gargalos PET, pedra britada e anéis Pall. Os resultados obtidos demonstraram que a remoção de sólidos suspensos foi maior no BAS preenchido com anéis Pall por conta do maior índice de vazios proporcionado por esse material, porém, os resultados dos outros dois materiais não foram descartados, pois atingiram eficiências elevadas, acima de 80%.

Nos dias atuais a escolha do meio suporte também está relacionada às necessidades ambientais e ao reaproveitamento de materiais conforme mostra Soares *et al.* (2010) que fez o reúso de rolhas de cortiça utilizando-as como material de enchimento em um Biofiltro Aerado Submerso com o intuito de reduzir os custos de implantação. Tal configuração apresentou bons resultados e pode ser vantajoso em diversos quesitos.

Bajaj *et al.* (2008) utilizou reator anaeróbio de leito fixo com pedra liapor como meio suporte para a degradação de fenol em concentrações de até 5,19 g L⁻¹ obtendo remoções na faixa de 3,5 g L⁻¹.

A escolha do material suporte deve ser feita levando em consideração fatores como o custo do material em relação ao do sistema completo e o tipo de tratamento. A qualidade do tratamento inclui outros fatores como o tempo de detenção hidráulica e a configuração do sistema; não depende apenas do material suporte.

3.4 Ensaios Ecotoxicológicos

O termo ecotoxicologia, por definição, é a junção da ecologia e da toxicidade. Ele tem sido muito utilizado dado à necessidade de obtenção de informações a respeito dos efeitos dos agentes tóxicos no ambiente. Sua aplicação é feita quando se deseja mensurar a proporção dos problemas causados por produtos químicos naturais, resultantes de processos industriais, da combinação entre outros produtos, etc. (PORTAL DE ECOLOGIA AQUÁTICA, IB/USP, 2012).

Os ensaios ecotoxicológicos são utilizados para determinar tais efeitos sendo que para isso são simuladas as reações que os agentes tóxicos causariam estando presentes no meio ambiente: na água, solo e sedimento e desta forma em contato com organismos que nele vivem. Somente os ensaios ecotoxicológicos podem dar a certeza de que o tratamento de efluentes líquidos foi bem sucedido, uma vez que ele irá acusar sobre a biodisponibilidade das substâncias que ainda persistiram após o tratamento e quais os efeitos destas nos organismos aquáticos quando submetidos à exposição (BERTOLETTI, 2008).

De acordo com Bertoletti (2008) a realização de ensaios ecotoxicológicos consiste em submeter os organismos-teste a diferentes diluições do efluente líquido por certo período de tempo o qual irá variar de acordo com o organismo que está sendo testado, uma vez que passado o período de exposição, são calculados os resultados obtidos em cada diluição expressos em:

- CE(I)50 – Concentração do efluente que causa efeito agudo (imobilidade) a 50% da população exposta;
- CL(I)50 – Concentração do efluente que causa efeito agudo (letalidade) a 50% dos organismos expostos;

- CENO(I) – Concentração do efluente que não causa efeito crônico observável em 7 dias de exposição.
- CEO(I) – Menor concentração do efluente que causa efeito deletério observável aos organismos expostos.

Segundo a Resolução CONAMA 430, de 13 de maio de 2011 devem ser utilizados em ensaios ecotoxicológicos organismos representativos de pelo menos dois níveis tróficos diferentes.

3.4.1 Organismo teste

Organismos teste são aqueles utilizados em bioensaios os quais são padronizados por normas como a ABNT, por exemplo. A escolha dos organismos é feita levando-se em consideração principalmente a capacidade de resposta deste quando exposto a um composto químico. Normalmente são utilizados organismos representativos do ambiente que se deseja avaliar.

Para a avaliação de toxicidade com efluentes utilizam-se normalmente organismos aquáticos como microcrustáceos e peixes, porém, nesta pesquisa utilizou-se organismos que representam os locais onde possa ocorrer o descarte de esgoto ou lodo de esgoto contendo fenol, no caso *Daphnia similis* para avaliação da toxicidade na água, *Chironomus xanthus*, para a avaliação da toxicidade no sedimento de rios e *Eisenia fétida* para avaliação da toxicidade do solo, e desta forma conhecer quais os possíveis efeitos do fenol sobre os três ambientes.

3.4.1.1 *Daphnia similis*

Os organismos do gênero *Daphnia* seguem a seguinte classificação: Filo Arthropoda, Subfilo Crustacea, Classe Branchiopoda, Ordem Cladocera (RUPPERT, FOX e BARNES, 2005).

Daphnia similis, apresentada na Figura 3.2, descoberta por Claus, 1876, é um microcrustáceo que se alimenta basicamente de algas, bactérias e outros detritos

orgânicos através de filtração (DANTZGER, 2010). Os dafinídeos possuem um curto ciclo de vida e quando em condições apropriadas de temperatura, alimento e de número de indivíduos se reproduzem por partenogênese e desta forma compõem uma população estritamente de fêmeas. Quando em condições adversas, pode haver a formação de gametas haplóides originando indivíduos machos e criando condições desfavoráveis para a utilização em testes de toxicidade devido ao fato desses organismos serem extremamente resistentes às condições ambientais (UNISANTA, 2011).



Figura 3.2: *Daphnia similis*.

Fonte: Google imagens

O microcrustáceo *Daphnia similis* é muito utilizado em testes de toxicidade de água e esgoto, sendo ótima indicadora de qualidade e proporcionando condições para melhorias nos tratamentos, principalmente de água. O microcrustáceo apresentou toxicidade crônica quando exposto ao lodo de estação de tratamento de água com a presença de coagulantes como o Cloreto férrico, por exemplo, demonstrando que o uso desse coagulante pode ser prejudicial para alguns organismos e assim alertando sobre seu uso nas estações de tratamento (SOTERO-SANTOS *et al.*, 2005).

Inúmeros estudos estão sendo realizados com a utilização de *D. similis* como bioindicador de toxicidade para efluentes, dentre eles: Coelho (2006), Hamada (2008), Machado (2009), Santos (2011).

De acordo com Santos (2011) *Daphnia similis* é boa indicadora de toxicidade apesar de ser menos sensível que alguns outros organismos como *Poecilia reticulata* por apresentar vantagens relacionadas ao cultivo.

3.4.1.2 *Chironomus xanthus*

Os quironomídeos pertencem ao Filo Arthropoda, Classe Insecta, Ordem Díptera e Família Chironomidae, sendo esta a família mais representativa de macroinvertebrados bentônicos (RUPPERT, FOX e BARNES, 2005). Nas Figuras 3.3 e 3.4 são apresentadas a aparência da larva e dos ínstares pelos quais os organismos dessa família se desenvolvem.



Figura 3.3: Larva da família Chironomidae

Fonte: Chironomidae Research Group – University of Minnesota

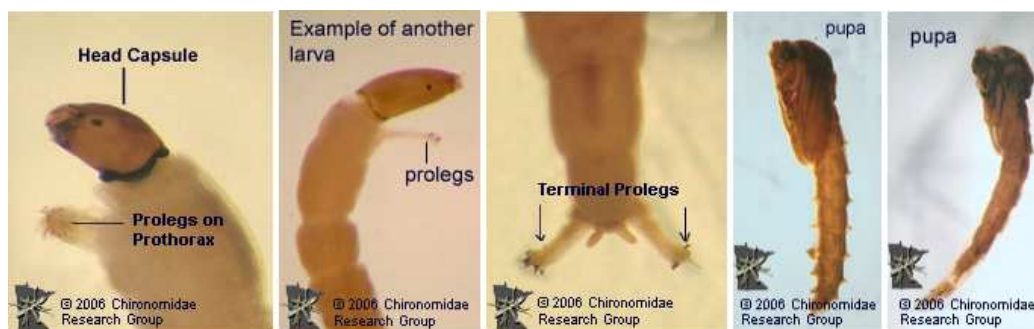


Figura 3.4: Fases do desenvolvimento da família Chironomidae.

Fonte: Chironomidae Research Group – University of Minnesota

A espécie *Chironomus xanthus*, Rempel, 1939; sinônimo: *C. sancticaroli* Strixino e Strixino (1981), tem seu desenvolvimento passando por quatro ínstares descritos por

Fonseca e Rocha (2004) que acontecem da seguinte forma: os adultos emergem e em dois dias as fêmeas são copuladas; uma massa gelatinosa, que contém os ovos em formato espiral, é ovipositada e cerca de 500 a 600 ovos eclodem – quando em temperatura de 24 °C – em até 48 horas após a colocação da massa ovígera; no primeiro ínstar as larvas são planctônicas, alimentam-se principalmente de bactérias e algas, a partir do segundo instar, dá-se início a produção de casulos; o ciclo completo dura aproximadamente 13 dias (12 a 15) com temperatura entre 24 e 25 °C.

Algumas espécies de *Chironomus sp.* têm grande capacidade de adaptação e suportam baixas concentrações de oxigênio por terem hemoglobina no sangue (SILVA, 2005).

Chironomus sp. são de grande importância na ciclagem de nutrientes e na dispersão de poluentes sendo abundantemente utilizados em testes de toxicidade por conta de ter espécies sensíveis a certos compostos e também muito resistentes a outros (CHIRONOMIDAE RESEARCH GROUP, 2011).

A utilização de *C. xanthus* tem sido muito comum em testes de toxicidade com sedimento devido ao baixo custo de cultivo, à facilidade de adaptação e à grande quantidade de organismos gerados por desova.

Alguns estudos mostram que a utilização de *C. xanthus* é bastante diversificada sendo feita para a avaliação da toxicidade de rios e de bacias.

Dornfeld (2002) e Messias (2008), respectivamente, fizeram o diagnóstico ambiental e o estudo da influência da toxicidade de dois rios em uma bacia pela avaliação da água e do sedimento de ambos utilizando *Chironomus xanthus* como organismo bioindicador.

Dornfeld (2006) utilizou *C. xanthus* como bioindicador para verificar a toxicidade por metais sendo a CL(50) para o Cu de 0,30 mg L⁻¹ e para o Cd de 0,70 mg L⁻¹. Printes *et al.* (2011) avaliou a toxicidade por pesticidas, porém os resultados obtidos não foram mensuráveis para determinar tais efeitos sobre a comunidade bentônica.

A utilização do *C. xanthus* também se estende à avaliação de toxicidade de águas de abastecimento (BRAMORSKI, 2004) e a toxicidade de efluentes submetidos ao tratamento com diferentes desinfetantes (COSTA, 2007).

3.4.1.3 *Eisenia sp.*

As minhocas são organismos antigos do planeta. Elas desempenham funções importantes como a vermicompostagem, a aeração do solo e a produção de adubo orgânico, o húmus (LOURENÇO, 2010).

As espécies de minhoca mais utilizadas para a vermicompostagem são a *Eisenia fetida*, conhecida por vermelha da Califórnia e *Eisenia Andrei*. Elas toleram diferentes temperaturas, apesar de serem naturalmente de clima temperado têm uma maior produção em condições de clima quente e úmido (WORM COMPOSTING CANADÁ, 2011).

O gênero *Eisenia sp.* segue a seguinte classificação: Reino Animalia, Filo Annelida, Classe Clitellada, Ordem Haplotaxida e Família Lumbricidae (RUPPERT, FOX e BARNES, 2005). As minhocas deste gênero possuem cinco pares de coração, um par de rins, o sangue percorre o corpo através de vasos sanguíneos e capilares, fazem respiração cutânea, tem nítida segmentação e quando adulta tem a presença do clitelo bem evidente (LOURENÇO, 2010). A minhoca em sua fase adulta pode ser vista na Figura 3.5.



Figura 3.5: Minhoca *Eisenia fetida* em fase adulta.

Fonte: Google imagens

O cultivo de minhocas em laboratório é relativamente simples. São utilizadas bandejas grandes com esterco natural ou artificial. Alguns fatores precisam ser

controlados como o pH, umidade e temperatura segundo a norma técnica ABNT NBR 15537 (2007). Após algumas semanas de cultivo já pode ser notada a presença do húmus, esterco orgânico produzido pelas minhocas.

A reprodução das minhocas deste gênero ocorre de forma eficiente e satisfatória, cada minhoca pode produzir de 2 a 5 casulos por semana quando criadas em ótimas condições de temperatura e umidade. Os ovos são formados dentro do casulo, podendo ter até 5 ovos com um período de incubação de 3 a 4 semanas. De 6 a 8 semanas após a eclosão dos ovos os organismos são considerados adultos, a probabilidade é de que produzam até 1000 organismos jovens em 6 semanas (ABNT, 2007). As minhocas, apesar de serem hermafroditas precisam de um outro organismo para se reproduzir (LOURENÇO, 2010).

A utilização desses organismos em testes de toxicidade se deve principalmente a quantidade de novos organismos gerados em curto espaço de tempo e também devido a sua representatividade.

Apesar da espécie *Eisenia fetida* não ser muito comum e desta forma, pouco representativa de resultados para a comparação e extrapolação, ainda assim ela é a mais utilizada juntamente com a *Eisenia andrei* por ser facilmente encontrada nos solos brasileiros e de fácil identificação.

Para a determinação de contaminação de solo são feitos testes de toxicidade agudo e crônico com *Eisenia sp.* determinando a letalidade, comportamento, mudanças na pele, reprodução, etc., e assim entendendo quais os efeitos dos contaminantes, uma vez presentes no solo, sobre os indivíduos deste gênero. Alguns estudos feitos por Sisino *et al.* (2006), Nunes (2010), Gestel *et al.* (2004), Neuhauser *et al.* (2004), Landrum *et al.* (2006), Andréa (2010), Buch (2010), Rodrigues (2008), entre outros, mostraram que diversos são os agentes tóxicos que podem provocar letalidade e outros efeitos crônicos nas espécies de minhocas do gênero *Eisenia sp.* dentre eles: abamectina, pentaclorofenol e perclorato: $1,73 \text{ mg L}^{-1}$, 32 mg kg^{-1} e $> 2.000 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente.

4 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia empregada no presente trabalho baseia-se na elaboração de um sistema combinado de tratamento do esgoto, anaeróbio-aeróbio, para a degradação do fenol, a qual foi monitorada por meio de análises físicas, químicas e testes toxicológicos, sendo esta com três organismos de diferentes níveis tróficos, indicadores de toxicidade de sedimento e efluente.

Os detalhes sobre a concepção do sistema e o seu funcionamento bem como do cultivo dos organismos biondicadores de toxicidade são descritos nos itens que seguem.

4.1 Construção do sistema de tratamento

O projeto proposto para o tratamento de esgoto visando a degradação do fenol foi baseado em Domingues (2005) e testado para remoção de compostos tóxicos, no caso formaldeído, por Castagnato (2006), Batista (2007) e Santos (2011). Ele consiste em um sistema combinado, anaeróbio e aeróbio, sendo composto por um Filtro Anaeróbio (FA), um Biofiltro Aerado Submerso (BAS) e um decantador, indicados no fluxograma da Figura 4.1.

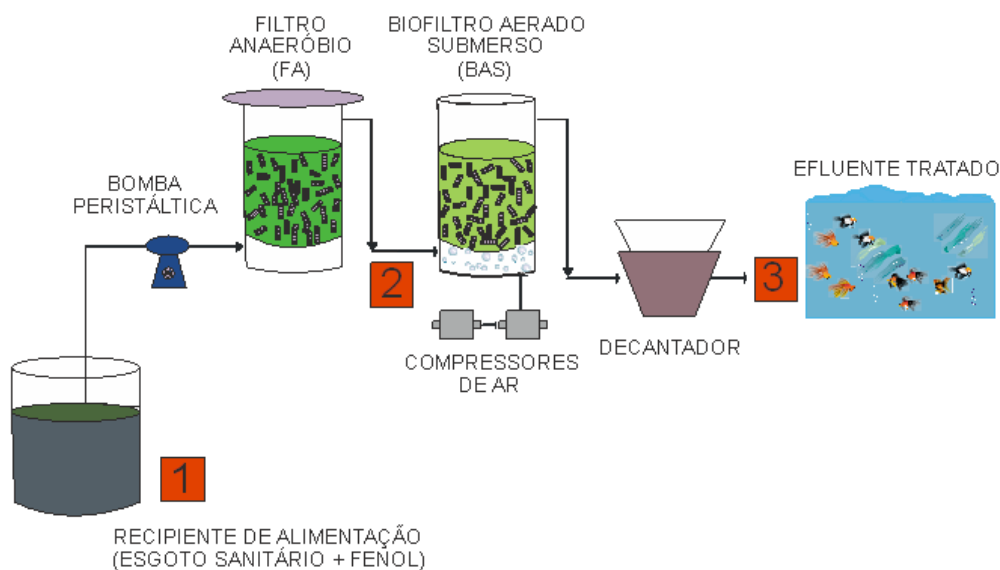


Figura 4.1: Fluxograma do sistema de tratamento.

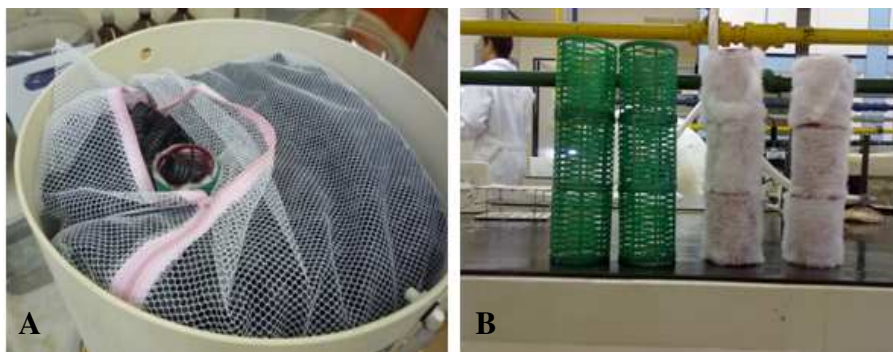
O trabalho teve início com a construção do sistema de tratamento em escala de bancada. Ambos os reatores apresentam volume total de 30 litros, 44 cm de altura, 30 cm de diâmetro, possuindo volume útil de 29 litros, cada um contendo em seu interior um meio suporte com índice de vazios de 92%.

Os reatores foram construídos em barriletes de PVC sendo que a configuração interna utilizada fora testada anteriormente por Foco (2010). Dentro de ambos foram feitos fundos falsos com altura de 6 cm utilizando pratos de plástico emborcados e cortados. O meio suporte é composto de conduítes elétricos corrugados tendo aproximadamente de 1 a 1,9 cm de altura e 2,5 cm de diâmetro. Os conduítes foram colocados em sacos furados com fechamento de zíper (sacos utilizados para lavagem de roupa) de acordo com a Figura 4.2, para que não flutuem e não aconteça o estufamento do meio suporte causado pela produção de gases resultantes da biodegradação da matéria orgânica.



Figura 4.2: Material suporte dentro do saco plástico.

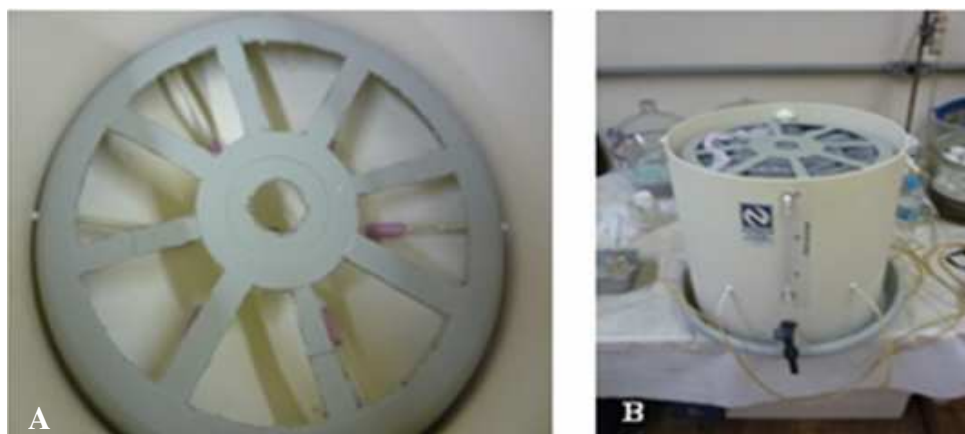
Para possibilitar a amostragem da biomassa aderida ao meio suporte foram construídos em cada reator um cilindro, feito de anéis de polipropileno (bobes de cabelo) de 6 cm de altura por 5 cm de diâmetro, os quais foram envolvidos externamente por uma manta acrílica, amarrados com linha de nylon e colocados dentro de outro cilindro formando um cesto, de acordo com a Figura 4.3.



A) Barrilete contendo material suporte e cesto para amostragem do lodo. B) Detalhe dos bobes que constituem o cesto cilíndrico de amostragem.

Figura 4.3: Cesto de amostragem de lodo feito de anéis de polipropileno (bobs) envoltos por manta acrílica e sua colocação dentro do reator.

No reator aeróbio foram feitos furos abaixo do fundo falso para a colocação das mangueiras de aeração. Na ponta de cada mangueira foram colocadas pedras porosas e todas as mangueiras foram ligadas a dois compressores de ar (marca BIG AIR, modelo 430 A) para manter a oxigenação do reator. Na Figura 4.4 está detalhado o sistema de aeração.



A) Detalhe do fundo falso do Biofiltro Aerado Submerso com as pedras porosas de aeração. B) BAS já preenchido com meio suporte e com as mangueiras de aeração.

Figura 4.4: Detalhe do sistema de aeração.

O decantador foi construído utilizando um galão retornável de água mineral com capacidade para 10 litros, colocado do lado inverso e fechado por uma rolha por onde

se descartava o lodo removido do processo. Para recolher o efluente do tratamento completo foi colocada uma torneira a aproximadamente 14 cm medidos do fundo do galão para a abertura, ou seja de cima para baixo conforme indicado na Figura 4.5.



Figura 4.5: Decantador e detalhes dos locais de saída e chegada do efluente e de lodo.

4.2 Funcionamento do sistema

O sistema descrito anteriormente funcionava basicamente por gravidade sendo utilizada apenas uma bomba de recalque (Provitec DM 5000) a qual promovia a sucção do esgoto afluente (esgoto sanitário bruto adicionado de fenol) ao processo. O abastecimento do sistema se dava por meio de um reservatório (bombona plástica) de 50 litros de capacidade. Dentro da bombona de abastecimento foi colocada uma bomba submersa (Sarlo Better B 500), que promovia a mistura do esgoto, diminuindo a sedimentação de sólidos presentes. O esgoto, durante todo o processo, foi transferido de um reator para o outro por meio de mangueiras. Através da sucção promovida pela bomba de recalque, o esgoto adentrava ao Filtro Anaeróbio (FA) por fluxo ascendente, sendo na seqüência conduzido ao Biofiltro Aerado Submerso (BAS), também operado com fluxo ascendente. O efluente do BAS era então conduzido ao decantador e, após remoção dos sólidos passíveis de sedimentação, era descartado. Na Figura 4.6 está

detalhado o percurso do esgoto no sistema de tratamento (setas vermelhas) bem como os pontos de amostragem (quadrados em verde).

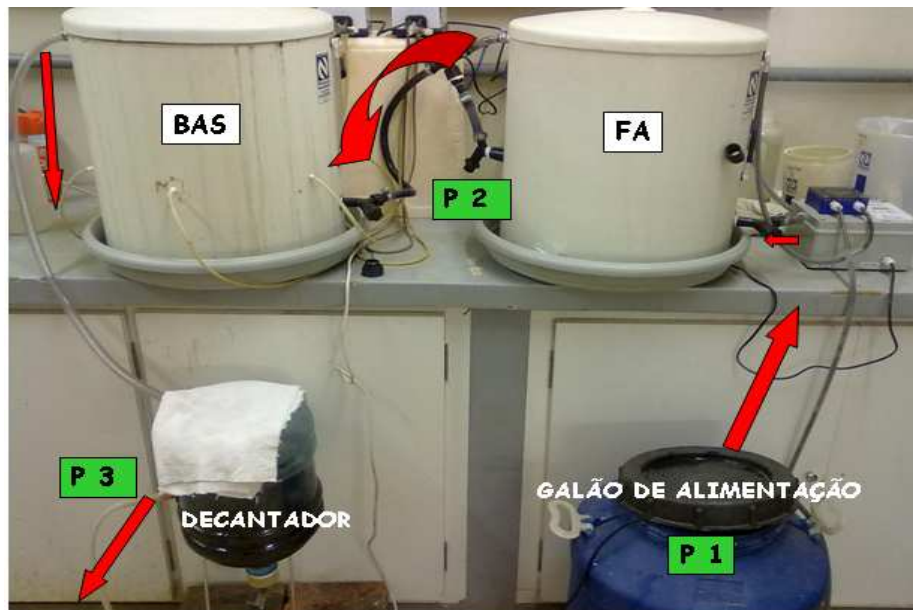


Figura 4.6: Indicação dos pontos de entrada e saída de esgoto e os respectivos pontos de coleta.

4.3 Etapa de partida do sistema (*start up*)

Para o início da operação foram necessárias algumas providências relacionadas ao estabelecimento de uma biomassa adaptada a carga tóxica e desta forma atingir um dos objetivos estabelecidos. A formação da biomassa é uma etapa muito importante e delicada do processo. Para que isso ocorresse foi necessário utilizar a estratégia de se iniciar esta etapa com um tempo de detenção hidráulica maior que aquele estabelecido para a avaliação do comportamento do sistema, de forma a permitir retenção maior de sólidos e estabelecer condições para um desenvolvimento consistente da biomassa adaptada.

Foi estabelecido como primeiro dia de operação aquele em que foi dada a partida do sistema, ou seja, quando a bomba de recalque foi ligada e começou a acontecer a circulação do esgoto por todo o sistema de tratamento.

O *start up* foi feito utilizando como inóculo o lodo de um reator anaeróbio em funcionamento no mesmo laboratório, o mesmo utilizado no trabalho realizado por Santos (2011) que tratava efluente sanitário com a presença de formaldeído.

Foi inserido um litro deste lodo no reator anaeróbio e em seguida ambos os reatores Filtro Anaeróbio (FA) e Biofiltro Aerado Submerso (BAS) foram preenchidos com esgoto bruto coletado na estação piloto de tratamento construída na Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI/UNICAMP), cujas características podem ser observadas na Tabela 4.1. Do momento em que foram preenchidos. Ambos os reatores foram preenchidos com este efluente e permaneceram parados por 36 horas, apenas com aeração no BAS. Após esse período a bomba de recalque foi ligada e desse momento em diante o sistema iniciou sua operação em fluxo contínuo, sendo que a alimentação foi realizada da seguinte forma: a cada 45 minutos de funcionamento da bomba ela era desligada por 15 minutos, de forma a não causar aquecimento e desgaste excessivo do motor.

Tabela 4.1 Características do inóculo utilizado.

