

**UTILIZAÇÃO DA RESPIROMETRIA PARA AVALIAR
O GRAU DE TOXICIDADE DE POLUENTES
PRIORITÁRIOS EM SISTEMAS BIOLÓGICOS DE
TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

Thiago Guimarães Santos

Campina Grande – PB

Abril de 2007

THIAGO GUIMARÃES SANTOS

**UTILIZAÇÃO DA RESPIROMETRIA PARA AVALIAR O
GRAU DE TOXICIDADE DE POLUENTES
PRIORITÁRIOS EM SISTEMAS BIOLÓGICOS DE
TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

Dissertação apresentada ao programa de
Mestrado em Engenharia Civil da
Universidade Federal de Campina Grande,
em cumprimento às exigências para
obtenção do título de Mestre.

Área de Concentração: RECURSOS HÍDRICOS
Sub-Área : ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

Orientadores:

Prof^o ADRIANUS C. VAN HAANDEL – M.Sc. – Ph.D.

Prof^a PAULA FRASSINETTI FEITOSA CAVALCANTI –M.Sc.- Ph.D.

CAMPINA GRANDE – PB

ABRIL DE 2007

S237u Santos, Thiago Guimaraes
Utilizacao da respirometria para avaliar o grau de toxicidade de poluentes prioritarios em sistemas biologicos de tratamento de aguas residuarias / Thiago Guimaraes Santos. - Campina Grande, 2007.
83 f. : il.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais.

1. Aguas Residuarias 2. Poluentes 3. Respirometria 4. Dissertacao I. Haandel, Adrianus C. Van, Dr. II. Cavalcanti, Paula Frassinetti Feitosa, Dra. III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB) IV. Título

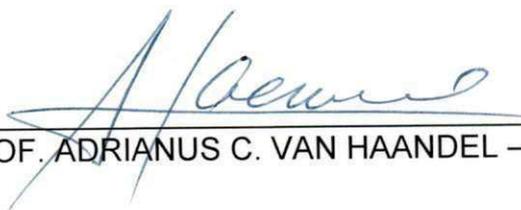
CDU 628.315(043)

UTILIZAÇÃO DA RESPIROMETRIA PARA AVALIAR O
GRAU DE TOXICIDADE DE POLUENTES PRIORITÁRIOS
EM SISTEMAS BIOLÓGICOS DE TRATAMENTO DE
ÁGUAS RESIDUÁRIAS

THIAGO GUIMARÃES SANTOS

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 25 / 04 / 2007

COMISSÃO EXAMINADORA:



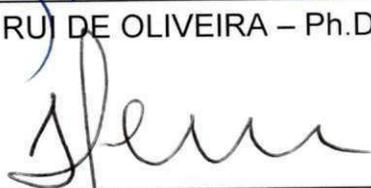
PROF. ADRIANUS C. VAN HAANDEL – Ph.D.



PROF^a. PAULA FRASSINETTI FEITOSA CAVALCANTI – Dr^a.



PROF. RUI DE OLIVEIRA – Ph.D.



PROF. PEDRO ALEM SOBRINHO – Dr.

Campina Grande – PB

Abril - 2007

Dedicatória

Aos meus pais Túlio e Maria de Lourdes, minha irmã Marcela e meus familiares.

Agradecimentos

- A Deus, por existir.
- Aos meus pais Túlio e Maria de Lourdes, pelo incentivo.
- A minha irmã Marcela pelo apoio durante todo o período do trabalho.
- Ao professor Adrianus C. van Haandel, pelo apoio amigo e pela sua indispensável orientação.
- À professora Paula Frassinetti, pelas valiosas sugestões e auxílio no desenvolvimento da dissertação.
- Ao amigo Eduardo Pedroza, pelas contribuições e incentivo diário.
- Aos professores do Mestrado de Engenharia Sanitária e Ambiental pelo embasamento teórico.
- À CETREL S.A. – Proteção Ambiental, pela oportunidade e apoio oferecido.
- A CAPES pela concessão de bolsa de estudo.
- E agradeço a todos que de alguma maneira, direta e indiretamente, contribuíram para realização deste trabalho.

RESUMO

Sistemas de tratamento de efluentes industriais recebem, em geral, águas residuárias com presença de compostos potencialmente tóxicos, sendo estes compostos de natureza e características diversas. A presença de tais compostos pode acarretar problemas nas estações de tratamento, fazendo com que a eficiência do tratamento seja reduzida. Por isso existe a necessidade de se ter conhecimento sobre a concentração mínima dos tóxicos que pode causar efeitos indesejáveis no tratamento. Também é necessário saber qual o principal mecanismo de remoção dos poluentes. Diante destas necessidades, neste trabalho foi desenvolvida metodologia de avaliação de toxicidade aguda de compostos específicos presentes em efluentes industriais petroquímicos usando a respirometria para as bactérias aeróbias e a atividade metanogênica específica para lodo anaeróbio como avaliação da capacidade metabólica de cada lodo. Com o auxílio de testes cromatográficos também foi possível fazer avaliação do mecanismo de remoção predominante dos compostos estudados neste trabalho.

ABSTRACT

Industrial effluent treatment systems, in general, receive wastewater with potentially toxic compounds, with variable nature and characteristics. The presence of such compounds can cause problems in treatment plants, leading to a reduction of the treatment efficiency. Therefore there is a necessity to know the minimum concentration of toxic material that can cause undesirable effects of the treatment. It is also necessary to know which is the main removal mechanism of the pollutants. Faced with these necessities, in this work a method was developed for evaluation of acute toxicity of specific compounds that may be present in petrochemical industrial effluent. Respirometry was used for aerobic bacteria and the specific methanogenic activity for anaerobic sludge as evaluation of the metabolic capacity of each sludge. With the aid of chromatographic tests it also was possible to make an evaluation of the predominant removal mechanism of compounds studied in this work.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	CETREL S.A.	4
2.1	INTRODUÇÃO	4
2.2	PÓLO INDUSTRIAL DE CAMAÇARI	4
2.3	O SISTEMA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	5
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1	INTRODUÇÃO	10
3.2	SISTEMA DE LODO ATIVADO	10
3.3	REMOÇÃO DO MATERIAL BIODEGRADÁVEL	11
3.3.2.1	Oxigênio dissolvido - OD	15
3.3.2.2	Idade de lodo	16
3.4	DIGESTÃO ANAERÓBIA (UASB)	16
3.4.2.1	Hidrólise	17
3.4.2.2	Acidogênese	18
3.4.2.3	Acetogênese	18
3.4.2.4	Metanogênese	19
3.4.3.1	Temperatura	20
3.4.3.2	pH	21
3.4.3.3	Nutrientes	21
3.4.3.4	Atividade metanogênica	21
3.5	USO DO RESPIRÔMETRO	22
3.5.2.1	Princípio de determinação da TCO pelo método semi-contínuo	24
3.6	EFEITOS DA TOXICIDADE	26
3.6.1.1	Diclorometano (Cloro de metileno)	28
3.6.1.2	Tolueno	29
3.6.1.3	Benzeno	29
3.6.1.4	MTBE (Metil Terc – Butil éter)	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1	INTRODUÇÃO	32

4.2	TESTE DE TOXICIDADE COM BACTÉRIAS AERÓBIAS UTILIZANDO A TCO	32
4.3	TESTE DE TOXICIDADE COM BACTÉRIAS ANAERÓBIAS UTILIZANDO A AME	37
4.4	PARÂMETROS ANALISADOS NOS TESTES COM LODO AERÓBIO	41
4.4.3.1	Uso da TCO no balanço de massa do material orgânico	43
4.4.3.2	Uso da TCO para cálculo do material nitrogenado	43
4.5	OS POLUENTE ESPECÍFICOS INVESTIGADOS	46
5	APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	49
5.1	LODO AERÓBIO (BACTÉRIAS HETEROTRÓFICAS)	49
5.2	LODO AERÓBIO (BACTÉRIAS AUTOTRÓFICAS)	51
5.3	LODO ANAERÓBIO	53
6	DISCUSÃO DOS RESULTADOS	56
6.1	INTRODUÇÃO	56
6.2	TOXICIDADE DOS POLUENTES AO LODO AERÓBIO	57
6.2.1.1	Heterotróficas e Diclorometano (Cloreto de metileno)	58
6.2.1.2	Heterotróficas e Tolueno	59
6.2.1.3	Heterotróficas e Benzeno	60
6.2.1.4	Heterotróficas e Metil terc – butil éter, MTBE	61
6.2.2.1	Autotróficas e Diclorometano (Cloreto de metileno)	62
6.2.2.2	Autotróficas e Tolueno	63
6.2.2.3	Autotróficas e Benzeno	65
6.2.2.4	Autotróficas e MTBE	68
6.3	MECANISMOS DE REMOÇÃO DOS POLUENTES	69
6.4	TOXICIDADE DOS POLUENTES AO LODO ANAERÓBIO	73
7	CONCLUSÕES	78
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – FOTO AÉREA DA CETREL, DESTACANDO-SE A ETE _____	5
FIGURA 2.2 – FLUXOGRAMA DA ETE CETREL_____	7
FIGURA 2.3 – FOTO AÉREA DO EMISSÁRIO SUBMARINO DA CETREL _____	9
FIGURA 3 1 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PROCESSOS QUE OCORREM EM SISTEMAS DE LODO ATIVADO (FONTE: VAN HAANDEL E MARAIS, 1999) _____	12
FIGURA 3.2 – VARIAÇÃO DO CONSUMO DE OXIGÊNIO NOS PROCESSOS DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO (FONTE: VAN HAANDEL E MARAIS, 1999) _____	14
FIGURA. 3.3 – SEQÜÊNCIA DOS PROCESSOS DE DIGESTÃO ANAERÓBIA (FONTE: VAN HAANDEL E LETTINGA, 1994)_____	19
FIGURA 3.4 – MODELOS BÁSICOS DE MEDIÇÃO DA TCO (FONTE: VAN HAANDEL E MARAIS, 1999)_____	24
FIGURA 4.1 – ESQUEMA DO SISTEMA MONTADO PARA REALIZAÇÃO DE TESTES RESPIROMÉTRICOS_____	33
FIGURA 4.2 – SISTEMA MONTADO SEM ESTAR REALIZANDO TESTES _____	34
FIGURA 4.3 – SISTEMA MONTADO FUNCIONANDO _____	34
FIGURA 4.4 – APRESENTAÇÃO DOS INSTANTES EM QUE ERAM COLETADAS ALÍQUOTAS PARA ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS NA ETAPA 3 DOS TESTES _____	37
FIGURA 4.5 – SISTEMA DE MEDIÇÃO DA PRODUÇÃO DE METANO _____	38
FIGURA 4.6 – GRÁFICO DA TCO DE HETEROTRÓFICAS _____	43
FIGURA 4.7 – GRÁFICO CARACTERÍSTICO DO GRÁFICO DA TCO DE BACTÉRIAS AUTOTRÓFICAS _____	44
FIGURA 4.8 – ÁREA UTILIZADA PARA CÁLCULO DO CONSUMO DE OXIGÊNIO _____	45

