

3. Toxicidade a Lodos Ativados

3.1. Biodisponibilidade

Biodisponibilidade é a fração de determinado contaminante advindo de certa fonte, que está livre para ser absorvido (Newman e Jagoe, 1996). A biodisponibilidade de um contaminante está associada a quanto o contaminante está livre para ser ingerido. Assim, a biodisponibilidade e a concentração de determinado composto ditam os riscos que um organismo pode sofrer (Newman e Unger, 2003).

3.1.1. Contaminantes Inorgânicos

A química da água afeta a biodisponibilidade através da modificação das espécies químicas presentes. Por exemplo, pH provoca efeito no equilíbrio: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$. É importante o conhecimento da distribuição resultante de espécies contendo amônia, pois a espécie com carga neutra NH_3 atravessa a membrana celular mais facilmente que o íon NH_4^+ e, conseqüentemente, é a forma mais biodisponível da amônia (Lloyd e Herbert, 1960).

A biodisponibilidade de metais dissolvidos e metaloides é bastante afetada pela especiação química. Cátions metálicos competem com outros cátions por ligantes dissolvidos, que compartilham seus pares de elétrons com metais, ânions, ou moléculas que formam compostos coordenados, formando complexos com os metais (Newman e Unger, 2003).

3.1.2. Contaminantes Orgânicos

A biodegradação de compostos orgânicos em águas ocorre em duas etapas: (1) penetração e transporte do composto químico para a célula da bactéria. (2) Interação e degradação do composto na célula microbiana. No primeiro estágio é assumido que a penetração e transporte do composto através das células microbianas estão relacionados com a hidrofobicidade, constante de dissociação, e volume molecular. No segundo estágio, a biodegradação está relacionada com os estados eletrônicos, estrutura molecular e interação entre os compostos e os biopolímeros (Hansch et al., 1964).

Entretanto, em ecotoxicologia, o parâmetro comumente utilizado é o que se baseia nas medidas de lipofilicidade denominado K_{OW} , coeficiente que expressa a partição octanol-água, contabilizando a solubilidade em água (Stumm e Morgan, 1996). A partição entre n-octanol e água (K_{OW}) demonstra a afinidade entre o composto orgânico e a camada de lipídeo situada na célula.

3.2. Etapas de Toxicidade

O processo de toxicidade em micro-organismos envolve mecanismos de entrada do composto, reação com organelas específicas intracelulares e a acumulação ou eliminação do composto. Os mecanismos de absorção, biotransformação e eliminação serão discutidos nos tópicos subsequentes.

3.2.1. Absorção

A absorção, movimento do contaminante para dentro de um organismo, pode ocorrer por vários mecanismos. Simkiss (1996) categorizou três principais rotas de absorção pelas células: lipídica, aquosa e endocitótica. A rota lipídica compreende a passagem de contaminantes lipofílicos através da dupla camada lipídica de membrana. Pequenas moléculas polares neutras tais quais CO_2 , glicerol e H_2O difundem-se através da dupla camada de lipídeo. A rota aquosa emprega dois tipos gerais de proteínas de transporte de membranas que (1)

formam canais ou atuam como proteínas carregadoras na membrana e (2) transferem contaminantes hidrofílicos para o interior das células.

Os mecanismos para a absorção incluem adsorção, difusão passiva, transporte ativo, difusão facilitada e endocitose (Newman, 1995).

Adsorção é utilizada para definir os movimentos dos compostos tóxicos na superfície dos micro-organismos (Crist et al., 1988).

Experimentos com Cu^{2+} em lodos ativados desenvolvidos por Pamukoglu e Kargi (2007) concluíram que parte dos íons Cu^{2+} inseridos foi bioissorvida na biomassa do lodo ativado.

Difusão é o movimento do contaminante ocasionado por um gradiente eletroquímico. Pode ser difusão simples de um íon carregado através de um canal proteico, ou pode envolver a passagem da molécula lipofílica através da camada lipídica. A difusão simples não exige gasto de energia para ocorrer. Se a difusão envolver um canal de proteínas, a passagem através do canal é influenciada pela carga e tamanho do íon, incluindo o raio de hidratação do íon. A difusão pode, também, ser facilitada pela proteína transportadora (Newman e Unger, 2003).

Difusão Facilitada necessita de um gradiente eletroquímico para proceder, exigido pela proteína transportadora; não requer gasto de energia, e ocorre mais rapidamente que a difusão simples. A difusão é descrita pela Lei de Fick:

$$\frac{dS}{dt} = DA \frac{dC}{dX}$$

Onde dS/dt = taxa de movimento do contaminante através da superfície da membrana, D = coeficiente de difusão, A = área da superfície na qual ocorre a difusão, e dC/dX = gradiente de concentração entre as regiões interna e externa à camada.