Variáveis	Lodo (inóculo)	Esgoto
SST (mg L ⁻¹)	6.000	280
SSF (mg L ⁻¹)	1.300	40
SSV (mg L ⁻¹)	4.700	240
ST (mg L ⁻¹)	7.800	680
STF (mg L ⁻¹)	2.040	320
STV (mg L ⁻¹)	5.760	360
DQO (mg L ⁻¹)	-	772
Ph	6,75	8,06
Alcalinidade Parcial (mg L ⁻¹)	422,1	257,3
Alcalinidade Total (mg L ⁻¹)	884,4	330

SST: Sólidos Suspensos Totais; SSF: Sólidos Suspensos Fixos; SSV: Sólidos Suspensos Voláteis; Sólidos Totais; STF: Sólidos Totais Fixos; STV: Sólidos Totais Voláteis; DQO: Demanda Química de Oxigênio; pH: Potencial Hidrogeniônico.

4.4 Tempo de detenção hidráulica

O tempo de detenção hidráulica estabelecido inicialmente foi de 36 horas para o sistema completo, sendo 18 horas no FA e 18 horas no BAS, não incluindo neste valor o tempo de detenção hidráulica no decantador. Durante a etapa de partida o TDH variou em alguns momentos para valores de até 48 horas, sendo mantido em 36 horas na maioria dos dias.

4.5 Esgoto afluyente

O esgoto utilizado para o abastecimento do sistema de tratamento inicial era coletado nas instalações da estação de tratamento de efluentes existente na Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI) da Unicamp –, porém, por dificuldade de coleta e à baixa vazão, o local de coleta foi mudado e no 78º dia de operação o sistema passou a ser abastecido com esgoto proveniente de uma rede coletora que abrange a área de saúde da UNICAMP, onde se localiza o Hospital das Clínicas da Unicamp (HC).

As características desse novo esgoto coletado não interferiram no desempenho do sistema de tratamento. O aumento de aproximadamente 50% no valor médio da DQO foi rapidamente assimilado pelo sistema, o qual respondeu positivamente ao aumento de carga, mantendo sua eficiência de degradação de matéria orgânica.

O local de coleta se localizava próximo do HC da Unicamp, em um ponto aos fundos do Laboratório de Protótipos (LabPro) da FEC. Na Figura 4.7 pode-se observar a caixa de passagem onde era realizada a coleta do efluente bruto.



A) Gradeamento após o ponto da coleta. B) Seta indicando o local da coleta, onde é colocada a bomba de sucção.

Figura 4.7: Local de coleta do esgoto bruto utilizado para abastecer o sistema de tratamento.

4.6 Adição de alcalinizante

Desde o início da operação, fora verificado que o valor de pH do ponto de saída do sistema de tratamento (P3) sofrera decréscimo importante e significativo ($\text{pH} < 5,7$) e ao mesmo tempo o valor da alcalinidade do efluente do FA estava também decaindo dificultando, portanto, a nitrificação, desta forma o alcalinizante carbonato de potássio (K_2CO_3) na concentração de 800 g L^{-1} passou a ser adicionado ao sistema juntamente ao esgoto afluyente no 71º dia de operação. A dosagem adicionada foi calculada levando-se em consideração os valores de nitrogênio amoniacal do ponto de entrada estimando os requisitos de alcalinidade necessários para que houvesse a nitrificação, respeitando uma relação de 7:1 de Alcalinidade para nitrogênio amoniacal e variou durante as etapas da pesquisa sendo que a última dosagem estabelecida foi de $0,28 \text{ mL L}^{-1}$.

4.7 Vazão afluyente

O abastecimento do sistema de tratamento foi realizado de forma a seguir a vazão de projeto, proporcionando tempo de detenção hidráulica de 36 horas no sistema completo. Sendo assim a vazão afluyente foi de $1,61 \text{ L h}^{-1}$.

O abastecimento foi feito diariamente, exceto aos fins de semana, em uma bomba com capacidade para 50L. Às sextas-feiras o abastecimento se dava em uma bombona de 200 L utilizada para suprir a necessidade do sábado e domingo.

O esgoto durante a fase de adaptação foi adicionado *in natura*, porém após a troca mencionada anteriormente e com o aumento da DQO do esgoto afluyente devido ao fenol, que passou a ser adicionado na primeira fase, achou-se necessário fazer diluição de 50% com água de torneira mantendo a DQO no ponto de entrada abaixo de 1000 mg L⁻¹ e reduzindo a quantidade de esgoto utilizada para o abastecimento do sistema. A diluição do esgoto afluyente ao sistema foi mantida até o fim do projeto.

4.8 Etapas de operação do sistema: adição de fenol

Após a etapa de partida e a fase de adaptação, o fenol passou a ser adicionado ao sistema. A adição do composto tóxico fenol foi realizada seguindo as proporções de volume para a obtenção das concentrações desejadas em cada etapa da pesquisa.

Para fazer a diluição do fenol foi necessário primeiramente fundi-lo, aquecendo-o em banho “maria” uma vez que em temperatura ambiente ele é sólido, após fundido pesou-se o composto e dilui-se em água destilada de acordo com a concentração desejada, no caso 50 g L⁻¹ e 55 g L⁻¹ obtendo a solução estoque da qual foram retiradas alíquotas para serem adicionadas ao esgoto bruto.

A adição do fenol foi realizada diariamente, sempre no momento do abastecimento do sistema, onde além do fenol foi feita a adição do alcalinizante.

As características de cada fase, bem como os volumes da solução estoque de fenol adicionados em cada uma delas estão descritas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Etapas de operação do sistema e volume da solução estoque de fenol adicionada

Fases	Tempo de operação (d)	Concentração da solução estoque (g L⁻¹)	Volume adicionado (mL L⁻¹)	Concentração no ponto de entrada (mg Fenol L⁻¹)
Primeira fase	208	50	1,4	50 - 67
Segunda fase	12	50	2	~ 73
	3	50	2,38	~ 84
	11	50	2,87	~ 120
	89	55	2,87	~ 150

Na segunda fase o aumento da concentração de fenol foi realizado em etapas para ocorrer adaptação adequada da biomassa, sem que o sistema entrasse em colapso. O aumento da concentração adicionada finalizou no momento em que o sistema demonstrou problemas na remoção de fenol e DQO, comportamento que será discutido mais adiante.

4.9 Variáveis de avaliação e monitoramento do sistema

As variáveis utilizadas para avaliar a operação do sistema de tratamento estão listadas na Tabela 4.3, juntamente com a metodologia utilizada e a periodicidade com que foram realizadas.

Tabela 4.3: Variáveis de monitoramento do sistema e frequência de realização

Variáveis	Metodologia	Frequência de realização
Ácidos Graxos Voláteis	Titulométrico – DiLallo	2 X / semana
Alcalinidade Parcial	Titulométrico – Ripley	3 X/ semana
Alcalinidade Total	SM20 2320 B	3 X/ semana
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	SM20 5210 B	1 X / mês*
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	SM20 5520 D	1 X / semana
Fenol	CETESB L5.125/2005	1 X / semana*
Índice Volumétrico de Lodo	Von Sperling, 1996	2 X / mês**
Oxigênio Dissolvido	SM20 4500-O-D	3 X / semana
Nitrato	Colorimétrico-NitraVer 5-HACH	2 X / mês
Nitrito	SM20 4500 NO ₂ B	2 X / mês
Nitrogênio Amoniacal	SM20 4500 NH ₃ C	2 X / mês
Nitrogênio Kjeldahl	SM20 4500 N Org B e 4500 NH ₃ C	2 X / mês*
pH	SM20 4500 H ⁺ B	3X/ semana
Sólidos Totais	SM20 2540 B	2 X / mês**
Sólidos Suspensos Totais	SM20 2540 D	1 X / semana
Sólidos Suspensos Fixos	SM20 2540 E	1 X / semana
Sólidos Suspensos Voláteis	SM20 2540 E	1 X / semana
Temperatura	SM20 2550 B	3 X/semana

* Teve início após a adição de fenol em 50 mg L⁻¹

**Foi realizado a partir do mês de novembro.

4.10 Cultivo dos organismos testes

Para a realização dos testes de toxicidade foi necessária a aquisição de matrizes de dois organismos: *Chironomus xanthus* e *Eisenia sp.* os quais passaram a ser cultivados no laboratório de Saneamento.

4.10.1 Cultivo do *Chironomus xanthus*.

O cultivo dos organismos de *C. xanthus* foi baseado na metodologia de Fonseca e Rocha (2004) com algumas adaptações.

4.10.1.1 Materiais para o cultivo

✓ **Areia**

Antes do início do cultivo toda a areia que seria utilizada foi preparada da seguinte forma:

- Após a aquisição ela foi passada em peneira para ser separada de acordo com a granulometria, sendo recolhida a retida em 0,56 e 0,42 mm;
- Foi lavada e seca em estufa a 150°C por 2 horas;
- Passou pela mufla por uma hora em 550°C;
- Foi reservada em potes de polipropileno com capacidade para 6 L.

✓ **Água**

A água utilizada no cultivo passava, no início, apenas por aeração durante 24 horas antes do uso, porém, devido a problemas de contaminação, passou a ser feita água de cultivo com dureza controlada.

A água de cultivo passou a ser preparada com água Milli-Q e com a adição de duas soluções para o ajuste da dureza sendo a solução 1 composta de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.500 mg L⁻¹), e a solução 2 composta de KCl (200 g), NaHCO_3 (4.800 mg) e $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (6.100 mg) diluídos em 1L. A proporção de cada solução segue a seguinte relação:

$$\text{Solução 1} = \text{Volume de água} \times 0,5 \times \text{dureza desejada.}$$

$$\text{Solução 2} = \text{Sol 1} / 2$$

Deste modo a água de cultivo apresentou 15 mg CaCO_3 L⁻¹ de dureza.

✓ **Alimentação**

A alimentação foi feita apenas com ração para peixe e algas (*Pseudochirchineriella supcaptata*), preparada com 2,5 g de ração em pó Tetramim e 500 mL de água destilada, ficando a solução sob agitação constante por dois dias e depois filtrada em papel filtro reutilizável disponível no mercado (coador de café) duas vezes. Após pronta ela foi distribuída em tubos de polipropileno de 50 mL e conservada em congelador.

✓ **Bandejas e gaiolas**

Para evitar a fuga dos mosquitos os locais de cultivo foram tampados com tela de nylon ou qualquer outro material capaz de permitir as trocas gasosas e impedir a fuga dos organismos adultos. Podem ser feitas gaiolas com tecido de voal e madeira conforme indicado na Figura 4.8:



Figura 4.8 Gaiola para a retenção dos organismos adultos de *Chironomus xanthus*.

4.10.1.2 Início do cultivo

O local escolhido para o cultivo foi a sala da microbiologia do laboratório de Saneamento da FEC, Unicamp. Nesta sala foram reservados uma bandeja e dois aquários para o início do cultivo e mais duas bandejas para a separação dos

organismos destinados ao teste para que pudesse ser monitorado o tempo de crescimento das larvas. Os locais de cultivo podem ser vistos na Figura 4.9.



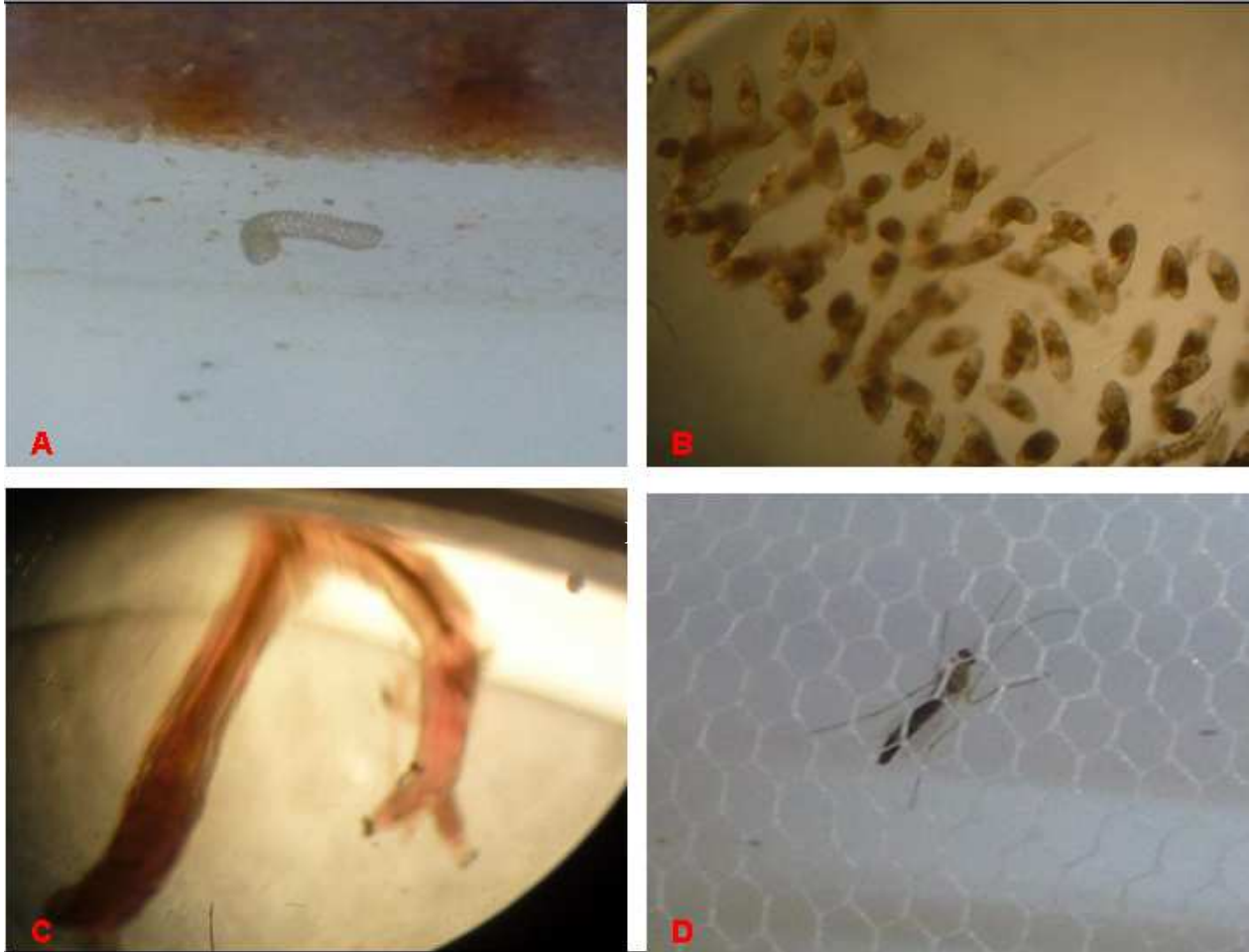
Figura 4.9 Locais de cultivo de *Chironomus xanthus*.

As bandejas e os aquários foram inicialmente preparados para o cultivo utilizando-se os materiais descritos no item 4.10.1.1. Em cada criadouro foram colocados:

- uma camada de aproximadamente 1.5 cm de areia preparada (preparada conforme indicação no item 4.10.1.1);
- 3 cm de água de cultivo (preparada conforme indicação no item 4.10.1.1) ;
- 1 aquecedor;
- 1 ponta porosa de aeração ligada a um compressor de ar;
- Rede de proteção ou gaiola de voal;

Os primeiros organismos *Chironomus xanthus* foram trazidos no dia 14/01/11 do Departamento de Hidrobiologia da UFSCar sendo aproximadamente 15 larvas e 1 organismo adulto. Assim que chegaram, as larvas foram dispostas na bandeja de cultivo e foram alimentadas com 10 mL de ração em suspensão.

A seqüência do cultivo se deu com a colocação da primeira massa ovígera, a qual foi transportada para um dos aquários e assim por diante até o momento em que pode ser notado o estabelecimento de um número significativo de larvas e mosquitos em todos os criadouros. A seqüência de crescimento de organismos *C. xanthus* está ilustrada por meio das imagens apresentadas na Figura 4.10.



A) Massa ovígera de *Chironomus xanthus* depositada na borda da bandeja de cultivo. B) Massa ovígera de *Chironomus xanthus* observada em estereomicroscópio com aumento de 40X. C) Larva de *Chironomus xanthus* observada em estereomicroscópio com aumento de 30X D) Organismos adulto de *Chironomus xanthus*.

Figura 4.10: Ciclo de vida de *Chironomus xanthus*.

Durante o período de cultivo foi observado um aspecto importante a respeito da forma de alimentação dos organismos. Após alguns testes verificou-se que fornecer alimento apenas três vezes por semana em quantidades pouco concentradas reduzia a possibilidade de aparecimento de fungos, e desta forma todos os aquários e bandejas

foram alimentados com 10 mL de ração em suspensão e 2 mL de algas 3 vezes por semana. Uma vez por semana foi colocado em cada um dos aquários e bandejas, 0,3 g de ração em pó Alcon Basic para aumentar a quantidade de matéria orgânica e favorecer o crescimento das larvas para o teste.

Para a realização de testes de toxicidade e de sensibilidade com *Chironomus xanthus* foi feito o isolamento de uma ou mais massas ovíferas na bandeja destinada ao teste. Após o teste, as larvas que restavam na bandeja continuavam o ciclo e outra bandeja era limpa e preparada para receber novas massas ovíferas e dar início ao novo ciclo. A bandeja do teste pode ser vista na Figura 4.11.



Figura 4.11. Bandeja de cultivo de *Chironomus xanthus* destinada ao teste.

4.10.2 Cultivo da *Eisenia sp.*

O cultivo da *Eisenia sp.* foi baseado na norma técnica da ABNT NBR 15537 (2007) com algumas adaptações. Foram adquiridos 1 litro de organismos adultos e 2 bandejas de substrato de cultivo composto por esterco bovino e outros restos de vegetais. As minhocas foram dispostas nas duas bandejas as quais foram tampadas com papelão para manter a umidade, todo o minhocário fica em uma prateleira como ilustra a Figura 4.12.



A) prateleira contendo as bandejas de cultivo das minhocas. B) Detalhe da bandeja de cultivo coberta com papelão.

Figura 4.12: Minhocário do laboratório de Saneamento.

Após uma semana da chegada dos organismos, foram removidos 600 casulos e estes foram dispostos em 3 potes plásticos com capacidade para 6 L, sendo que em cada pote foram colocados 100, 200 e 300 casulos para que fosse acompanhado o desenvolvimento dos organismos e a adaptação dos mesmo ao espaço.

Os casulos eclodiram em 19 dias e a partir desse dia foram contados 2 meses para que pudesse ser realizado o primeiro teste de sensibilidade.

Desde o início a umidade do substrato e a produção de húmus foram monitoradas, o pH do substrato de cultivo em torno de 7,0 e a umidade por volta dos 8,9%. A cada semana todas as bandejas e os potes recebiam água aerada e o substrato quando apresentava características de húmus era removido. Também foi feito o monitoramento do substrato (fonte de alimento) acrescentado folhas de verduras e cascas de frutas para aumentar a quantidade de alimento disponível aos organismos, quando necessário e mantendo a quantidade de substrato, adicionando-o semanalmente.

Por ter sido adquirido de criadouros dispostos no solo, o substrato inicial viera com outros organismos como: baratas, larvas de mosquitos terrestres e outras minhocas aparentemente maiores e diferentes em tamanho e cor, sendo assim para que não houvesse interferência, uma vez por semana todos os organismos oportunistas

foram removidos até que fossem controlados. Este procedimento foi feito sempre que necessário e na maioria das vezes quando adquirido novo substrato.

Mantendo uma rotina de observações e acompanhamento, todos os interferentes foram removidos e o cultivo das minhocas *Eisenia* sp. pode ser realizado até a obtenção de um grande número de organismos para a realização do teste de sensibilidade e a comprovação da qualidade da cultura.

Uma vez que fora estabelecida as matrizes, foi montado um outro “minhocário” onde novas condições foram criadas para que fosse mantida uma quantidade de organismos à disposição do laboratório.

Três novas caixas foram adquiridas, furadas e dispostas em cima uma da outra sendo que na caixa do meio foi colocada uma boa quantidade de resíduos vegetais (Figura 4.13c) cobertos por uma camada de folhas secas e adicionadas algumas minhocas da espécie *E. fetida*. Futuramente espera-se poder retirar deste “minhocário” os ovos para a realização dos testes ecotoxicológicos. O novo ‘minhocário’ está exemplificado nas Figuras 4.13 e 4.14.



A) bandeja furada para reter o húmus produzido. B) detalhe do encaixe das bandejas com e sem furo. C) material vegetal utilizado como alimento para as minhocas. D) Folhas secas utilizadas para cobrir o alimento para evitar a migração das minhocas. E) Colocação das minhocas no minhocário. F) Minhocas migrando para o local onde há alimento.

Figura 4.13: Exemplo do novo minhocário feito no LABSAN/FEC.



Detalhe da caixa onde foram colocadas as minhocas e os alimentos.

Figura 4.14: Minhocário.

Para a realização dos testes de toxicidade e sensibilidade os casulos foram separados e foi feita a contagem do tempo de vida para evitar o uso de organismos fora da fase adulta.

4.10.3 Cultivo de *Daphnia similis*

O cultivo de *Daphnia similis* foi realizado integralmente no laboratório de protótipos da FEC sob a coordenação do Biólogo Fernando Pena. Neste laboratório há maiores condições para o cultivo, comparado ao laboratório de Saneamento, devido ao isolamento das culturas. Toda a rotina de manutenção é realizada três vezes por semana, quando a água é trocada, a alimentação (algas) é distribuída e são retirados os organismos neonatos.

4.11 Testes de sensibilidade

Para atestar sobre a qualidade da cultura e sobre a sensibilidade dos organismos testados foram realizados testes de sensibilidade. São estes testes que irão afirmar sobre o desempenho dos organismos dando credibilidade aos testes de toxicidade que serão realizados na sequência.

Nos testes de sensibilidade foram utilizados, ao invés da amostra, uma substância de referência a qual é padronizada para cada organismo.

4.11.1 Teste de sensibilidade com *Chironomus xanthus*

Os testes de sensibilidade com *C. xanthus* foram realizados periodicamente durante a fase de adaptação e o início da primeira fase. Após essa etapa foram realizados poucos testes apenas para garantir a manutenção da qualidade da cultura. Em todos eles foram utilizadas cinco concentrações mais o controle, todos em triplicatas.

A substância de referência para o teste de sensibilidade com *Chironomus xanthus* é o Cloreto de Sódio (NaCl).

Em cada réplica foram colocados:

- 40 g de areia com granulometria inferior a 0,56 mm, seca, peneirada, lavada, seca em estufa e passada pela mufla (procedimento semelhante ao do cultivo).
- 160 mL de solução teste (cloreto de sódio pesado e diluído no volume indicado para cada amostra com água de cultivo).
- 6 organismos, do 3º para o 4º instar (aproximadamente 7 a 10 dias de vida), por réplica.
- temperatura ambiente (~25°C) com fotoperíodo de 12 horas
- O teste teve duração de 96 horas.

Todo o teste foi realizado em béqueres de 250 mL cobertos superficialmente com plástico filme para evitar a fuga de organismos caso passem para a fase adulta. No começo as larvas foram alimentadas com 2 mL de ração em suspensão (a mesma utilizada para o cultivo). O resultado final foi obtido por leitura visual dos organismos mortos e a CL(50) foi determinada no programa Trimmed-Spearman Karber (HAMILTON *et al.*, 1978).

Após alguns testes foi observado que os organismos do controle estavam morrendo, o que invalidava os testes, sendo assim diversas mudanças foram testadas para remover quaisquer interferentes. A conclusão após várias tentativas nas quais

foram trocados a areia, a água e monitorado a luminosidade, a temperatura e a quantidade de alimento, foi de que o alimento colocado nos béqueres não era o suficiente para o período de teste, sendo assim ao invés de adicionar 2 mL de ração em suspensão em cada béquer, passou a ser adicionado 3 mL nos testes de toxicidade feitos na 2ª fase.

4.11.2 Teste de sensibilidade com a minhoca *Eisenia sp.*

Para cada teste foram determinados inicialmente o pH do solo para, desta forma, calcular a umidade necessária.

A substância de referência para o teste com minhocas do gênero *Eisenia sp* é a Cloroacetamida. Foram feitos em cada teste cinco concentrações.

Os teste foram realizados em vasilhas de plástico cobertas com tampa perfurada, e em triplicata, sendo para cada réplica:

- 140 g de solo (substrato de cultivo)
- 60 mL de água aerada com substância de referência: Cloroacetamida; em 5 concentrações
- quatro organismos por réplica.

O teste teve duração de 14 dias sendo que no 7º dia foi feita a primeira leitura visual e descartados os organismos mortos e no 14º foi feita a leitura final.

Para o resultado final a CL(50) foi determinada pelo programa Trimmed-Spearman Karber (HAMILTON *et al.*, 1978).

A periodicidade do teste foi limitada pelo longo tempo de crescimento dos organismos (aproximadamente dois meses) e também pela grande quantidade de organismos necessários.

4.11.3 Teste de sensibilidade com *Daphnia similis*

O teste de sensibilidade com *Daphnia similis* é realizado no laboratório de protótipos da Unicamp onde os organismos são cultivados. A periodicidade do mesmo é mensal.

Nos testes com *Daphnia similis* são colocados:

- 25 mL solução contendo NaCl diluído em água de cultivo com dureza por volta de 45 mg CaCO₃ L⁻¹.
- 5 organismos por réplica.
- Cada diluição tem 3 réplicas e são feitas 5 concentrações. As diluições são colocadas em potes de polipropileno com capacidade para 100 mL.

Durante o período de teste os potes são colocados na incubadora (BOD) sem luz e sem alimento por 48 horas.

Ao final do teste é feita a contagem dos organismos que respondem aos estímulos e calculado a CE(50) pelo programa Trimmed-Spearman Karber (HAMILTON *et al.*, 1978).

4.12 Testes de toxicidade

4.12.1 Teste de toxicidade com *Chironomus xanthus*

Os testes de toxicidade com *C. xanthus* foram realizados respeitando-se a população de organismos das culturas. Desta forma, os intervalos de tempo entre eles foram bastante espaçados e não houve uma periodicidade.

Para a realização dos testes, massas ovígeras de *Chironomus xanthus* foram retiradas das bandejas de cultivo e colocadas em bandejas separadas. O tempo de crescimento variou de acordo com a temperatura de 10 a 14 dias. Passados esse tempo as larvas foram avaliadas quanto ao tamanho para a realização dos testes.

O material utilizado neste teste foi inicialmente lavado com solução de ácido nítrico a 10%, água de torneira e água processada, após utilizado, a lavagem era iniciada com detergente neutro e repetia-se o processo.

Os organismos foram incubados de forma semelhante ao teste de sensibilidade, sendo a diferença entre ambos os testes a utilização de amostra de esgoto dos três pontos de amostragem ao invés da substância de referência, porém nos dois faz-se a diluição com água de cultivo.

Ao final das 96 horas os organismos mortos foram contados e calculou-se a CL(50) pelo programa Trimmed-Spearman Karber (HAMILTON *et al.*, 1978).