FIGURA 6.1 – GRÁFICO DA TCO CARACTERÍSTICA DE BACTÉRIAS HETEROTRÓFICAS DO LODO DA ETE CETREL _____	57
FIGURA 6.2 – RESPIROGRAMA ONDE SE VÊ O DESENVOLVIMENTO DA TCO EXERCIDA POR BACTÉRIAS HETEROTRÓFICAS AERÓBIAS COM ADIÇÃO DE ACETATO DE SÓDIO COMO SUBSTRATO E 1000MG/L DE DICLOROMETANO _____	59
FIGURA 6.3 – RESPIROGRAMA ONDE SE VÊ O DESENVOLVIMENTO DA TCO EXERCIDA POR BACTÉRIAS HETEROTRÓFICAS AERÓBIAS COM ADIÇÃO DE ACETATO DE SÓDIO COMO SUBSTRATO E 45,5 MG/L DE TOLUENO _____	60
FIGURA 6.4 – RESPIROGRAMA ONDE SE VÊ O DESENVOLVIMENTO DA TCO EXERCIDA POR BACTÉRIAS HETEROTRÓFICAS AERÓBIAS COM ADIÇÃO DE ACETATO DE SÓDIO COMO SUBSTRATO E 50 MG/L DE BENZENO _____	61
FIGURA 6.5 – RESPIROGRAMA ONDE SE VÊ O DESENVOLVIMENTO DA TCO EXERCIDA POR BACTÉRIAS HETEROTRÓFICAS AERÓBIAS COM ADIÇÃO DE ACETATO DE SÓDIO COMO SUBSTRATO E 1000MG/L DE MTBE _____	62
FIGURA 6.6 – RESPIROGRAMA ONDE SE VÊ O DESENVOLVIMENTO DA TCO EXERCIDA POR BACTÉRIAS AUTOTRÓFICAS AERÓBIAS COM ADIÇÃO DE CLORETO DE AMÔNIA COMO SUBSTRATO E 10MG/L DE DICLOROMETANO _____	63
FIGURA 6.7 – RESPIROGRAMA ONDE SE VÊ O DESENVOLVIMENTO DA TCO EXERCIDA POR BACTÉRIAS AUTOTRÓFICAS AERÓBIAS COM ADIÇÃO DE CLORETO DE METILENO COMO SUBSTRATO E 50 MG/L DE TOLUENO _____	65
FIGURA 5.8 – GRÁFICO DA PERDA DE CAPACIDADE METABÓLICA DAS BACTÉRIAS AUTOTRÓFICAS (EM %) APÓS A ADIÇÃO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE TOLUENO _____	65
FIGURA 6.9 – GRÁFICO DA PERDA DE CAPACIDADE METABÓLICA DO LODO AUTOTRÓFICO (EM %) APÓS A ADIÇÃO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE BENZENO _____	66
FIGURA 6.10 – RESPIROGRAMA ONDE SE VÊ O DESENVOLVIMENTO DA TCO EXERCIDA POR BACTÉRIAS AUTOTRÓFICAS AERÓBIAS COM ADIÇÃO DE CLORETO DE METILENO COMO SUBSTRATO E 5MG/L DE BENZENO _____	67
FIGURA 6.11 – COMPORTAMENTO DA TCO COM A APLICAÇÃO DE 50,0MG/L DE BENZENO AS BACTÉRIAS AUTOTRÓFICAS _____	67

FIGURA 6.12 – COMPORTAMENTO DAS BACTÉRIAS NITRIFICANTES QUANDO ADICIONADO 100MG/L DE MTBE _____	68
FIGURA 6.13 – REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DICLOROMETANO NUMA BATELADA DE LICOR MISTO (LODO EM SUSPENSÃO) E DE EFLUENTE SUBMETIDAS A AERAÇÃO _____	70
FIGURA 6.14 – REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TOLUENO NUMA BATELADA DE LICOR MISTO (LODO EM SUSPENSÃO) E DE EFLUENTE SUBMETIDAS A AERAÇÃO _____	71
FIGURA 6.15 – REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BENZENO NUMA BATELADA DE LICOR MISTO (LODO EM SUSPENSÃO) E DE EFLUENTE SUBMETIDAS A AERAÇÃO _____	72
FIGURA 6.16 – REDUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MTBE EM BATELADAS DE LICOR MISTO (LODO EM SUSPENSÃO) E DE EFLUENTE SUBMETIDAS À AERAÇÃO _____	72
FIGURA 6.17 – DIMINUIÇÃO PERCENTUAL NA PRODUÇÃO DE METANO DEVIDO A DOSAGENS CRESCENTE DE DICLOROMETANO NO LODO ANAERÓBIO _____	74
FIGURA 6.18 – DIMINUIÇÃO PERCENTUAL NA PRODUÇÃO DE METANO DEVIDO A DOSAGENS CRESCENTE DE TOLUENO NO LODO ANAERÓBIO _	75
FIGURA 6.19 – DIMINUIÇÃO PERCENTUAL NA PRODUÇÃO DE METANO DEVIDO A DOSAGENS CRESCENTE DE BENZENO AO LODO ANAERÓBIO _	76
FIGURA 6.20 – DIMINUIÇÃO PERCENTUAL NA PRODUÇÃO DE METANO DEVIDO A DOSAGENS CRESCENTE DE MTBE AO LODO ANAERÓBIO _____	77
FIGURA 6.21 – RELAÇÃO ENTRE A ATIVIDADE DO LODO ANAERÓBIO E CONCENTRAÇÃO DOS POLUENTES PRIORITÁRIOS _____	77

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 – RELAÇÃO E DESCRIÇÃO DOS COMPONENTES DO SISTEMA EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DA TCO _____	33
TABELA 4.2 – DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS USADOS _____	38
TABELA 4.3 – IDENTIFICAÇÃO DOS FRASCOS E VOLUME E CONCENTRAÇÃO DO LODO, SOLUÇÃO PADRÃO E SUBSTRATO UTILIZADOS NOS TESTES ____	39
TABELA 4.4 – COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO TAMPÃO USADA CONFORME CHERNICHARO (1997) _____	40
TABELA 4.5 – FREQUÊNCIA DE AMOSTRAS PARA CROMATOGRAFIA _____	42
TABELA 4.6 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS E MÁXIMAS NO AFLUENTE, MÉDIA NO EFLUENTE E LIMITADA PELO CRA DOS QUATRO POLUENTES INVESTIGADOS. A EFICIÊNCIA MÉDIA DE REMOÇÃO TAMBÉM ESTÁ INDICADA. _____	48
TABELA 5.1 – RESULTADOS DOS TESTES RESPIROMÉTRICOS PARA BACTÉRIAS HETEROTRÓFICAS COM O POLUENTE DICLOROMETANO ____	50
TABELA 5.2 – RESULTADOS DOS TESTES RESPIROMÉTRICOS PARA BACTÉRIAS HETEROTRÓFICAS COM O POLUENTE TOLUENO _____	50
TABELA 5.3 – RESULTADOS DOS TESTES RESPIROMÉTRICOS PARA BACTÉRIAS HETEROTRÓFICAS COM O POLUENTE BENZENO _____	51
TABELA 5.4 – RESULTADOS DOS TESTES RESPIROMÉTRICOS PARA BACTÉRIAS HETEROTRÓFICAS COM O POLUENTE MTBE _____	51
TABELA 5.5 – RESULTADOS DOS TESTES RESPIROMÉTRICOS PARA BACTÉRIAS AUTOTRÓFICAS COM O POLUENTE DICLOROMETANO _____	52
TABELA 5.6 - RESULTADOS DOS TESTES RESPIROMÉTRICOS PARA BACTÉRIAS AUTOTRÓFICAS COM O POLUENTE TOLUENO _____	52
TABELA 5.7 – RESULTADOS DOS TESTES RESPIROMÉTRICOS PARA BACTÉRIAS AUTOTRÓFICAS COM O POLUENTE BENZENO _____	53

TABELA 5.8 – RESULTADOS DOS TESTES RESPIROMÉTRICOS PARA BACTÉRIAS AUTOTRÓFICAS COM O POLUENTE MTBE_____	53
TABELA 5.9 – TESTE COM DICLOROMETANO PARA LODO ANAERÓBIO ____	54
TABELA 5.10 – TESTE COM TOLUENO PARA LODO ANAERÓBIO _____	54
TABELA 5.11 – TESTE COM BENZENO PARA LODO ANAERÓBIO _____	55
TABELA 5.12 – TESTE COM MTBE PARA LODO ANAERÓBIO _____	55

1 INTRODUÇÃO

O tratamento de águas residuárias industriais tem se tornado de grande importância por ser, cada vez mais, exigido uma melhor qualidade dos efluentes que são lançados no ambiente. O lançamento de efluentes com quantidades elevadas de poluentes pode causar sérios problemas nos corpos receptores.

Para que ocorra a redução do impacto causado pelos efluentes é necessário que sejam aplicados métodos eficientes de tratamento, de forma criteriosa.

Tem sido citado que sistemas aeróbios de tratamento, principalmente o sistemas de lodo ativado, são eficientes no tratamento de águas residuárias, principalmente efluentes industriais. Porém, sistemas aerados apresentam alto custo operacional e por serem onerosos têm aplicação limitada.

Sistemas combinados, por exemplo, anaeróbio - aeróbio, vêm sendo utilizados para reduzir os custos operacionais sem comprometer a qualidade do efluente final. Nesses sistemas vêm sendo bastante aplicados os reatores tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) para o tratamento anaeróbio de efluentes, pois operam com tempo de detenção reduzido, obtendo bom percentual de redução de matéria orgânica, além de ocuparem área reduzida e não necessitarem de energia externa para seu funcionamento.

Para melhor rendimento de sistemas biológicos de tratamento é importante que a composição da água residuária afluenta apresente baixas concentrações de substâncias poluidoras e potencialmente inibidoras das bactérias responsáveis pelo tratamento.

Os estudos realizados nesta pesquisa foram feitos na CETREL S.A. – Proteção Ambiental, empresa responsável pela coleta, tratamento e disposição final dos efluentes líquidos e sólidos de empresas do Pólo Industrial de Camaçari, além

do monitoramento do ar e das águas subterrâneas. Pelas características das indústrias do Pólo de Camaçari (petroquímica, automotivas, pesticidas, etc.) é inevitável a presença de substâncias tóxicas nos efluentes que chegam à ETE da CETREL.

Alguns desses poluentes que chegam à CETREL podem reduzir a capacidade metabólica das comunidades microbianas, por serem tóxicos ou inibidores, ou ainda por serem de difícil assimilação. Em sistemas de tratamento biológico, a presença de poluentes com tais características pode causar a redução da eficiência de tratamento e conseqüentemente na qualidade do efluente da ETE.

Mesmo tendo, a CETREL, controle constante dos efluentes recebidos e de seus poluentes, a Empresa não dispõe de parâmetros limitantes de recebimento de cada poluente prioritário. Assim, é possível o recebimento de poluentes em quantidades capazes de causar danos ao sistema de tratamento.

Os estudos realizados tiveram como objetivos:

- desenvolver métodos para avaliação da redução do metabolismo bacteriano de lodo aeróbio e anaeróbio devido à presença de poluentes prioritários. Os métodos desenvolvidos determinam a toxicidade aguda, ou seja, a redução da atividade dos microorganismos logo após a adição de um poluente específico. Os testes utilizados foram o respirométrico de determinação da TCO, para as bactérias aeróbias e o da atividade metanogênica (AM), para as bactérias anaeróbias;
- avaliar o mecanismo de remoção predominante de alguns poluentes prioritários estudados em sistemas de lodo ativado, sendo estes mecanismos os de adsorção ao lodo, utilização ou oxidação e dessorção ou volatilização.

O Capítulo 2 desta dissertação descreve um pouco a empresa CETREL e o sistema de lodo ativado que trata os efluentes líquidos de diferentes indústrias do Pólo Petroquímico de Camaçari - Ba.

O Capítulo seguinte, Revisão Bibliográfica (Capítulo 3), aborda os assuntos referentes à dissertação, apresentando conceitos teóricos sobre os sistemas de tratamento aeróbios e anaeróbios, de respirometria e efeitos tóxicos.

Em Material e Métodos (Capítulo 4), fala-se da metodologia utilizada, descrevendo, passo a passo, cada etapa detalhadamente e especificando os equipamentos usados.

A apresentação dos resultados dos testes de respirometria, de atividade metanogênica e cromatografia bem como dos testes de determinação dos mecanismos de remoção se encontra no Capítulo 5.

No Capítulo 6, discutem-se os resultados obtidos com os poluentes testados, associando-se os resultados experimentais com aqueles observados na estação de tratamento de efluentes da CETREL S.A.

2 CETREL S.A.

2.1 Introdução

A empresa Cetrel S.A. Proteção Ambiental teve início de operação juntamente com as outras empresas do Pólo Industrial de Camaçari em 1978. Sua responsabilidade desde sua criação foi o tratamento e disposição final dos resíduos das indústrias e também o monitoramento ambiental de toda a área de influência do Pólo Industrial.

No início do seu funcionamento, a Cetrel S.A. era uma empresa estatal, tendo sido privatizada em 1991, hoje 70% das ações pertencem a empresas do Pólo Industrial de Camaçari, o restante, 30% pertencem ao Governo do Estado da Bahia.

A empresa possui três importantes tipos de serviços:

- Tratamento e disposição final de efluentes industriais;
- Monitoramento do ar, águas subterrâneas, solo, rios e mar;
- Incineração de resíduos perigosos (líquidos e sólidos).