A difusão descreve os mecanismos de absorção de compostos orgânicos não-polares e moléculas inorgânicas neutras tal qual amônia (NH_3) (Fromm e Gillette, 1968). Os metais dissolvidos e prótons (H^+) alcançam o interior das células através da rota aquosa (Spacie e Hamelink, 1985).

Transporte Ativo requer gasto de energia (na forma de ATP) e ocorre contra um gradiente de concentração, isto é, os contaminantes são deslocados de onde estão pouco concentrados para onde suas concentrações já são altas. O exemplo clássico de transporte ativo é a bomba de sódio e potássio. Alguns íons

(Ca^{2+} e Cd^{2+}) e compostos grandes e hidrofílicos podem ser sujeitos ao transporte ativo (Cockerham e Shane, 1994).

Endocitose é o processo através do qual as células captam macromoléculas, substâncias particuladas e, em casos especializados, outras células. Dois tipos principais de endocitose podem ser distinguidos com base no tamanho das vesículas formadas: pinocitose e fagocitose, cuja função é de ingerir alimento, o que requer energia na forma de ATP (Newman e Unger, 2003).

3.2.2. Biotransformação

Uma vez que o contaminante entra no organismo, torna-se disponível para biotransformação, mediada biologicamente, transformando um composto químico em outro. A biotransformação (metabolização) geralmente leva à formação de compostos mais polares, portanto mais hidrofílicos, e, conseqüentemente, mais facilmente excretados em relação a seu composto original (Newman, 1995).

Embora o termo biotransformação seja utilizado quase exclusivamente para transformação de compostos orgânicos, metais e metaloides, estão sujeitos à biotransformação, resultando em eliminação ou seqüestro do composto para dentro da célula (Newman e Unger, 2003).

3.2.3. Eliminação

A eliminação consiste na excreção do contaminante, resultando na diminuição da quantidade deste dentro das células (Newman e Unger, 2003). Compostos não-polares tendem a resistir à biotransformação, se difundindo lentamente através da camada lipídica da membrana celular. Entretanto, fenol, pentaclorofenol e outros compostos intoxicantes, podem ser eliminados em grandes quantidades desta forma (Spacie e Hamelink, 1985).

3.3. Biodegradação de Compostos Intoxicantes

A biodegradação ocorre quando o efluente é convertido por processos biológicos em moléculas mais simples. A completa conversão em espécies inorgânicas simples, tais quais CO_2 , NH_3 , SO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ é chamada

mineralização. A produção de um produto menos tóxico pelo processo bioquímico é denominado destoxificação (Manahan, 2000).

A suscetibilidade de compostos tóxicos à biodegradação depende das suas características químicas e físicas. Características físicas importantes incluem: solubilidade, hidrofobicidade (aversão à água), volatilidade e lipofilicidade (afinidade por lipídeos). Em compostos orgânicos, certos grupos estruturais tais como cloro, benzeno, grupos contendo nitrogênio (nitro grupos), entre outros, oferecem resistência à biodegradação (Manahan, 2000).

A toxicidade varia determinantemente com a natureza química e física do efluente, o tipo e condições das espécies expostas, e, principalmente, com o grau e o tempo de exposição (Newman e Unger, 2003).

3.4. Choques Tóxicos em Operação de Reatores

A toxicidade é a ocorrência de um impacto adverso sobre a biomassa em unidades de tratamento biológico. Combinando os diversos tipos de efluentes que uma planta industrial pode gerar, bem como as diversas fontes de efluentes que uma estação de tratamento de esgotos recebe, há a possibilidade da introdução de compostos tóxicos aos lodos ativados. A possibilidade de ocorrência de toxicidade e morte do lodo é baixa; entretanto, a biomassa, diante da interferência e entrada de substâncias potencialmente tóxicas, pode sofrer perdas, influenciando a eficiência de tratabilidade (Gerardi, 2006).