4.12.2 Teste de toxicidade com *Eisenia sp.*

Os testes de toxicidade com a minhoca do gênero *Eisenia sp.* foram realizados com grandes intervalos de tempo por conta da quantidade de organismos disponíveis para teste e do tempo de espera para o crescimento dos mesmos.

Para o teste, os casulos das minhocas foram removidos e colocados em bandejas com substrato de cultivo, o tempo de crescimento foi em torno de 60 a 75 dias em temperatura de 25, 26°C.

Foram medidos o pH do solo e a umidade de acordo com a norma técnica ABNT (2007), após calculada a umidade do substrato de cultivo foram calculadas as concentrações teste respeitando-se os volume de amostra necessário para manter a umidade.

Os testes foram realizados nos mesmos moldes do teste de sensibilidade, porém no teste de toxicidade foram utilizadas amostras do sistema de tratamento, dos três pontos de coleta, diluídas em água milli-Q

As vasilhas de plástico foram devidamente lavadas com ácido nítrico (10%), água de torneira e água processada.

No 14^o dia o teste foi finalizado e foi feita a contagem dos organismos mortos para calcular a CL(50).

Durante todo o período de teste foram monitoradas: a temperatura (20°C), o lux (400 a 800 lux), sendo que a iluminação foi fornecida por 24 horas e as vasilhas foram incubadas na incubadora (BOD).

4.12.3 Teste de toxicidade com *Daphnia similis*

Devido ao fato do cultivo de *Daphnia similis* ser em outro laboratório e também por ser este um organismo já adaptado, os ensaios com *Daphnia similis* foram realizados apenas a partir da segunda fase.

Os testes de toxicidade utilizando como bioindicador *Daphnia similis* foram realizados segundo a Norma Técnica NBR 12713:2009 (ABNT, 2009). Ele consiste na exposição dos organismos à soluções teste contendo amostras diluídas do sistema de tratamento, por 48h.

As diluições das amostras foram feitas com água reconstituída, semelhante a do cultivo de *Chironomus xanthus*, porém com dureza de 45 mg CaCO₃ L⁻¹.

Os testes foram incubados em recipientes de polipropileno com capacidade para 100 mL, em cada recipiente foram colocados 25 mL da solução teste e 5 organismos neonatos (com 6 a 24 horas de vida). Para cada concentração teste foram feitas quadruplicatas. Após o preparo, os recipientes do teste foram colocados na câmara incubadora com temperatura de 20°C, sem alimentação e sem exposição à luz por 48h.

Após o período do teste foi feita a verificação e contagem dos organismos imóveis e feito o cálculo da concentração que causa imobilidade a 50% da população testada (CE50/48h).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão discutidos os resultados obtidos em todo o período de pesquisa. Inicia-se pelos testes de sensibilidade, os quais foram realizados independentes às fases e na seqüência: Fase de adaptação, Primeira Fase e Segunda Fase.

5.1 Testes de sensibilidade

5.1.1 Testes de sensibilidade com *Chironomus xanthus*

Os testes de sensibilidade foram realizados respeitando-se o tempo de crescimento e a população dos organismos no cultivo.

Foram realizados sete testes de sensibilidade, porém alguns resultados obtidos não respeitavam o limite exigido para o cálculo da CL(50), desta forma esses resultados foram descartados. Verificou-se que o não aproveitamento destes testes pudesse ter relação com algumas variáveis como a areia, a água de cultivo e a alimentação, desta forma foram realizados mini-testes para a avaliação de cada uma destas variáveis os quais foram feitos em triplicatas onde apenas a variável em questão era alterada em termos de concentração ou volume. Após essas avaliações foram realizadas algumas modificações como, por exemplo, da água de cultivo, a qual passou a ser feita semelhante àquela preparada para o cultivo de *Daphnia similis*, e da alimentação, que aumentou de 1 mL para 3 mL de ração em suspensão.

Os resultados dos testes de sensibilidade realizados durante a pesquisa estão descritos na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Resultados dos testes de sensibilidade realizados com *Chironomus xanthus* durante a pesquisa

DATA	Concentração-teste (g L ⁻¹)	CL(50) (g L ⁻¹)	Intervalo de confiança
18/07/11	1,25 2,5 5,0 10,0 15,0	7,75	7,04 – 8,53
25/07/11	5,0 7,5 10,0 12,5 15,0	8,01	7,44 – 9,07
23/09/11	5,0 6,5 8,0 9,5 11,0	8,39	7,69 – 9,15
12/01/12	5,0 6,5 8,0 9,5 11,0	9,0	8,35 – 9,70

Por medidas de controle, algumas variáveis físicas e químicas foram monitoradas no início e final do primeiro teste e por se tratar de uma mesma substância de referência não foi necessário avaliá-las em todos os testes, pois nos avaliados os resultados foram semelhantes. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Resultado das variáveis físico-químicas monitoradas no primeiro teste de sensibilidade com NaCl.

C. Teste (g L ⁻¹)	OD (mg O ₂ L ⁻¹)		pH		Cond. (μS L ⁻¹)		Dur. (mg L ⁻¹)	
	I	F	I	F	I	F	I	F
1,25	7,45	5,29	7,71	7,25	2910	3860	59	79
2,50	7,51	5,35	7,62	7,21	5200	7100	58	83
5,00	7,71	5,62	7,53	7,77	9840	12620	58	81
10,00	7,55	5,52	7,46	7,73	18410	> Ld	57	86
15,00	7,73	5,35	7,47	7,74	> Ld	> Ld	57	86
Controle	7,42	6,22	7,89	7,92	265	348	67	86

Sendo: C. Teste: Concentração utilizada no teste;

I: Inicial; F: final; OD: Oxigênio Dissolvido; Cond.: Condutividade Elétrica; Dur.: Dureza;

Controle: Amostra apenas com água aerada, sem a adição de Cloreto de Sódio.

>Ld: Resultados maiores que o limite de detecção do aparelho de 20.000μS L⁻¹

Os resultados das análises físicas e químicas mostraram que a interferência do sal utilizado (NaCl) fez com que a condutividade elétrica ultrapassasse o limite de detecção nas amostras mais concentradas e também aumentou a dureza e diminuiu o oxigênio dissolvido porém, com exceção da condutividade elétrica, todos os valores comparados ao controle, não apresentaram alterações significativas que pudessem causar mortalidade aos organismos testados trazendo falsos resultados.

Na literatura podem ser encontrados diferentes resultados para os testes de sensibilidade, assim como diferentes substâncias de referência, como por exemplo, Cloreto de potássio (KCl), sendo que os resultados podem variar de acordo com a cultura dos organismos assim como com as condições de teste. Santos *et al.* (2007) encontraram resultado de CL(50) 5,84 g L⁻¹.

De acordo com os testes de sensibilidade realizados, os valores de CL(50) 96h, respeitam pequena variação de 7,75 a 9,0 g L⁻¹, indicando que houve coerência entre eles e atestando a padronização da cultura. Os resultados encontrados na literatura não

estabelecem um padrão entre eles mas sim entre testes realizados para uma mesma cultura.

5.1.2 Teste de sensibilidade com *Eisenia sp.*

Apenas dois testes de sensibilidade foram realizados com a minhoca *Eisenia sp.*, uma vez que a aquisição dos organismos foi mais tardia, comparada aos *Chironomus sp* e também devido ao fato dos organismos terem período de crescimento mais longo.

Os valores de CL(50) obtidos nos testes assim como as concentrações da substância de referência estão descritas na tabela 5.3.

Tabela 5.3: Resultados dos testes de sensibilidade com *Eisenia sp.* utilizando a substância de referência Cloroacetamida

DATA	Concentração-teste (mg Kg ⁻¹)	CL(50) (g L ⁻¹)	Intervalo de confiança
13/07/11	10 20 40 80 120	33,64	28, 28 – 40,0
19/12/11	20 30 40 50 60	30,63	27,53 – 34, 08

De acordo com Lima (2006) os resultados de CL(50) com a cloroacetamida foram de 31,62 mg Kg⁻¹. Segundo a Norma Técnica ABNT NBR 15.537 (2007) os valores de CL(50), 14 dias, para os testes de sensibilidade com a substância de referência cloroacetamida, utilizando solo artificial, estão entre 20 e 80 mg Kg⁻¹. Por ser uma faixa muito ampla e devido ao fato dos resultados de ambos os testes realizados terem sido muito próximos e estarem dentro da faixa de referência, pode ser atestado que a cultura dos organismos *Eisenia sp* estava satisfatória e dentro dos padrões de qualidade para a realização de testes de toxicidade.

5.1.3 Teste de sensibilidade com *Daphnia similis*

A realização dos testes de sensibilidade com a *D. similis* é uma rotina do LABPBIO, sob responsabilidade do Biólogo Fernando Pena.

A CE(50) determinada para a *Daphnia similis* com a substância de referência NaCl nos meses de junho/11 e agosto/11 foram respectivamente 2,35 g L⁻¹ e 2,37 g L⁻¹.

5.2 Fases de operação do sistema

Na Tabela 5.4 estão indicadas cada uma das fases de operação do sistema assim como a duração das mesmas.

Tabela 5.4 Fases de operação do sistema de tratamento.

Fases	Duração
Fase de adaptação	105 dias
Primeira fase (50 mg C ₆ H ₅ OH L ⁻¹)	207 dias
Segunda fase (aumento gradual até ~150 mg C ₆ H ₅ OH L ⁻¹)	115 dias
Total	427 dias

5.2.1 Fase de adaptação

O sistema de tratamento teve grande período de adaptação antes do início da adição de fenol ao esgoto de abastecimento. Desde o momento em que fora ligada a bomba de recalque, quando se deu início a circulação, o sistema operou com tempos de detenção hidráulica (TDH) de 36 horas durante 105 dias.

Nesse período o sistema de tratamento foi monitorado para o controle da alcalinidade, verificação do processo de nitrificação, DQO, série de sólidos entre outras, preparando-o para receber as concentrações de fenol.

Em todas as análises foram monitorados os três pontos listados na Tabela 5.5, os quais foram identificados no sistema na Figura 4.6.

Tabela 5.5: Pontos de amostragem do sistema de tratamento

Ponto de coleta	Local	Característica
P1	Tanque de armazenamento, entrada do sistema	- Efluente sanitário bruto (início) - Efluente sanitário bruto adicionado de fenol
P2	Saída FA	Efluente tratado pelo reator anaeróbio
P3	Saída do decantador, saída do sistema	Efluente decantado, tratado pelo BAS

Os resultados obtidos do monitoramento do sistema na fase de adaptação estão expressos na Tabela 5.6:

Tabela 5.6: Valores obtidos para as variáveis avaliadas nos pontos de coleta durante a fase de adaptação.

Variáveis	P1		P2		P3	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Alcalinidade Parcial (mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$)	283,4	55,2	296,3	44,8	86,3	116,1
Alcalinidade Total (mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) ¹	377,0	80,1	384,5	75,1	72,0	122,9
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	22	2	22	2	22	2
pH	7,6	0,4	7,3	0,2	6,3	0,7
AOV (mg HAc L^{-1})	102,1	32,7	144,5	6,6	28	4,9
OD (mg $\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$)	1,0	0,7	0,6	1,3	6,4	1,4
DQO (mg $\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$)	508	102	332	279	138	82
Nitrito (mg $\text{NO}_2^- \text{ L}^{-1}$)	0,06	0,1	0,01	0,0	0,30	0,1
Nitrato (mg $\text{NO}_3^- \text{ L}^{-1}$)	4,1	0,5	4,2	0,3	32,9	33,5
N. Amoniacal (mg $\text{NH}_3 \text{ L}^{-1}$)	52,8	17,0	52,6	15,1	9,9	15,8
SST (mg L^{-1})	157,7	76,2	61,1	128,3	25,3	2,5
SSF (mg L^{-1})	26,7	31,4	5,34	6,0	3,0	0,5
SSV (mg L^{-1})	130,2	54,2	55,7	122,6	28,1	2,4

Sendo: DP: Desvio Padrão; AOV: Ácidos Orgânicos Voláteis; OD: Oxigênio dissolvido; DQO: demanda química de oxigênio; SST: Sólidos Suspensos Totais; SSF: Sólidos Suspensos Fixos; SSV: Sólidos Suspensos Voláteis.

Os valores de desvio padrão para alguns parâmetros estão acima da média devido ao fato de que o sistema, no momento das análises, estava se adaptando. Algumas variáveis como a Alcalinidade e a DQO sofreram várias alterações as quais

foram reduzidas com o passar do tempo e com a adoção de algumas medidas que serão descritas na sequência.

Durante a fase de adaptação o sistema também sofreu mudanças relacionadas ao tempo de detenção hidráulica, que em alguns momentos variou de 18 horas em cada reator para 24 horas por conta de problemas com a coleta do esgoto afluyente, porém tal mudança não afetou os resultados, apenas na frequência das análises.

No início desta fase os resultados referentes ao pH e a alcalinidade estavam abaixo do esperado no Ponto 3, demonstrando problemas referentes aos requisitos de alcalinidade para que acontecesse a nitrificação, sendo assim passou a ser adicionado ao esgoto bruto no 71º dia de operação 0,78 mL L⁻¹ da solução de K₂CO₃ com concentração de 800 g L⁻¹ para o restabelecimento da condição de tamponamento do sistema anaeróbio e garantir o mínimo de alcalinidade necessária para suprir a produção de íons H⁺ decorrente do processo de nitrificação.

A adição do volume mencionado de alcalinizante permaneceu até o início da próxima fase. Com a adição do alcalinizante os valores adequados de pH e alcalinidade do ponto 3 foram restabelecidos indicando que a condição de tamponamento do reator aeróbio estava se mantendo condicionando a nitrificação. Os resultados de alcalinidade e pH obtidos nesta fase estão no gráfico da Figura 5.2 e 5.3 respectivamente:

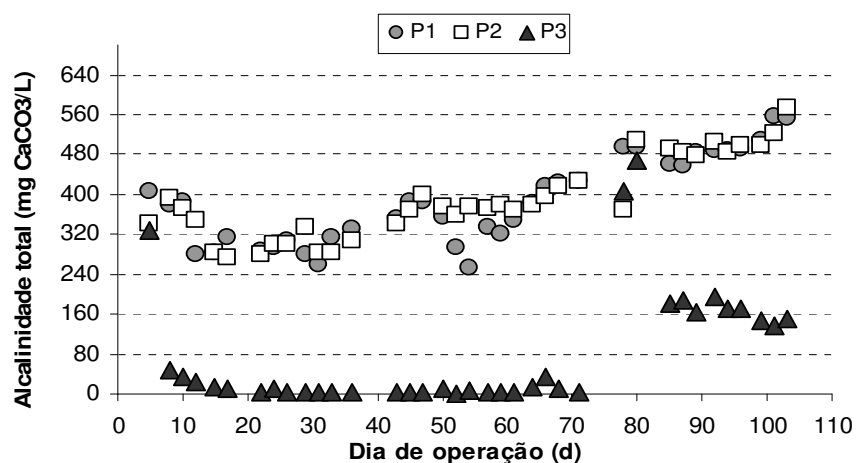


Figura 5.2: Valores de Alcalinidade total obtidos durante a fase de adaptação.

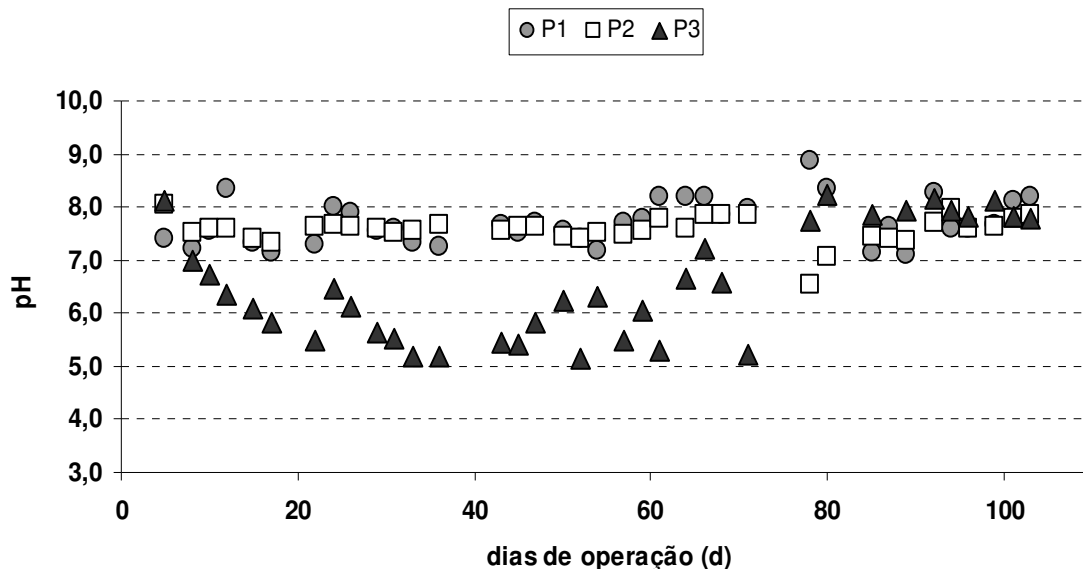


Figura 5.3: Valores de pH da fase de adaptação.

De acordo com os gráficos das Figuras 5.2 e 5.3 o efluente do P3, do início até o 77º dia quando foi adicionado o alcalinizante, não estava apresentando alcalinidade parcial e o valor da alcalinidade total estava aquém do necessário. Por esse motivo a adição do alcalinizante foi necessária para suprir os requisitos de alcalinidade que seria consumida no processo de nitrificação e para que o pH do ponto 3 aumentasse alcançando valores que permitissem o lançamento do efluente. Após a adição do alcalinizante o efluente do P3 voltou a apresentar alcalinidade parcial e com isso os valores de pH estabilizaram em uma faixa de que proporcionam condições para que a degradação do esgoto aconteça em ambos os reatores.

Quanto à remoção de matéria orgânica obtida pelo sistema, a fase de adaptação se mostrou bastante satisfatória chegando a obter eficiência de remoção de DQO maiores que 90% de acordo com o gráfico da Figura 5.5. Os valores de DQO em cada ponto estão detalhados no gráfico da Figura 5.4:

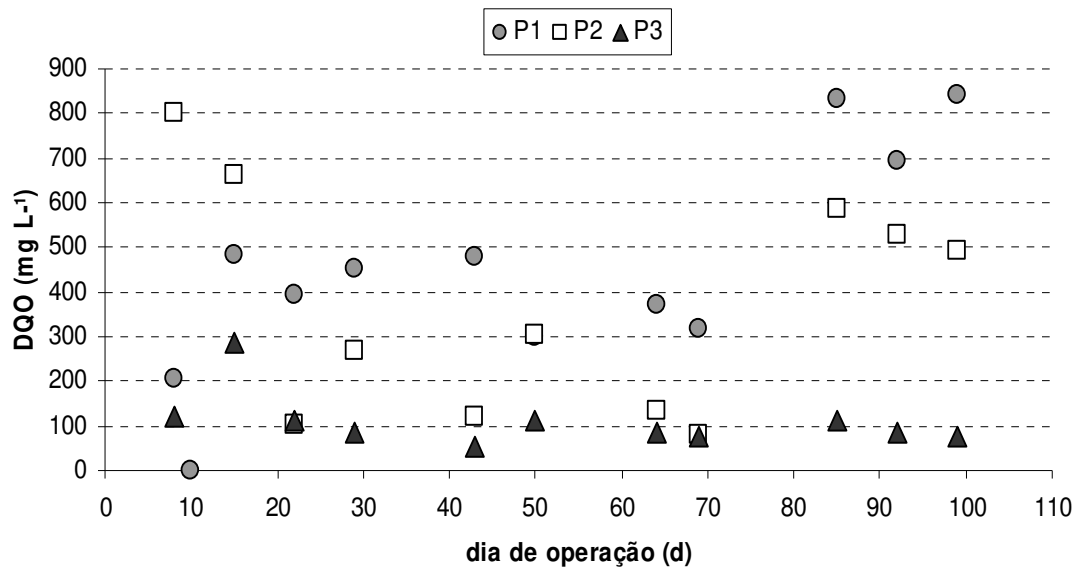


Figura 5.4: Valores de DQO da fase de adaptação.

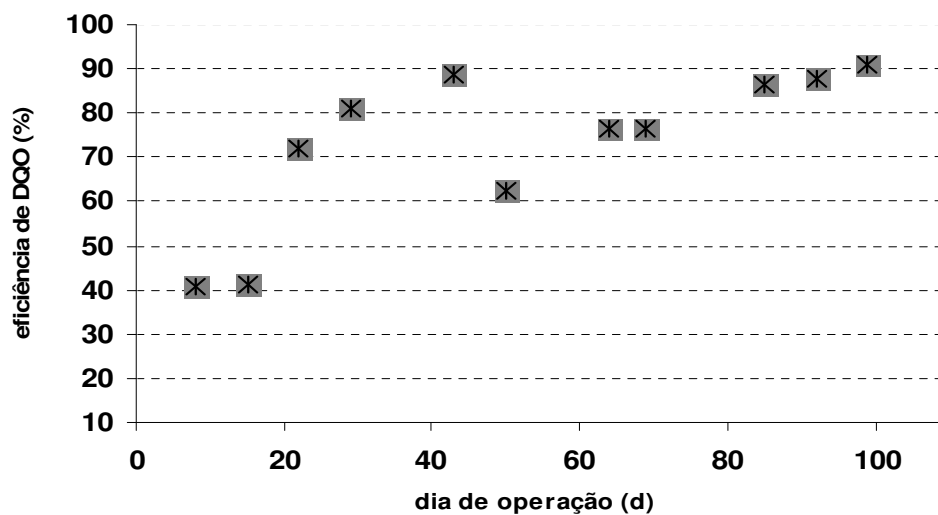


Figura 5.5: Eficiência de remoção de DQO global do sistema de tratamento.

A eficiência de remoção de DQO durante o período de adaptação variou bastante. Essa variação pode ser explicada por conta do próprio esgoto afluente ao processo, que por ser coletado em dias e horários diferentes pode apresentar alteração nos pontos de coleta principalmente com relação à carga orgânica, porém por se tratar da fase de adaptação resultados como os mostrados no gráfico são bastante comuns e

esperados, pois indicou o estabelecimento de uma biomassa que quando adaptada seria capaz de produzir resultados de remoção satisfatórios como os encontrados nos últimos pontos com eficiências acima de 60%. Segundo Godoy (2007) o Biofiltro Aerado Submerso quando trabalhando em condições desfavoráveis atingiu eficiências de remoção de 80% sendo utilizado como pós-tratamento de reator UASB.

Além da DQO e da alcalinidade, outras variáveis foram monitoradas dentre elas os sólidos suspensos cujo gráfico pode ser observado na Figura 5.6:

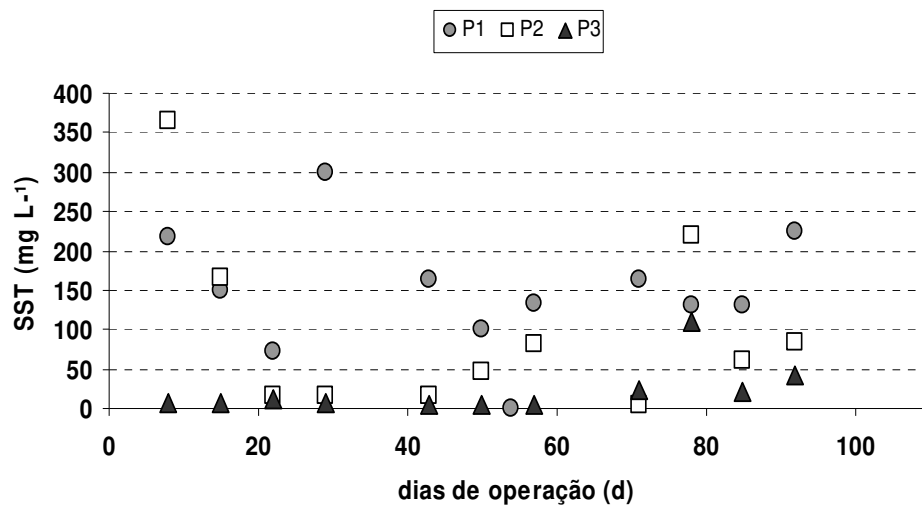


Figura 5.6: Valores de Sólidos Totais obtidos durante a fase de adaptação.

Os valores de sólidos totais obtidos nesta fase comprovaram novamente a variação no esgoto afluente e também indicaram a retenção de sólidos pelos reatores devido a diferença entre as concentrações de sólidos na entrada do sistema e na saída, sendo que apesar de serem da fase de adaptação as concentrações de SST do efluente final foram relativamente baixas e o efluente do sistema de tratamento já se apresentava límpido nesta fase.

Como o objetivo da fase de adaptação era preparar o sistema para a carga tóxica que seria adicionada e garantir a produção de uma biomassa resistente após observar que os resultados das variáveis monitoradas já estavam satisfatórios e que ambos os reatores já estavam retendo sólidos de forma a indicar que a biomassa do

sistema estava sendo formada proporcionando efluente final bastante clarificado e com baixa concentração de matéria orgânica, a fase de adaptação foi finalizada e deu-se seqüência à pesquisa com a adição de fenol.

5.3 Primeira fase

A primeira fase foi caracterizada pela adição de fenol ao esgoto afluyente ao tratamento de forma a atingir a concentração em torno de $50 \text{ mg fenol L}^{-1}$.

Ela teve início no dia 18 de julho de 2011, exatamente no 106º dia de operação do sistema. O fenol passou a ser adicionado diariamente de acordo com o consumo diário do sistema de tratamento.

5.3.1 Monitoramento do sistema na 1ª fase.

A aparência do esgoto na primeira fase demonstra a qualidade do tratamento. A imagem apresentada na Figura 5.7 possibilita uma avaliação qualitativa da cor e turbidez do efluente nos três pontos de amostragem, obtendo no ponto 3 um efluente com bom aspecto visual.

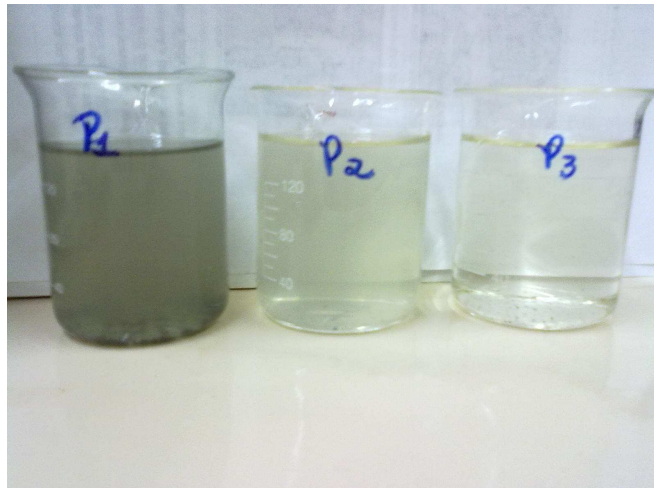


Figura 5.7: Amostra de esgoto nos três pontos de monitoramento.

