



Victor Surerus Leal Costa

**Avaliação de efeito tóxico utilizando o método
respirométrico em processos de lodos ativados**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de
Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e
Metalúrgicos da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Luiz Alberto Cesar Teixeira
Co-orientador: Prof. Gandhi Giordano

Rio de Janeiro
Dezembro de 2009



Victor Surerus Leal Costa

**Avaliação de efeito tóxico utilizando o método
respirométrico em processos de lodos ativados**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Dr. Luiz Alberto Cesar Teixeira

Orientador e Presidente

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio

Dr. Gandhi Giordano

Co-orientador

Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ

Dra. Magali Christe Cammarota

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Dr. Odir Clécio da Cruz Roque

Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ

Prof. José Eugênio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico da PUC-Rio

Rio de Janeiro, 17 de dezembro de 2009

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Victor Surerus Leal Costa

Graduou-se em Engenharia Ambiental pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em 2007. Desenvolveu trabalhos de iniciação científica e estágio na área de Tratamento de Águas e Efluentes Industriais.

Ficha Catalográfica

Costa, Victor Surerus Leal

Avaliação de efeito tóxico utilizando o método respirométrico em processos de lodos ativados / Victor Surerus Leal Costa ; orientador: Luiz Alberto Cesar Teixeira ; co-orientador: Gandhi Giordano – 2009.

139 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Lodos ativados. 3. Respirometria. 4. Toxicidade. 5. Tratamento biológico. 6. Tratamento de efluentes industriais. I. Teixeira, Luiz Alberto Cesar. II. Giordano, Gandhi. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

À ciência brasileira, que sofre com o descaso e ineficiência, e aos estudantes que, com a sua persistência e esperança, contribuem com o conhecimento da verdade.

Agradecimentos

Pude compreender a importância dos magnânimos mestres da história através do grande mestre Gandhi que, por devoção transmite aos seus pupilos lições de dedicação e ensina, não por lucro, mas por pura vocação.

Ao grande orientador Luiz, que me ensinou e apresentou a prudência e a sensatez na ciência, muito importantes para o correto dimensionamento das nossas pesquisas e descobertas científicas.

Aos grandes amigos da Tecma que me ajudaram enormemente na execução dos experimentos e análises, bem como aguentaram minhas distrações laboratoriais: Olegário Fernandes, Natali, Fabiano, Luciana, Vanessa, Bárbara, Carla, Daniel, Saulus Lira, Felipe, Júlia, Gabi, Flavinha, Aline Ribeiro, Aline Barros, Isabela, Renata, Tiago, Joseandro, André, Elizângela, Rogerinho, Sr. Sergio, Paulo, Sergio, Carlitos, Eduardo.

Aos amigos da Qualidade da Tecma: Marta, Camila, Jorge, Juliana, cujas discussões calorosas e conversas foram de grande ajuda no amadurecimento científico e humano.

Aos grandes amigos João Malheiro, João Carlos Nara, Alexandre Madruga, Claudemir, André Luiz, Luciano Menegaldo, Benê, Leo Cotrim, Victor Carreira, Max, pelas conversas científicas e engenheirísticas, que contribuíram para a clareza das ideias novas descobertas.

À minha mãe, pai, irmã, tio Sergio, pela inestimável motivação sempre crescente em descobrir e aprender.

À Peróxidos do Brasil e a CAPES pelo investimento econômico.

RESUMO

Costa, Victor Surerus Leal; Teixeira, Luiz Alberto Cesar. **Avaliação de efeito tóxico utilizando o método respirométrico em processos de lodos ativados**. Rio de Janeiro, 2009. 139p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Para a avaliação da toxicidade aguda através do método respirométrico, foram empregados quatro compostos intoxicantes: Cu^{2+} , fenol, surfactante e antibiótico, em distintas concentrações, os quais foram mantidos em contato durante 15 minutos com quatro tipos de lodo ativado: um oriundo de uma indústria farmacêutica, dois provenientes de indústria alimentícia e o outro aclimatado com efluente produzido sinteticamente. O reator biológico experimental foi montado e operado de modo contínuo para simular as condições encontradas nas indústrias. Os testes consistiram da medição da taxa de consumo de oxigênio pelos micro-organismos durante 5 minutos. Os valores obtidos pelos ensaios eram comparados de modo a entender o comportamento dos micro-organismos entre os contaminantes e os diferentes lodos ativados utilizados. O lodo da indústria farmacêutica, por conter diversos compostos tóxicos, possui uma maior adaptabilidade dos micro-organismos, apresentando maior resistência aos compostos tóxicos introduzidos no teste; já o lodo ativado de uma indústria alimentícia, por conter concentrações significativas de óleos e graxas, sugere que haja bloqueio das células, apresentando comportamento similar ao da indústria farmacêutica, indicando que compostos tóxicos e óleos e graxas atuam da mesma forma na respiração do lodo ativado. O método respirométrico é eficaz para a determinação de toxicidade em processos de lodos ativados; foi verificado, também, que quando há descarga de compostos tóxicos e/ou óleos e graxas nas ETEs, os micro-organismos tornam-se mais resistentes, dificultando a detecção da presença do elemento intoxicante.