A tabela 5 apresenta os principais poluentes e as concentrações potencialmente danosas à população bacteriana dos lodos ativados:

Tabela 5: Concentração limite (mg/L) dos poluentes potencialmente tóxicos ao processo de tratamento biológico

Poluente	Processos de Tratamento Biológico	
	Lodo Ativado para Remoção de DBOc ¹ (mg/L)	Lodo de Remoção de DBO _n ² (mg/L)
Inorgânicos		
Amônia	–	480

Continuação da Tab. 5

Arsênio	0,1	–
Cádmio	10 – 100	–
Cromo (Cr ⁶⁺)	1 – 10	0,25
Cromo (Cr ³⁺)	50	–
Cobre	0,1 – 1	0,005 – 0,5
Cianeto	0,1 – 5	0,3
Ferro	1000	–
Chumbo	0,1	0,5
Mercurio	0,1 – 5	–
Níquel	1 – 2,5	0,25
Sulfato	–	500
Sulfeto	0,3	0,01
Zinco	0,3 – 1	0,01 – 0,5
Orgânicos		
Acetona	–	840
Benzeno	100	–
Clorofórmio	–	10
Hidrazina	–	58
Fenol	50	4 – 10
Tolueno	200	–

Adaptado de Gerardi, 2006

1Micro-organismos do lodo ativado que degrada matéria carbonácea

2Micro-organismos do lodo ativado que degrada nitrogênio

Compostos orgânicos produzem, num tempo mais curto, maior impacto no processo biológico, se comparados a moléculas inorgânicas e íons, devido aos compostos formadores da membrana celular serem mais reativos a compostos orgânicos: lipídeos, compostos orgânicos solúveis (Newman e Unger, 2003). Os impactos indesejáveis de efluentes tóxicos são frequentemente complexos, incluindo a diminuição da eficiência de tratamento, e aumento dos custos

operacionais. Usualmente, as estações de tratamento não são projetadas para operar com cargas tóxicas.

3.5. Efeito de Óleos e Graxas na Respiração dos Micro-organismos

Em reatores biológicos, óleos e graxas bloqueiam a transferência de gás necessária para a degradação biológica. Os óleos e graxas reduzem a taxa de transferência de oxigênio para a microbiota pela formação de uma película de lipídeo ao redor do floco (Chao e Yang, 1981; Grulois et al., 1993; Lemmer e Baumann, 1988). Causam, também, problemas nos sistemas de bombeamento e aeração, que são aumentados pelo desenvolvimento de micro-organismos filamentosos (*Sphaerotilus natans*, *Thiothrix*, *Beggiatoa*, *Nocardia* e *Microthrix* *genuses*). Estes micro-organismos estão envolvidos na formação de espuma e espuma, impedindo a floculação da biomassa e a sua sedimentação, fenômeno conhecido como *bulking* (Jenkins et al., 1993). Altas concentrações de óleos e graxas geram aglomerados dentro dos flocos do lodo, impedindo a sedimentação e gerando odores desagradáveis, o que reduz a eficiência da estação de tratamento (Eckenfelder, 1999).

Cammarota e Freire (2006) discutiram a interferência de óleos e graxas em diferentes concentrações em reatores biológicos aeróbios na degradação da matéria orgânica. Concluíram que concentrações acima de 400 mg/L de óleos e graxas a eficiência de remoção da matéria orgânica reduz significativamente, alcançando remoção nula com 800 mg/L de óleos e graxas (Fig. 5).

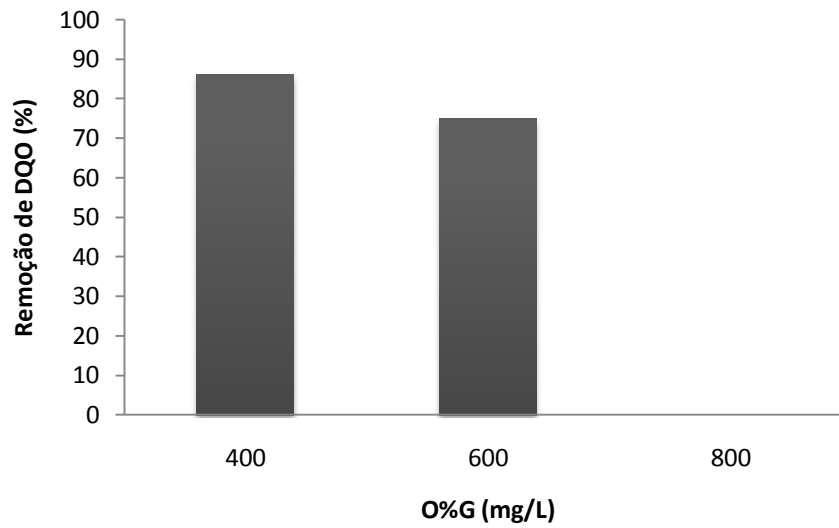


Figura 5: Efeito da concentração de óleos e graxas na remoção da matéria orgânica (DQO)

Adaptado de Jung et al. (2002) apud Cammarota e Freire (2006)