2.2 Pólo industrial de Camaçari

O Pólo Industrial de Camaçari compreende mais de 50 indústrias, sendo o maior complexo industrial integrado da América Latina. Nele são produzidos mais de 150 tipos diferentes de produtos provenientes de indústrias petroquímicas, automotivas, fertilizantes, plástico, celulose, cervejarias e outras.

O Pólo fica localizado na região metropolitana de Salvador entre dois importantes rios, o Joanes e o Jacuípe. A fim de preservar esses recursos hídricos,

desde o princípio, a Cetrel S.A. adotou sistemas de tratamento integrado de efluentes e resíduos industriais.

2.3 O sistema de tratamento de efluentes

O sistema de tratamento mais importante na Cetrel S.A. é a sua Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), responsável pelo tratamento dos resíduos líquidos orgânicos do Pólo. A Figura 2.1 é uma foto aérea da ETE da Cetrel onde podem ser vistas as diversas unidades que formam o sistema de lodo ativado.

O sistema de tratamento utilizado pela ETE da Cetrel é o de lodo ativado. Nos tanques de aeração do sistema de lodo ativado é mantida, em suspensão, uma massa de microrganismos apta para degradar os efluentes complexos originados no Pólo Petroquímico. Daí a importância de se manter um controle adequado da qualidade dos efluentes lançados pelas indústrias geradoras, de modo que não comprometa o metabolismo dos microrganismos presentes no sistema de tratamento.



Figura 2.1 – Foto aérea da Cetrel, destacando-se a ETE

No sistema de tratamento são identificados e monitorados, além de poluentes comuns, mais de cinquenta poluentes prioritários, dos quais trinta e dois têm padrão de lançamento no corpo receptor pré-estabelecidos pelo órgão ambiental estadual. Com base nisso é imprescindível a máxima remoção desses poluentes na ETE para que não cause qualquer dano à biota do corpo receptor. Observa-se que a ETE da Cetrel tem apresentado bons níveis de remoção, por exemplo, remoções de até 98% de DBO e de até 88% DQO.

O sistema de tratamento da Cetrel é composto de uma rede coletora de efluentes industriais de aproximadamente 60Km de extensão, estações elevatórias, bacias de emergências, sistemas de tratamento primário fora da área da ETE propriamente dita. A ETE por sua vez é composta de uma unidade de remoção de voláteis (URV), bacia de equalização (BEQ), quatro tanques de aeração (TA), doze decantadores (DS), cinco espessadores (ESP), três digestores aeróbios de lodo e dezesseis fazendas de lodo. Essas unidades podem ser verificadas no esquema apresentado na Figura 2.2.

A ETE tem capacidade de tratamento equivalente a de uma cidade de 3 milhões de pessoas, com capacidade para tratar uma carga de 350 t/dia de DQO e receber 6.650 m³/h de afluente. Atualmente a vazão média recebida é de aproximadamente 90.000 m³/dia e carga de DQO de aproximadamente 150 t/dia.

O efluente da ETE da Cetrel tem como destino final o oceano. A qualidade do efluente lançada no mar deve sempre atender aos limites impostos pelo Conselho Regional Ambiental (CRA) através da Portaria CRA N° 4.517 de 16/07/2004.

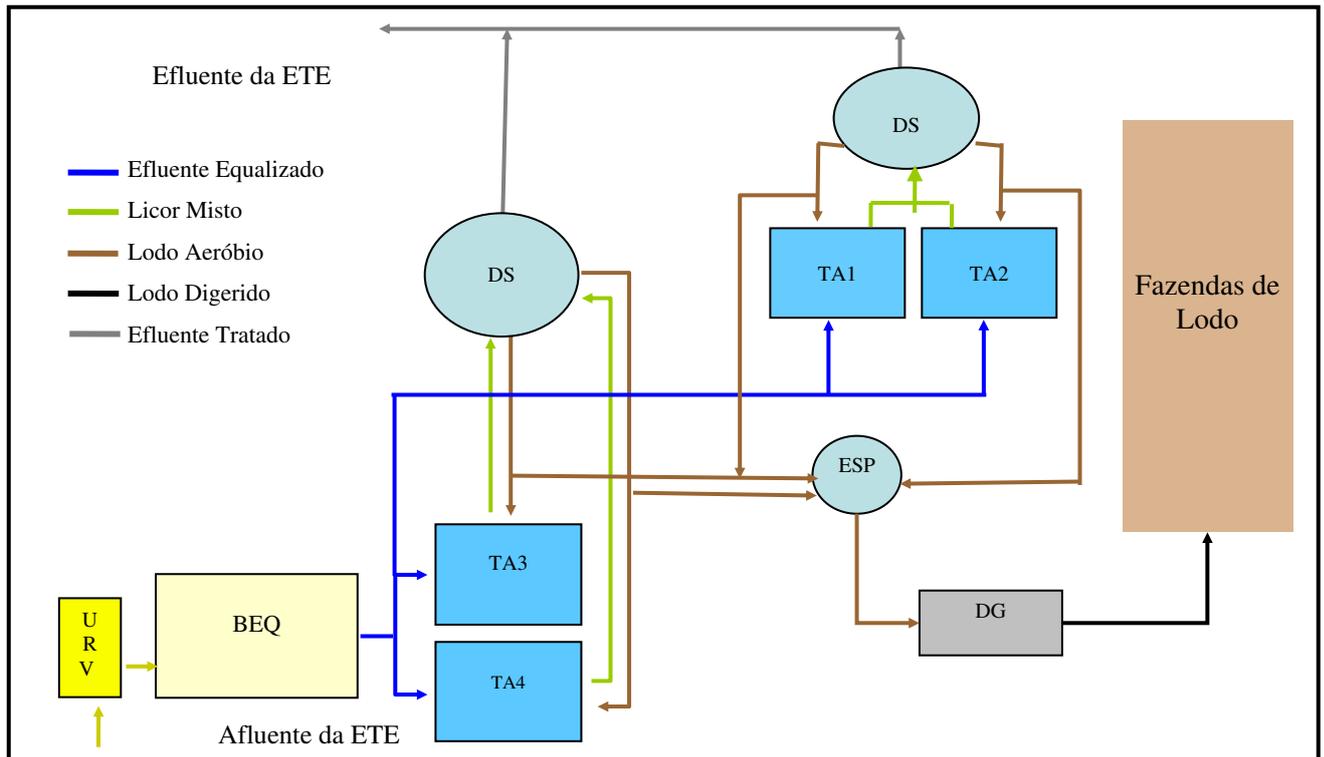


Figura 2.2 – Fluxograma da ETE Cetrel

2.3.1 Unidade de remoção de voláteis (URV)

Unidade inicial do sistema de tratamento da ETE, a qual é atribuída a remoção de voláteis e semi-voláteis, promovido pela mistura de 8 aeradores de 44kW cada. Composto de uma chaminé de 30 metros de altura que lança na atmosfera os voláteis removidos por um sistema de exaustão. Atualmente a URV se encontra fora de operação, embora seja de suma importância para o tratamento dos efluentes industriais.

2.3.2 Bacia de Equalização (BEQ)

Finalidade principal a equalização dos afluentes vindos do Pólo, assim evitando que variações bruscas de vazão, pH, temperatura, DQO, DBO, sólidos, atinjam os tanques de aeração da ETE. Tem uma capacidade de armazenamento de 58.000m³.

2.3.3 Sistema de Lodo Ativado (TA's e DS)

É composto por 4 tanques de aeração (TA's) que são as unidades onde ocorre a biodegradação dos compostos através de microrganismos aeróbios. O volume útil somado das quatro unidades é de 175.000m³. Para aeração, a potência média instalada de 9.250HP.

Os tanques possuem em média um tempo de detenção de 24 horas e uma idade de lodo média de 20 dias.

Os decantadores secundários (DS) são as unidades separadoras da fase líquida e sólida, de onde parte do lodo decantado retorna aos tanques de aeração para ser mantida a idade de lodo. O restante do lodo é descartado do sistema.

São doze unidades de decantação. Os decantadores de 1 a 5 possuem volume 2570m³ cada, o decantador 6 tem volume de 4310 m³ e os decantadores de 7 a 12 têm 5330m³ cada. A taxa de aplicação nos decantadores varia de 0,6m³/m².h a 1,0 m³/m².h.

2.3.4 Espessadores (ESP)

São 5 unidades, para onde o lodo de excesso (que não retorna aos tanques de aeração) é destinado para a desidratação, aumentando o teor de sólidos de 1% para 4%.

2.3.5 Digestores Aeróbios (DG)

São três unidades, os DG 1 e 2 têm capacidade de 2690 m³ cada e uma potência instalada de 240 HP, distribuídos em 4 aeradores fixos. O DG 3 tem um volume de 10.880 m³ e uma potencia instalada de 1.000 HP, distribuída em 10 aeradores. A carga projetada para ser recebida é de 43.600 Kg.SSV/dia, com um tempo de permanência de aproximadamente 20 dias, sendo objetivo diminuir em 40% os SSV.

2.3.6 Fazendas de Lodo (FL)

São utilizadas para a disposição final do lodo digerido, é disposto para sua secagem e posterior incorporação ao solo.

São dezesseis fazendas projetadas para o sobrenadante retornar ao sistema de tratamento biológico.

2.3.7 Sistema de Disposição Oceânica



Figura 2.3 – Foto aérea do emissário submarino da Cetrel

Este é composto de uma estação elevatória, emissário terrestre com 11 km de extensão e um emissário submarino com 5 km de extensão, submerso, para lançamento de efluente da ETE. Nos últimos 500 metros existem dispersores que permitem uma diluição de 1:400.

É feito, periodicamente, um monitoramento da qualidade ambiental da área de influência do emissário.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 INTRODUÇÃO

Como visto no capítulo anterior a CETREL trata efluentes da indústria petroquímica em sistemas de lodo ativado. Presentemente, a CETREL vem desenvolvendo uma investigação experimental para verificar a viabilidade do pré-tratamento anaeróbio em reatores UASB, com o objetivo de reduzir a demanda de energia para aeração dos reatores do sistema de lodo ativado.

Neste capítulo, apresenta-se uma revisão bibliográfica que trata de sistemas aeróbios de lodo ativado, anaeróbios com reator do tipo UASB e da toxicidade de determinados poluentes.

3.2 SISTEMA DE LODO ATIVADO

Um sistema bastante difundido e usado no tratamento principalmente de efluentes industriais é o sistema de lodo ativado, por produzir um efluente com baixos teores de material orgânico e sólidos suspensos, podendo ainda remover eficientemente nutrientes (N&P), sendo, portanto, um sistema que pode realizar tratamento em três níveis: primário, secundário e terciário.

O princípio de operação de sistemas de lodo ativado não mudou desde sua concepção feita por Lockett e Ardern em 1914. Ainda hoje se obtém a remoção do material orgânico das águas residuárias, colocando-as em contato com o lodo ativado e aerando a mistura. (van Haandel e Marais, 1999). Sistemas de lodo ativado também são utilizados para remoção de nutrientes, notadamente nitrogênio

e fósforo, já que o lançamento desses nutrientes favorece a eutrofização dos corpos d'água receptores.

3.3 REMOÇÃO DO MATERIAL BIODEGRADÁVEL

Uma grande variedade de microrganismos, que podem estar presentes na própria água residuária, no reator biológico e corpo receptor, interage com substâncias orgânicas, usando-as como fonte de energia através de reações bioquímicas ou, então, como fonte material para síntese de nova massa celular (van Haandel e Marais, 1999). A remoção da matéria orgânica em sistemas de lodo ativado se dá por duas vias: biológica, através do metabolismo bacteriano e física, através do processo de floculação, originando o lodo.

No metabolismo bacteriano de utilização da matéria orgânica se distinguem o catabolismo e o anabolismo (Figura 3.1). Catabolismo aeróbio é o processo pelo qual os microrganismos assimilam as substâncias orgânicas e, como produto final, há formação de produtos estáveis. O processo em que há síntese de novas células a partir de substâncias orgânicas é chamado de anabolismo. O catabolismo está intimamente ligado ao anabolismo, sendo um dependente do outro.

Segundo van Haandel e Marais (1999), dependendo do tipo de microorganismo, a fonte de carbono para síntese de nova massa celular pode ser o material orgânico (sendo o metabolismo chamado heterotrófico) ou dióxido de carbono (metabolismo autotrófico).