Palavras-Chave

Lodos Ativados; Respirometria; Toxicidade; Tratamento Biológico; Tratamento de Efluentes Industriais.

ABSTRACT

Costa, Victor Surerus Leal; Teixeira, Luiz Alberto Cesar (advisor). **Evaluation of toxicity using the respirometric method on activated sludge processes.** Rio de Janeiro, 2009. 139p. MSc. Dissertation – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The main aim of this work was to investigate the behaviour of industrial wastewater activated sludges exposed to sudden contamination by copper ions, phenol, surfactant and amoxicillin, in various concentrations, in order to attempt to obtain a better understanding of the respiration changes of the sludge. Four sets of assays were carried out with samples of sludge from: pharmaceutical industry; two types of food industries; and, a synthetic effluent fed with microorganisms. The contact period between the wastewater and microorganisms was about 15 minutes and the respiration time was 5 minutes. The experiments were conducted and operated continuously in order to simulate real conditions found in industry. All the samples were taken for respiration rate measuring. The values obtained from the assays were used to study the microorganisms behavior by comparing intoxicating compounds and all types of activated sludge tested. The sludge from the pharmaceutical industry has higher adaptability to sudden contact with toxic compounds, as the microorganisms in this type of sludge have normally acquired resistance to many toxic compounds that are commonly present in this type of effluent. However, the activated sludge from food industry, that has high concentrations of oil and grease, presented a similar respiration behavior in comparison to pharmaceutical industry sludge, leading to the conclusion that the oil and grease promote cell blockage, preventing contact between food and microorganisms, and causing respiration interferences. The respirometric method was significantly tested and the result is that this technique promotes efficient determination of activated sludge even under adapted activated sludge to toxic compounds, by which measure become slightly rugged.

Keywords

Activated Sludge; Respirometry; Toxicity; Biological Treatment; Industrial Effluents Treatment

Sumário

1. Introdução	18
2. Microbiologia dos Lodos Ativados	21
2.1. Crescimento Microbiano	22
2.2. Bactérias	23
2.2.1. Bactérias Hidrolíticas	24
2.2.1.1. Enzimas	26
2.2.2. Bactérias Filamentosas	27
2.2.3. Bactérias Formadoras de Flocos	29
2.2.4. Bactérias Nitrificantes	30
2.2.5. Bactérias Desnitrificantes	31
2.3. Protozoários	32
2.4. Fungos	33
2.5. Micrometazoários	34
2.6. Natureza da Microfauna	34
2.7. Fatores Limitantes do Crescimento dos Micro-Organismos	35
2.7.1. Potencial Hidrogeniônico (pH)	35
2.7.2. Temperatura	35
2.7.3. Nutrientes e Micronutrientes	37
2.7.4. Oxigênio Disponível	37
3. Toxicidade a Lodos Ativados	38
3.1. Biodisponibilidade	38
3.1.1. Contaminantes Inorgânicos	38
3.1.2. Contaminantes Orgânicos	39
3.2. Etapas de Toxicidade	39
3.2.1. Absorção	39
3.2.2. Biotransformação	41
3.2.3. Eliminação	41
3.3. Biodegradação de Compostos Intoxicantes	41

