

Destox inova tratamento de resíduo organotóxico

Paulo Modesto Filho¹

RESUMO - Com o objetivo de destruir, por via biológica, compostos organotóxicos e/ou recalcitrantes, um novo conceito foi desenvolvido: o conceito Destox. Este conceito, integrando processos biológicos e reator, foi aplicado para investigar a destruição de uma mistura tóxica de cerca de 30 compostos organoclorados. Neste artigo são apresentados os resultados parciais de descloração (cloro orgânico a cloreto mineral) da mistura tóxica por um consórcio microbiano, constituído a partir de uma comunidade metanogênica em um reator de leito estacionário. Após uma progressiva aclimação das populações fermentativa, acetogênica e hidrogenotrófica, foi observada uma progressiva descloração da mistura tóxica. A diferença de concentrações de cloreto mineral, entre efluente e afluente, demonstra uma descloração de 45% da mistura tóxica pelo consórcio microbiano aclimatado.

Palavras-chave: Compostos organotóxicos, organoclorados, conceito Destox, descloração, consórcio microbiano.

ABSTRACT - With the objective of destruction of organic toxic or recalcitrant compounds by microbial anaerobic community, the Destox concept has been initiated. This paper reports the application of the concept to a toxic mixture of about 30 polychlorinated aliphatic compounds and presents the results of partial dechlorination by a microbial consortium constructed from a methanogenic community in a fixed-film stationary-bed reactor. After a progressive acclimation of the fermentative, the acetogenic and the hydrogenotrophic populations, one observes a progressive dechlorination of the toxic mixture. Mineral chloride concentration differences between influent and effluent demonstrated a 45% dechlorination of the toxic mixture by the acclimated microbial consortium.

Key-words: Organic toxic compounds, polychlorinated aliphatic compounds, Destox concept, dechlorination, microbial consortium.

Indústrias de transformação induzem, em geral, agressões ao meio ambiente, subseqüentes à sua produção ou pelos rejeitos da utilização de seus produtos. Isto implica que essas indústrias disponham de técnicas que permitam assegurar a recuperação e/ou eliminação desses produtos. Entre os produtos suscetíveis de serem rejeitados, encontram-se moléculas que têm a reputação de ser tóxicas (Keith e Telliard, 1979), provenientes de uma variedade de fontes (Kringstad e Lindstrom, 1984; Westrich *et al.*, 1984), em geral ligadas diretamente a processos industriais.



Os compostos organoclorados são um exemplo típico, pois têm a reputação de ser tóxicos aos organismos vivos (Jolley *et al.*, 1978). Por causa da sua persistência em um meio ambiente natural (Davis e Speicher, 1980), esses compostos se acumulam em solos e sedimentos e contaminam águas superficiais e subterrâneas.

Existem algumas técnicas físico-químicas para eliminação desses compostos; entre elas, a hidrogenação catalítica e a incineração em alta temperatura. Por outro lado, o estabelecimento de uma política de incitação ao desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e mais atrativas do ponto de vista econômico se mostra necessário.

Entretanto, é bem conhecido que um certo número de compostos reputados tóxicos é suscetível de degradação por via biológica, tanto aeróbia quanto anaeróbia (Rossi, 1983). Os mecanismos requeridos para a degradação biológica de alguns desses compostos são já conhecidos (Dagley, 1972; Evans, 1977; Matsumura e Benezet, 1978).

¹ - Professor-adjunto Doutor, Departamento de Engenharia Sanitária/FTEN, Universidade Federal de Mato Grosso.

Até aqui, a maior parte dos estudos apresentados trata da utilização de culturas puras de microorganismos e moléculas tóxicas isoladas (Chu *et al.*, 1972; Gibson, 1978; Alexander, 1981; Jacobson *et al.*, 1991). Outros trabalhos abordam a necessidade de uma comunidade microbiana heterogênea para degradar tóxicos ou mistura de tóxicos (Sufliya *et al.*, 1982; Bouwer e McCarty, 1983; Belay e Daniels, 1987).

Com o objetivo de investigar a destruição de compostos organotóxicos e/ou recalcitrantes por uma população microbiana, uma nova estratégia vem sendo desenvolvida: o emprego de reatores biotecnológicos capazes não só de alojar o processo biológico escolhido, mas também suscetíveis de conduzir e de influenciar a performance da degradação desses compostos pelos microorganismos (Modesto Filho, 1991). Neste artigo, são apresentados os resultados parciais de descloração por um consórcio metanogênico, de uma mistura de cerca de 30 compostos organoclorados em um reator a leito estacionário (suporte fixo), fluxo ascendente, operando com recirculação, e alimentado com um co-substrato não tóxico como maior fonte de carbono e energia. O suporte empregado é um poliuretano incorporado com carvão ativo (Pascik, 1989), para fixação, captura e absorção tanto dos microorganismos como dos compostos tóxicos.