Após a fase de adaptação e com o início da adição de fenol não foram observadas mudanças significativas relacionadas aos resultados obtidos na avaliação das variáveis de monitoramento. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Valores obtidos para as variáveis de monitoramento do sistema na 1ª fase de operação

Variáveis	P1		P2		P3	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Alcal. P. (mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$)	177,4	60,5	219,7	58,5	75,3	56
Alcal. T. (mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) ¹	277,0	79,4	302,4	80,7	100	66
Temperatura (°C)	24	1,6	24	1,5	23	1,4
pH	7,5	0,4	7,3	0,3	7,6	0,2
AOV (mg HAc L^{-1})	82,2	42,4	45,3	25,6	19,5	4,1
OD (mg $\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$)	0,85	1,0	0,55	0,4	6,26	0,7
DQO (mg $\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$)	543	178	183	103	44	16
Nitrito (mg $\text{NO}_2^- \text{ L}^{-1}$)	0,09	0,11	0,01	0,01	0,14	0,08
Nitrato (mg $\text{NO}_3^- \text{ L}^{-1}$)	1,8	1,79	1,69	1,9	26	9,6
N. Amoniacal (mg $\text{NH}_3 \text{ L}^{-1}$)	26	7,13	29	8	1,6	1,3
SST (mg L^{-1})	161,5	70,7	47,8	23,0	6,7	7,7
SSF (mg L^{-1})	36,2	60,2	6,2	6,4	0,8	1,71
SSV (mg L^{-1})	127,3	66,4	44,4	24,2	5,9	7,9
NTK (mg L^{-1})	31,6	3,81	37,1	3,21	4,28	2,5
DBO (mg $\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$)	191	38	63	49	6	3

Sendo: Alcal. P.: Alcalinidade Parcial, Alcal. T.: Alcalinidade Total, AOV: Ácidos Orgânicos Voláteis, OD: Oxigênio dissolvido, DQO: demanda química de oxigênio, N. Amoniac.: Nitrogênio Amoniacal, SST: Sólidos Suspensos Totais, SSF: Sólidos Suspensos Fixos, SSV: Sólidos Suspensos Voláteis. NTK: Nitrogênio Total Kjeldhal e DBO: Demanda bioquímica de Oxigênio.

5.3.2 Eficiência de Degradação de Matéria Orgânica

Devido ao fato do sistema ter passado pela fase de adaptação a adição da concentração mínima de fenol de 50 mg L^{-1} não provocou reduções alarmantes na eficiência do sistema completo, porém o FA apresentou retardo na degradação de

matéria orgânica que durou 88 dias da segunda fase, após esse período o FA recuperou sua biomassa e aumentou a remoção de DQO de aproximadamente 40% para mais de 70%.

A primeira DQO realizada após a colocação do fenol apresentou valor elevado, acima de 1000 mg O₂ L⁻¹, sendo justificado pelo aumento da carga orgânica pela presença do fenol. Por esse motivo o esgoto afluyente passou a ser diluído na proporção de 1:1, com água potável, para que o valor de DQO voltasse a ficar abaixo de 1.000 mg O₂ L⁻¹.

No início da primeira fase o responsável pela maior parte da degradação da matéria orgânica foi o reator aeróbio (BAS), porém a partir do 194º dia de operação as maiores eficiências passaram a ser obtidas pelo reator anaeróbio. De acordo com LIU e LIPTÁK, (1997), após adaptado a configuração do Filtro Anaeróbio facilita a degradação e com o passar do tempo as eficiências de remoção de matéria orgânica se elevam. Os resultados das análises de DQO e as eficiências de remoção de matéria orgânica estão respectivamente nos gráficos das Figuras 5.8 e 5.9

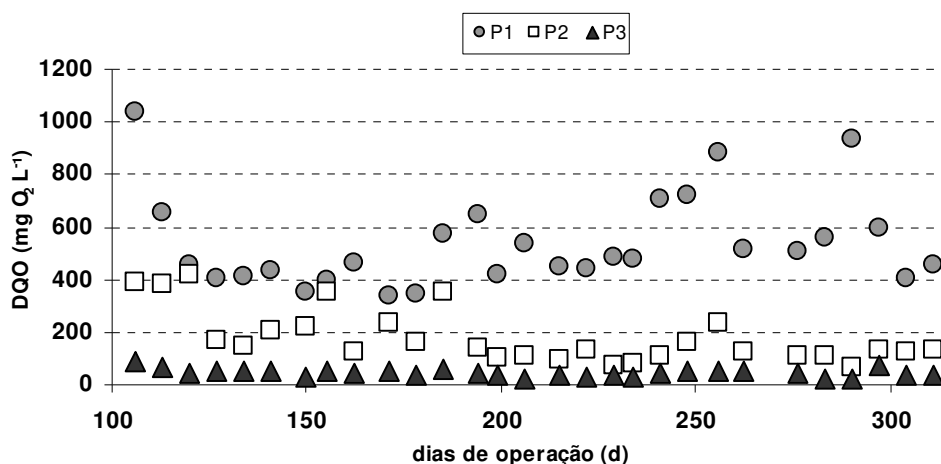


Figura 5.8: Valores de DQO durante a 1ª fase de operação.

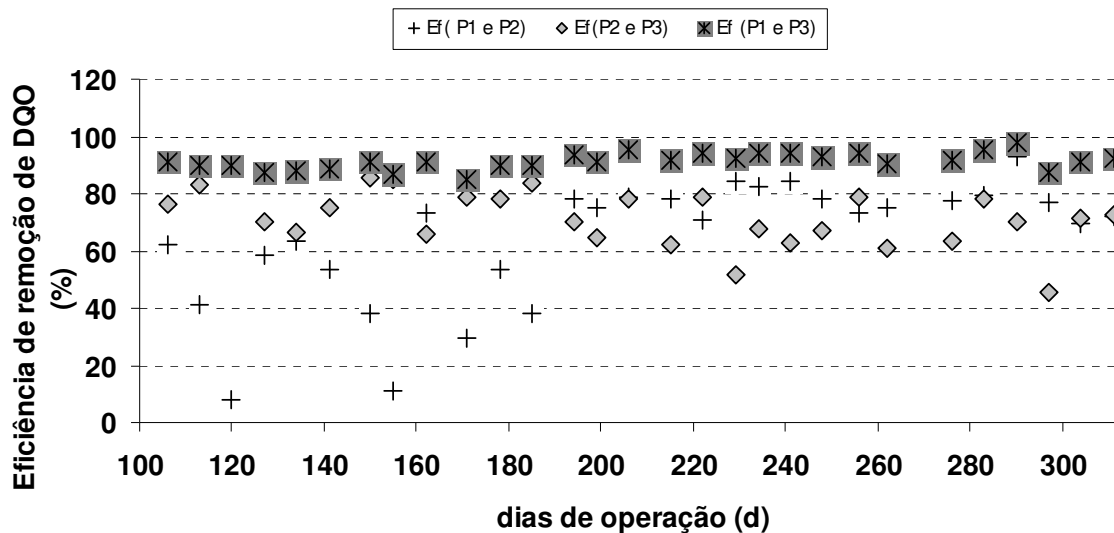


Figura 5.9: Porcentagem de remoção de DQO na 1ª fase de operação.

No primeiro gráfico são apresentados os resultados de DQO nos três pontos de monitoramento sendo que os valores obtidos no ponto 1 são os mais variáveis por ser o esgoto coletado em períodos e horários diferentes, podendo ter interferências provenientes de descartes realizados no hospital, lavagens de pisos entre outros.

A DQO do ponto 3, por outro lado, se manteve estável aferindo que o sistema, apesar de ter recebido diferentes cargas orgânicas, conseguiu manter constante a remoção de DQO chegando a baixíssimas concentrações.

Na Figura 5.7 podem ser notadas as eficiências de remoção de DQO em cada parte do processo e notadamente pode-se concluir que as porcentagens de remoção na saída do sistema foram elevadas. O reator anaeróbico teve que passar novamente por uma adaptação ao fenol e a sua estabilização é demonstrada entre os dias 185 e 194 quando as eficiências de remoção de DQO aumentaram de 40% para aproximadamente 80% e permaneceram elevadas até o fim da primeira fase.

A partir da primeira fase a variável DBO começou a ser monitorada por motivo de comparação e avaliação com relação à DQO, os valores de DBO obtidos na primeira fase são mostrados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Valores de DBO da primeira fase

dia de operação	Data	DBO (mg L ⁻¹)			Eficiência de remoção (%)		
		P1	P2	P3	P1 e P2	P2 e P3	P1 e P3
136	17/8/2011	160	85	10	46,9	88,2	93,8
187	7/10/2011	224	139	10	37,9	92,8	95,5
206	23/11/2011	156	26	5	83,3	80,8	96,8
278	6/1/2012	240	31	4	87,1	87,1	98,3
306	3/2/2012	177	34	3	80,8	91,2	98,3
	Média	191	63	6	67,2	88,0	96,5
	DP	38	49	3	23,0	4,6	1,9

A relação DQO/DBO dos efluentes dos pontos de amostragem pode indicar a fração biodegradável. De acordo com Von Sperling (2005) esta relação para esgotos domésticos varia de 1,7 a 2,5, sendo que quanto maior este índice menor é a fração biodegradável do esgoto e menor será a eficiência de remoção de matéria orgânica em tratamento biológico. Para o esgoto afluente do ponto 1 a relação DQO/DBO teve média de 2,58, o que indica que a fração biodegradável não é tão elevada mas o tratamento biológico pode obter bons resultados já que o limite para a fração biodegradável é 2,5. O valor médio para o ponto 2 foi de 3,17, indicando que houve redução da fração biodegradável ainda no filtro anaeróbio já a relação para o ponto 3 foi ainda maior – 7,5 - mostrando que o efluente tratado apresentou maior fração recalcitrante o que também indica menor concentração de matéria orgânica. .

A relação entre a Carga Orgânica Volumétrica Aplicada (COV_{APL}) e Carga Orgânica Volumétrica Removida (COV_{REM}) pelo sistema de tratamento em cada um dos pontos de coleta dos efluentes durante a primeira fase podem ser observadas nos gráficos das Figuras: 5.10, 5.11 e 5.12:

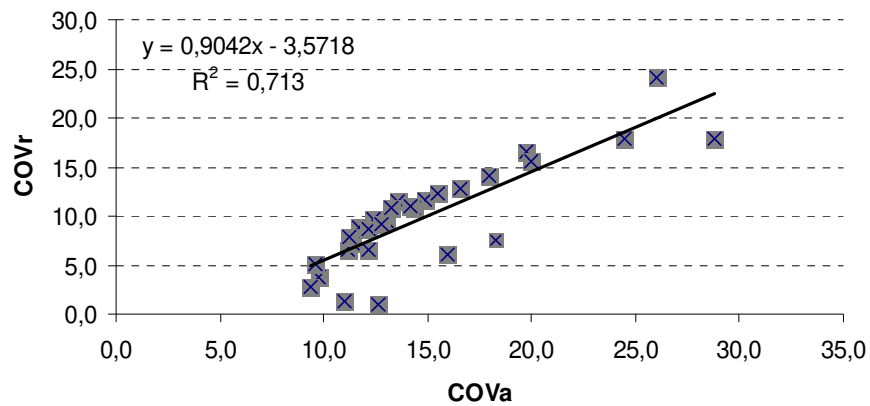


Figura 5.10: Carga Orgânica Volumétrica removida no Filtro Anaeróbio

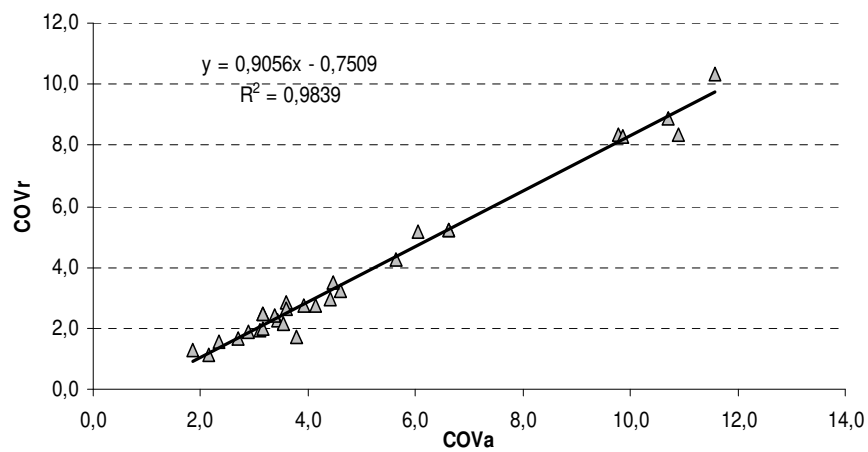


Figura 5.11: Carga Orgânica Volumétrica removida no Biofiltro Aerado Submerso

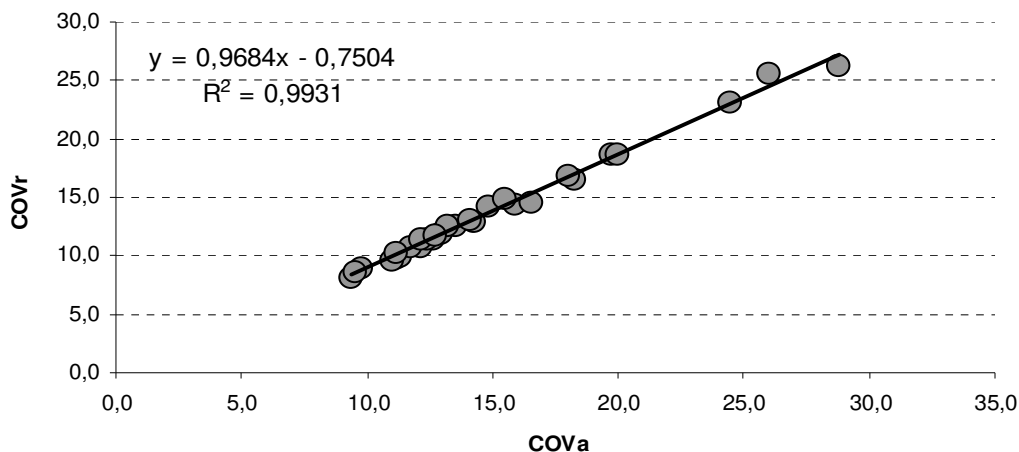


Figura 5.12: Carga Orgânica Volumétrica removida no sistema de tratamento completo.

De acordo com os gráficos da COV foi possível notar que o FA apresentou leve tendência a estabilidade, porém mesmo não apresentando valor de R^2 elevado não caracterizou estagnação em relação a remoção de matéria orgânica. Já o BAS indicou que ainda há a possibilidade de aumento na carga aplicada, pois ele tem condições de degradar maiores concentrações de DQO aplicada fato esse que permitiu que a equação da reta para o sistema completo tivesse valores de R^2 mais próximos a 1 demonstrando que o sistema não alcançou o limite de aplicação e tem a capacidade de suportar maior carga orgânica.

5.3.3 Requisitos de alcalinidade

Na primeira fase, devido à adição do alcalinizante, a alcalinidade se elevou de maneira significativa e sem necessidade, sendo assim optou-se por diminuir a quantidade de alcalinizante adicionado no ponto de entrada. A redução foi realizada e passou a ser adicionado ao P1 $0,28 \text{ mL K}_2\text{CO}_3 \text{ L}^{-1}$ da solução de 800 g L^{-1} . Após a diminuição, conforme o indicado pelo gráfico da Figura 5.13 a alcalinidade total de todos os pontos foi reduzida e estabilizada mantendo as condições de tamponamento em todas as etapas. A estabilização da alcalinidade auxiliou no tamponamento dos ácidos

orgânicos cujas concentrações na primeira fase diminuíram e mantiveram-se constantes.

Outro fator que pode ter influenciado na rápida estabilização das variáveis de monitoramento foi a diluição do esgoto a qual passou a ser feita no 113º dia de monitoramento conforme fora dito anteriormente. Sendo assim a concentração de nitrogênio amoniacal também diminuiu resultando em menor consumo de alcalinidade no processo de nitrificação. Com a redução do consumo os valores de alcalinidade da primeira fase mantiveram-se elevados.

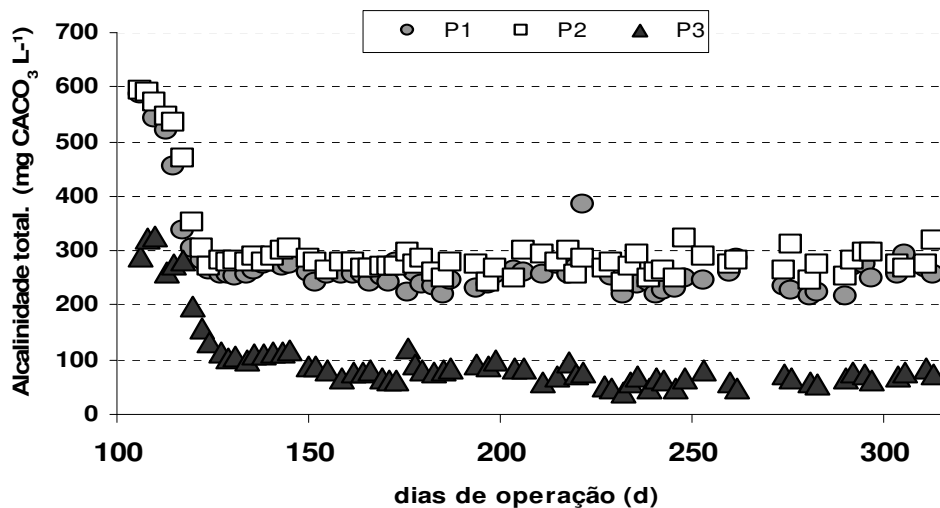


Figura 5.13: Valores de Alcalinidade Total da 1ª fase.

Após a adição do alcalinizante, mesmo depois da redução do mesmo os valores de pH se estabilizaram numa faixa ótima, ficando o ponto 3 próximo da neutralidade indicando que o efluente do sistema de tratamento mesmo após a adição do fenol continua atendendo aos padrões de lançamento conforme o exigido pela CONAMA 430/2011. Os valores de pH são mostrados no gráfico da Figura 5.14.

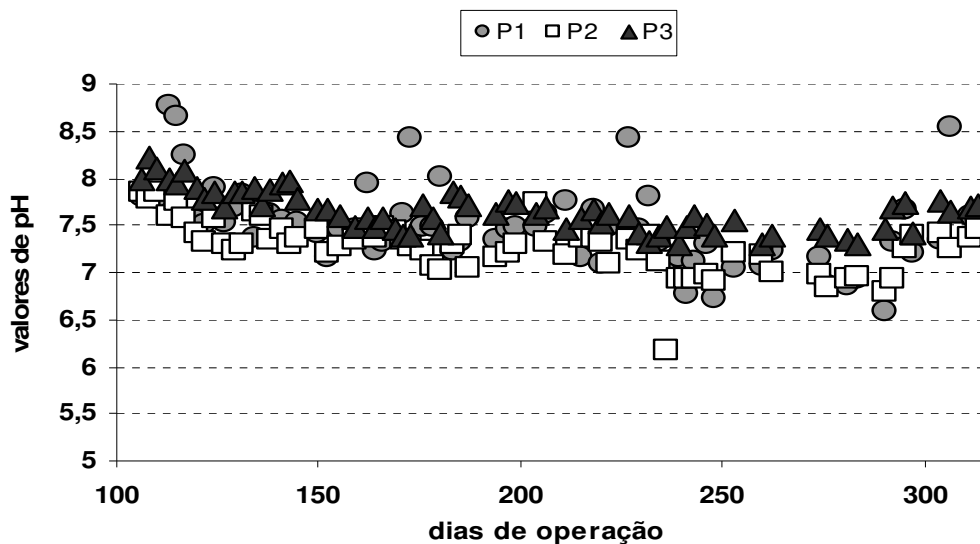


Figura 5.14: Valores de pH da 1ª fase.

5.3.4 Sólidos Suspensos

Os valores de sólidos totais na primeira fase continuaram a apresentar grande variação no esgoto afluente ao sistema de tratamento, porém, o filtro anaeróbio foi bastante eficiente na retenção de sólidos apresentando concentração média de sólidos totais de 5 mg L^{-1} .

Os valores de sólidos para o ponto 3 também indicaram grande eficiência por parte do BAS, a média das concentrações finais ficou abaixo de 1 mg L^{-1} apesar de sofrer grande variação devido à concentração de entrada.

Os valores dos sólidos totais podem ser observados no gráfico da Figura 5.15.

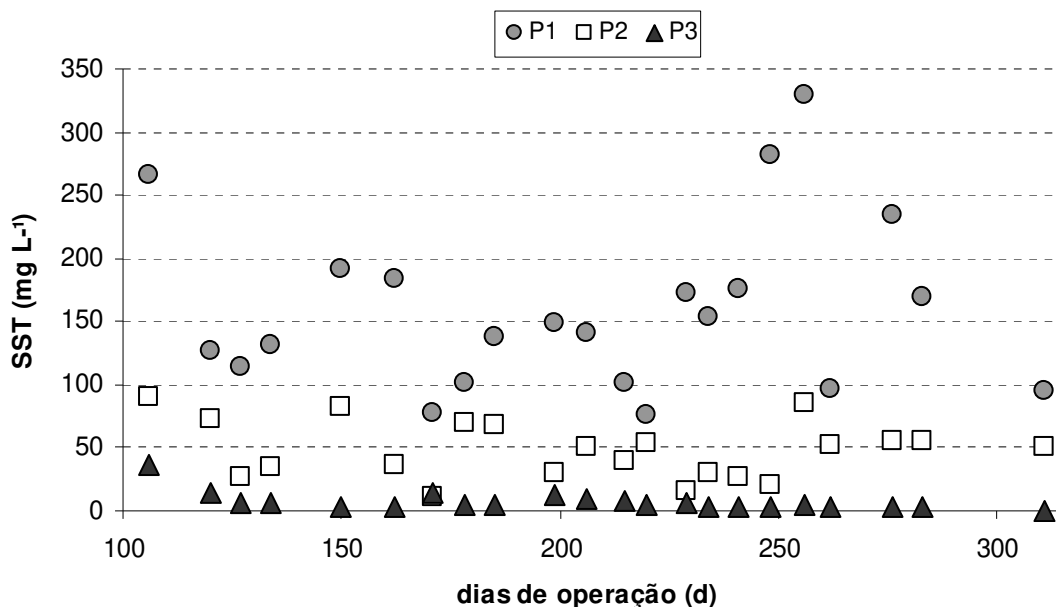


Figura 5.15: Valores de sólidos totais da 1ª Fase.

5.3.5 Remoção de nutrientes

De acordo com os gráficos da Figura 5.16, o efluente bruto apresentava valores de nitrogênio amoniacal, em torno de 30 mg L^{-1} , diferente do que aconteceu nos trabalhos de Santos (2011), Castagnato (2006) e Domingues (2005) que obtiveram valores de Nitrogênio amoniacal elevados, o que pode ser justificado pela diluição do esgoto afluente ao sistema. Com o passar do tempo os valores de nitrato do ponto 3 apresentaram resultados de aproximadamente 32 mg L^{-1} , enquanto que os valores de nitrogênio amoniacal se mantiveram abaixo de 5 mg L^{-1} , representando que os requisitos de oxigênio para que a nitrificação ocorresse foram atendidos.

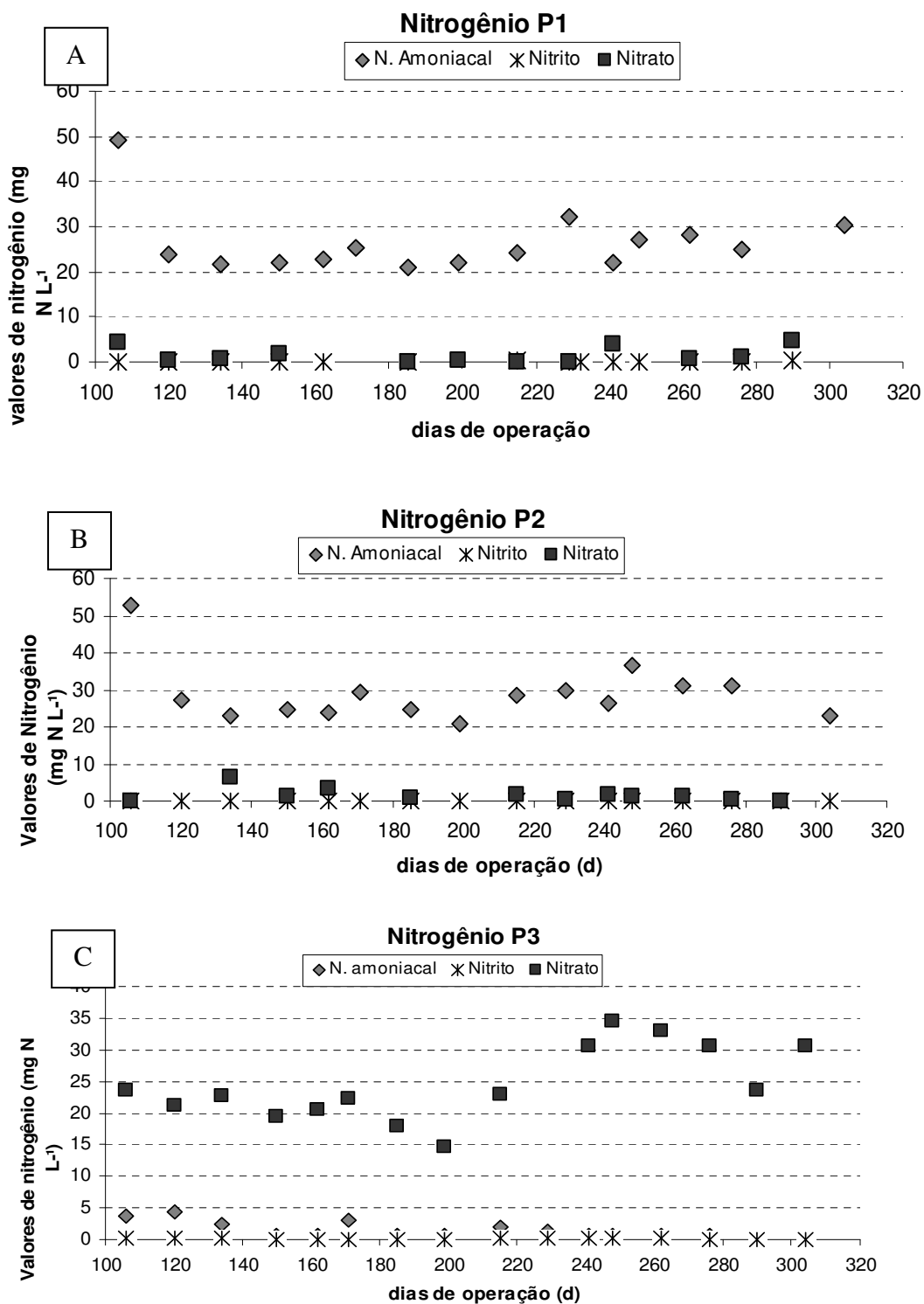


Figura 5.16. Valores de nitrogênio nos três pontos de amostragem.