Segundo van Haandel e Marais (1999) um terço do material orgânico afluyente expresso em DQO é catabolizado e o restante, dois terços, é anabolizado. Já Eckenfelder e Musterman (1995) avaliaram que esta relação é de metade para cada processo. É importante ser lembrado que, por definição, a massa de oxigênio consumido é igual à massa de DQO oxidada.

A oxidação de material orgânico causa consumo de oxigênio dissolvido na água em que se realiza o metabolismo e este consumo pode ser determinado experimentalmente (van Haandel e Catunda, 1983). A síntese de novas células pode ser determinada através da análise de sólidos suspensos.

Os microrganismos realizam dois tipos de respiração: a exógena e a endógena. Na respiração exógena os microrganismos utilizam material extracelular enquanto que na endógena, intracelular. O consumo de oxigênio durante a respiração endógena é pequeno quando comparado com o consumo de oxigênio para degradar material extracelular (respiração exógena).

O resíduo endógeno se origina do decaimento de lodo ativo, processo no qual parte do lodo ativo deixa de existir como organismo vivo, capaz de metabolizar (van Haandel e Marais, 1999). O resíduo endógeno é aproximadamente 20 por cento dos sólidos suspensos voláteis. (Eckenfelder e Grau, 1992). O restante dos sólidos suspensos voláteis é composto de lodo capaz de realizar o metabolismo, o lodo ativo. Deste percentual de lodo que não realiza metabolismo, uma parcela é chamada de lodo inerte que é o material orgânico não biodegradável e particulado existente no afluente. A Figura 3.1 resume os processos que ocorrem num sistema de lodo ativado, as frações do material orgânico (bio e não biodegradáveis, solúveis e particuladas, afluente e os produtos resultantes desses processos).

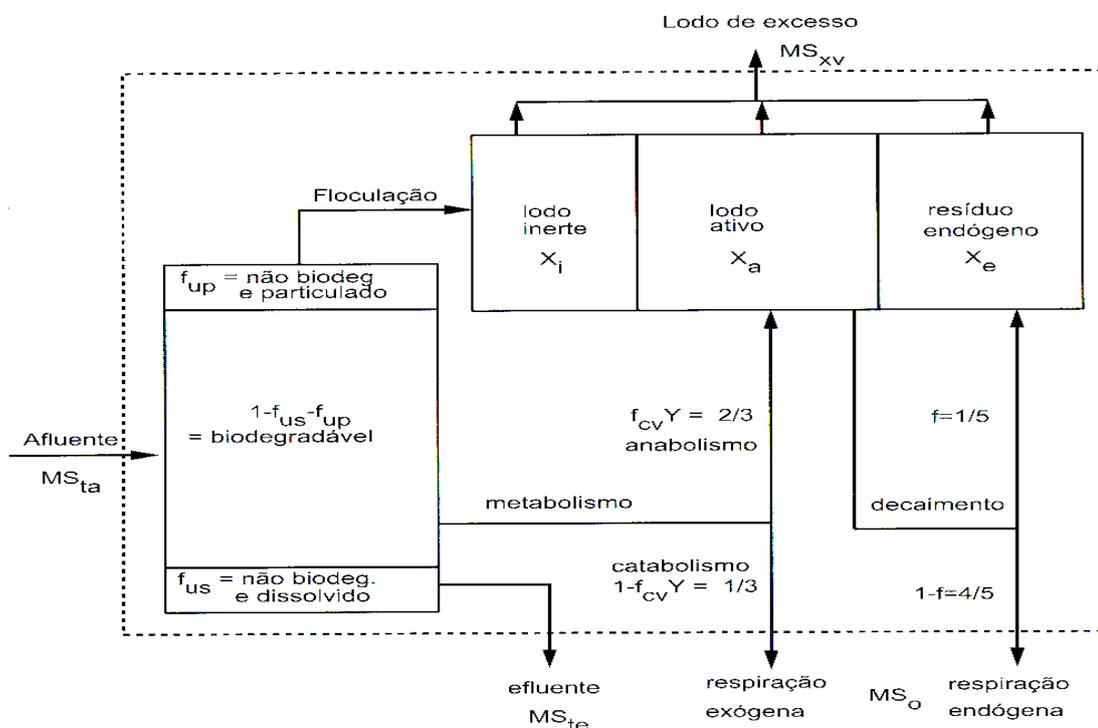


Figura 3 1 – Representação esquemática dos processos que ocorrem em sistemas de lodo ativado (Fonte: van Haandel e Marais, 1999)

O lodo de excesso gerado em sistemas de lodo ativado e dele descarregado tem um alto teor de matéria orgânica que, por ser putrescível, deve ser estabilizada antes de sua disposição final. Sendo a estabilização por via aeróbia, haverá um consumo de oxigênio adicional ao do sistema de lodo ativado. O consumo de oxigênio é atribuído à oxidação de protoplasma dos microrganismos, que, assim, obtêm a energia necessária para suas funções vitais (van Haandel e Marais, 1999). A oxidação do protoplasma é a respiração endógena, já referida anteriormente.

3.3.1 Remoção de nutrientes

O tratamento terciário foi considerado de maior importância no início da década de 60, devido a observações que o lançamento de efluentes com presença de nitrogênio e fósforo causava a eutrofização dos corpos d'água receptores.

Em regiões tropicais onde a temperatura normalmente é superior a 24°C, o processo de nitrificação é sempre presente com a presença de oxigênio. O processo de desnitrificação ocorre depois da nitrificação, quando o nitrato formado se torna oxidante alternativo do material orgânico, na ausência de oxigênio dissolvido.

Segundo van Haandel e Marais (1999) a remoção de nitrogênio também tem repercussões econômicas: enquanto o processo de nitrificação provoca o consumo de oxigênio e de alcalinidade o de desnitrificação recupera parte do oxigênio consumido e da alcalinidade. Calcula-se que na desnitrificação até 62,5 % do consumo de oxigênio para nitrificação são recuperados.

Sistemas de lodo ativado tratando efluentes industriais podem ter a nitrificação inibida ou impedida pela presença de compostos orgânicos tóxicos ou por metais pesados (Eckenfelder e Grau, 1995).

Nitrificação é o processo de oxidação biológica de amônia, tendo como produto final o nitrato. Para este processo ocorrer é necessária a presença de bactérias específicas chamadas de *Nitrosomonas*, que transformam amônia em nitrito, e *Nitrobacter*, que transformam nitrito em nitrato. Desnitrificação é a transformação de nitrato em nitrogênio molecular através de redução biológica, tendo-se o material orgânico como redutor.

Na Figura 3.2 se vê os diferentes graus de oxidação do nitrogênio e o consumo de oxigênio para a oxidação da amônia para nitrato que corresponde a 4,57 mgO₂/mgN, segundo Jordão e Pessôa (2005) em termos práticos 4,33 mgO₂/mgN. Na reação inversa de redução do nitrato para nitrogênio molecular há um desprendimento de 2,86 mgO₂/mgN.

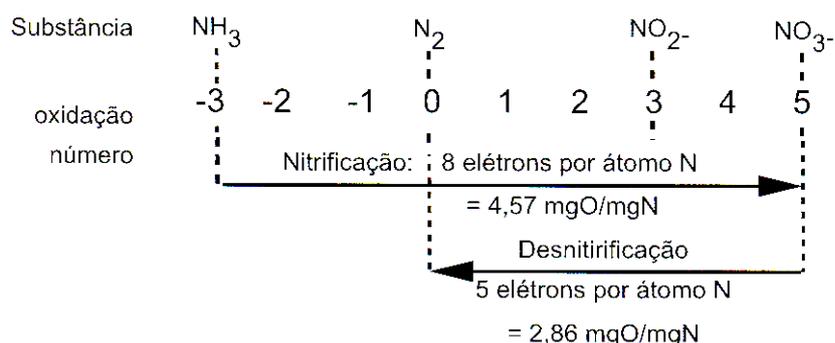


Figura 3.2 – Variação do consumo de oxigênio nos processos de nitrificação e desnitrificação (Fonte: van Haandel e Marais, 1999)

Para a nitrificação e desnitrificação há uma variação de alcalinidade em todas as etapas, pois ocorre liberação ou consumo de H⁺. Na amonificação há o consumo de 1 mol de H⁺ por mol de amônia produzida; durante a nitrificação são liberados 2 moles de H⁺ por mol de nitrato formado, finalmente na desnitrificação ocorre o consumo de 1 mol de H⁺ por mol de nitrato reduzido. Sendo 1 mol de H⁺ equivalente a 50g de CaCO₃ temos que:

amonificação: produção de alcalinidade equivalente a 3,57 mg CaCO₃/mg N,

nitrificação: produz acidez (alcalinidade negativa) equivalente a 7,14 mg CaCO₃/mg N,

desnitrificação: produz alcalinidade equivalente a 3,57 mg CaCO₃/mg N

As bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* são sensíveis a valores baixos de pH. Segundo van Haandel e Marais (1999), valores de pH abaixo de 6 cessa a atividade das nitrificadoras. Segundo pesquisas realizadas por Haug e McCarty

(1971), citado por van Haandel e Marais (1999) os valores mais adequados de pH para o metabolismo dessas bactérias autotróficas estão próximos ao neutro.

A remoção de fósforo, no passado, era realizada através de precipitação química de fosfato, mas devido aos problemas de custo e operacionais está sendo utilizado em maior quantidade a remoção biológica.

Normalmente, o fósforo no afluente se encontra predominantemente na forma de ortofosfato e fósforo orgânico que é mineralizado a fosfato.

Jordão e Pessoa (2005) citam o estudo feito por Levin e Shapiro (1965) que resultaram no conceito de que os flocos de lodos ativados têm capacidade de remover do meio uma quantidade de fósforo superior à necessária apenas para o desenvolvimento das células ou para satisfazer as necessidades naturais do seu metabolismo. Essa remoção biológica é chamada de absorção em excesso de fósforo pelo lodo. Segundo van Haandel e Marais (1995) sob condições operacionais adequadas desenvolve-se um lodo com um teor de fósforo muito mais elevado que os 2,5 por cento normalmente encontrados em lodos de sistemas convencionais.

3.3.2 Controle de processo

3.3.2.1 Oxigênio dissolvido - OD

Oxigênio dissolvido é um importante parâmetro em sistemas aeróbios de tratamento. Segundo Boyajian *et al.* (1987), o oxigênio tem que ser suficiente para suprir a respiração de todos os microrganismos no tanque de aeração.

Na prática, usa-se uma concentração média do OD nos tanques de aeração entre 1 e 2 mg/L, esta concentração garante uma boa remoção de matéria orgânica e nutrientes sem comprometer as características do lodo Segundo Medeiros (2004), valores médios de OD de 0,5 mg/L embora garantam uma eficiente remoção de matéria orgânica comprometem o processo de nitrificação reduzindo a taxa de nitrificação em até 1/3 em relação onde não há limitação de OD. Lodo pobre e filamentoso é característico de reatores com baixas concentrações de OD.

3.3.2.2 Idade de lodo

A idade de lodo indica o tempo médio de permanência de lodo no sistema. É calculada pela razão entre a massa de lodo no reator e a massa de lodo descarregada diariamente (van Haandel e Marais, 1999). Segundo Jordão e Pessoa (2005) a experiência tem mostrado que, para o processo convencional de lodos ativados, a idade de lodo deve ser da ordem de 4 a 15 dias.

3.4 DIGESTÃO ANAERÓBIA (UASB)

No final da década de 60, Young e McCarty publicaram um trabalho sobre tratamento anaeróbio em filtro ascendente. A partir desse trabalho o tratamento anaeróbio que estava em desuso devido à baixa eficiência voltou a ser aplicado em maior escala. Na década de 70 houve grande avanço na configuração de reatores anaeróbios resultando em reatores que operam a alta taxa, como é o caso do reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket).

Na década de 80 houve desenvolvimento dos reatores anaeróbios de alta taxa, principalmente o reator UASB, passaram a ser bastante aplicados para o tratamento de esgoto doméstico, principalmente em regiões de clima mais aquecido, especialmente Colômbia, Índia, México e Brasil (bastante difundido no estado do Paraná)

A digestão anaeróbia é um processo biológico no qual diferentes tipos de microrganismos, na ausência de oxigênio molecular, promovem a transformação de compostos orgânicos complexos (carboidratos, proteínas e lipídios) em produtos mais simples como o gás metano e gás carbônico. Nesse processo a matéria orgânica é inicialmente hidrolisada. Após a hidrólise ocorre a fermentação em 3 estágios: acidogênese, acetogênese e metanogênese. Na fermentação há um rearranjo dos elétrons na molécula metabolizada de tal modo que se formam duas (ou mais) moléculas novas e há liberação de energia livre (van Haandel e Marais, 1999).