A Importância do Aspecto Biotecnológico em Relação à Toxicidade

A suscetibilidade de biodegradação de compostos organotóxicos, tanto como a toxicidade desses compostos para os microorganismos, é habitualmente tratada como um sistema bipartido. De uma parte, o composto organotóxico, de outra, a potencialidade genético-bioquímica dos microorganismos de desenvolver mecanismos de resistência. A ação de uma das partes sobre a outra é, na maioria dos casos, examinada em reatores biológicos convencionais (batch) ou CSTR (Johnson e Young, 1983), e considerada como uma simples mistura em via de aclimação. Não se pode esperar aumentos significativos do potencial de biodegradação utilizando-se esses reatores.

É, precisamente, porque há um antagonismo potencial entre a toxicidade dessas substâncias para os microorganismos e a capacidade de degradação, pelos microorganismos, dessas substâncias tóxicas que este poderá não ser o caminho mais apropriado para conduzir o processo. O reator, ele mesmo, deve reunir condições biotecnológicas aliadas a uma estratégia de gestão que permita a melhor confrontação possível quando da degradação de compostos tóxicos pelos microorganismos.

Trabalhos pioneiros têm sido realizados nesta direção, utilizando-se biorreatores para a fixação de microorganismos, onde o fator de diluição, o longo tempo de retenção hidráulica, a acumulação de biomassa, apresentam uma importância significativa na resistência à toxicidade (Suidan *et al.*, 1980; Hakulinen e

Salkinoja-Salonen, 1982; Parkin e Speece, 1983; Speece, 1985a e b; Fox *et al.*, 1988).

O conceito Destox (Dou *et al.*, 1989; Nyns and Modesto Filho, 1991), referido anteriormente, elaborado de forma a integrar processos biológicos e reator, é uma reunião de cinco subconceitos, todos mais ou menos bem estabelecidos individualmente na literatura: a toxidez dinâmica e múltipla (destruição de uma mistura de tóxicos), o consórcio microbiano (em resposta à toxidez dinâmica), o necessário nicho físico-químico e nutricional, o suporte de fixação (tanto para microorganismos como para compostos tóxicos) e o biorreator e sua gestão (orientado para a destruição de compostos tóxicos).

Aplicação do Conceito Destox

A mistura tóxica - O substrato tóxico, chamado PAC MIX1, é um resíduo líquido industrial, sob forma concentrada, fornecido pela sociedade Solvay & Co, Brussels, Belgium. Essa mistura compreende cerca de 30 constituintes identificados por cromatografia gás-líquido acoplada a espectrometria de massa. Trata-se essencialmente de derivados policlorados. A massa volumétrica da mistura PAC MIX1 é de 1,67 g/ml. A solubilidade do hexacloro-1,3-butadieno (composto mais abundante na mistura), em uma solução aquosa contendo 5% (w/v) de citrocol, é da ordem de 0,6 mg/l. O teor de cloro orgânico representa 71% (w/w) da mistura.

O Co-Substrato Não Tóxico: Citrocol - O citrocol é um subproduto industrial, proveniente de fermentação do ácido cítrico, solúvel em água e composto de até 75% de matéria seca, onde 60% são matérias orgânicas (Citrique Belge de Tirlemont). A solução de alimentação é diluída a uma concentração de 26 g DQO/l por uma solução aquosa de bicarbonato de sódio (47 mM). Essa solução de alimentação de 5% (w/v) em co-substrato contém 0,99 grama de cloreto mineral por litro (gCl-/l).

A Comunidade Microbiana - O "inoculum" microbiano consistiu em uma alíquota do meio reacional de um reator anaeróbio, em escala piloto, que degrada o citrocol em metano. O reator, em operação depois de dois anos, encontra-se funcionando em metanogênese estável.