A) Valores de Nitrogênio do Ponto 1. B) Valores de nitrogênio do Ponto 2. C) Valores de Nitrogênio do Ponto 3.

5.3.6 Degradação de fenol

A adição de fenol na concentração de 50 mg L^{-1} , como foi dito anteriormente, afetou apenas no aumento da carga orgânica. As variáveis: pH, alcalinidade e temperatura mantiveram-se estáveis, porém o reator anaeróbio apresentou algumas dificuldades representadas pelo limite de degradação do fenol durante algumas semanas.

A dificuldade do reator anaeróbio em degradar o fenol pode ter relação com a elevada concentração de acetato produzida, sendo ele um dos produtos da degradação do fenol. Elevadas concentrações podem causar a saturação do mesmo no substrato dificultando seu consumo como alimento pelas acetogênicas e limitando a metanogênese.

O método utilizado para a determinação do fenol é o Método Colorimétrico Direto (conforme CETESB L5.125/1995 e NBR 10704/1989).

Os resultados de degradação do fenol obtidos pelo método colorimétrico estão listados no gráfico da Figura 5.17. A média em cada ponto assim como o desvio padrão podem ser observados na Tabela 5.9.

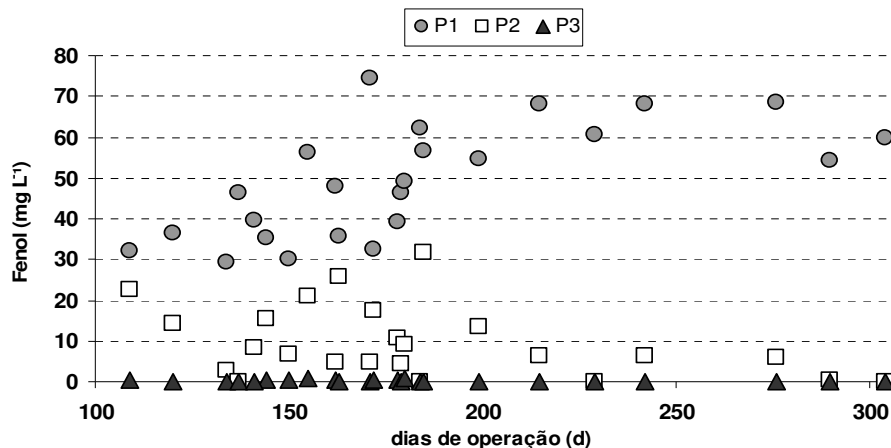


Figura 5.17: Resultados da concentração de fenol nos 3 pontos de amostragem na Primeira fase.

Tabela 5.9: Média e desvio padrão dos valores de remoção de fenol nos pontos de amostragem (mg C₆H₅OH L⁻¹)

	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Média	49,29	9,69	0,16 mg
desvio padrão	13,82	8,84	0,21 mg

As eficiências de remoção de fenol na primeira fase foram elevadas chegando, muitas vezes, a 100% e com média entre o P1 e o P2 de $77 \pm 22,6\%$, entre o P2 e o P3 de $92 \pm 20,5\%$ e no sistema completo de $99,6 \pm 0,45\%$. O limite de detecção da curva utilizada para o fenol foi de $0,10 \text{ mg L}^{-1}$, porém em alguns pontos os resultados ficaram abaixo do limite de detecção, isso indica que o sistema estava conseguindo realizar a degradação do fenol. As maiores eficiências de degradação foram obtidas entre os pontos 2 e 3 demonstrando que a maior parte da degradação ocorreu no reator aeróbio. No gráfico da Figura 5.18 podem ser observadas as eficiências obtidas no tratamento do fenol.

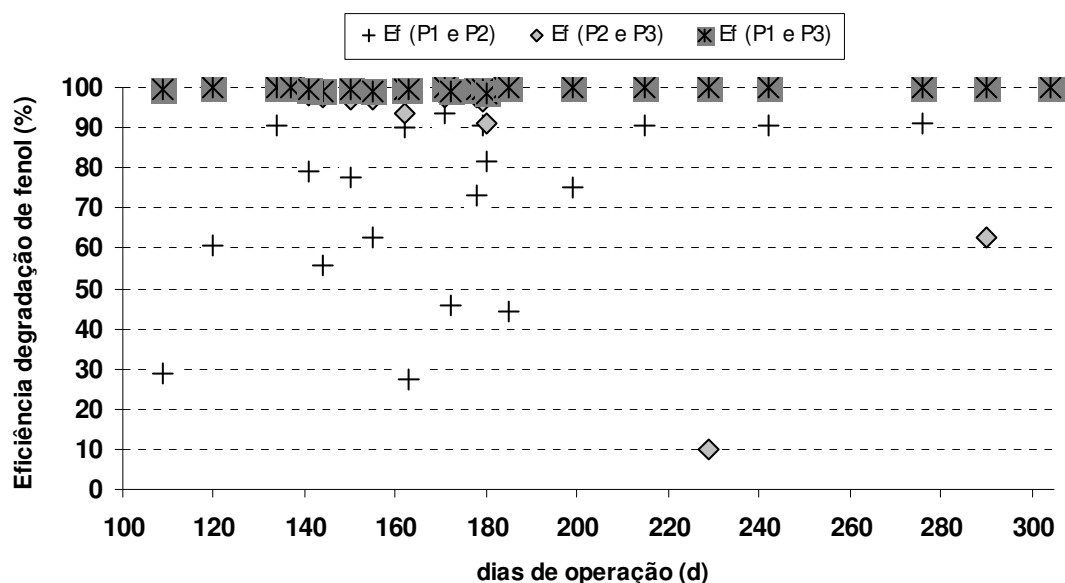


Figura 5.18: Eficiência de remoção de fenol nos três pontos de monitoramento.

Elevadas concentrações de fenol foram aplicadas em reatores anaeróbios de leite fluidificado sem que houvessem problemas relacionados à remoção do mesmo,

como é o caso do trabalho realizado por Bajaj (2009), porém o tempo de detenção hidráulica utilizado foi bastante elevado, 2,5 dias e com duração de 200 dias.

Levando-se em consideração os resultados referentes a eficiência de degradação do fenol no sistema de tratamento ficou claro que foi possível degradar o fenol quando presente em uma concentração de 50 mg L⁻¹. Este fato pôde permitir que fossem testadas outras concentrações mais elevadas como por exemplo 100 mg L⁻¹, 150 mg L⁻¹, uma vez que o sistema reagiu conforme o esperado ao composto tóxico.

5.3.7 Teste de toxicidade

Durante a primeira fase foram realizados testes de toxicidade com os dois novos organismos cultivados no Laboratório de Saneamento da FEC/Unicamp, porém, devido ao fato do não conhecimento a respeito da resposta desses organismos ao fenol, os primeiros testes foram considerados preliminares a fim de que fossem estabelecidas concentrações de amostra capazes de dar respostas coerentes para o cálculo da CL(50).

Com *Daphnia similis* não foi realizado teste de toxicidade na primeira fase, uma vez que a sensibilidade de *Daphnia similis* para o fenol é conhecida e assim não necessita de confirmação sendo que, os testes com este organismo serão realizados apenas na segunda fase, por ser essa a final, a fim de atestar apenas a toxicidade do efluente do sistema de tratamento.

5.3.7.1 Teste de toxicidade com *Chironomus xanthus*

Na primeira fase foram realizados três testes de toxicidade com *Chironomus xanthus*, de forma que os resultados obtidos não foram satisfatórios por conta das mortalidades no controle ultrapassarem os 10% requeridos para o cálculo da CL(50), invalidando o teste. Porém, segundo o resultado expresso pelo programa estatístico utilizado, a mortalidade do ponto 3 foi menor que o controle o que demonstra que o sistema foi capaz de remover a toxicidade produzindo um efluente não tóxico.

Como foi comentado anteriormente ocorreram muitos problemas na realização dos testes de toxicidade com *Chironomus xanthus*, decorrente da implantação deste teste ter ocorrido, e ser um dos objetivos, em paralelo a avaliação da eficiência do sistema de tratamento em estudo.

Após avaliação de algumas variáveis tais como: água de cultivo, alimento e areia verificou-se que as condições para o cultivo indicadas por Fonseca e Rocha (2004) não poderiam ser aplicadas para o teste, mas sim adequadas de acordo com a quantidade de amostra, organismos e areia, sendo assim, após verificar que a água de cultivo utilizada podia estar contaminando os aquários e conseqüentemente não servia para a realização dos testes por não ser padronizada, deu-se início à utilização de água de cultivo semelhante a de *Daphnia similis*, porém com dureza menor ($15 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) que a sugerida por Fonseca e Rocha (2004). Outra variável que foi modificada foi a granulometria da areia, a qual passou a ser menor que 0,59 mm. A quantidade de alimento também foi modificada passando de 1 mL para 3 mL em cada réplica. O volume foi aumentado após a realização dos mini-testes com a adição de volumes de 1 a 5 mL de ração em suspensão nas amostras que continham apenas água de cultivo e areia que resultaram em menor mortalidade nas amostras que continham 3 mL da ração

5.3.7.2 Teste de toxicidade com *Eisenia sp.*

Como já dito anteriormente, o organismo teste *Eisenia sp* apresenta um tempo de crescimento elevado, sendo assim não foi possível obter organismos dentro dos padrões requeridos para a realização de muitos testes de toxicidade e portanto realizou-se apenas um teste. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 5.10:

Tabela 5.10: Resultados do teste de toxicidade com *Eisenia sp.* realizado na primeira fase

Pontos	Fenol no ponto amostrado (mg L ⁻¹)	Concentração (%)	Mortalidade total	CL(50) (g L ⁻¹)
Ponto 1	54	20, 40 e 60	0	Não tóxico
Ponto 2	0,3	20, 60 e 100	0	Não tóxico
Ponto 3	0,1	60, 80 e 100	0	Não tóxico
*E.B. S/ Fenol	0, 01	100	0	Não tóxico

*E.B.S/Fenol: Esgoto Bruto sem fenol

Foram monitoradas no início, meio e fim, a temperatura, que permaneceu constante em 20°C, a umidade relativa, com média de 74% e o lux, também constante de 400.

Obtendo mortalidade nula em todas as réplicas e uma vez que todas as condições para o teste foram favoráveis e devidamente monitoradas, pode ser feita a observação do efeito não letal aos organismos testados, ao fenol sendo que as concentrações testes não foram suficientes para causar toxicidade a *Eisenia sp.*

5.4 Segunda Fase

Uma vez que o sistema reagiu conforme o esperado, degradando fenol em baixas concentrações com altas eficiências, optou-se por testar a remoção do composto em concentrações mais elevadas. O procedimento de aumento da concentração de fenol na entrada do sistema realizado de forma gradativa, pois conforme Chernicharo (1997) o choque de carga no reator anaeróbio não é indicado por causar desestabilização, porém os reatores anaeróbios podem suportar elevadas cargas orgânicas e se recuperar de forma rápida.

Iniciando com valor de concentração de 50 mg C₆H₅OH L⁻¹, o volume de fenol aplicado ao esgoto afluyente foi aumentado segundo a resposta de comportamento do sistema ao composto, verificada pelo comportamento de algumas variáveis de monitoramento consideradas importantes: DQO, sólidos suspensos e fenol.

5.4.1 Monitoramento do sistema na segunda fase: aumento da concentração de fenol

Na segunda fase o sistema continuou a ser monitorado pelas mesmas variáveis de monitoramento utilizadas nas outras fases sendo que os valores da média e do desvio padrão de cada uma delas são apresentados na Tabela 5.11:

Tabela 5.11: Variáveis de monitoramento do sistema de tratamento na 2ª Fase

Variáveis	P1		P2		P3	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Alcal. P. (mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$)	166,0	36,6	214,3	24,7	68,3	16,6
Alcal. T. (mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) ¹	278,0	32,2	306,4	41,7	97,2	30,0
AOV (mg HAc L^{-1})	137,6	56,5	68,6	26,6	27,6	7,3
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	24	1	24	1	24	1
pH	7,3	0,5	7,0	0,2	7,5	0,2
OD (mg $\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$)	1,1	1,0	0,6	0,3	6,8	0,5
DQO (mg $\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$)	681	265	208	81	33	10
DBO (mg $\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$)	225	78	33	0	2	1
Fenol (mg L^{-1})	126,6	24,1	17,6	21,5	0,36	1,36
Nitrito (mg $\text{NO}_2^- \text{ L}^{-1}$)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
Nitrato (mg $\text{NO}_3^- \text{ L}^{-1}$)	1,1	0,6	1,6	1,1	29,1	8,1
N. Amoniacal (mg $\text{NH}_3 \text{ L}^{-1}$)	26,8	6,3	26,8	5,0	1,4	1,4
SST (mg L^{-1})	162,3	38,1	82,5	35,8	2,3	0,8
SSF (mg L^{-1})	24,6	8,9	9,5	5,3	0,3	0,2
SSV (mg L^{-1})	129,9	24,0	75,3	31,8	1,9	0,9
NTK (mg L^{-1})	38,0	9,3	34,7	7,4	3,6	1,7

Sendo: Alcal. P.: Alcalinidade Parcial, Alcal. T.: Alcalinidade Total, AOV: Ácidos Orgânicos Voláteis, OD: Oxigênio dissolvido, DQO: demanda química de oxigênio, SST: Sólidos Suspensos Totais, SSF: Sólidos Suspensos Fixos, SSV: Sólidos Suspensos Voláteis. NTK: Nitrogênio Total Kjeldhal e DBO: Demanda bioquímica de Oxigênio.

5.4.2 Remoção de matéria orgânica

Na segunda fase, o aumento de carga orgânica provocada pelo fenol não modificou a eficiência final do sistema, porém, quando adicionada a maior concentração de composto tóxico, atingindo aproximadamente 150 mg L^{-1} no 346º dia de operação, o reator anaeróbio se desestabilizou resultando na perda da eficiência de remoção de

matéria orgânica entre o Ponto 1 e o Ponto 2. A menor eficiência de remoção obtida foi de 42% no 388º dia de operação com concentração de entrada de 633 mg O₂ L⁻¹, contudo esta redução não interrompeu o restante do processo que alcançou eficiência de remoção no ponto 3 de 92,58%.

Como a qualidade do esgoto afluente ao sistema foi muito variável, diferentes concentrações da DQO de entrada foram obtidas, variando de 534 a 1216 mg O₂ L⁻¹. As maiores eficiências foram apresentadas pelo reator aeróbio, pois na maioria das vezes a concentração de entrada no BAS foi acima de 150 mg O₂ L⁻¹ chegando a 362 mg O₂ L⁻¹, e as reduções chegaram a aproximadamente 88%.

Os valores de DQO em cada ponto assim como as eficiências de remoção são mostradas nos gráficos das Figuras 5.19 e 5.20.

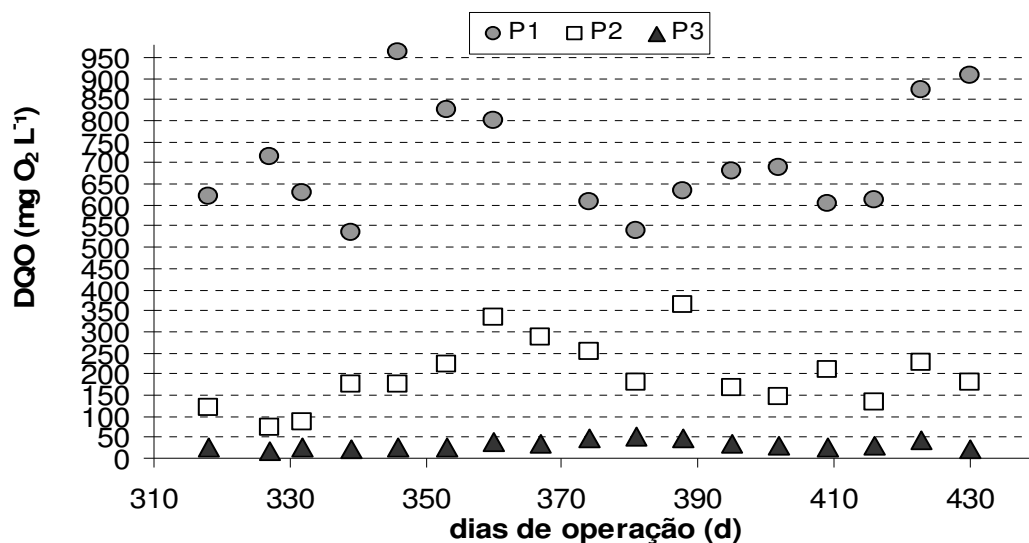


Figura 5.19: Valores de DQO nos três pontos de amostragem.

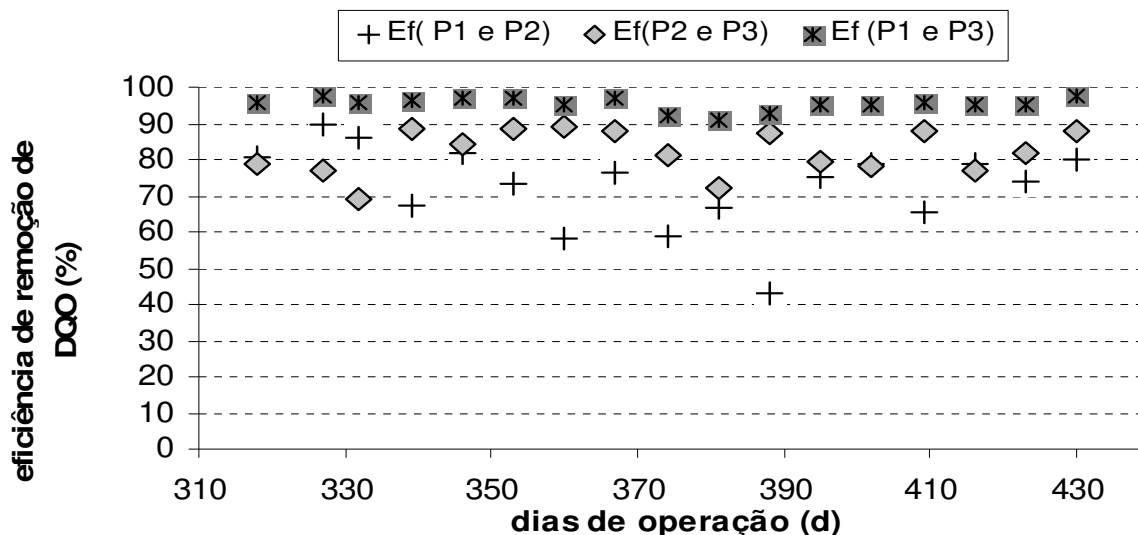


Figura 5.20: Percentual de remoção de DQO nos três pontos de amostragem.

De acordo com Collins *et. al* (2005) quando foi testada a eficiência de remoção de fenol em dois reatores anaeróbios de leito fixo e meio suporte, mesmo com o tempo de detenção de 24 horas com recirculação, houve decréscimo nas eficiências de DQO quando as concentrações de fenol aplicadas foram aumentadas para aproximadamente 1200 mg L^{-1} . Porém foi observado que as piores reações do FA foram aos primeiros dias sequenciais ao aumento da adição do composto, com recuperação rápida. Fia *et al.* (2010) testou a eficiência de três reatores anaeróbios com diferentes meio suportes e observou que a maior redução de DQO, em torno de 73%, ocorreu na fase em que a concentração de DQO de entrada foi de $2401,0 \text{ mg L}^{-1}$ e de fenol $19,7 \text{ mg L}^{-1}$ com o menor tempo de detenção hidráulica de 1,03 dias no reator que continha meio suporte de espuma de poliuretano, ou seja, a eficiência de remoção de DQO está diretamente relacionada não apenas com a concentração de DQO de entrada mas também com a concentração de fenol e com o tempo de detenção hidráulica do sistema de tratamento, pois a resposta dos reatores ao fenol é relativamente lenta.

O monitoramento da DBO nos pontos de amostragem durante a segunda fase, mais curta comparada a primeira, foi realizada apenas duas vezes. Os valores obtidos são listados na Tabela 5.12

Tabela 5.12: Valores de DBO na segunda fase do trabalho

dias de operação	Data	DBO (mg L ⁻¹)			Eficiência de remoção de DBO (%)		
		P1	P2	P3	FA	BAS	Sistema
332	29/2/12	170	33	2	80,6	93,9	98,8
375	12/4/12	280	33	1	88,2	97,0	99,6
Média		225	33	2	84,4	95,5	99,2
DP		78	0	1	5,4	2,1	0,6

As eficiências de remoção de DBO na segunda fase superaram as da primeira fase. A relação DQO/DBO para a primeira DBO da segunda fase foi bastante elevada, acima de 3,6, indicando que a fração biodegradável do esgoto afluente foi baixa e em princípio se recomendaria como uma das opções o tratamento físico-químico. Contudo a proposta de concepção do sistema para tratar um efluente com essas características mostrou-se adequada, sendo que a eficiência alcançada de remoção de DBO de cerca de 98%, para o TDH utilizado, indica e confirma o grande potencial de sistemas combinados contendo biomassa aderida. Na segunda análise de DBO, a relação DQO/DBO foi menor: 2,2 – indicando que a fração biodegradável do esgoto aumentou e segundo Von Sperling (2005) o tratamento biológico podia ser eficiente. Na segunda DBO que foi realizada no 375º dia de operação, as concentrações de fenol já tinham atingido o valor de aproximadamente 120 mg L⁻¹ e o reator anaeróbio estava em recuperação, mesmo assim os valores de eficiência de remoção de DBO atingiram o patamar de 99%, assim como aconteceu com a degradação do fenol.

A relação entre a Carga Orgânica Volumétrica Aplicada (COV_A) e Carga Orgânica Volumétrica Removida (COV_R) pelo sistema, em termos de DQO, na segunda fase está representada nos gráficos das Figuras 5.21, 5.22, 5.23.

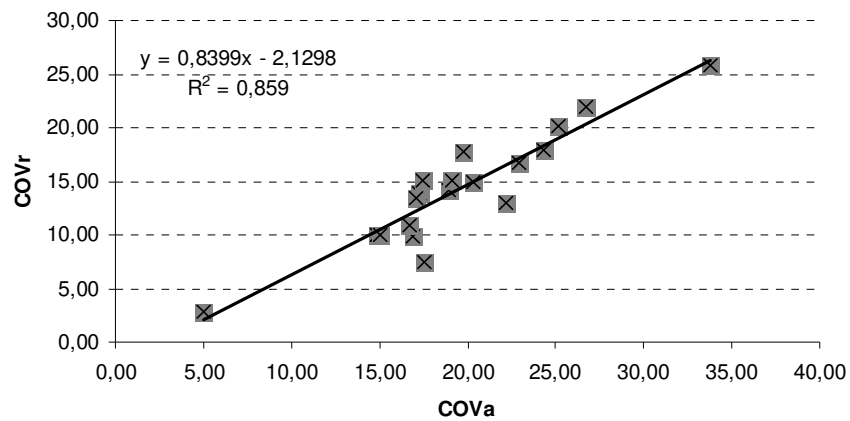


Figura 5.21: Carga Orgânica Volumétrica removida pelo FA na 2ª Fase de operação

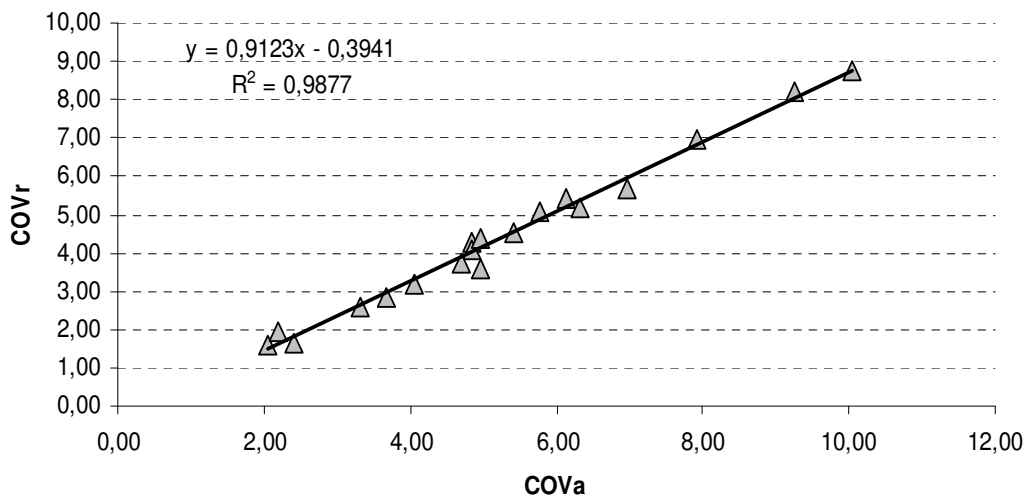


Figura 5.22: Carga Orgânica Volumétrica removida pelo BAS na 2ª Fase de operação.

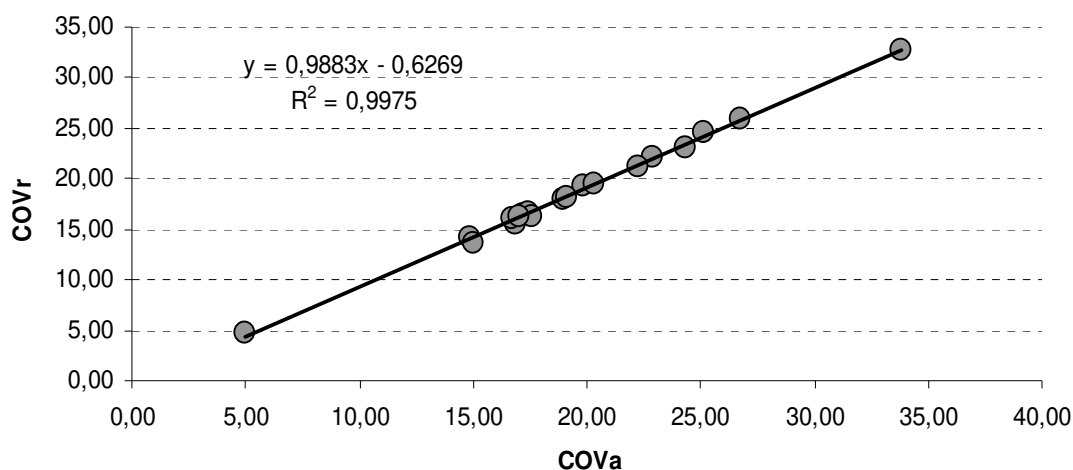


Figura 5.23: Relação entre a Carga Orgânica Volumétrica Aplicada (COV_A) e Carga Orgânica Volumétrica Removida (COV_R) pelo sistema, em termos de DQO na segunda Fase de operação do sistema

A COV removida na segunda fase, de acordo com os gráficos foi bastante elevada, o comportamento dos pontos nos três gráficos indicaram que a maior parte da carga orgânica aplicada estava sendo removida pelo sistema e que o mesmo tem condições para suportar maior carga ou até mesmo menor tempo de detenção hidráulica pois ainda não atingiu seu limite em termos de remoção. Na segunda fase os valores de R^2 para todos os pontos foi elevado, inclusive para o FA mostrando reestabilização desse reator mesmo após o aumento do fenol no esgoto afluyente.