Os fatores que mais influem no processo anaeróbio são a temperatura, o pH, a presença de elementos nutrientes e de materiais tóxicos presentes no afluente (Foresti *et al.*, 1999).

Dentre os reatores anaeróbios, os UASB têm constituído o tipo mais utilizado por apresentar as seguintes características:

- baixo ou nenhum custo de energia;
- baixa produção de lodo de excesso;
- produção de metano que pode ser aproveitado como forma de energia;
- apresentar separador de fases, dispositivo físico que separa a parte líquida, da sólida e da gasosa, mantendo no reator uma alta concentração de lodo;
- lodo mais estável.

3.4.1 Metabolismo Anaeróbio

Assim como no sistema aeróbio os microrganismos anaeróbios também utilizam a matéria orgânica para duas finalidades, anabolismo e catabolismo.

No metabolismo das bactérias anaeróbias ocorrem processos de fermentação que se caracteriza pelo fato do material orgânico sofrer transformações sem, contudo, ser mineralizado (oxidado) (Foresti *et al.*, 1999).

Em geral no metabolismo oxidativo o catabolismo corresponde a 1/3 e o anabolismo 2/3, na digestão anaeróbia o catabolismo corresponde a aproximadamente 97% do metabolismo e o anabolismo a apenas 3%.

3.4.2 Processos de conversão em sistemas anaeróbios

3.4.2.1 Hidrólise

Neste processo o material orgânico particulado é convertido em compostos dissolvidos de menor peso molecular (van Haandel e Lettinga, 1994). Nesse

processo existe a participação das exo-enzimas que são excretadas pelas bactérias fermentativas.

Nos processos anaeróbios a velocidade da hidrólise pode se tornar uma etapa limitante de todo o processo, já que, segundo Chernicharo (1997), as bactérias anaeróbias apresentam sensibilidade às condições de temperatura, pH, tamanho das partículas, concentração de nitrogênio amoniacal e concentração dos produtos da hidrólise.

3.4.2.2 Acidogênese

Nesta etapa os produtos gerados pela hidrólise são metabolizados no interior das células fermentativas, sendo convertidos em diversos compostos mais simples, os quais são excretados pela célula.

Esses compostos mais simples são ácidos graxos voláteis (AGV), álcoois, ácido láctico e compostos minerais como CO_2 , H_2 , NH_3 , H_2S , etc. Segundo van Haandel e Lettinga (1994), a fermentação acidogênica é realizada por um grupo diversificado de bactérias, das quais a maioria é anaeróbia obrigatória. Porém, algumas espécies são facultativas e podem metabolizar o material orgânico por via oxidativa. A importância disso é que a eventual presença de oxigênio em um sistema anaeróbio pode causar toxicidade, caso não seja utilizado na acidogênese.

3.4.2.3 Acetogênese

É a conversão dos produtos da acidogênese em compostos que formam os substratos para a produção de metano (van Haandel e Lettinga, 1994). Nessa etapa, 70% da DQO original é convertida em ácido acético, sendo os outros 30% concentrados no hidrogênio formado, sendo que dependendo do estado de oxidação ainda pode ser gerado juntamente com o ácido acético dióxido de carbono e hidrogênio.

3.4.2.4 Metanogênese

A etapa final no processo global de degradação anaeróbia de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono é efetuada por bactérias metanogênicas (Chernicharo,1997). São divididas em dois grupos: as acetoclásticas e as hidrogenotróficas. As primeiras utilizam o acetato ou metanol enquanto que as segundas utilizam o hidrogênio gerado na etapa anterior para formar o metano.

Em geral quem limita o processo de digestão anaeróbia como um todo é a etapa da metanogênese. Também são bactérias metanogênicas que apresentam maior sensibilidade a variações de pH e temperatura.

As bactérias que produzem metano a partir de hidrogênio crescem mais rapidamente que aquelas que usam ácido acético, de modo que as metanogênicas acetotróficas geralmente limitam a velocidade de material orgânico complexo para biogás (Foresti *et al.*,1999)

A redução biológica de sulfato em digestores anaeróbios em geral é considerada como um processo indesejável por duas razões: o sulfato oxida material orgânico que deixa de ser transformado em metano e, no processo, forma-se o gás sulfídrico, que é corrosivo e confere odor muito desagradável tanto à fase líquida como ao biogás, além de poder ser tóxico para o processo de metanogênese (Foresti *et al.*, 1999).



Figura. 3.3 – Seqüência dos processos de digestão anaeróbia (Fonte: van Haandel e Lettinga, 1994)

3.4.3 Importantes fatores da digestão anaeróbia

A eficiência de um digestor anaeróbio é afetada por uma série de fatores que vão desde as condições ambientais, operação do sistema, natureza da matéria prima afluyente, temperatura, presença de nutrientes, ausência de materiais tóxicos e até projeto do digestor. A combinação harmoniosa dessa variedade de fatores acarreta numa boa eficiência de digestão do material orgânico em biogás (U.S. EPA, 1976 *apud* Ramos, 1996).

3.4.3.1 Temperatura

Tratando-se de fatores ambientais a temperatura é um dos fatores que exerce maior influência no processo biológico, podendo interferir de várias maneiras. A velocidade do metabolismo das bactérias está diretamente ligada à temperatura assim como à solubilidade dos substratos. Três faixas de temperatura podem ser associadas ao crescimento microbiano na maioria dos processos biológicos (Lettinga *et al.*, 1996 *apud* Chernicharo, 1997).

- Faixa psicrófila: menor que 20°C
- Faixa mesófila: entre 20°C e 45°C
- Faixa termófila: maior que 45°C

Segundo van Haandel e Lettinga (1994), a taxa máxima de utilização ocorre a um máximo relativo a 35°C e a um máximo absoluto a 55°C, aproximadamente. A faixa de temperatura onde é obtida a taxa máxima de digestão ocorre entre 30°C e 40°C. Para temperaturas abaixo de 30°C, a taxa máxima de digestão anaeróbia decresce a uma taxa de 11% por grau Celsius (van Haandel e Lettinga, 1994).

3.4.3.2 pH

O valor do pH em um reator anaeróbio é de muita importância, pois uma atividade metanogênica elevada só será possível em uma faixa próxima a neutra. Valores de pH abaixo de 6,0 e acima de 8,3 devem ser evitados, uma vez que estes podem inibir por completo as bactérias formadoras de metano (Chernicharo, 1997).

A sensibilidade ao pH, das bactérias metanogênicas, é muito maior que a das outras bactérias fermentativas. Segundo van Haandel e Lettinga (1994) se a fermentação ácida prevalecer sobre a fermentação metanogênica, haverá azedamento (acúmulo de AGV) do conteúdo do reator, inibindo mais ainda a fermentação metanogênica.

3.4.3.3 Nutrientes

A presença de nutrientes em reatores anaeróbios é de fundamental importância para um melhor rendimento. Nitrogênio e fósforo são os nutrientes com maior demanda, mas o enxofre também tem grande importância. Também outras substâncias em menor quantidade (micronutrientes), são importantes para as metanogênicas.

Em geral, admite-se que a relação DQO : N : P de 500 : 5 : 1 é suficiente para atender às necessidades de macronutrientes dos microrganismos anaeróbios (Speece, 1996 *apud* Foresti *et al.*, 1999).

3.4.3.4 Atividade metanogênica

Dióxido de carbono e metano são os dois principais componentes do biogás, o qual ainda contém vapor d'água, gás sulfídrico, hidrogênio, etc. Em digestores operando em condições satisfatórias, estima-se um percentual de metano de 65% a 70%, e dióxido de carbono na ordem de 30% a 35% em volume (U.S. EPA, 1976). Segundo Chernicharo (1997), na digestão anaeróbia

de esgotos domésticos as proporções típicas de metano e dióxido de carbono no biogás são de 70% a 80% e 20% a 30% respectivamente.

É importante ser informado que, aproximadamente, 70% do metano produzido é provindo do acetato.

Testes de atividade metanogênica específica são usados para avaliação da produtividade do biogás pelas bactérias. Dessa forma, a partir de quantidades conhecidas de biomassa (gSVT) e de substrato (gDQO como acetato), e sob condições estabelecidas, pode-se avaliar a produção de metano ao longo do teste (Chernicharo, 1997).

3.5 USO DO RESPIRÔMETRO

O princípio da respirometria está na medição da taxa de consumo de oxigênio (TCO) pelas bactérias aeróbias em reatores aerados de ETE's.

Segundo van Haandel e Marais (1999), a TCO é o teste mais adequado para se obter informações sobre os processos aeróbios de tratamento. A respirometria permite avaliar o efeito tóxico de algum componente afluente, realizar o balanço de massa em sistemas de tratamento de lodo ativado e determinar as constantes cinéticas de organismos autotróficos e heterotróficos presentes em sistemas de tratamento aeróbio.

O uso da TCO para avaliação dos processos biológicos que ocorrem em sistemas de lodo ativado, operando sobre condições dinâmicas, tem sido feito por inúmeros pesquisadores (van Haandel *et al.*, 1998; Dold *et al.*, 1980; Spanjers *et al.*, 1996).

O princípio do teste da TCO consiste em realizar o cálculo do consumo de oxigênio durante um período de tempo em que não há oferta de oxigênio. O resultado do teste é expresso em mg/L/h.

Existem várias maneiras de se realizar testes de TCO, como se pode ver a seguir:

3.5.1 Respirômetros fechados

São respirômetros que não permitem trocas gasosas entre o ambiente e o material. São normalmente mais desvantajosos por apresentar resultados lentos e só poder ser usadas bateladas de licor misto, permitem a determinação da demanda de oxigênio apenas de uma amostra coletada num determinado instante.

Exemplos desses respirômetros fechados são: garrafa de DBO bastante conhecida e utilizada e aparelho HACH. No aparelho HACH uma amostra de licor misto é colocada em um ambiente fechado e a taxa de consumo de oxigênio é determinada pela diminuição da pressão do ar com o tempo. O dióxido de carbono produzido com a degradação do material orgânico é eliminado por absorção em uma solução alcalina de KOH. No teste é necessário que seja mantida uma temperatura constante para que a pressão não sofra qualquer tipo de interferência.

3.5.2 Respirômetros abertos

Respirômetros abertos têm de vantagem em relação aos fechados o fato de possibilitar a medição da TCO diretamente do reator de lodo ativado, podendo ser medida a TCO exógena, endógena e devido à nitrificação.

Os respirômetros abertos são muito mais práticos que os respirômetros fechados, principalmente quando se trata de determinar a toxicidade de efluentes e quando esta toxicidade é variável, o que, na prática, é o caso (van Haandel et al, 1998). Uma outra vantagem dos respirômetros abertos é que não há necessidade de suspensão da operação o sistema.

Segundo Fernandes (1999) a TCO é um parâmetro particularmente adequado para avaliar o desempenho de um sistema de tratamento, não somente porque o seu valor pode ser relacionado diretamente com a atividade microbiana no sistema, mas, também, porque a natureza do teste da TCO é tal que, há a possibilidade de obtenção de dados continuamente ou semi-continuamente.

A medição semi-contínua da TCO é feita a partir da suspensão da oferta de oxigênio após a concentração de OD atingir um valor máximo pré-estabelecido. A

redução na concentração de OD pelo consumo das bactérias presentes no licor misto permite determinar o valor da TCO.

Existem basicamente três métodos de medir a TCO: medição direta no sistema de tratamento, medição numa amostra de licor misto e, por fim, num reator de bancada com alimentação contínua. A Figura 3.4 mostra um esquema dos três modelos.