3.4. Choques Tóxicos em Operação de Reatores	42
3.5. Efeito de Óleos e Graxas na Respiração dos Micro-organismos	44
4. Cinética Aplicada a Lodos Ativados	46
4.1. Modelo ASM1	46
4.1.1. Variáveis Envolvidas no Modelo ASM1	47
4.1.2. Restrições do Modelo	48
4.1.3. Parâmetros do Modelo	49
4.2. Equação de Monod	52
4.3. Efeito da Temperatura	53
4.4. Respirometria Aplicada a Lodos Ativados	55
5. Metodologia Experimental	57
5.1. Efluentes e Lodos Ativados Utilizados	57
5.2. Compostos Tóxicos	58
5.3. Descrição dos Compostos Tóxicos	58
5.4. Condições Operacionais	60
5.5. Coleta das amostras	60
5.6. Equipamentos Utilizados	60
5.7. Detalhamento da Montagem do Experimento	61
5.8. Procedimento Experimental	63
5.9. Planejamento Experimental	65
5.10. Cálculo da A/M	66
6. Apresentação e Discussão dos Resultados	68
6.1. Avaliação Físico-Química dos Resultados	68
6.1.1. Influência da A/M na TCO	68
6.1.2. Influência dos Compostos Intoxicantes na TCO	71
6.1.3. Efeito do Surfactante na TCO em Efluentes Contendo Óleos e Graxas	82
6.1.4. Discussão dos Resultados do Efeito da Concentração dos Compostos Tóxicos	83
6.1.5. Discussão dos Resultados do Efeito da A/M	87

7. Conclusões e Recomendações	88
7.1. Conclusões	88
7.2. Recomendações	90
8. Referências Bibliográficas	91
Apêndice 1	97
1.1 Ensaios de OD para o Teste de Respiração na Amostra de Efluente de uma Indústria Farmacêutica	97
1.1.1 Íon Cu^{2+}	97
Indústria Farmacêutica	97
1.1.2 Fenol	100
Indústria Farmacêutica	100
1.1.3 Efeito da A/M	103
Indústria Farmacêutica	103
1.1.4 Linear Alquilbenzeno Sulfonato de Sódio	105
Indústria Farmacêutica	105
Indústria Farmacêutica	107
1.2 Ensaios de OD para o Teste de Respiração na Amostra de Efluente de Indústria Alimentícia de Margarinas e Biscoitos	109
1.2.1 Íon Cu^{2+}	109
Indústria Alimentícia de Margarinas e Biscoitos	109
1.2.2 Fenol	111
Indústria Alimentícia de Margarinas e Biscoitos	111
1.2.3 Efeito da A/M	114
Indústria Alimentícia de Margarinas e Biscoitos	114
1.2.4 Linear Alquilbenzeno Sulfonato de Sódio	117
Indústria Alimentícia de Margarinas e Biscoitos	117
1.2.5 Amoxicilina	120
Indústria Alimentícia de Margarinas e Biscoitos	120
1.3 Ensaios de OD para o Teste de Respiração na Amostra de Efluente de uma Indústria Alimentícia de Pães e Bolos	123
1.3.1 Efeito da A/M	123

Indústria Alimentícia de Pães e Bolos	123
1.3.2 Linear Alquilbenzeno Sulfonato de Sódio	126
Indústria Alimentícia de Pães e Bolos	126
1.4 Ensaio de OD para o Teste de Respiração na Amostra de Efluente Sintético	128
1.4.1 Íon Cu^{2+}	128
Efluente Sintético	128
1.4.2 Fenol	130
Efluente Sintético	130
1.4.3 Linear Alquilbenzeno Sulfonato de Sódio	132
Efluente Sintético	132
1.4.4 Amoxicilina	134
Efluente Sintético	134
1.5. Influência do Surfactante na Respiração do lodo em Efluente Contendo Óleos e Graxas	137
1.5.1. Medição de OD em efluente contendo alta concentração de óleos e graxas	137
1.5.2. Medição de OD após adição de surfactante em efluente contendo altas concentrações de óleos e graxas	138
1.6. Influência do Tempo de Aeração e de Contato entre Intoxicante/Micro-organismos	139