5.4.3 Requisitos de alcalinidade, pH e temperatura

A alcalinidade da primeira fase se estabilizou em uma faixa ótima de 200 a 300 mg CaCO₃ L⁻¹ porém, mesmo mantendo o volume de alcalinizante adicionado, os valores de alcalinidade voltaram a subir principalmente no ponto 2. Este efeito pode estar correlacionado com a procedência do esgoto, uma vez que ele era gerado em uma área onde se encontra um complexo hospitalar, e inúmeros produtos químicos podem ter sido lançados na rede influenciando as características do esgoto afluyente. Mesmo com o esse aumento no valor da alcalinidade não foi feita a diminuição do

alcalinizante devido a preocupações com o reator anaeróbio na presença do fenol, pois este composto tem carácter ácido, o que implica na necessidade de tamponamento do sistema.

O ponto 2 apresentou valor de alcalinidade parcial e total mais elevada que no ponto 1 e, ao mesmo tempo, diminuição na concentração de AOV. O aumento da parcela da alcalinidade relativa a presença de íons bicarbonato (alcalinidade parcial) e o consumo de ácidos orgânicos colaborou para manter o pH na faixa ótima de operação, resultado semelhante ao obtido por Santos (2011), que em seu trabalho quando aplicou concentrações de formaldeído próximas a 100 mg L^{-1} em um sistema semelhante de tratamento observou que também não ocorreu desestabilização no reator anaeróbio. O ponto 3 também se manteve estável, ou seja, a alcalinidade durante o processo de tratamento não foi totalmente consumida, o que foi verificado por meio dos resultados de alcalinidade total deste ponto que apresentaram $97 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ de valor médio.

Os valores de alcalinidade total são apresentados no gráfico da Figura 5.24.

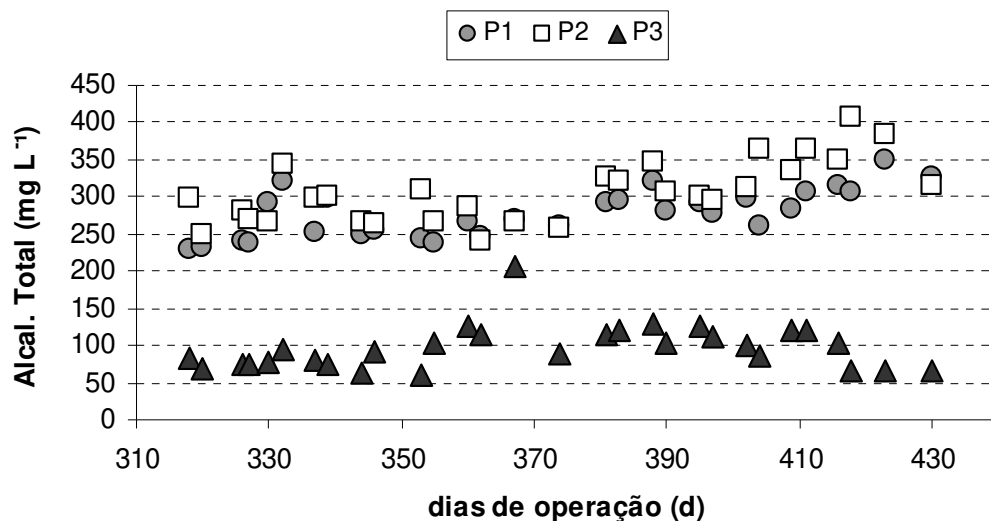


Figura 5.24: Valores de alcalinidade total da 2ª fase.

Os valores de pH do sistema na segunda fase foram aos poucos se estabilizando e se aproximando mais da neutralidade, principalmente no ponto 3, proporcionando ao efluente final condições para o lançamento. A maioria das amostras apresentou valor de pH entre 6,5 e 8,0, garantindo condições favoráveis para a degradação do fenol. Nos momentos iniciais da segunda fase, os valores de pH situaram-se próximos a 7,5 no

reator anaeróbico e nesse mesmo período os valores de fenol do ponto 2 foram os mais reduzidos, o mesmo ocorreu com Vasquez *et al.* (2006) no processo de lodos ativados o qual verificou que o aumento do pH e da temperatura favoreceram a degradação de fenol, indicando que algumas variáveis, como é o caso da temperatura e do pH, influenciam na degradação do fenol e devem ser monitoradas para garantir a eficiência do tratamento.

A maioria das amostras apresentou pH dentro da faixa ótima o que de acordo com Costa (2008) para o reator anaeróbico deve ser entre 6,3 e 7,3 para que todas as etapas da digestão anaeróbia aconteçam. Os valores de pH em todos os pontos monitorados são mostrados no gráfico da Figura 5.25.

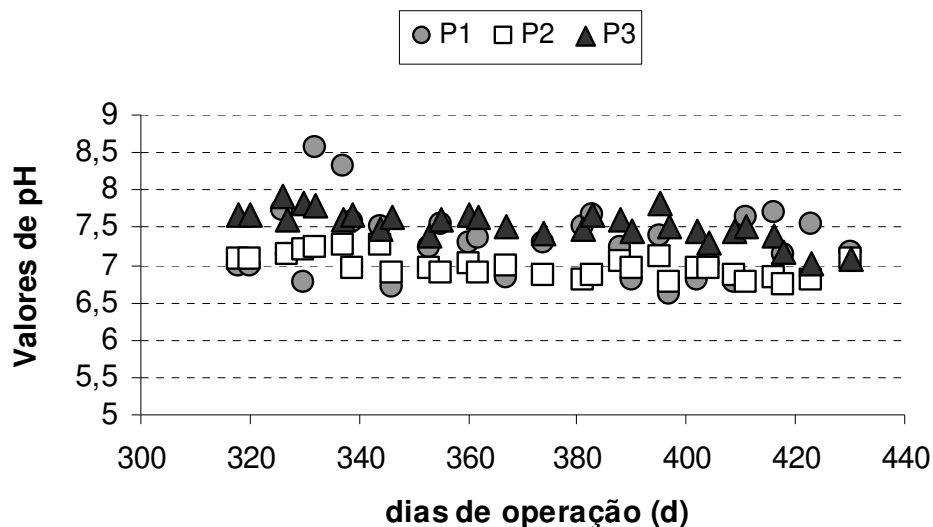


Figura 5.25: Valores de pH da 2ª Fase.

5.4.4 Sólidos Suspensos

Quando a concentração de fenol no ponto 1 começou a ser aumentada, principalmente após a adição da maior concentração aplicada, houve desestabilização do reator anaeróbico, e o esgoto efluente do ponto 2 passou a conter maior concentração de sólidos devido ao arraste ocorrido. No gráfico da Figura 5.26 pode ser observado que o ponto 2 apresentou vários aumentos durante o monitoramento e

muitas vezes de maneira irregular que não tinham relação com a concentração de sólidos aplicada. A explicação para o arraste pode ser tanto devido a segregação de sólidos pelo reator anaeróbio, eliminando toda a biomassa incapaz de auxiliar na degradação do composto tóxico em excesso, como também pelo excesso de carga orgânica, que pode ter aumentado a disponibilidade de substrato para a biomassa a qual aumentou aumentando consequentemente a concentração de SST ocasionando um descarte involuntário de lodo.

O descarte de lodo do reator anaeróbio foi realizado apenas uma vez em todo o período de monitoramento no 207º dia de operação, imediatamente antes do início da segunda fase. As concentrações de sólidos do lodo estão na Tabela 5.13.

Tabela 5.13: Características do lodo de descarte do FA ocorrido no 207º dia de operação

	SST	SSF	SSV	ST	STF	STV
Concentração (mg L ⁻¹)	4.985	910	4.075	6.063	1.233	4.830

Os sólidos suspensos voláteis e os sólidos totais fixos seguiram a mesma tendência dos SST no ponto 2 e seus resultados são mostrados nos gráficos das Figuras 5.26, 5.27, 5.28.

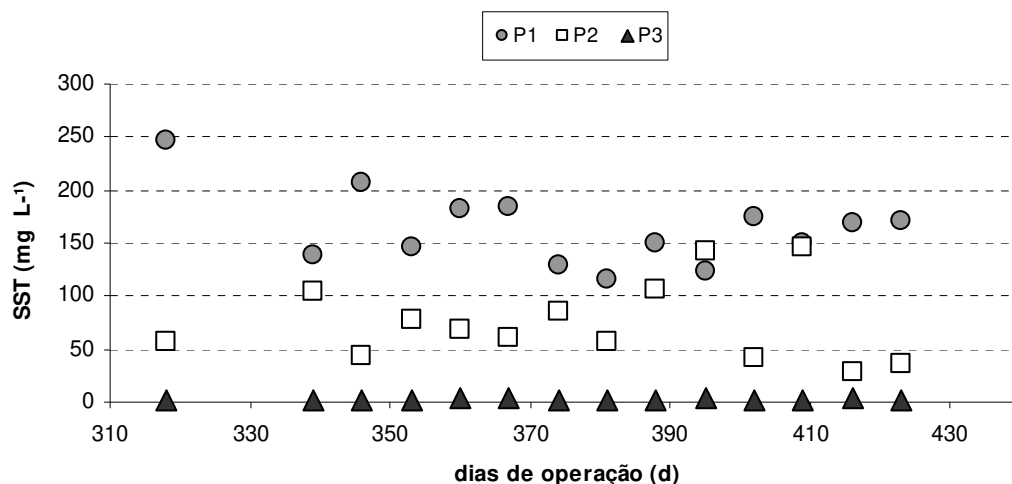


Figura 5.26: Valores da concentração de sólidos suspensos totais na 2ª Fase.

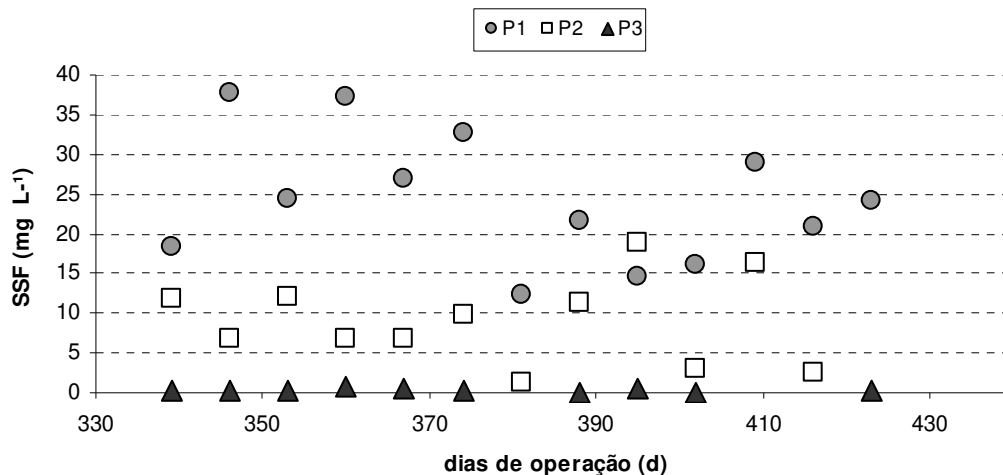


Figura 5.27: Valores de sólidos suspensos fixos da 2ª fase

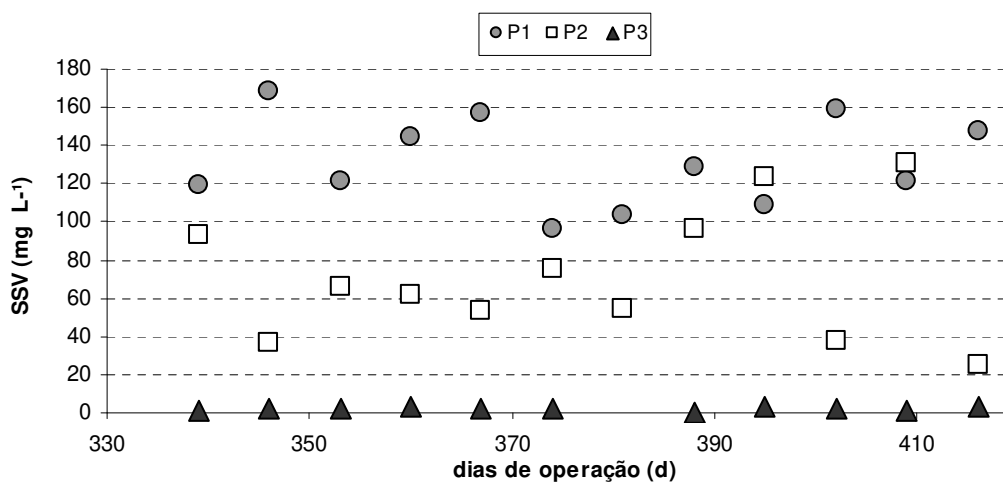


Figura 5.28: Valores de sólidos suspensos voláteis da 2ª Fase.

Mesmo com o aumento do arraste de sólidos no ponto 2, o ponto 3 manteve-se constante e inúmeras vezes com resultados abaixo do limite para o cálculo. Esses resultados foram muito importantes para a avaliação da resposta do sistema ao fenol quanto ao comportamento das variáveis físicas e químicas.

5.4.5 Remoção de Nutrientes

A remoção de nutrientes, em especial a transformação do nitrogênio NTK pelo processo da nitrificação a espécies oxidadas de nitrogênio, não foi inibida pelo aumento da concentração de fenol. No início da segunda fase, quando os valores das concentrações de fenol ainda estavam próximas as da primeira fase, não foi observado nenhuma desestruturação que impossibilitasse o sistema de continuar a apresentar o processo de nitrificação. As concentrações de oxigênio dissolvido no BAS estiveram constantemente altas e desta forma, foi garantido um quesito importante para que as bactérias autotróficas, responsáveis pela nitrificação, pudessem desempenhar o seu papel. Porém, quando a concentração de fenol na entrada foi elevada para o valor máximo, a remoção de nitrogênio sofreu uma pequena queda e, desta forma, as concentrações de nitrato do ponto 3 decaíram.

Quando comparado aos valores de nitrogênio amoniacal de entrada, foi observado que o amoniacal chegou à concentração máxima de $34,9 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto a concentração de nitrato da saída foi de 23 mg L^{-1} nesse mesmo ponto, indicando que houve queda na proporção de nitrogênio que passou de amônia para nitrato, contudo, o efluente final obteve concentração de nitrogênio amoniacal muito abaixo do limite para o lançamento, 20 mg L^{-1} segundo Conama (430/2011). Comparado ao trabalho de Santos (2011) o limite para o lançamento não foi ultrapassado, mas, na concentração de 500 mg L^{-1} o formaldeído foi tóxico para as bactérias nitrificantes. De acordo com Amor (2005) a nitrificação, na presença de elevadas concentrações de fenol só passa a ocorrer após a degradação do fenol excedente, isso explica a redução dos valores de nitrato, comparado aos de nitrogênio imediatamente após o aumento da concentração de fenol. Os valores de nitrogênio podem ser vistos nos gráficos das Figuras 5.29, 5.30, 5.31.

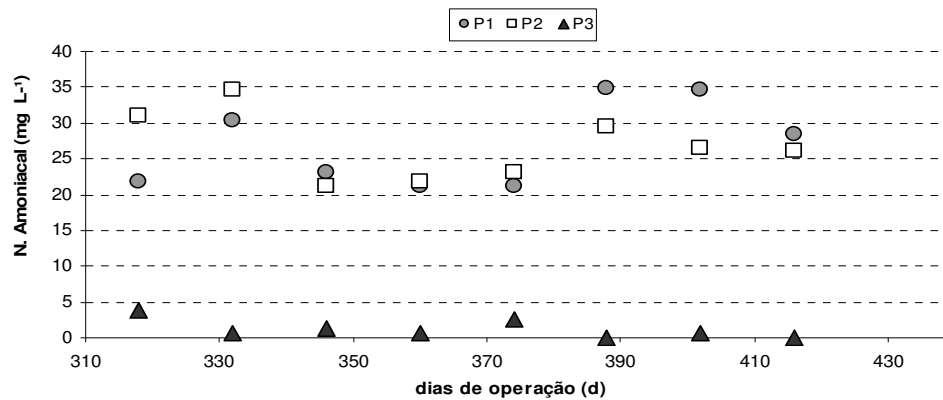


Figura 5.29: Valores de nitrogênio amoniacal da 2ª Fase.

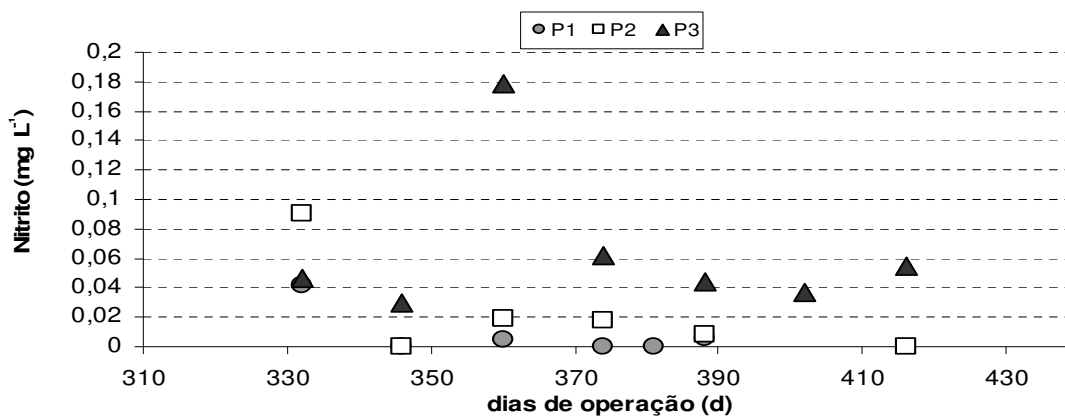


Figura 5.30: Valores de nitrito da 2ª Fase.

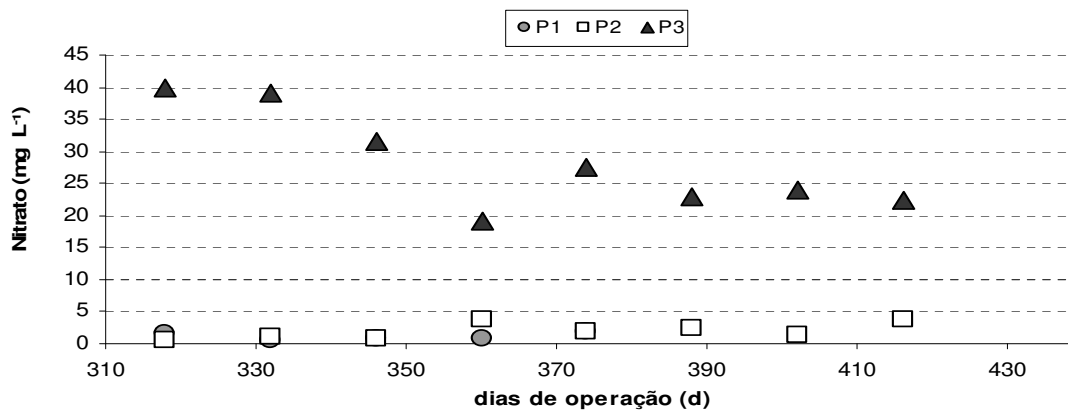


Figura 5.31: Valores de nitrato da 2ª Fase.

5.4.6 Degradação de fenol

Na segunda fase, o fenol foi adicionado ao sistema de forma gradativa, sendo que a primeira concentração de fenol obtida foi de 73 mg L^{-1} chegando a 150 mg L^{-1} .

As eficiências de remoção de fenol estavam elevadas até o momento em que passou a ser adicionado 115 mL da solução estoque de 55 g L^{-1} alcançando a concentração de aproximadamente $150 \text{ mg fenol L}^{-1}$. Desse momento em diante o reator anaeróbio ficou mais lento na degradação do fenol e o efluente do ponto 2 passou a ter elevada concentração de sólidos, cor acinzentada e as concentrações de DQO também aumentaram significativamente. Desta forma, o reator aeróbio foi sobrecarregado e a eficiência de todo o processo foi comprometida.

Os valores de fenol da segunda fase podem ser observados no gráfico da Figura 32.

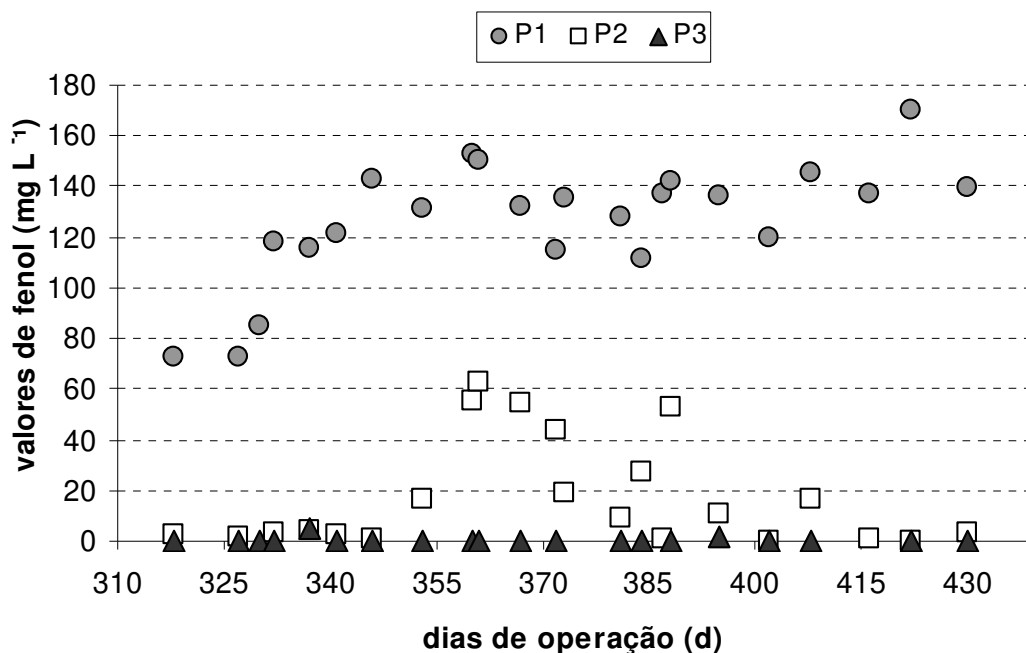


Figura 5.32: Valores de fenol na segunda fase.

De acordo com a Figura 5.30, após os dois últimos aumentos da concentração de fenol, chegando a 120 e 150 mg L^{-1} , houve desestabilização de todo o sistema. Segundo Liu e Lipták (1997) e Chernicharo (1997) os reatores anaeróbios tem como vantagens suportar choques de cargas, porém para isso o tempo de detenção

hidráulica precisa ser aumentado para que o reator passe a selecionar a biomassa para o tratamento do composto tóxico em excesso, caso contrário haverá a necessidade de maior tempo para que sistema recupere suas eficiências novamente.

O sistema estava reagindo normalmente ao fenol, contudo, quando a concentração adicionada ao ponto 1 atingiu 118 mg L^{-1} a concentração do ponto 2 imediatamente aumentou e consequentemente a do ponto 3 também foi elevada para 4 e 5 mg L^{-1} respectivamente, os resultados do ponto 2 foram os mais variáveis, pois, após o segundo maior aumento a eficiência do FA decaiu e o ponto 2 apresentou efluente com até $62 \text{ mg C}_6\text{H}_5\text{OH L}^{-1}$. Essa desestabilização aconteceu devido ao Filtro Anaeróbio não ter se adaptado a elevada carga orgânica em pouco espaço de tempo ou seja, a disposição de substrato no reator foi maior que a capacidade de degradação das bactérias, uma vez que o fenol tem como um de seus subprodutos o acetato, o qual em excesso inibe o crescimento da biomassa acetogênica e consequentemente desestabiliza o sistema por causar acúmulo de ácidos orgânicos e comprometer a digestão completa. As arqueas do gênero *Methanosaeta* - metanogênicas acetoclásticas - que utilizam o acetato como substrato, não apresentam taxa de crescimento elevado, resultando novamente em uma taxa de crescimento da biomassa menor que a concentração disponível de substrato reduzindo a eficiência do sistema até que as taxas de substrato disponíveis voltem a normalidade.

O arraste de sólidos notado no efluente do ponto 2 provavelmente aconteceu por conta de uma seleção natural da biomassa degradadora de fenol ou como já fora dito, pelo excesso de substrato provocando aumento na biomassa a qual foi eliminada involuntariamente pelo FA. De acordo com Collins (2005) o período de aclimação da biomassa tende a diminuir a cada alteração nas concentrações de fenol aplicadas, pois em sua pesquisa eles decaíram de 107 para 20 dias com o passar das quatro fases de operação do filtro anaeróbio com leito granular expandido com aplicação de fenol de 400 a 1200 mg L^{-1} .

Reatores aeróbios têm grande facilidade de degradação do composto fenol. Segundo Eiroa *et. al* (2008) elevadas concentrações de fenol podem ser biodegradadas em sistemas biológicos de pré-desnitrificação, porém, com tempos de detenção hidráulica de aproximadamente 6 dias. Para concentrações consideradas baixas como

as aplicadas durante a pesquisa, o tempo de detenção hidráulica de 36 horas foi o suficiente para degradar o fenol remanescente, ou seja, aquele que não foi removido na parte anaeróbia chegando, desta maneira, a eficiências elevadas, o que permite seu lançamento nos corpos d'água.

Mesmo após a desestruturação do sistema devido a elevada carga de fenol aplicada, o BAS conseguiu remover a maior parte do fenol afluente sem que a nitrificação fosse comprometida. De acordo com Santos (2011) a aplicação de elevadas concentrações de formaldeído provocaram desestabilização no BAS acarretando aumento da biomassa e o arraste dela para o decantador interferindo no ponto 3, esse fato não ocorreu com o fenol, pois o maior prejudicado foi o FA e, desta forma, o BAS teve que aumentar seu desempenho para atingir as eficiências de remoção desejadas.