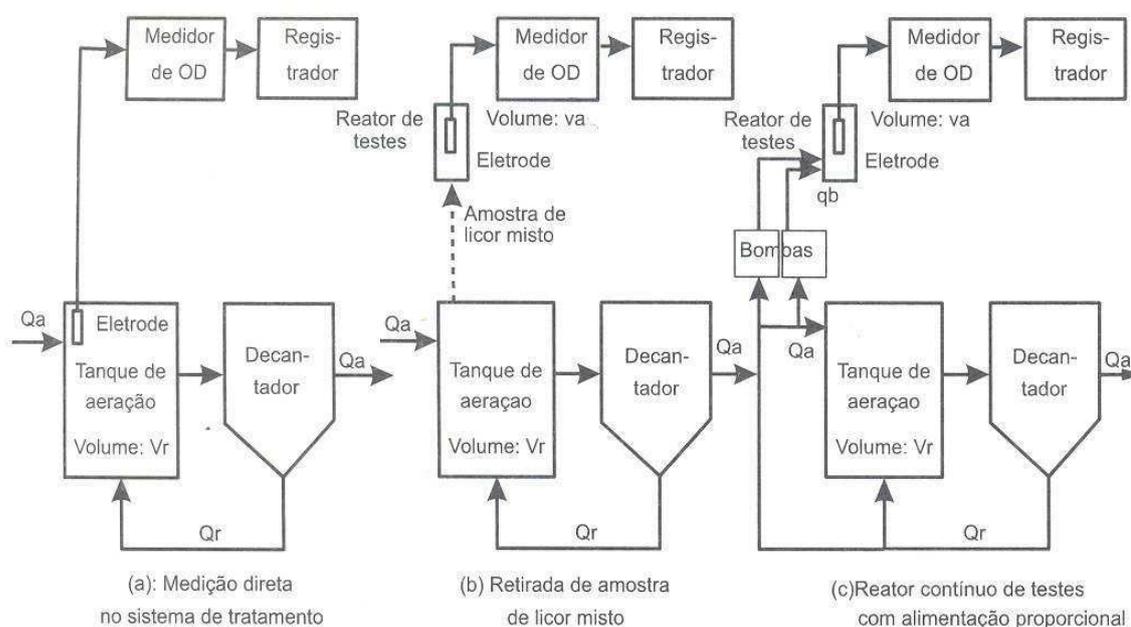


Figura 3.4 – Modelos básicos de medição da TCO (Fonte: van Haandel e Marais, 1999)

3.5.2.1 Princípio de determinação da TCO pelo método semi-contínuo

Inicialmente, são estabelecidos limites superiores e inferiores para a concentração de OD. Períodos com aeração são seguidos de períodos sem aeração. Durante os períodos com aeração a concentração de OD sobe até atingir seu valor máximo (OD_{sup}), quando, então, a aeração é interrompida, havendo redução na concentração de OD das consumo pela bactérias, até chegar a concentração de OD mínima (OD_{inf}), pré-estabelecida. A depleção de OD com o tempo permite o cálculo da TCO através da variação de tempo entre os dois pontos do OD e é reiniciada a aeração no licor misto. (Equação 1):

$$TCO = (OD_{sup} - OD_{inf})/(\Delta t) \quad (1)$$

onde:

TCO = Taxa de Consumo de Oxigênio (mg/L,min);

OD_{sup} = Oxigênio Dissolvido superior (mg/L);

OD_{inf} = Oxigênio Dissolvido inferior(mg/L);

Δt = Variação de tempo (minutos).

Van Haandel *et al.* (1998), destacam a importância em escolher concentrações de OD (superior e inferior) de maneira que proporcione uma boa frequência das determinações de TCO. A concentração de OD superior deve ser escolhida de maneira que seja atingida em um curto espaço de tempo através da aeração. Já a concentração de OD inferior deve ser escolhida com atenção, para que não seja um fator limitante na respiração das bactérias.

Van Haandel e Catunda (1982), afirmam que existe uma concentração crítica, OD_{cri}, tal que, para valores acima desta, a diminuição da concentração de OD com o tempo, nos períodos sem aeração, é linear e com boa aproximação. Normalmente o OD crítico é para valores inferiores a 1mg/L.

Nos sistemas em escala real não é possível determinar a TCO diretamente no tanque de aeração. Já que a aeração também é usada para a agitação do licor misto, mantendo o lodo em suspensão. Nesses casos, determina-se a TCO com uma amostra do lodo tomada do tanque de aeração (van Haandel e Marais, 1999).

Tratando-se da medição da TCO em sistemas de bancada, deve-se manter uma proporcionalidade hidráulica e a mesma carga afluente, do sistema em escala real.

As relações seguintes devem ser mantidas:

$$R_h = V_r/Q_a = V_{am}/Q_{am}$$

onde:

R_h = tempo de permanência hidráulica;

V_r = volume útil do reator em escala real;

V_{am} = volume útil do reator em escala de bancada;

Q_a = vazão afluyente do sistema em escala real;

Q_{am} = vazão do afluyente do sistema em escala de bancada.

3.6 EFEITOS DA TOXICIDADE

Frequentemente, em sistemas biológicos de tratamento de águas residuárias industriais, ocorrem problemas com componentes tóxicos nelas presentes. Esses componentes podem afetar tanto o metabolismo das bactérias presentes no lodo como a sua sedimentabilidade.

Em geral, águas residuárias industriais são mais causadoras de toxicidade que esgotos municipais, porém também é possível ocorrer toxicidade em esgotos municipais contaminados com resíduos líquidos de indústrias que despejam seus efluentes na malha municipal. Porém, não com o mesmo risco e intensidade, a preocupação maior é com efluentes industriais.

Segundo Fernandes (1999), águas residuárias podem conter substâncias tóxicas inibidoras do metabolismo bacteriano. A presença dessas substâncias no reator biológico pode inibir a atividade das bactérias, reduzindo a eficiência do sistema e até levá-lo ao completo colapso.

Eckenfelder e Musterman (1995) afirmaram que compostos tóxicos presentes em águas residuárias devem ser modificados ou removidos por um pré-tratamento antes do sistema de lodo ativado. Em muitos casos o processo de pré-tratamento é de desintoxicação e aumento na capacidade de biodegradação.

A toxicidade do afluyente de uma estação está diretamente relacionada à qualidade do afluyente. Caso ocorra um alto grau de toxicidade, certamente haverá menor desempenho da biomassa do lodo, diminuindo a qualidade do tratamento.

A toxicidade em sistemas que tratam águas residuárias industriais pode ocorrer devido à presença de poluentes comuns normalmente encontrados em

águas residuárias como, por exemplo, a matéria orgânica e a matéria sólida em suspensão (Jordão e Pessôa, 2005) e poluentes prioritários.

Poluentes prioritários constituem um conjunto de substâncias potencialmente tóxicas, identificadas pela Environmental Protection Agency (EPA). Esses compostos podem causar efeitos cancerígenos e/ou mutagênicos. Em geral, são os metais pesados, compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis, pesticidas, herbicidas e outros semelhantes.

A toxicidade é uma propriedade inerente à substância ou ao agente químico que produz efeitos danosos a um organismo quando este se expõe, durante um determinado tempo, a uma concentração específica (Goldstein, 1988). Ainda, a toxicidade pode ocorrer de maneira crônica, quando esta vai acontecendo de maneira acumulativa ao longo do tempo, ou toxicidade aguda, quando esta apresenta efeito rápido e severo.

Segundo Pawlowsky *et al.* (1997), testes de toxicidade representam uma ferramenta muito importante na avaliação do desempenho de unidades de tratamento de efluentes, no licenciamento e monitoramento de atividades poluidoras e no estabelecimento de padrões de qualidade do corpo receptor. Testes de toxicidade de compostos específicos são de grande importância no controle de estações de tratamento, porque podem estabelecer o grau de toxicidade desses compostos sendo, assim, possível evitar o colapso permanentemente ou temporário (inibição), da atividade do lodo.

Geralmente, para avaliar os efeitos de toxicidade aguda é usada a concentração letal (CL50) ou concentração efetiva (CE50), onde 50% da função vital em estudo é afetada.

A inibição de funções vitais é a maneira mais usada para avaliar efeitos tóxicos. A respiração é um parâmetro confiável para se monitorar a toxidez aguda em microrganismos (Guimarães, 1995). Para avaliação do efeito de toxicidade, a taxa de consumo de oxigênio (TCO) serve como parâmetro fundamental. A toxicidade se apresenta através da diminuição da TCO após contato da massa bacteriana com os compostos tóxicos. Materiais tóxicos afetam a velocidade dos processos metabólicos das bactérias, afetando a TCO diretamente. A TCO pode ser medida pela respirometria, como citado no item anterior.

É inviável detectar todas as substâncias tóxicas presentes em efluentes de natureza química complexa e estabelecer padrões de emissão para cada uma delas (Goldstein, 1988).

3.6.1 Características dos poluentes estudados

Os compostos estudados têm seus valores de lançamento no mar limitados pelo Conselho Regional Ambiental (CRA) através da Portaria CRA nº 4.517 de 16/07/2004 com validade até 16/07/2009.

3.6.1.1 Diclorometano (Cloro de metileno)

Como características do cloro de metileno podem ser listadas:

- Fórmula molecular: CH_2Cl_2
- Peso Molecular: 85g
- Solubilidade em água: 1,38g/100mL de água a 20°C
- Densidade: 1,33Kg/L = 1,33g/mL
- O diclorometano é um líquido incolor, muito volátil, de odor etéreo geralmente perceptível entre 200 e 300 ppm;
- miscível com a maioria dos solventes orgânicos, porém pouco com água;
- Dissolve um grande número de substâncias tais como as gorduras, óleos e resinas.
- Líquido rapidamente evaporável de soluções aquosas: 50% de evaporação após 20 min e 90% após 70 min.
- DQO teórica = 500mg O₂/mL.

Seu uso principal é como solvente para óleos, gorduras, ceras, betumem, acetato de celulose e ésteres; removedor de tintas; desengraxante.

Dentro das características dos efluentes petroquímicos, o diclorometano é um composto encontrado com frequência.

Trata-se de um composto que confere grandes riscos à saúde humana, é facilmente absorvido pelas vias respiratória e dérmica. É um agressivo ao sistema nervoso central e irritante de mucosas. Produz monóxido de carbono no organismo, o que impossibilita o transporte do oxigênio para os tecidos. Possui potencial mutagênico.

3.6.1.2 Tolueno

Características gerais do composto:

- Fórmula molecular: C_7H_8
- Peso Molecular: 92g
- Solubilidade em água: 0,05g/100mL de água a 20°C
- Densidade: 0,867Kg/L = 0,867g/mL

Tem uso na gasolina de aviação como agente de elevação da octanagem; matéria-prima para benzeno, fenol; solvente para tintas e revestimentos; gomas, resinas; borrachas; diluente e solvente para lacas a base de nitrocelulose.

Por se tratar de matéria prima de vários produtos da indústria petroquímica, é um composto freqüente nos efluentes industriais deste tipo de atividade.

No meio ambiente é sabido seu poder contaminante por causar danos. com poder acumulativo em organismos aquáticos, principalmente nos tecidos adiposos.

Para a saúde humana, o tolueno penetra no organismo principalmente por via respiratória, onde atua como irritante. Sua ação predominante é a agressão ao sistema nervoso central. O contato prolongado com a pele provoca ressecamento, fissuras e dermatites. A exposição crônica pode causar distúrbios psíquicos e doenças neurológicas. Na literatura existem relatos de casos de anemias que reverteram após cessada a exposição.

3.6.1.3 Benzeno

Derivado do tolueno, sendo um composto aromático com as características listadas a seguir:

- Fórmula molecular: $C_6 H_6$
- Peso Molecular: 78g
- Solubilidade em água: 0,18g/100mL de água a 20°C
- Densidade: 0,879 Kg/L = 0,879 g/mL
- sem coloração, odor de gasolina, produz vapores irritantes.

Usado na fabricação de compostos orgânicos, inseticidas, fumigantes, solventes; removedor de tintas, anti-detonante em gasolina;

Em efluentes petroquímicos é, frequentemente, encontrado por ser utilizado na fabricação de vários produtos, especialmente dos pesticidas.

O benzeno para a saúde humana, é comprovadamente carcinogênico, podendo causar leucemia. Em caso de ingestão ou inalação em altas concentrações, esse composto pode causar a morte. Uma pequena concentração de benzeno no corpo humano, pode causar danos à medula óssea, região produtora das células sanguíneas - glóbulos vermelhos e glóbulos brancos. Em casos de intoxicação crônica, o benzeno se acumula principalmente em três locais do organismo: medula óssea, fígado e nos tecidos gordurosos.

3.6.1.4 MTBE (Metil Terc – Butil éter)

É um composto bastante usado na gasolina no continente Europeu. Trata-se de um poluente ainda não relacionado na Portaria CRA no. 4.517 de 16/07/2004.