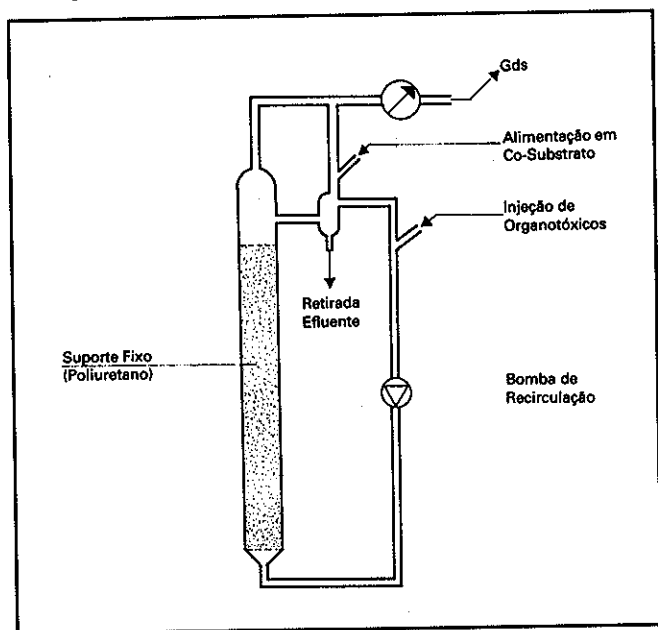
O Suporte Para Fixação, Captura e Adsorção dos Microorganismos e Compostos Tóxicos - O suporte é uma espuma de poliuretano expandido, com carvão ativo incorporado (50% w/w). Possui uma superfície adsorvente e ligeiramente hidrófila. Sua massa volumétrica é de 1,03 g/ml. Trata-se de um macro suporte heterogêneo que se apresenta sob forma de grânulos de 10 a 15 mm de tamanho. Ele é comercializado sob o nome de PUR por Bayer, Leverkusen, Rep. Fed. Allemagne.

O Reator Biotecnológico - As experiências foram conduzidas em dois idênticos reatores a leito estacionário (Fig.1). Maiores detalhes são encontrados em Modesto

to Filho *et al.*, 1991. O reator teste recebe a mistura de tóxicos (PAC MIX1), o usado no controle, não. Em cada reator, o volume líquido total é de 6,1 litros, o volume do leito é de 4,7 litros e o chamado "working volume" igual a 3,5 litros. Este volume corresponde ao volume total do leito menos o volume ocupado pelo suporte. O dispositivo experimental encontra-se instalado em uma câmara termostatzada a 35° C.

Condições de Gestão - Os reatores foram operados em regime de fluxo ascensional, com a utilização de uma bomba volumétrica para a recirculação da massa líquida. Ambos são alimentados de forma idêntica, mas o reator de controle não recebe adição da mistura tóxica. O tempo de retenção hidráulica foi de 35 dias e a taxa de recirculação igual a 15d (relativas ao "working volume"). A carga volumétrica, Bv, em co-substrato foi 0,75 g DCO/l.d. O reator teste foi alimentado com 167 mg de mistura tóxica por dia (Bv = 0,048), durante sucessivos e intermitentes períodos de tempo.

Figura 1 - Esquema de instalação do biorreator com seus equipamentos periféricos.

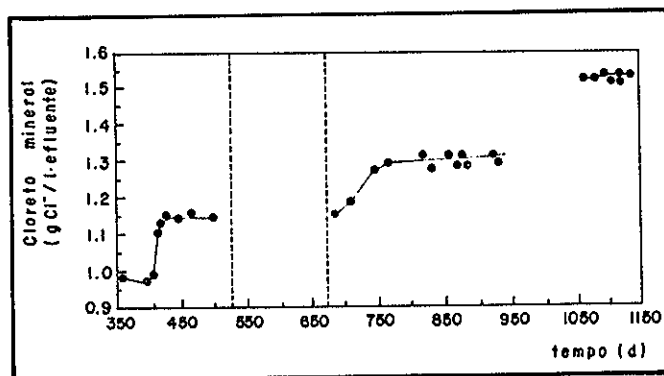


Resultados

A mistura de organoclorados (PAC MIX1), em concentrações relativamente baixas, tem efeito tóxico para o consórcio microbiano metanogênico em reatores convencionais (CSTR batch, suporte livre). A inibição de 50% de metanogênese, nesses reatores, ocorre em concentrações de 6 a 30 mg por litro de PAC MIX1; em concentrações de 100 mg por litro da mistura a inibição da metanogênese é completa.

Com a aplicação do conceito Destox, para a destruição de misturas organotóxicas, foi observada uma progressiva aclimação do consórcio metanogênico. Houve a evolução de uma situação de completa inibição de toda a atividade microbiana, das fermentativas às metanogênicas, para uma situação de parcial aclimação.