De acordo com Hussain *et al.* (2010) o reator UASB foi capaz de transformar mais de 90% do fenol aplicado em metano com TDH de 6 horas e relação DQO:N de 300:1. Amorim e Silva (2007) testou a remoção de fenol em reator anaeróbio de leito fluidizado com aplicação de fenol e 50 a 700 mg L⁻¹ e alcançou eficiências de 90% de remoção de fenol e 88% de DQO. Bajaj (2008) utilizou reator anaeróbio de leito fixo com flora microbiana mista para testar a degradação do fenol com aplicação de 2 a 40 mmol L⁻¹ com remoção média de 94% de fenol. Sendo assim pode ser notado que diferentes reatores anaeróbios foram capazes de degradar fenol em concentrações relativamente altas, demonstrando que nas concentrações testadas o filtro anaeróbio não apresentou o mesmo desempenho necessitando de um pós tratamento para atingir as remoções desejadas.

As eficiências de degradação de fenol da segunda fase são mostradas no gráfico da Figura 5.33.

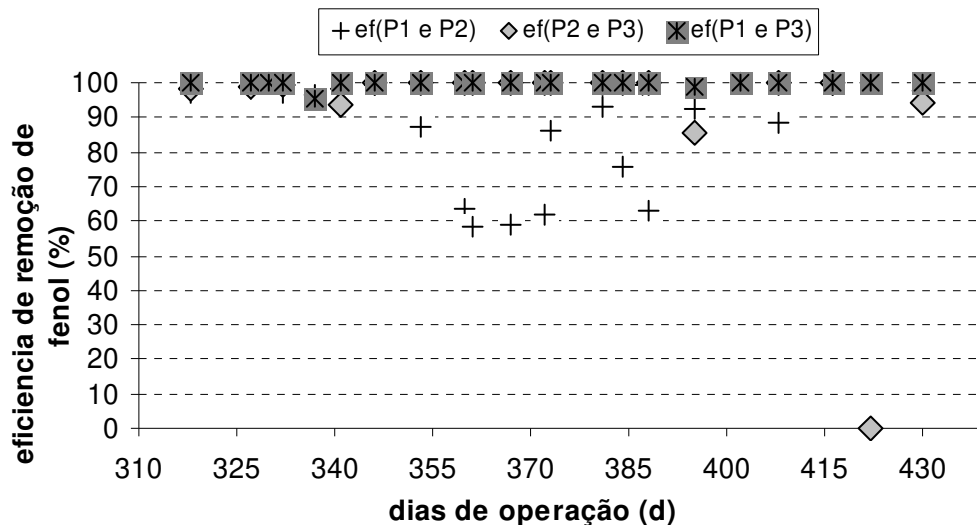


Figura 5.33: Eficiência de remoção de fenol nos diversos pontos de coleta monitorados durante a segunda fase.

5.4.7 Testes de toxicidade da segunda fase

Após o aumento da concentração de fenol e a estabilização do sistema na maior concentração aplicada, foram feitos novos ensaios ecotoxicológicos para a averiguação da remoção de toxicidade pelo sistema de tratamento e também para que pudesse ser avaliada a sensibilidade de cada um dos três organismos testados a nova condição de adição de fenol.

5.4.7.1 Teste de toxicidade com *Chironomus xanthus*

Após as modificações realizadas ainda na primeira fase, o cultivo dos organismos *Chironomus xanthus* foi novamente restabelecido e organismos adultos foram emergindo semanalmente, desta forma, novos testes puderam ser realizados para atestar a toxicidade do efluente após o aumento da concentração de fenol no ponto de entrada.

Na segunda fase foram realizados três testes de toxicidade com *C. xanthus*, sendo os resultados apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14: Resultados dos testes de toxicidade com *Chironomus xanthus* para a segunda fase de operação.

	TESTE 1		TESTE 2		TESTE 3	
	CL(50) %	Fenol (mg L ⁻¹)	CL(50) %	Fenol (mg L ⁻¹)	CL(50) %	Fenol (mg L ⁻¹)
Ponto 1	> 40,0 (NC)	114,9	41,6 (38,37 – 45,12)	111,5	NC	136,9
Ponto 2	50 (NC)	44,1	NC	26,9	75,25 (55,76 – 101,55)	0,6
Ponto 3	NT	0,045	NT	0,011	NT	<ld

NT : Não tóxico

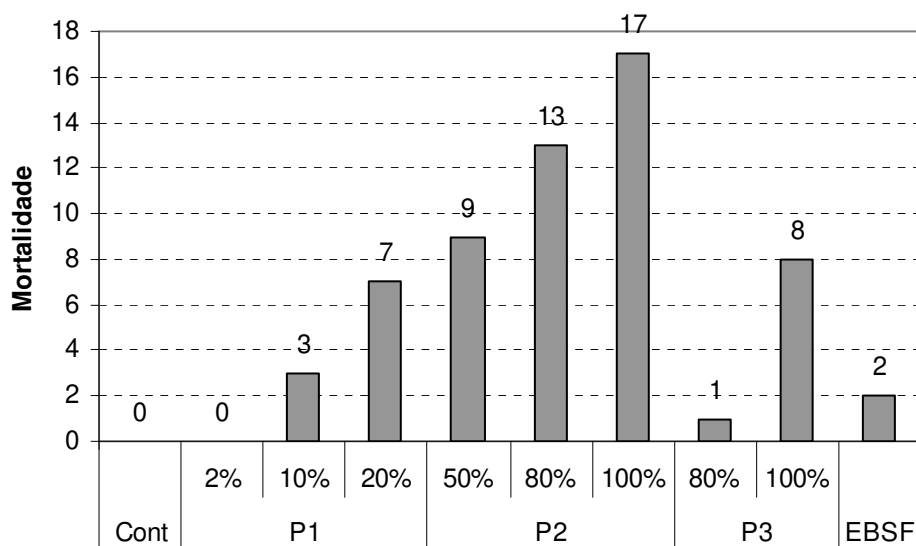
NC: Não calculável, sem padrão de crescimento

< LD: Menor que o limite de detecção do teste (0,010 mg L⁻¹)

No primeiro teste foram encontradas massas ovígeras no controle e no Ponto 3, demonstrando que o teste foi realizado em condições ótimas para o desenvolvimento das larvas, tendo como único interferente o fenol. Muitas das réplicas apresentaram organismos adultos mesmo nos pontos onde a concentração de fenol foi mais elevada, como o ponto 1 e o ponto 2. Esse fato pode ser explicado pela idade das larvas, pois as que estavam no 4º instar evoluíram para a fase adulta mais rapidamente que aquelas do 3º instar ficando menos tempo em contato com o composto tóxico. Devido aos instares terem curta duração e esta não ser padrão para todas as larvas o reconhecimento da idade exata de cada uma torna-se complicado e inviável para o projeto sendo o critério para monitorar essa idade o tempo de duração entre a ovoposição e o dia do teste, aproximadamente 12 dias.

Nas réplicas do ponto 2 (80%), foram observadas algumas modificações. A amostra continha uma nata aparentemente devido a reação entre o alimento e à amostra. As larvas desse ponto estavam mortas, porém conservadas e esbranquiçadas, diferentes das larvas encontradas mortas nos outros pontos. Isso pode ser explicado pela elevada concentração de fenol causando efeito conservador e provocando a morte dos organismos com pouco tempo de exposição. O resultado físico-químico para este ponto não indicou valores muito distantes do esperado, por se tratar do ponto 2 com características diferentes das do cultivo, em termos de oxigênio dissolvido e condutividade, além de ter menores concentrações de nutrientes, pois esses são removidos em grandes concentrações no filtro anaeróbio.

A mortalidade em cada concentração testada pode ser vista no gráfico da Figura 5.34.



Cont.: Controle; EBSF: Esgoto Bruto sem Fenol

Figura 5.34: Mortalidade em cada concentração no Primeiro teste de *Chironomus xanthus* da 2ª fase.

De acordo com a avaliação física e química, realizada no início e no fim do teste, os valores de pH, oxigênio dissolvido e condutividade não foram modificados durante o período do teste, apresentando variação de valores insignificantes e demonstrando que as mortalidades não tiveram relação com parâmetros físico-químicos, mas sim com as concentrações do composto tóxico e com a carga orgânica. No primeiro teste os limites da CL (50) não foram calculados pelo programa estatístico devido às mortalidades terem ultrapassado os 50% em cada concentração do ponto 1, e do ponto 2 por conta de não seguirem um padrão de crescimento. Esses resultados também podem ter relação com o tamanho das larvas e a quantidade disponível para cada teste, uma vez que diversos fatores impediram que o cultivo fosse estabelecido em grandes proporções.

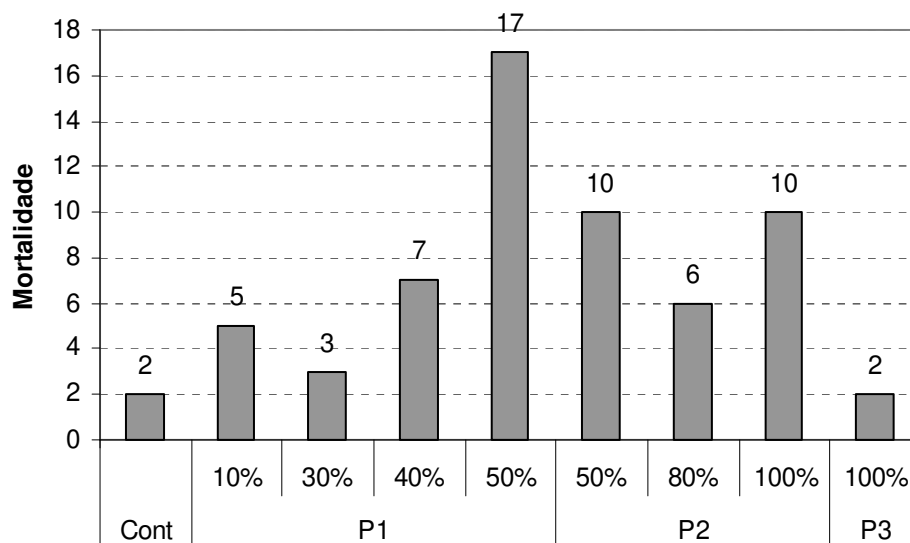
No segundo teste com *C. xanthus* não foi notada nenhuma anormalidade, porém as mortes no controle atingiram os 10% permitidos para o cálculo. A mortalidade no

controle foi um fator preocupante ao longo da pesquisa, pois vários testes foram invalidados por ultrapassarem o máximo permitido, 10% da população testada, porém, mesmo tendo ocorrido essa mortalidade, os valores de letalidade nos outros pontos foram coerentes, com exceção do esgoto bruto sem fenol, por conta da amostra ter sido descaracterizada com relação ao ponto 1 com fenol.

Esses resultados demonstram que a presença de fenol, tanto no efluente bruto como no efluente do FA, produziu efeito tóxico para os organismos de *C. xanthus* testados, e que o sistema de tratamento, incluindo o FA e o BAS, está conseguindo remover a toxicidade provocada por ele ao organismo bentônico utilizado como bioindicador nos ensaios.

Os resultados das análises físicas e químicas indicaram novamente uma estabilização das variáveis monitoradas, sendo que a única mudança identificada foi com relação ao oxigênio dissolvido, o qual aumentou em todas as amostras, mas em especial nas amostras do ponto 2 provavelmente devido a agitação no momento da leitura dos resultados

Comparando o primeiro teste com o segundo, a primeira alteração foi a própria concentração de fenol nos pontos de coleta sendo que o Ponto 2 foi o que apresentou maior redução, porém, teve mortalidade maior que no primeiro teste. A justificativa para o aumento da mortalidade mesmo com a redução da concentração de fenol, pode ter relação com a quantidade de matéria orgânica disponível e com os valores de oxigênio dissolvido, pois, mesmo que tenham mantido suas concentrações entre o início e fim do teste, não apresentaram valores suficientes para a sobrevivência dos organismos quando comparado aos valores de cultivo. Outro motivo seria novamente a caracterização das próprias larvas utilizadas e pela dificuldade de padronização. As mortalidades em cada concentração testada podem ser observadas no gráfico da Figura 5.35:



Cont.: Controle

Figura 5.35: Mortalidade em cada concentração no Segundo teste de *Chironomus xanthus* da 2ª fase.

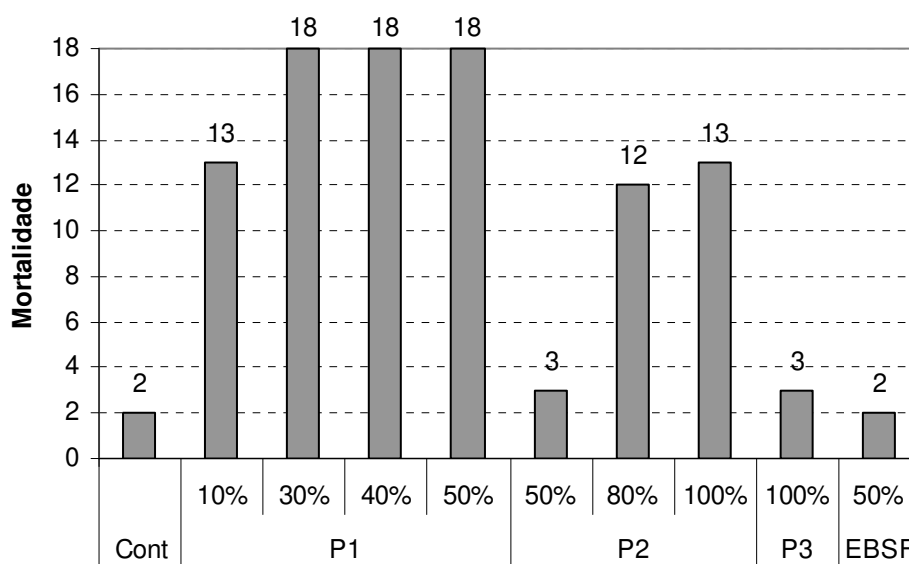
No segundo teste a CL(50) do ponto 1 foi de 41,61% com limites de 38,37 a 45,12%, já no ponto 2 a CL(50) foi de 100% com limites não confiáveis devido as elevadas mortalidades em todas as concentrações-teste. O ponto 3 apresentou resultados melhores que no primeiro teste considerando o efluente final do sistema como sendo não tóxico para os organismos de *Chironomus xanthus*.

No terceiro teste houve progressão coerente nas mortalidades de cada ponto, apesar de no controle ter havido mortalidade no limite para o cálculo estatístico, provavelmente devido às características das larvas ou até mesmo por conta de haver menor quantidade de nutrientes no controle. O ponto 1 novamente apresentou uma aparência turva em todas as réplicas, mesmo as de menores concentrações. A amostra em contato com a solução de ração em suspensão resultou em uma nata superficial que pode ter colaborado para o resultado uma vez que esta impede as trocas gasosas das amostras com o ambiente, além de apresentarem cor acinzentada.

As mortalidades por não alcançarem 50% em nenhuma das concentrações não permitiram o cálculo da CL(50%) para o ponto 1, porém de acordo com os resultados obtidos muito provavelmente a concentração letal está abaixo de 10%. O ponto 2 pela concentração de fenol estar abaixo de 1 mg L⁻¹ só apresentou resultados de

mortalidade elevada acima de 80%, porém nessa concentração já houve mais de 50% de mortalidade, indicando que a toxicidade para essas amostras está um pouco abaixo de 80%, confirmando o resultado do programa estatístico que indicou a CL(50) do ponto 2 como sendo de 75,25% com limites de 55,75 a 101,55%.

O ponto 3 apresentou baixa mortalidade, isso indica que apesar da toxicidade encontrada nos pontos 1 e 2 o sistema consegue remover a toxidade do ponto 3 e o programa estatístico considerou a amostra não tóxica para os organismos testados. As mortalidades em cada uma das concentrações podem são mostradas no gráfico da Figura 5.36:



Cont.: Controle; EBSF: Esgoto Bruto sem Fenol

Figura 5.36: Mortalidade no terceiro teste de *Chironomus xanthus* da 2ª fase.

As análises físicas e químicas realizadas no início e no fim do teste não indicaram alterações significativas, sendo que todas as variáveis monitoradas apresentaram valores maiores após as 96 horas, porém, todos os valores ficaram dentro do limite considerado aceitável para não causar problemas as larvas.

Os resultados obtidos por meio da avaliação do esgoto do Ponto 1 foram importantes para se determinar a respeito da resposta desse organismo ao composto. Na literatura poucos são os trabalhos feitos com *Chironomus xanthus*, para avaliação da toxicidade com fenol e utilizando o Cloreto de Sódio como substância de referência,

desta forma, a sensibilidade desses organismos ao fenol não era conhecida podendo ser nula e neste caso as demais respostas não seriam válidas. Uma vez que se avaliou a toxicidade do composto em amostras brutas sabe-se os efeitos causados pelo composto quando presente no corpo hídrico e a concentração que provocou efeito tóxico neste organismo.

A avaliação da toxicidade do esgoto no ponto 1 sem adição de fenol serviu como um branco do próprio esgoto para que não houvessem dúvidas a respeito da resposta dos organismos ao fenol, pois a avaliação desse ponto eliminou a interferência provocada pelos contaminantes do esgoto como excesso de matéria orgânica, nitrogênio e demais contaminantes restando apenas a resposta ao fenol. Com exceção do segundo teste, no qual o efluente bruto estava descaracterizado com relação ao esgoto utilizado no ponto 1, todos os outros resultados demonstraram que no esgoto bruto sem fenol não houve mortalidade excessiva comparando com o Ponto 1 nas mesmas concentrações e desta forma as mortalidades do P1 podem ser atribuídas ao fenol.

Pela dificuldade de encontrar trabalhos que utilizaram *Chironomus xanthus* como organismo indicador de toxicidade de fenol não foi possível fazer comparações sobre a resposta dos mesmos ao composto, porém estes organismos são muito utilizados em testes de toxicidade com amostras que contém produtos tóxicos como metais, pesticidas entre outros.

5.4.7.2 Teste de Toxicidade com *Eisenia sp.*

Na segunda fase foram realizados dois testes de toxicidade com o organismo *Eisenia sp.* (minhoca).

No primeiro ensaio de toxicidade foram testadas várias concentrações nos três pontos de amostragem e no esgoto bruto sem fenol, porém, não houve mortalidade alguma. Como para todos os pontos testados foi feita a concentração de 100% pôde ser visto que os organismos não são sensíveis ao fenol nem ao esgoto e realizou-se apenas um teste para que pudesse ser comprovada essa característica.

No segundo teste foram incubados todos os pontos de monitoramento sem diluições. Os resultados foram conforme o esperado, não houve, em nenhum ponto, mortalidade acima dos 50% sendo que houve uma morte em cada um dos seguintes pontos: 1, 2, 3 e no controle. Na amostra contendo somente esgoto bruto, sem adição de fenol, não houve mortalidade. Desta forma, o teste estatístico identificou que todos os pontos amostrados apresentaram efluentes como sendo não tóxicos. Na Tabela 5.15 encontram-se os valores de fenol em cada um dos pontos testados na concentração de 100%.

Tabela 5.15: Resultado da concentração de fenol em cada um dos pontos testados nos testes da 2ª fase.

	<i>P1(mg L⁻¹)</i>	<i>P2 (mg L⁻¹)</i>	<i>P3 (mg L⁻¹)</i>	<i>S/Fenol (mg L⁻¹)</i>
1º teste	150	62,5	0,022	0,450
2º teste	170,0	0,011	0,011	0,124

Os resultados demonstraram que embora o fenol seja um composto tóxico, as concentrações testadas foram consideradas baixas para causarem toxicidade a esse organismo. O mesmo fato aconteceu com Buch (2010) que testou a sensibilidade da *Eisenia andrei* para o glifosato e concluiu que esta espécie não é sensível a esse composto na máxima concentração testada de 47 mg Kg⁻¹ da solução de 480 g L⁻¹. Buch (2010) também testou a sensibilidade da *Eisenia fetida* ao carbendazim, defensivo agrícola que apresenta anel aromático em sua fórmula química, e obteve CL(50) acima de 1.000 mg Kg⁻¹, demonstrando que a espécie é bastante resistente a alguns tóxicos.

5.4.7.3 Teste de toxicidade com *Daphnia similis*

Na segunda fase, para a obtenção de resultado de toxicidade com organismo já padronizado e de sensibilidade conhecida, por ser este cultivado há mais tempo no laboratório de Protótipos da Unicamp, utilizou-se organismos de *Daphnia similis* com o intuito de atestar sobre a remoção de toxicidade do efluente final.

Os resultados dos três testes realizados na segunda fase se encontram na Tabela 5.16:

Tabela 5.16: Resultados dos testes de toxicidades com *Daphnia similis* da segunda fase.

	TESTE 1		TESTE 2		TESTE 3	
	CE(50) %	Fenol (mg L ⁻¹)	CE(50) %	Fenol (mg L ⁻¹)	CE(50) %	Fenol (mg L ⁻¹)
Ponto 1	<40 (NC)	135,8	23,68 (18,17 - 30,87)	145	38,75 (NC)	139,8
Ponto 2	82,01 (67,27 - 99,98)	18,7	NC	17	NT	3,53
Ponto 3	NT	<LD	NT	0,011	NT	0,202

NT : Não tóxico

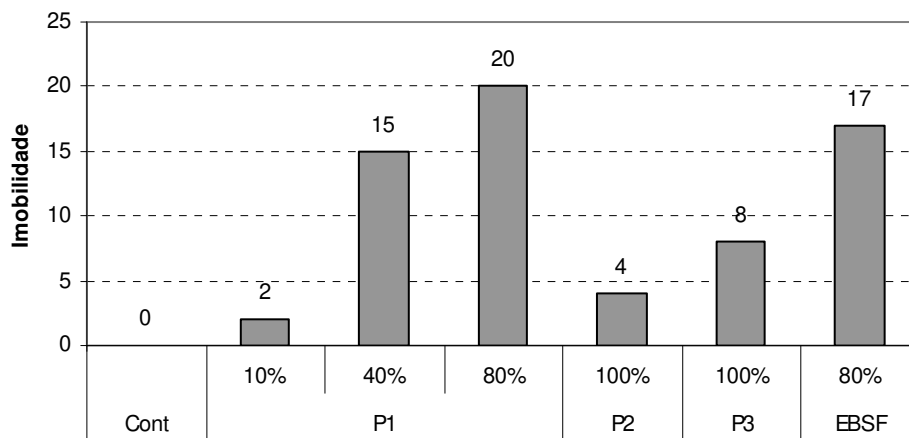
NC: Não calculável, porém com ausência de toxicidade aguda

<LD: Abaixo do limite de detecção (0,010 mg L⁻¹)

No primeiro teste, as concentrações que causaram imobilidade aos organismos para os pontos monitorados foram bastante baixas no ponto 1 sendo que a CE(50) nem pôde ser calculada devido as concentrações testadas terem sido superiores aquela que causou a toxicidade, deixando como indicação para o próximo teste a necessidade de diluir mais a amostra do efluente bruto. O ponto 2 apresentou CE(50) de 82,01% com intervalo de confiança de 67,27 a 99,98% demonstrando que ao contrário do ponto 1 o efluente do FA apresentou características menos tóxicas sendo necessário a utilização de amostras mais concentradas para a obtenção do cálculo da CE(50). O resultado do ponto 3 foi satisfatório, uma vez que as concentrações de fenol na saída ficaram abaixo do limite de detecção, indicando remoção praticamente total do composto tóxico.

Os resultados das análises físicas e químicas não revelaram nenhuma alteração brusca que pudesse causar a imobilidade dos organismos testados: a dureza ficou na faixa dos 57 a 65 mg CaCO₃ L⁻¹ e as concentrações de oxigênio dissolvido mantiveram-se acima de 5 mg O₂ L⁻¹ em todos os pontos.

No segundo teste, o esgoto afluente foi testado em diluições inferiores para que pudesse ser obtido um valor confiável que causasse imobilidade a 50% da população testada, sendo assim pode ser obtido o gráfico da Figura 5.37, o qual contém, além da imobilidade em cada ponto, a imobilidade do controle e o do Esgoto bruto sem fenol.



Cont.: Controle; EBSF: Esgoto Bruto sem Fenol

Figura 5.37: Resultados de imobilidade do Segundo teste com *Daphnia similis* da segunda fase.

O esgoto bruto sem adição de fenol apresentou elevada toxicidade por ser um esgoto mais antigo, ou seja, estocado por mais tempo que os demais e, desta forma, a presença de uma concentração maior de nitrogênio amoniacal pode ter sido um fator determinante na toxicidade da amostra. Apesar de apresentar concentração de fenol próximo a $0,1 \text{ mg fenol L}^{-1}$, as imobilidades neste ponto provavelmente não foram causadas apenas por ele, pois, o resultado das análises físicas e químicas antes e após o teste indicou aumento no valor de pH, do valor da dureza e do OD.

No ponto 1 a concentração que causou imobilidade a 50% dos organismos testados foi de 24,68% com intervalo de confiança entre 18,17 – 30, 87, indicando a faixa de concentração a ser testada nos próximos testes e demonstrando que o esgoto bruto com fenol é bastante tóxico para os organismos de *Daphnia similis*.

O efluente do FA apresentou concentração de fenol de 16 mg L^{-1} e desta forma teve baixa imobilidade – menos de 50% da população testada – sendo assim o programa estatístico não pôde realizar o cálculo da CE(50) mas considerou o efluente não tóxico.

O ponto 3 apresentou a menor mortalidade dentre os pontos testados e de acordo com o teste estatístico o efluente não foi tóxico para os organismos testados.

As análises físicas e químicas iniciais e finais não apresentaram alterações significativas com exceção do Esgoto sem fenol e o resultado de fenol ao fim do teste indicou volatilização do composto pelas amostras do ponto 1 apresentarem resultados negativos.

O terceiro teste de toxicidade com *Daphnia similis* obteve resultados satisfatórios. No ponto 1 novamente não se pôde ter uma concentração que causasse a imobilidade a 50% da população, mas na concentração de 30% não houve imobilidade e na concentração seguinte, 50%, houve imobilidade de 100% dos organismos. Segundo o teste estatístico a CE(50) é de 38,73%; porém, os limites não foram calculados por não poder aferir a concentração exata que causou a imobilidade, contudo o valor obtido indica que a toxicidade não ultrapassou a faixa de 40%, um valor considerado importante. Com relação ao ponto 2 e 3 não houve mortalidade alguma nas maiores concentrações, 100%, indicando que os efluentes de ambos os pontos não são tóxicos para os organismos testados.

Santos (2011) utilizou *Daphnia similis* como bioindicador de toxicidade para amostras de esgoto de um sistema combinado FA/BAS contendo concentração de entrada de até 500 mg L⁻¹ de formaldeído, e para concentrações semelhantes às testadas nessa pesquisa, também não houve toxicidade no ponto 3 confirmando a capacidade deste sistema em tratar compostos tóxicos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O sistema combinado operou em condições ideais com tempo de detenção hidráulica de 36 horas atingindo eficiência média de 95,4% de remoção DQO mesmo após a adição do fenol. O Filtro anaeróbio apesar de sofrer desestabilização a cada aumento de concentração do composto tóxico teve a capacidade de restabelecer suas condições através da formação de nova biomassa e com auxílio do alcalinizante que aumentou a capacidade de tamponamento dos ácidos orgânicos e favoreceu a degradação do fenol. Mesmo não sendo o responsável pela maior porcentagem de degradação do fenol, contribuiu para a redução da carga tóxica, para que esta não comprometesse a nitrificação no Biofiltro aerado submerso.