A seguir estão listadas características do poluente:

- Fórmula molecular: $C_5 H_{12} O$
- Peso Molecular: 88g
- Solubilidade em água: baixa solubilidade em águas superficiais
- Densidade: 0,740Kg/L = 0,740g/mL

- Contamina água e solo podendo ser muito persistente em águas subterrâneas;
- Potencialmente acumulativo na cadeia alimentar por ser facilmente solubilizado nos tecidos adiposos dos peixes.

O MTBE na saúde humana, embora não esteja comprovado que a água contaminada cause danos à saúde, a Agência de Proteção Ambiental norte-americana, o incluiu em sua lista de contaminantes de água potável. Também determinou que é potencialmente cancerígeno, com base em estudos experimentais em ratos expostos a grandes doses do produto.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 INTRODUÇÃO

O experimento consistiu em se realizar testes de toxicidade aguda com lodo aeróbio e anaeróbio. Para o teste de toxicidade com lodo aeróbio foi utilizado o método respirométrico de determinação de forma semi-contínua da taxa de consumo de oxigênio. Para o teste de toxicidade com lodo anaeróbio foi utilizado o método de determinação da atividade metanogênica específica. Os poluentes prioritários testados foram Diclorometano (Cloro de Metileno), Tolueno, Benzeno e metil-terc-butil-éter (MTBE), por ter a Cetrel indicado esses produtos, devido ao histórico de suspeitas na perda de qualidade no efluente da estação de tratamento relacionada ao recebimento desses poluentes em maiores concentrações, e também pela facilidade de acesso aos compostos.

Os testes foram desenvolvidos na sede da CETREL S.A., na Sala de Estudos de Tratabilidade. Nas seções seguintes serão descritos os procedimentos operacionais e analíticos adotados de acompanhamento dos testes.

4.2 TESTE DE TOXICIDADE COM BACTÉRIAS AERÓBIAS UTILIZANDO A TCO

Na Figura 4.1 observa-se o sistema utilizado para realização dos testes de toxicidade com lodo aeróbio, enquanto que nas Figuras 4.2 e 4.3 encontram-se as fotos do sistema antes e durante a realização de um teste. O sistema era formado por um reator (beacker de 2 litros), agitador magnético, aerador (tipo aerador de aquário), eletrodo de oxigênio dissolvido (OD), os dois últimos conectados ao respirômetro BELUGA com saída para CPU, onde se encontrava instalado o

software S33C, com seus periféricos (vídeo e teclado). Na Tabela 4.1 estão especificados os principais componentes do sistema experimental.

Tabela 4.1 – Relação e descrição dos componentes do sistema experimental para determinação da TCO

Discriminação	Número e Modelo
Respirômetro	1 unidade: modelo Beluga 252, software S33C
Medidor de Oxigênio	1 unidade: modelo YSI-5775 (Yellowstone Scientific Instruments)
Computador	1 unidade
Compressores	2 aeradores de aquário com duas saídas, modelo Resun – AC 2000
Beackers	De vidro de 1000 mL ou 2000 mL
Agitadores magnéticos	1 unidade

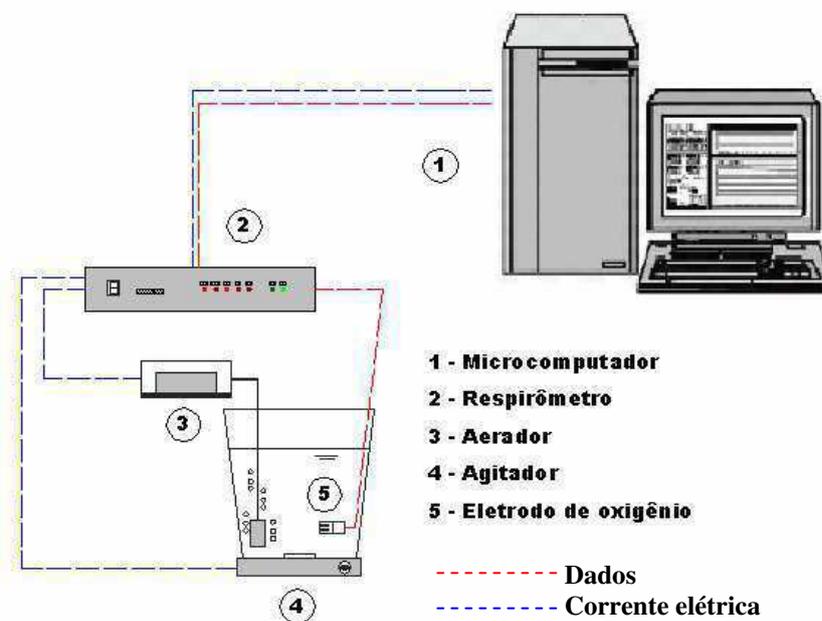


Figura 4.1 – Esquema do sistema montado para realização de testes respirométricos



Figura 4.2 – Sistema montado sem estar realizando testes



Figura 4.3 – Sistema montado funcionando

4.2.1 Descrição do teste

Diariamente na ETE é realizada amostragem dos tanques de aeração que se encontram em operação para que seja feita uma análise microbiológica do lodo.

Com isso é possível ter um dado a mais para análise de qual tanque se encontra em melhores condições operacionais associado com os dados de remoção de DQO, nutrientes, concentração de sólidos suspensos voláteis e teste de índice volumétrico de lodo.

Baseado nesses parâmetros indicava-se um tanque que apresentava as melhores características para serem realizados testes com o lodo.

Os tanques apresentam uma concentração média entre 4,5 gSST/L e 5,5 gSST/L, sendo ajustado, quando necessário, através do descarte do lodo dos tanques.

Uma amostra do licor misto (lodo coletado do tanque de aeração TA2 ou TA3) era colocada no reator de bancada (o beacker). Mergulhado no licor misto ficavam uma pedra porosa, para melhor distribuição do ar insuflado pelo aerador, e o eletrodo para oxigênio. Ambos, aerador e eletrodo, estavam conectados ao respirômetro, dele sendo comandados quanto ao acionamento e interrupção da aeração e para ele informando continuamente a concentração de OD do licor misto. A concentração de OD era mantida entre 1,5 mg/L e 2,5 mg/L (inclusive), alternando-se períodos com e sem aeração. O licor misto era mantido sempre em suspensão pelo agitador magnético. Durante os períodos sem aeração, a depleção de OD era registrada, sendo calculada a taxa de consumo de oxigênio, TCO, relativa a estes

períodos. Sempre que se iniciava um novo teste o respirômetro era calibrado e, quando necessário, trocava-se a membrana seletiva do eletrodo.

Foram realizados testes respirométricos preliminares e definitivos para cada poluente estudado. Os testes preliminares eram para definir as concentrações mínima e máxima do poluente prioritário a ser avaliado. Nesses testes não eram feitas análises cromatográficas, apenas se observava possível alteração do metabolismo das bactérias através da TCO durante a utilização do substrato. A definição das concentrações mínimas e máximas para o estudo, tinham como referência as concentrações médias e máximas determinadas na saída do tanque de equalização da CETREL. A razão de se escolher duas concentrações foi para que se pudesse verificar se havia alteração na taxa de volatilização do composto. No segundo teste eram coletadas amostras para análises cromatográficas.

Definidas as concentrações eram preparados dois beackers um com o licor misto coletado nos tanque de aeração da CETREL e outro com o efluente final da ETE. Alíquotas das amostras do licor misto e do efluente eram coletadas, antes de iniciar o teste, para análise de sólidos totais e suspensos (SST e SSV). Os testes com o efluente eram realizados com a finalidade de verificar a volatilização do poluente, servindo como referência para os testes respirométricos. Para tal os beackers com efluente e o poluente ficavam sob agitação, simultaneamente à realização do teste respirométrico. Após esses procedimentos, iniciava-se o teste respirométrico como descrito abaixo.

Seqüência dos Testes

Testes Preliminares

1. Inicialmente se determinava a respiração endógena dos microrganismos, a partir do fato que não havia substrato extracelular disponível, o que era verificado pela não variação da TCO (TCO endógena) quando esta atingia o menor valor.
2. Em seguida, adicionava-se substrato de fácil biodegradabilidade, por exemplo, para as bactérias heterotróficas, acetato de sódio e para as autotróficas, cloreto de amônio.

3. Após a utilização do substrato e o retorno à TCO endógena, adicionava-se o mesmo substrato e o composto em estudo em concentração conhecida.
4. Depois de novo retorno à TCO endógena, novamente era adicionado apenas o substrato, sem adição do poluente em estudo.

Testes Definitivos

- Nos testes definitivos, na etapa 3 anteriormente descrita, o composto em estudo era adicionado aos beackers alguns minutos após a adição do substrato, para que se tornasse mais evidente qualquer indício de inibição, o que seria observada pela queda no valor da TCO. Observa-se que a adição do poluente era feita quando registrado o segundo ponto acima da TCO endógena e no início do período sem aeração (ver Figura 4.4);
- Sem interromper aeração ou agitação, logo após a adição do poluente, coletavam-se alíquotas dos dois beackers simultaneamente através de um sifão para teste de cromatografia. As alíquotas coletadas eram deixadas repousar por 10 minutos, sendo daí o sobrenadante retirado para análise cromatográfica (momento 1);
- Sendo visualizada queda anormal da TCO, devida, provavelmente, a efeitos tóxicos ou inibidores, eram coletadas novas alíquotas dos beackers para análise cromatográfica (momento 2);
- Sendo visualizado aumento da TCO (cessado o efeito inibidor), após alguns minutos, eram coletadas novas amostra dos beackers como feito nos momentos anteriores (momento 3);
- Com o retorno à TCO endógena, era adicionado novamente o substrato (etapa 4 descrita anteriormente).
- No final do teste coletava-se amostra do licor misto para análise de SS e SSV.

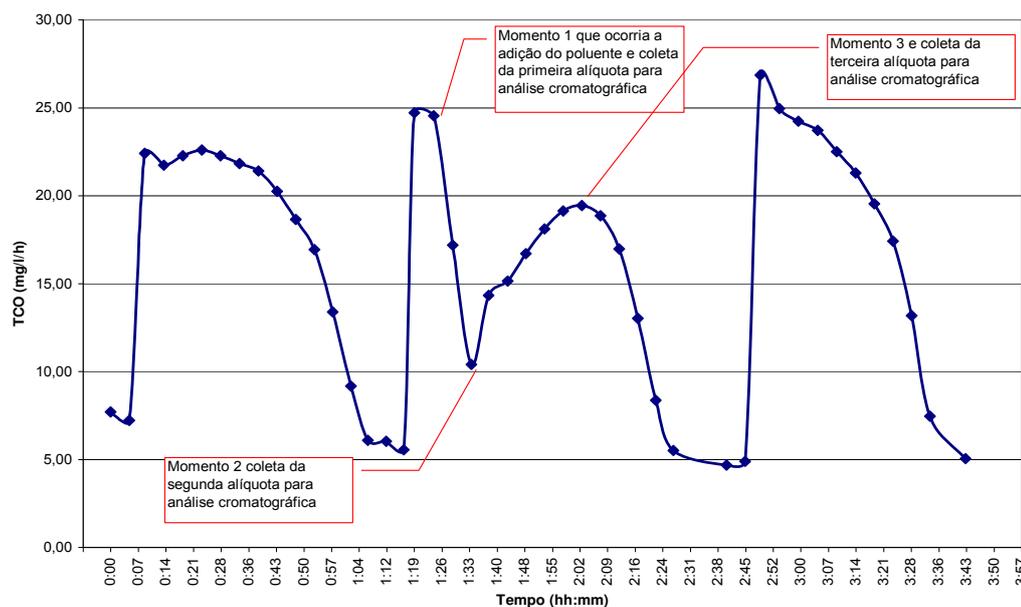


Figura 4.4 – Apresentação dos instantes em que eram coletadas alíquotas para análises cromatográficas na etapa 3 dos testes

Observa-se que, em alguns testes, não ocorriam efeitos inibidores ou tóxicos. Nestes testes também eram coletadas alíquotas em diferentes tempos.