Lista de figuras

Figura 1 <i>Nocardia</i> spp. 1000x	29
Figura 2 <i>Microthrix parvicella</i> 1000x	29
Figura 3 <i>Opercularia</i> sp. C. C. Barra = 10 µm	33
Figura 4 <i>Vorticella convallaria</i> C. C. Barra = 10 µm	33
Figura 5: Efeito da concentração de óleos e graxas na remoção da matéria orgânica (DQO)	45
Figura 6: Efeito da velocidade de crescimento do lodo ativado com a temperatura	53
Figura 7: Efeito da taxa de hidrólise com a temperatura	54
Figura 8: Efeito da cinética de morte do lodo com a temperatura	54
Figura 9: Comportamento típico da concentração de oxigênio dissolvido com o tempo em lodos ativados; efluente de indústria alimentícia; $[Cu^{2+}] = 10 \text{ mg/L}$; Apêndice 1.2.1	56
Figura 10: representação do aparato experimental utilizado para a realização dos ensaios	61
Figura 11: Detalhe da montagem do experimento, incluindo: reator aeróbio de lodos ativados, decantador, sistema de air-lift, compressor de aquário, tanque de armazenamento do efluente bruto	62
Figura 12: Detalhe do <i>air-lift</i> utilizado na recirculação de lodo	64
Figura 13: Procedimento experimental dos testes de respirometria	65
Figura 15: Curva TCO x A/M; indústria farmacêutica; temperatura = 21°C; o substrato inserido trata-se de sacarose; cada ponto representa a média de 3 ensaios e o desvio padrão está indicado no gráfico; Apêndice 1.1.3.	69
Figura 16: Curva TCO x A/M; temperatura = 24°C; o substrato inserido trata-se de sacarose; cada ponto representa a média de 3 ensaios e o desvio padrão está indicado no gráfico (Apêndice 1.2.3)	70
Figura 17: Curva TCO x $[Cu^{2+}]$; indústria farmacêutica;	

- temperatura: 20,2°C; a relação A/M foi mantida em 0,15; o substrato utilizado como alimento é a sacarose; cada ponto representa a média de 3 ensaios e o desvio padrão está indicado no gráfico. Apêndice 1.1.1. 71
- Figura 18: Curva TCO x [Fenol]; indústria farmacêutica; temperatura: 21,2°C; a relação A/M foi mantida em 0,15; o substrato utilizado como alimento é a sacarose; cada ponto representa a média de 3 ensaios e o desvio padrão está indicado no gráfico. Apêndice 1.1.2 72
- Figura 19: Curva TCO x [linear alquilbenzeno sulfonato de sódio]; indústria farmacêutica; temperatura: 21,7°C; a relação A/M foi mantida em 0,15; o substrato utilizado como alimento é a sacarose; cada ponto representa a média de 3 ensaios e o desvio padrão está indicado no gráfico. Apêndice 1.1.4 73
- Figura 20: Curva TCO x [Amoxicilina]; indústria farmacêutica; temperatura: 21,3°C; a relação A/M foi mantida em 0,15; o substrato utilizado como alimento é a sacarose; cada ponto representa a média de 3 ensaios e o desvio padrão está indicado no gráfico. Apêndice 1.1.5 74
- Figura 21: Curva TCO x [Cu²⁺]; indústria alimentícia de margarinas e biscoitos; temperatura: 22°C; a relação A/M foi mantida em 0,15; o substrato utilizado como alimento é a sacarose; cada ponto representa a média de 3 ensaios e o desvio padrão está indicado no gráfico. Apêndice 1.2.1 75
- Figura 22: Curva TCO x [Fenol]; indústria alimentícia de margarinas e biscoitos; temperatura: 22°C; a relação A/M foi mantida em 0,15; o substrato utilizado como alimento é a sacarose; cada ponto representa a média de 3 ensaios e o desvio padrão está indicado no gráfico. Apêndice 1.2.2 75
- Figura 23: Curva TCO x [linear alquilbenzeno sulfonato de sódio]; indústria alimentícia de margarinas e biscoitos; temperatura: 22°C; a relação A/M foi mantida em 0,15; o substrato utilizado como alimento é a sacarose;

- cada ponto representa a média de 3 ensaios e o desvio padrão está indicado no gráfico. Apêndice 1.2.4 76
- Figura 24: Curva TCO x [Amoxicilina]; indústria alimentícia de margarinas e biscoitos; temperatura: 22°C; a relação A/M foi mantida em 0,15; o substrato utilizado como alimento é a sacarose; cada ponto representa a média de 3 ensaios e o desvio padrão está indicado no gráfico. Apêndice 1.2.5 77
- Figura 25: Curva TCO x [Cu²⁺]; indústria alimentícia de pães e bolos; temperatura: 22°C; a relação A/M foi mantida em 0,15; o substrato utilizado como alimento é a sacarose; cada ponto representa a média de 3 ensaios e o desvio padrão está indicado no gráfico. Apêndice 1.3.1 78
- Figura 26: Curva TCO x [linear alquilbenzeno sulfonato de sódio]; indústria alimentícia de pães e bolos; temperatura: 21,5°C; a relação A/M foi mantida em 0,15; o substrato utilizado como alimento é a sacarose; cada ponto representa a média de 3 ensaios e o desvio padrão está indicado no gráfico. Apêndice 1.3.2 78
- Figura 27: Curva TCO x [Cu²⁺]; efluente produzido sinteticamente; temperatura: 20,2°C; a relação A/M foi mantida em 0,15; o substrato utilizado como alimento para estimulação da TCO é a sacarose; cada ponto representa a média de 3 ensaios e o desvio padrão está indicado no gráfico. Apêndice 1.4.1 79
- Figura 28: Curva TCO x [Fenol]; efluente produzido sinteticamente; temperatura: 20,2°C; a relação A/M foi mantida em 0,15; o substrato utilizado como alimento para estimulação da TCO é a sacarose; cada ponto representa a média de 3 ensaios e o desvio padrão está indicado no gráfico. Apêndice 1.4.2 80
- Figura 29: Curva TCO x [linear alquilbenzeno sulfonato de sódio]; efluente produzido sinteticamente; temperatura; 20,2°C; a relação A/M foi mantida em 0,15;