O Biofiltro aerado submerso respondeu positivamente ao fenol sendo que, apesar de receber concentrações elevadas do composto em alguns momentos, conseguiu manter o seu funcionamento nitrificando e melhorando o desempenho do sistema a níveis que permitiram o lançamento do efluente final.

Conforme o esperado, o fenol não inibiu a nitrificação. A transformação de amônia a nitrato ocorreu de forma satisfatória desde a fase de adaptação.

Foi verificado que a configuração utilizada, com volume de 30 L, meio suporte formado por conduítes elétricos cortados e tempos de detenção hidráulica de 36 horas, foi ideal para a remoção de fenol com média de $99,7\% \pm 0,9$ na segunda fase, ou seja, o sistema, apesar do choque sofrido nos primeiros dias após o aumento do fenol afluente, foi capaz de degradar as concentrações adicionadas.

Com relação aos organismos, foi necessário um longo período para que fosse estabelecida a cultura de *Chironomus xanthus* e *Eisenia sp.*. Diversos fatores precisaram ser controlados para que não houvesse interferência na sensibilidade e na reprodução de ambos.

Para o *C. xanthus* observou-se que há grande sensibilidade às características da água de cultivo, devendo esta ser controlada para também evitar a proliferação de outros organismos, tais como, fungos e microcrustáceos indesejáveis e também para que as mortalidades apresentadas no controle da maioria dos ensaios não tenham relação com contaminantes da água. Quanto maior a temperatura de cultivo, maior é a

facilidade de reprodução e crescimento dos organismos, sendo assim o seu controle é extremamente importante. Com relação à toxicidade verificou-se que *C. xanthus* são sensíveis ao fenol em concentrações de 60 mg L⁻¹ e que as características do esgoto bruto, cor, pH e oxigênio dissolvido são fatores que podem influenciar na mortalidade dos organismos mesmo quando as concentrações de fenol não atingem 1mg L⁻¹, conforme observado nas amostras de Esgoto bruto sem fenol.

Para o organismo *Eisenia sp.* (minhoca) as características do solo de cultivo devem ser monitoradas para que outros organismos não se aproveitem das condições favoráveis e da fertilidade do solo para se reproduzirem. Para a realização dos testes com minhoca foi necessário grande tempo de preparação, pois o tempo de crescimento dos organismos é elevado. A reprodução das minhocas desta espécie no minhocário feito apenas com folhas secas, foi relativamente mais rápida que no minhocário comum, além de apresentarem aparência mais robusta e terem acesso fácil aos restos vegetais que serviram de alimento reduzindo a competição e aumentando o contato entre os organismos facilitando a reprodução, contudo para a utilização desses organismos em testes ecotoxicológicos seria necessário padronizar os restos vegetais evitando a contaminação por agrotóxicos provenientes deles. Com relação ao fenol foi observado que esses organismos não são sensíveis a ele, uma vez que não houve mortalidade nas amostras brutas, porém são bons indicadores de toxicidade para compostos cujas concentrações disponíveis são elevadas.

Para *Daphnia similis* a resposta ao fenol foi conforme o esperado, indicando que esses organismos são sensíveis ao fenol em concentrações de 50 mg L⁻¹ sendo portanto, mais sensíveis que *C. xanthus* e ótimos indicadores de toxicidade de efluentes.

Desta forma pode-se concluir que o sistema como um todo foi capaz de tratar o fenol nas concentrações de até 170 mg L⁻¹ sem que a remoção de matéria orgânica e nitrogênio fossem comprometidas e alcançando elevadas eficiências de remoção do composto tóxico, muitas vezes 100%, as quais foram comprovadas com os resultados dos ensaios ecotoxicológicos que apresentaram toxicidade nula para os três organismos testados no efluente final.

7 CONCLUSÃO

Após o estudo realizado e mediante as considerações finais conclui-se que:

- As condições impostas para o funcionamento do sistema, tais como, TDH de 36 horas, Vazão de $1,66 \text{ L h}^{-1}$, Volume útil de 29 L e material suporte de anéis de polipropileno, foram adequadas para a degradação do fenol comprovadas pelos resultados das variáveis de monitoramento;
- A aplicação de fenol em 50 mg L^{-1} não provocou alterações significantes no sistema de tratamento, porém o aumento da concentração de entrada para aproximadamente 150 mg L^{-1} fez com que as eficiências de remoção do composto diminuíssem e causassem alterações nas concentrações de sólidos suspensos e DQO do efluente do Filtro anaeróbio, o qual após 60 dias do choque de carga voltou às suas condições normais e novamente o sistema atingiu remoção de fenol elevada com média de $99,7 \pm 0,9\%$.
- O valor da concentração de fenol no efluente tratado pelo sistema atingiu valores abaixo do limite de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ preconizado na Resolução Conama 430/2011, sem comprometer o processo de nitrificação.
- A concentração de nitrogênio amoniacal no efluente tratado sempre esteve abaixo de 20 mg L^{-1} , indicando a eficiência do sistema combinado em atingir valores exigidos pela legislação vigente.
- O cultivo de *Chironomus xanthus* e *Eisenia sp.* foi iniciado e os organismos dessas espécies puderam ser utilizados em testes de sensibilidade e toxicidade, porém, ainda existem algumas dificuldades no cultivo e peculiaridades da espécie que precisam ser monitoradas para que possam ser padronizados.
- Os testes de toxicidade com os três organismos indicaram que *Chironomus xanthus* e *Daphnia similis* são bons indicadores de toxicidade para o composto avaliado – fenol – os quais apresentaram respectivamente resultados da $CL(50)/96\text{h}$ 60 mg L^{-1} e $CE(50)/48\text{h}$ 50 mg L^{-1} . Já os organismos testes *Eisenia sp.* não apresentou resultados de toxicidade nas condições do experimento e nas

concentrações de fenol avaliadas, indicando duas situações prováveis: não foram ainda alcançadas as condições tóxicas e esse organismo ser pouco sensível ao fenol. Essa última situação pode ser importante quanto ao pouco impacto que se causaria em um solo, destinado a atividades agrícolas, recebendo esse efluente final como uma forma de disposição controlada.

- O efluente final foi considerado adequado aos padrões de lançamento de efluentes, inclusive não apresentando toxicidade para os organismos testados demonstrando que o sistema foi capaz de reduzir a toxicidade causada pelo fenol e afirmando a eficiência e robustez do tratamento.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Padronizar o cultivo dos organismos *Eisenia sp.* e *Chironomus xanthus* para disponibilizá-los para a Universidade em pesquisas futuras.
- Fazer a avaliação dos organismos testados para determinar o quanto de fenol cada um acumulou o qual poderá ser transferido na ciclagem de nutrientes.
- Testar a remoção de maiores concentrações de fenol para indicar o quanto de fenol um sistema combinado como este é capaz de tratar.
- Fazer a análise microscópica do lodo anaeróbio para verificar os diferentes microrganismos presentes na degradação do fenol.
- Testar a toxicidade com outros organismos como a planária e o peixe, por exemplo.
- Testar a remoção de fenol em um sistema sem o filtro anaeróbio, apenas com o BAS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALUNOS ON LINE. Imagem disponível em: www.alunosonline.com.br – Acesso em: 10/11/11.

AMOR, L., EIROA, M., KENNES, C., VEIGA, M. C. Phenol biodegradation and its effect on the nitrification process. **Water Research**, v. 39, p. 2915-2920, 2005.

AMORIM, E. L. C. e SILVA, E. L. **Influência do aumento da carga orgânica no tratamento do fenol em Reator Anaeróbio de Leito Fluidificado**. Artigo acadêmico. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 13p. 2007.

ANDRADE NETO, C. O.; HAANDEL, A. van; MELO, H. N. S. O Uso do Filtro Anaeróbio para Pós-Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios no Brasil. In: **X SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**. Braga, Portugal. Anais do X Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental: APESB/APRH/ABES, 2002.

ANDRÉA, M. M.. O uso de minhoca como bioindicadores de contaminação de solos. **Acta zoológica Mexicana**. N. 2, p. 95-107. Instituto de Ecologia A. C. Xalapa, México. 2010.

APHA, AWWA, WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20 ed. Method 5530-Phenols** . Washington, D.C., USA, 1998.

ARAÚJO Jr, M. M. de. **Reator combinado anaeróbio-aeróbio de leito fixo para remoção de matéria orgânica e nitrogênio de água residuária de indústria produtora de lisina**. Tese de Doutorado. Escola de engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. 2006.

ARMENANTE, P. M.; KAFKEWITZ, D.; LEWANDOWSKI, G. A. and JOU, C. Anaerobic-Aerobic Treatment of Halogenated Phenolic Compounds. **Water Research**. V. 33, n. 3, p. 681-692, 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **ABNT NBR 15.537**: Ecotoxicologia terrestre – Ecotoxicidade aguda – Método de ensaio com minhocas., Rio de Janeiro. 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **ABNT NBR 10740**. Água – Determinação de fenol total – Método Colorimétrico. Rio de Janeiro, 1989.

BAJAJ, M.; GALLERT, C. and WINTER, J. Biodegradation of high phenol containing synthetic wastewater by an aerobic fixed bed reactor. **Bioresource Technology**. N. 99, p. 8376 – 8381, 2008.

BANERJEE, G. Treatment of phenolic wastewater in RBC reator. **Water Research**. V. 31, n. 4, p. 705-714, 1997.

BATISTA, V. M. **Tratamento de esgoto sanitário contendo formaldeído utilizando filtro anaeróbio seguido de biofiltro aerado submerso: desempenho e avaliação da biomassa**. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2007.

BERTOLETTI, E. **Controle ecotoxicológicos de efluentes líquidos no Estado de São Paulo**. Cetesb, São Paulo. 2008

BHATTACHARYA, S. K.; YUAN, Q. ; JIN, P. Removal of pentachlorophenol from wastewater by combined anaerobic-aerobic treatment **Journal of Hazardous Materials**. N. 49, p. 143- 154. 1998

BRAMORSKI, J. **Avaliação da qualidade de sedimentos dos rios Tietê e Piracicaba nos seus compartimentos de entrada no reservatório de Barra Bonita, SP**. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo. 2004.

BUCH, A. C. **Pontoscolex corethrurus (müller, 1857) e Eisenia andrei, Bouché 1972, como bioindicadoras de solos contaminados por agrotóxicos**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Paraná. 64p. 2010.

CAMARGO, S. A. R. **Filtro anaeróbio com enchimento de bambu para tratamento de esgotos sanitários : avaliação da partida e operação**. Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia Civil Arquitetura e Urbanismo. Universidade de Campinas. 2000.

CASTAGNATO, R. **Tratabilidade de esgoto sanitário contendo formaldeído em um sistema combinado filtro anaeróbio – biofiltro aerado submerso**. Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade de Campinas, Campinas. 2006.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – **L5.125 Determinação de fenóis em águas – método colorimétrico da 4-amino-antipirina; método de ensaio** São Paulo –SP-1995

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios**. Volume 5. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG. Belo Horizonte. 1997.

CHIRONOMIDAE RESEARCH GROUP, University of Minnesota. Disponível em: <http://www.entomology.umn.edu/midge/index.htm> - Acesso dia: 14/07/11.

COELHO, R. S. **Avaliação da toxicidade de fluidos de usinagem através da ecotoxicologia aquática**. Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. 2006.

COLLINS, G.; FOY, C.; MCHUGY, S.; MAHONY, T.; O'FLAHERT, V. Anaerobic biological treatment of phenolic wastewater at 15-18 1C. **Water Research**. N. 39, p. 1614 – 1620.2005.

CONAMA nº 430 - BRASIL - Ministério do Meio Ambiente - MMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA - **Resolução nº 430 – Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA**. De 13 de maio de 2011. Diário Oficial da União, Brasília, 16 de maio de 2011a, 8 p.

COSTA, J. B.. **Avaliação ecotoxicológica de efluente de tratamento secundário de esgoto sanitário após desinfecção com ácido peracético, cloro, ozônio e radiação ultravioleta**. 178p. Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo. 2007.

COSTA, A. M. G. **Desempenho do filtro anaeróbio no tratamento de efluente formulado com diferentes concentrações de soro de queijo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa – Minas Gerais. 2008.

DANTZGER, M. **Fosfatases de *Daphnia similis* como biomarcadores da ecotoxicidade de agroquímicos.** Dissertação de Mestrado. Instituto de biologia, Universidade estadual de Campinas. 2010.

DE LA IGLESIA, M. R. **Avaliação de um sistema piloto composto de reator UASB seguido de Lagoa aerada aeróbia e Lagoa de decantação no tratamento de esgotos sanitários com elevada contribuição de despejos industriais.** Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 348p. 2004.

DOMINGUES, L. M. **Sistema combinado filtro anaeróbio - biofiltro aerado submerso : avaliação da partida e da nitrificação de esgoto sanitário.** Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas - Campinas – SP. 2005.

DORNFELD, C. B. **Utilização de análises limnológicas, bioensaios de toxicidade e macroinvertebrados bentônicos para o diagnóstico ambiental do reservatório de Salto Grande (Americana, SP).** Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo. 2002

DORNFELD, C. B. **Utilização de *Chironomus* sp (Diptera, Chironomidae) para a avaliação da qualidade de sedimentos e contaminação por metais.** 211p. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo. 2006.

EIROA, M.; VILAR, A.; KENNES, C.; VEIGA, M.C. Effect of phenol on the biological treatment of wastewaters from a resin producing industry, **Bioresearch Technology**. 99, p. 3507-3512, 2008.

FAHMY, M; KUT, O. M.; HEINZLE, E. Anaerobic-aerobic fluidized bed biotreatment of sulphite pulp bleaching effluents—II. Fate of individual chlorophenolic compounds. **Water Research**. N. 28, p. 1997-2010. 2003.

FIA, F. R. L.; MATOS, A. T.; BORGES, A. C.; MOREIRA, D. A.; FIA, R. e EUSTÁQUIO Jr., V. Remoção de compostos fenólicos em reatores anaeróbios de leito fixo com diferentes materiais suporte. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. V. 14, n. 10, p. 1079-1086. 2010.

FISPQ – RHODIA. **Ficha de informações de segurança de produto químico** – Rhodia, 2007. Disponível em: http://www.brenntagla.com/pt/downloads/brochures/FISPQ_-_MSDS_-_HOJA_DE_SEGURIDAD/F/Fenol.pdf - Acesso em: 28/10/11.

FOCO, M. L. R. **Filtro anaeróbio seguido de biofiltro aerado submerso : produção de biomassa, conversão de matéria orgânica e de nitrogênio.** Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismos. Universidade Estadual de Campinas. Campinas – SP. 101p. 2010.

FONSECA, A. L.; ROCHA, O. Laboratory cultures of the native species *Chironomus xanthus* Rempel, 1939 (Diptera-Chironomidae). **Acta Limnol. Brás** N. 16(2), p. 153-161, 2004.

FONTANA, H. **Pós-tratamento de esgoto sanitário com biofiltro aerado submerso preenchido com carvão granular: desempenho técnico e estudo de viabilidade econômica.** Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. USP. 2007.

GIUSTINA, S. V. D.; MIRANDA, L. A. S.; MONTEGGIA, L. O. **Removal of organic matter and suspended solids by a new configuration of biological aerated filter in the post-treatment of UASB reactor effluent.** Artigo técnico. 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/esa/v15n3/v15n3a09.pdf>

GODOY, T. G. de. **Biofiltro aerado submerso aplicado ao pós-tratamento de efluente de reator UASB, sob condições hidráulicas desfavoráveis: estudo em escala real.** 177p. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos – USP. 2007.

GOOGLE IMAGENS. Imagem disponível em: <http://namidiaparaonline.blogspot.com/2011/10/minho-tex.html> - Acesso em 10/11/11.

HAMADA, N. **Ensaio de toxicidade empregados na avaliação de efeitos no sistema de tratamento de esgotos e efluentes, ETE Suzano, e seu entorno, utilizando organismos aquáticos.** Dissertação de mestrado. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares – USP/SP. 2008.

HAMILTON, M.A.; RUSSO, R.C.Y.; THURSON, R.V. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. **Environmental Science Technology**. 11(7): 714-719, 1977.

HEWER, T. L. R. **Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos.** 124p. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo – SP. 2006.

HUSSAIN, A.; KUMAR, P.; MEHROTRA, I. Nitrogen biotransformation in anaerobic treatment of phenolic wastewater. **Desalination**. N. 250, p.35-41, 2010.

INSTITUTO HÓRUS de desenvolvimento e conservação ambiental – The Nature conservancy. Disponível em: http://www.institutohorus.org.br/download/fichas/Eisenia_fetida.htm. Acesso em 09/08/11.

KIM, KI T.; KIM, IN S.; HWANG, S. H.; KIM, S. D. Estimating the combined effects of copper and phenol to nitrifying bacteria in wastewater treatment plants. **Water Research**. N. 40, p. 561-568. 2006.

KUMARAN, P. and PARUCHURU, Y. L. Kinetics of phenol biotransformation. **Water Research**. V. 31, n. 1, p. 11-22, 1997

LANDRUM, M.; CAÑAS, J. E.; COIMBATORE, G.; COBB, G. P.; JACKSON, W. A.; ZHANG, B. and ANDERSON, T. A. Effects of perchlorate on earthworm (*Eisenia fetida*) survival and reproductive success. **Science of the Total Environment**. N. 363, p. 237– 244. 2006.

LIMA, N.C. **Avaliação do impacto da contaminação do solo de áreas agrícolas de Bom Repouso (MG) por meio de ensaios ecotoxicológicos.** Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos. 2010.

LIU, D. H. F. and LIPTÁK, B. G. **Environmental Engineers' Handbook**. Second Edition. CRC Press. 1997

LIU, Y-Q.; TAY, J-H.; IVANOV, V.; MOY, B. Y-P.; YU, L.; TAY, S. T-L. Influence of phenol on nitrification by microbial granules. **Process Biochemistry**. N. 40, p. 3285-3289. 2005.

LOURENÇO, N. M. G. **Características da minhoca Epígea *Eisenia foetida* – Benefícios características e mais-valias ambientais decorrentes da sua utilização.** Artigo Acadêmico. Futuramb – GSR. Messines. Portugal. 2010.

MACHADO, F. S. **Avaliação do pré-tratamento do efluente de indústria química com adição de linhagens microbianas especializadas na degradação de compostos tóxicos.** Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo – SP. 2009.

MATOS, J. C. **Tratamento de esgoto sanitário.** Manaus, 2010. Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/37627522/Livro-Tratamento-de-Esgotos-1> - Acesso em 30/10/11.

McMURRY, John. **Química Orgânica.** Tradução técnica: Ana Flávia Nogueira e Izilda Aparecida Bagatin. São Paulo, Pioneira Thomson learning, Vol. 1.p. 583 – 581. 2006.

MESSIAS, T. G. **Influência da toxicidade da água e do sedimento dos rios São Joaquim e Ribeirão Claro na bacia do Corumbataí.** 125p. Dissertação de Mestrado. Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Piracicaba. São Paulo. 2008.

METCALF e EDDY, INC. Wastewater engineering: Treatment disposal and reuse.3ª edição. Revisado por George Tchobanoglous, Franklin Burton. 1996.

MORRISON, R. T. e BOYD, R. N. **Química Orgânica.** Tradução: M. Alves da Silva. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian. 11ª Edição. 1994.

MUNDO E EDUCAÇÃO. Imagem disponível em: www.alunosonline.com.br – Acesso em 10/11/11.

MURANAKA, C. T. **Tratamento de efluentes contendo fenol através de processos oxidativos avançados (POAs).** Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 2006.

NEUHAUSER, E. F.; DURKIN, P. R.; MALECKI, M. R. and ANATRA, M. Comparative toxicity of ten organic chemicals to four earthworm species. **Science Direct**. N. 83, p. 197-200. 2004.

NOLASCO, F. R. **Desenvolvimento de um sistema para avaliação do efeito da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes líquidos contendo fenol e cianetos.** Dissertação de Mestrado. Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Universidade de São Paulo. 2009.

NUNES, M. E. T. **Avaliação dos efeitos de agrotóxicos sobre a fauna edáfica por meio de ensaios ecotoxicológicos com *Eisenia andrei* (Annelida, Oligochaeta) e com comunidade natural de solo.** 151p. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2010.

PASSOS, C. T. dos. **Estudo da biodegradação do fenol por uma nova linhagem de *Aspergillus sp.*** Dissertação de Mestrado. Fundação Universidade federal do Rio Grande – FURG. Rio Grande- RS. 2006.

PRINTES, L. B.; FERNANDES, M. N. and ESPÍNDOLA, G. L. E. Laboratory measurements of biomarkers and individual performances in *Chironomus xanthus* to evaluate pesticide contamination of sediments in a river of southeastern Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. N. 74, p. 424-430. 2011.

QUEIROZ, L. M. **Estudo da remoção biológica de nitrogênio via nitrito utilizando fenol como fonte de carbono operando um reator em bateladas seqüenciais (SBR) em escala piloto**. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. 2006.

RAMOS, A. F.; GÓMEZ, M. A.; HONTORIA, E.; GONZÁLEZ-LÓPEZ, J. Biological nitrogen and phenol removal from saline industrial wastewater by submerged fixed-film reactor. **Journal of Hazardous Materials**. N. 142, p. 175–183. 2007.

REIS, M. S.; SANTOS, L. L.; TELES-OLIVEIRA, T.; LIMA-STRIPARI, N. E RIGOLIN-SÁ, O. **Influência da qualidade da água na diversidade da comunidade de chironomidae no Ribeirão Bocaína no Município de Passos – MG**. Artigo técnico. 2005.

RHODIA, Brasil. **Empresa internacional de produtos químicos**. 2011. Disponível no site: www.rhodia.com.br - Acesso em 05/06/11.

RODRIGUES, S. S. B. **Avaliação dos efeitos ecotoxicológicos do herbicida Atrazina Nortox 50 SC sobre a espécie *Eisenia foetida* (annelida: oligochaeta)**. Monografia. Escola Agrotécnica Federal de Inconfidentes, Minas Gerais. 59p. 2008.

RODRIGUEZ, R. P. **Aplicação de reatores anaeróbios para remoção de sulfato de águas de drenagem ácida de minas**. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade Estadual de São Paulo. 2010.

RUPPERT, E.E.; FOX, R.S.; BARNES, R.D. **Zoologia dos invertebrados**. Sétima Edição. Editora Roca, São Paulo. 1145p. 2005.

SANCINETTI, G. P.; MARTINELLI, F. R.; VARESCHE, M. B. A. E SILVA, E. L. **Degradação de fenol em reator anaeróbio operado em batelada**. Artigo Técnico. Departamento de Hidráulica e Saneamento. Universidade de São Paulo. 2003.

SANTOS, E. M. R. **Sistema Combinado Tratando Esgoto Sanitário Contendo Formaldeído: Toxicidade Remanescente Avaliada Em Diferentes Níveis Tróficos**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas. 2011.

SILVA, A. M. **Avaliação Ecotoxicológica do agrotóxico permetrina através de ensaios de toxicidade com invertebrados aquáticos**. Dissertação de Mestrado. Ciência na área de Tecnologia Nuclear – materiais. IPEN – SP, 2005.

SISINNO, C. L. S.; BULOS, M. R. M.; RIZZO, A. C. e MOREIRA, J. C. Ensaio de comportamento com minhocas (*Eisenia fetida*) para avaliação de áreas contaminadas: Resultados preliminares para contaminação por hidrocarbonetos. **J. Braz. Soc. Ecotoxicol.**, v. 1, n. 2. Centro de Tecnologia Mineral. 5p. 2006.

SOARES, P. A.; ZUCO, E.; MENDES, S. D. C. Uso de biofiltro aerado submerso com material alternativo para o tratamento de efluente vinícola: sistema em batelada. **Holos environment**. V:10, n. 1, p. 42. 2010.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. Tradução: Robson Mendes Matos. Rio de Janeiro. Vol. 2. LTC. P. 281 – 294. 2006.

SOTERO-SANTOS, R. B.; ROCHA, O. e POVINELLI, J. Evaluation of water treatment sludges toxicity using the *Daphnia* bioassay. **Water Research**. N. 39, p. 3909–3917. 2005

SPONZA, D. T.; ATALAY, H. Treatment of trichlorotoluene in an anaerobic/aerobic sequential reactor system. **Process Biochemistry** N. 40, p. 69–82. 2005.

TAY, J-H; HE, Y-X and YAN, Y-G. Improved Anaerobic Degradation of Phenol with Supplemental Glucose. **Journal of Environmental Engineering**. V. 127. 8p. 2001.

TONETTI, A.L.; FILHO, . C.; GUIMARÃES, J. R.; CRUZ, L.M.de O.; NAKAMURA, M. S. Avaliação da partida e operação de filtros anaeróbios tendo bambu como material suporte de recheio. Nota técnica. **Engenharia Sanitária Ambiental**, V.16 n.1, p. 11-16. 2011.

TRIVINHO-STRIXINO, S. & STRIXINO, G. Nova espécie do gênero *Chironomus* Meigen do Sul do Brasil. (Diptera: Chironomidae). **Revta Bras. Entomol.**, N. 25(4)p. 333-340. 1981.

UNISANTA. Engenharia química. Disponível em:
<http://cursos.unisanta.br/quimica/laborato/daphnia.html> . Acesso em: 18/07/11.

U.S.Environmental Protection Agency. **Toxicological Review of Phenol**. Washington D.C. 2002

USP-PORTAL DA ECOLOGIA AQUÁTICA, **Ecotoxicologia**. Departamento de Ecologia, IB, USP. Disponível em:
(http://ecologia.ib.usp.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=143:-ecotoxicologia&catid=42:limnologia-toxicidade&Itemid=419#Introducao, consultada em 25/06/2012.Acesso em 13/07/11.

van GESTEL, C. A. M.; van DIS, W. A.; van BREEMEM, E. M. and SPARENBURG, P. M. Development of a standardized reproduction toxicity test with the earthworm species *Eisenia fetida andrei* using copper, pentachlorophenol, and 2,4-dichloroaniline. **Ecotoxicology and Environment Safety**. N. 18, p. 305-312. 2004.

VASQUÉZ, I.; RODRÍGUEZ, J.; MARANÓN, E.; CASTRILLÓN, L. and FERNÁNDEZ, Y. Simultaneous removal of phenol, ammonium and thiocyanate from coke wastewater by aerobic biodegradation. **Journal of Hazardous Materials**. B137, p. 1773-1780, 2006.

VON SPERLING, M. V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto**. Volume 1. 3ª Ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG. Belo Horizonte. 2005.

WORM COMPOSTING CANADA. Informações sobre vermicompostagem. Disponível em
<http://www.wormcomposting.ca/>. Acesso em 09/08/11.