Figura 2 - Evolução da concentração de cloreto mineral no efluente durante o experimento.



Em resumo, a comunidade metanogênica teve, num primeiro tempo, suas populações fermentativas aclimatadas. Em seguida, as populações acetogênicas (em parte) e as metanogênicas hidrogenotróficas, enquanto as populações metanogênicas acetoclásticas restam mais sensíveis. O estudo do comportamento deste consórcio metanogênico permite demonstrar a aclimação do consórcio, à exceção das acetoclásticas (Modesto Filho *et al.*, 1991).

Paralelamente a essa última aclimação, teve início a descloração. A progressão na descloração da mistura tóxica se fez em três patamares sucessivos (Fig. 2). O primeiro apresentando um rendimento de 13,6% (cloreto mineral x cloro orgânico total); alguns meses após, ocorreu o segundo patamar de descloração de 26,3% (Renard *et al.*, 1991); o terceiro patamar observado corresponde a um rendimento de descloração da mistura tóxica de 45%. Análises cromatográficas revelam que os compostos inteiramente substituídos (C2C16, CC14, C5C18), bem como homólogos menos substituídos (C2HC15, C2H2C14, C2H3C13, C2H4C12), são inteiramente degradados pelo consórcio microbiano aclimatado (Modesto Filho *et al.*, 1993).

Conclusão

A aplicação do conceito Destox permitiu a construção de um consórcio microbiano metanogênico, inicialmente não aclimatado, abrigando de maneira estável populações de microorganismos competentes para a descloração de uma mistura de cerca de 30 compostos organoclorados. Os resultados mostram a descloração de 45% (em processo contínuo) da mistura de organotóxicos pelo consórcio microbiano aclimatado, para uma carga tóxica (Bv) de 0,048 g PAC MIX1 por litro de "working volume" e por dia.

Agradecimentos

Este trabalho foi elaborado na "Unité de Génie Biologique", Universidade Católica de Louvain - Bélgica. O autor agradece ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico).