o substrato utilizado como alimento para estimulação da TCO é a sacarose; cada ponto representa a média de 3 ensaios e o desvio padrão está indicado no gráfico. Apêndice 1.4.3	81
Figura 30: Curva TCO x [Amoxicilina]; efluente produzido sinteticamente; temperatura: 20,2°C; a relação A/M foi mantida em 0,15; o substrato utilizado como alimento para estimulação da TCO é a sacarose; cada ponto representa a média de 3 ensaios e o desvio padrão está indicado no gráfico.	
Apêndice 1.4.4	81
Figura 31: Efeito do surfactante na TCO em efluente contendo 240 mg/L de óleos e graxas; concentração de lauril alquilbenzeno sulfonato de sódio: 33 mg/L ; A/M do reator biológico: 0,15; Temperatura: 22,8°C; efluente desenvolvido sinteticamente, com ausência de óleos e graxas e compostos tóxicos. Apêndices 1.5.1 e 1.5.2	82
Figura 32: TCO dos lodos ativados das indústrias estudadas sem adição de composto intoxicante	84

Lista de tabelas

Tabela 1: Composição típica das células bacterianas (% em peso seco)	24
Tabela 2: Exemplos de Exoenzimas	25
Tabela 3: Exemplo de Enzimas	27
Tabela 4: Formas de toxicidade às bactérias nitrificantes	31
Tabela 5: Concentração limite (mg/L) dos poluentes potencialmente tóxicos ao processo de tratamento biológico	42
Tabela 6. Valores dos parâmetros do modelo ASM1 em pH neutro	50
Tabela 7: Relação dos principais parâmetros entre as indústrias relacionadas	58
Tabela 8: Apresentação dos compostos químicos e concentrações utilizadas	59
Tabela 9: Planejamento dos experimentos para as diferentes concentrações do composto intoxicante e relação A/M	65
Tabela 10: Estudo do SS_{TA} da mistura lodo ativado/efluente utilizado no cálculo da A/M	66
Tabela 11: Valor da TCOe para todos os lodos ativados utilizados	85
Tabela 12: Valor do Índice de Capacidade de Inibição para os lodos das indústrias farmacêutica, alimentícia fabricante de pães e bolos, alimentícia fabricante de margarinas e biscoitos. O lodo aclimatado a partir de efluente sintético também foi verificado comportamento.	86

Abreviaturas

ETEI = Estação de Tratamento de Efluentes Industriais;

ETE = Estação de Tratamento de Efluentes;

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

TCOe = Taxa Expecífica de Consumo de Oxigênio (mg O₂/mg_{SSV}.h);

DBO = Demanda bioquímica de oxigênio (mg/L);

DQO = Demanda química de oxigênio (mg/L);

pH = Potencial hidrogeniônico;

N_T = Nitrogênio total (mg/L);

P_T = Fósforo total (mg/L);

OD = Oxigênio dissolvido (mg/L);

SSV = Sólidos suspensos voláteis (mg/L);

SST = Sólidos suspensos totais (mg/L);

RNFT = Resíduos Não Filtráveis Totais;

A/M = Relação alimento/microrganismo (kg DBO₅/kg SSV.dia);

ATP = Adenosina trifosfato;

IAWQ = *International Association on Water Quality*;

ASM1 = Activated Sludge Model No. 1

LAS = Linear Alquilbenzeno Sulfonato de Sódio;

ICI = Índice de Capacidade de Inibição;