Referências Bibliográficas

- Alexander, M. (1981). Biodegradation of chemicals of environmental concern. *Science*, 211, 132-138.
- Belay, N., and Daniels, L. (1987). Production of ethane, ethylene, and acetylene from halogenated hydrocarbons by methanogenic bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.*, 53, 1604-1610.
- Bouwer, E.J., and McCarty, P.L. (1983). Transformations of 1- and 2 - carbon halogenated aliphatic organic compounds under methanogenic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* 45, 1286-1294.
- Chu, J.P., and Kirsch, E. (1972). Metabolism of pentachlorophenol by an axenic bacterial culture. *Appl. Environ. Microbiol.*, 23, 1033-1035.
- Dagley, S. (1972). Microbial degradation of stable chemical structures: general features of metabolic pathways: In: *Degradation of Synthetic Organic Molecules in the Biosphere*; National Academy of Sciences, Washington, 1972.
- Davis, J. A., and Speicher, K., (ed) (1980). Groundwater protection. Water quality management report. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C..
- Evans, W.C. (1977). Biochemistry of the bacterial catabolism of aromatic compounds in anaerobic environments. *Nature*, 270, 17-22.
- Dou, S., Modesto Filho, P., Naveau, H., and Nyns, E.J. (1989). Anaerobic biological destruction of toxic and recalcitrant molecules: the Destox concept. In: *Proc. Semin. Anaerobe Afbreekbaarheid van Recalcitrant Verbindingen*, Veldhoven, The Netherlands, April.
- Fox, P., Suidan, M.T., and Pfeffer, J.T. (1988). Anaerobic treatment of a biologically inhibitory wastewater. *J. Water Pollut. Control Fed.* 60, 86-92.
- Gibson, D.T. (1978). Microbial transformation of aromatic pollutants. In: *Aquatic Pollutants*, Hutzinger, O., Van Lely Veld, L.H.; Zoeteman, B.C.J., Eds.; Pergamon Press: New York, 1978.
- Hakulinen, R., and Salkinoja-Salonen, M. (1982). Treatment of pulp and paper industry wastewater in an anaerobic fluidised bed reactor. *Process Biochem.* (Mar. - Apr.), 18-22.
- Jacobsen, B.N., Zeyer, J., Jensen, B., Westermann, P., and Ahring, B. (1991). "Anaerobic Biodegradation of Xerobiotic Compounds". *Proc. Workshop, "Organic Micro-pollutants in the Aquatic Environment"* COST 641, Copenhagen, Denmark, Nov. 1990. Guyot, Brussels, Belgium. ISBN 2-87263-055-4.
- Johnson, L.D. and Young, J.C. (1983). Inhibition of anaerobic digestion by organic priority pollutants. *J. Water Pollut. Control*, 55, 1441-1449.
- Jolley, R.L., Gorchen, H., and Hamilton, D.H. Jr. (1978). Water chlorination environmental impact and health effects. Vol. 2, Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, Mich.
- Keith, L.H., and Telliard, W.A. (1979). Priority pollutants, I. A perspective view. *Environ. Sci. Technol.*, 13, 416-423.
- Kringstad, K.P., and Lindstrom, K. (1984). Spent liquors from pulp bleaching. *Environ. Sci. Technol.*, 18, 236a-248a.
- Matsumura, F., and Benezet, H.J. (1978). Microbial degradation of insecticides. In: *Pesticide Microbiology*; Hill, I.R., Wright, S.J.L., Eds.; Academic Press: New York, 1978.
- Modesto Filho, P. (1991). Conception, construction et conduite d'un bioréacteur de destruction anaérobie de composés organo-chlorés. Thèse de Doctorat, Inst. Sci. Nat. Appl. UCL, Louvain-la-Neuve, Belgique.
- Modesto Filho, P., Amerlynck, P., Nyns, E.-J., and Naveau, H.P. (1991). Acclimatization of a methanogenic consortium to polychlorinated compounds in a fixed film stationary bed reactor. *Proc. 6th Int. Symp. "Anaerobic Digestion"*, São Paulo, Brasil, May, Preprints, pp., 263-271.
- Modesto Filho, P., Naveau, H.P., e Nyns, E.-J. (1993). Destruição biológica de compostos organoclorados por um consórcio metanogênico em reator a leito adsorvente. Submetido ao 17º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Natal, Setembro. In the press.
- Nyns, E.-J., and Modesto Filho, P. (1991). Engineering principles of biodegradation. In *Proc. 4th World Congr. Chem. Engin.*, Karlsruhe, FRG, June, pp 3.3-5.
- Parkin, G.F., and Speece, R.E. (1983). Attached versus suspended growth anaerobic reactors: response to toxic substances. *Water Sci. Technol.*, 15, 261-289.
- Pascik, I. (1989). Modified polyurethane carriers for the biochemical wastewater treatment. In *"Récents Developpements Technologiques dans les Réacteurs à Cultures Fixées"*. *Proc. Int. Conf. IAWPRC*, Nice, France, April, pp. 49-58. CFRP and AGHTM, Paris.
- Renard, P., Modesto Filho, P., Amerlynck, P., Naveau, H., and Nyns, E.-J. (1991). Durable continuous dechlorination of a mixture of polychlorinated aliphatic compound by a microbial consortium constructed from a methanogenic community in a fixed-film stationary-bed reactor using the pur carrier. In *Proc. Symp. Environmental Platform 1991*, Leuven, Belgium, October, H. Verachert and C. Billiet Eds.
- Rozzi, A. (1993). Introduction to the toxicity session. In *"Anaerobic Wastewater Treatment"*. *Proc. Eur. Symp.*, Noordwijkerhout, Neth., Nov. To be obtd. from W.J. Van den Brink, TNO Corp. Comm. Dept., PO Box 297, NL-2501 The Hague, Netherlands.
- Speece, R.E. (1985a). Environmental requirements for anaerobic digestion of biomass. *Adv. Solar Energy*, 2, 51-123.
- Speece, R.E. (1985b). Toxicity in anaerobic digestion. In *"Anaerobic Digestion 1985"*. In *Proc. 4th Int. Symp.*, Guangzhou, China, Nov. Publ. China State Biogas Assoc., Beijing, China, pp. 515-528.
- Suflita, J.M., Horowitz, A., Shelton, D.R., and Tiedje, J.M. (1982). Dehalogenation: a novel pathway for the anaerobic biodegradation of haloaromatic compounds. *Science*, 218, 1115-1117.
- Suidan, M.T., Cross, W.H., and Madeline, F. (1980). Continuous bioregeneration of granular activated carbon during the anaerobic degradation of catechol. *Prog. Water Tech.*, Toronto, 12, 203-214.
- Westrick, J.J., Mello, J.W., and Thomas, R.F. (1984). The Groundwater Supply Survey. *J. Am. Water Works Assoc.*, 76, 52-59.