4.3 TESTE DE TOXICIDADE COM BACTÉRIAS ANAERÓBIAS UTILIZANDO A AME

Os testes de toxicidade com lodo anaeróbio foram realizados no Laboratório de Biologia da CETREL. Os testes eram semelhantes ao da atividade metanogênica específica, AME, conforme descrito por Chernicharo (1997), exceto que determinada concentração de poluente prioritário investigado era adicionado antes da incubação do lodo e a produção de biogás era medida apenas durante 24 horas.

A Figura 4.5 esquematiza o sistema utilizado no teste, tendo como principais unidades um frasco funcionando como reator anaeróbio e outro como medidor da produção de metano. A Tabela 4.2 contém a relação e quantidade dos materiais utilizados durante o teste.

Tabela 4.2 – Descrição dos materiais usados

Frascos de vidro	10 unidades volume de 600 mL
Frasco de vidro	1 unidade volume de 1100 mL
Borrachhas usadas para evitar a perda do gás	11 unidades
Beacker	1 unidade
Proveta	1 unidade
Mangueiras	2 unidades
Agulhas	3 unidades
Incubadora para temperaturas entre 29,4°C (85°F) e 32,2°C (90°F)	1 unidade

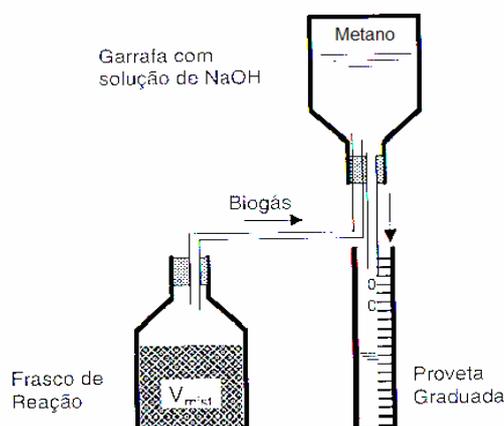


Figura 4.5 – Sistema de medição da produção de metano

4.3.1 Montagem do Teste de Atividade Metanogênica

Para o teste da AME era utilizado lodo anaeróbio proveniente de um reator UASB (upflow anaerobic sludge blanket) tratando efluente equalizado da CETREL. O lodo era colocado num frasco de 600mL. A esse lodo era adicionada uma solução tampão, rica em nutrientes e o substrato somando um volume de 500 mL. As características do lodo e a composição da solução tampão estão apresentadas nas Tabelas 4.3 e 4.4, respectivamente. O teste era realizado em uma incubadora com temperatura regulada para ficar entre 29,4°C e 32,2°C.

Tabela 4.3 – Identificação dos frascos e volume e concentração do lodo ,solução padrão e substrato utilizados nos testes

Frasco	Lodo		Solução tamponadora rica em nutrientes	Poluentes	
	Volume (mL)	Média da concentração SSV (g/L)		Volume (mL)	Nome
P01	300	48	200	Diclorometano	0
P02					55
P03					110
P04					165
P05					220
P01	300	33	200	Tolueno	0
P02					100
P03					200
P04					500
P05					1000
P01	300	22	200	Benzeno	0
P02					100
P03					200
P04					500
P05					1000
P01	300	36	200	MTBE	0
P02					50
P03					100
P04					200
P05					400

Nas amostras eram realizadas coletas para avaliação da concentração de lodo apenas na amostra em que não havia poluente, sendo esta amostra estendida para os demais frascos. Este procedimento era tomado por medida de segurança. A Tabela 4.3, mostra valores médios de sólidos suspensos voláteis dos testes realizados com lodo anaeróbio. Sempre colocou-se valores diferenciados de poluente em cada par de frascos nos testes realizados que se ter conhecimento do comportamento de acordo com o aumento da concentração.

Tabela 4.4 – Composição da solução tampão usada conforme Chernicharo (1997)

Solução	Reagentes	Concentração	Finalidade
1	KH ₂ PO ₄	1500 mg/L	Tampão
	K ₂ HPO ₄	1500 mg/L	
	NH ₄ Cl	500 mg/L	Macronutriente
	Na ₂ S.7H ₂ O	50 mg/L	
2	FeCl ₃ .6H ₂ O	2000 mg/L	Micronutriente
	ZnCl ₂	50 mg/L	
	CuCl ₂ .4H ₂ O	30 mg/L	
	MnCl ₂ .2H ₂ O	500 mg/L	
	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	50 mg/L	
	AlCl ₃	50 mg/L	
	CoCl ₃ .6H ₂ O	2000 mg/L	
	HCl (concentrado)	1 mL	

Ao frasco com lodo e solução tampão era adicionado substrato orgânico, acetato de sódio, em grande oferta.. Para a medição do metano produzido, usou-se o frasco de vidro de 1100 mL com hidróxido de sódio a 3%. O gás carbônico presente no biogás produzido ao passar pela coluna reagia com a solução alcalina, restando apenas o metano. O metano que se acumulava no fundo do frasco invertido, deslocava igual volume da solução alcalina para uma proveta graduada, permitindo assim a medição do volume do metano produzido.

4.3.2 Procedimento do teste

Do lodo usado no teste era coletada uma alíquota para análise da concentração de sólidos suspensos totais e voláteis. Era adicionada uma quantidade de lodo pré-estabelecida aos frascos de vidro (ver Tabela 4.3) juntamente com a solução tampão que continha os nutrientes necessários, resultando num volume de 500 mL. Após essa etapa se adicionava o acetato de sódio numa concentração de 1 gDQO/L.

Para cada teste com um determinado poluente eram utilizados 10 frascos reatores. Assim preparados os frascos para o teste, era então adicionado o composto a ser estudado. Para cada par de frasco era adicionado o poluente em diferentes concentrações, totalizando quatro, deixando um par de frascos sem adição do poluente para servir de referência da produção de biogás com lodo saudável. Então os frascos eram fechados de maneira que não possibilitasse a saída de biogás, agitados e colocados na incubadora na temperatura regulada e

descrita anteriormente. É válido dizer que os frascos não tinham agitação contínua, sendo agitados manualmente varias vezes ao dia.

Após 24 horas, procedia-se, então a medição do gás produzido, retirando-se o frasco da incubadora, agitando-o mais uma vez antes de conectá-lo ao frasco com hidróxido de sódio através de uma mangueira com agulha cirúrgica, nas duas pontas da mangueira, uma conectada ao frasco do hidróxido de sódio e outra no frasco com o lodo anaeróbio, ver Figura 4.5. Observava-se, antes da medição, o volume da solução alcalina e se as mangueiras e agulhas não estavam obstruídas.

4.4 PARÂMETROS ANALISADOS NOS TESTES COM LODO AERÓBIO

4.4.1 Parâmetros físico-químicos

Era realizadas análise de SS e SSV para o lodo coletado, outras variáveis como pH e IVL₃₀ eram acompanhadas pelos valores obtidos pela ETE.

Análises de sólidos suspensos e sólidos suspensos voláteis

As análises de sólidos eram realizadas pelo método gravimétrico segundo o Standard Methods (APHA et al., 1998).

Índice volumétrico de lodo

Índice volumétrico de lodo é o volume de lodo ocupado após decantado por 30 minutos em proveta de vidro ou cone, por grama de sólido suspenso total. O IVL era determinado segundo o Standard Methods (APHA et al., 1998) sem haver diluição.

Potencial Hidrogeniônico

Determinado de acordo com o Standard Methods (APHA et al., 1998) pelo método eletrométrico.

4.4.2 Análises cromatográficas

Eram realizadas análises cromatográficas de voláteis de interesse nos testes.

Tabela 4.5 – Freqüência de amostras para cromatografia

Licor misto	3 amostras por teste
Efluente	3 amostras por teste
Solução com composto	1 amostra por teste

As análises cromatográficas eram realizadas pelo método Purge and Trap (EPA – 8260B) modificado para análise com Head–Space.

4.4.3 Análise da TCO

A taxa de consumo de oxigênio (TCO) é um parâmetro utilizado para a verificação da capacidade metabólica das bactérias do lodo, refletindo a velocidade em que ocorre a redução da concentração de OD no licor misto. O teste é realizado de forma semi-contínua por respirômetro do tipo aberto. Com o uso de um software são geradas planilhas com os valores de temperatura, OD e TCO, de maneira que, posteriormente, possam ser trabalhados os dados numa planilha Excel ou Matlab, por exemplo.

O respirômetro realiza o cálculo da TCO através do método clássico. Para ocorrer o teste é necessário que existam duas etapas, a primeira com a oferta de oxigênio e a outra sem oferta do oxigênio, apenas o consumo e redução da concentração de OD. Para isso, era necessário definir dois limites, o superior onde havia a interrupção da aeração e o mínimo onde a aeração era iniciada. Nos testes feitos a concentração máxima de OD fornecida era de 2,5mg/L e a inferior era de 1,5 mg/L. A depleção de OD durante o período sem aeração é registrada pelo software que calcula a TCO pelo método da regressão linear.

4.4.3.1 Uso da TCO no balanço de massa do material orgânico

A TCO é muito importante para o cálculo da matéria orgânica adicionada. Inicialmente, era adicionada uma quantidade sabida de matéria orgânica de fácil biodegradabilidade (acetato de sódio p. ex.) e, com o auxílio da TCO após o tratamento dos dados fornecidos pelas planilhas era calculado quanto que a amostra consumiu de oxigênio e, com isso, era verificado se estava de acordo com a literatura. Segundo van Haandel e Marais (1999), 1/3 do material é oxidado e 2/3 é convertido em novas células. Na Figura 4.6 mostra um comportamento típico do consumo de oxigênio das bactérias pelo consumo de acetato de sódio, sendo este o gráfico visualizado no monitor no computador.

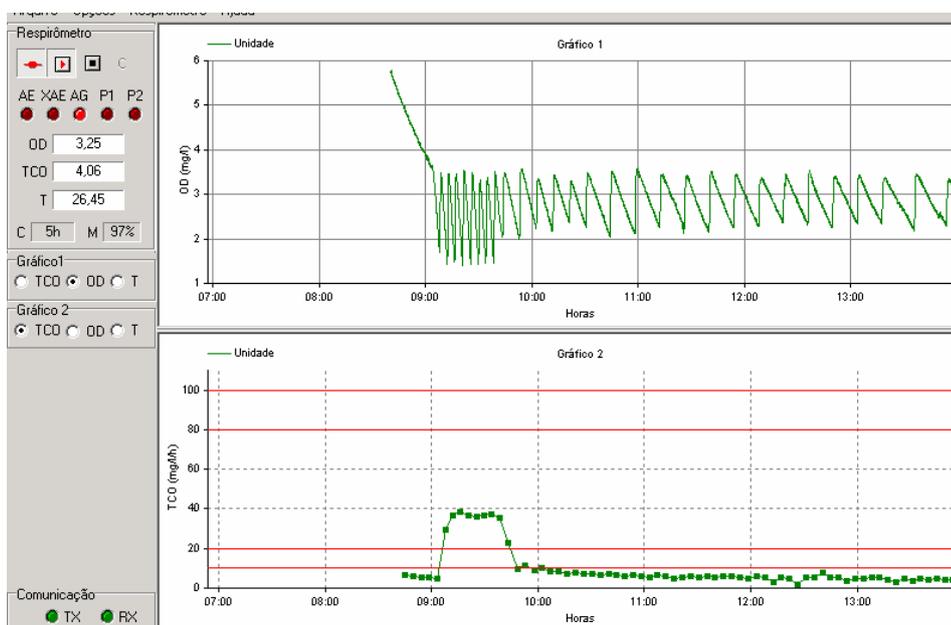


Figura 4.6 – Gráfico da TCO de heterotróficas

4.4.3.2 Uso da TCO para cálculo do material nitrogenado

Os testes realizados com a TCO também podem ser utilizados para ter conhecimento sobre o material nitrogenado adicionado, com a intenção de ser obtido conhecimento sobre o comportamento das bactérias autotróficas. Para isso era adicionado ao Beacker com amostra do licor misto uma quantidade conhecida de cloreto de amônio (NH_4Cl) em solução preparada na Cetrel e analisada em testes laboratoriais.

Adicionava-se volume do substrato, de modo que era conhecida a concentração adicionada. Através dos valores obtidos nas planilhas geradas pelo software, calculava-se a quantidade de oxigênio consumida para oxidar a amônia adicionada e a partir daí, verificar se os valores estão de acordo com os valores propostos pela literatura. Na Figura 4.7 observa-se comportamento obtido com a adição do cloreto de amônio para as bactérias autotróficas.

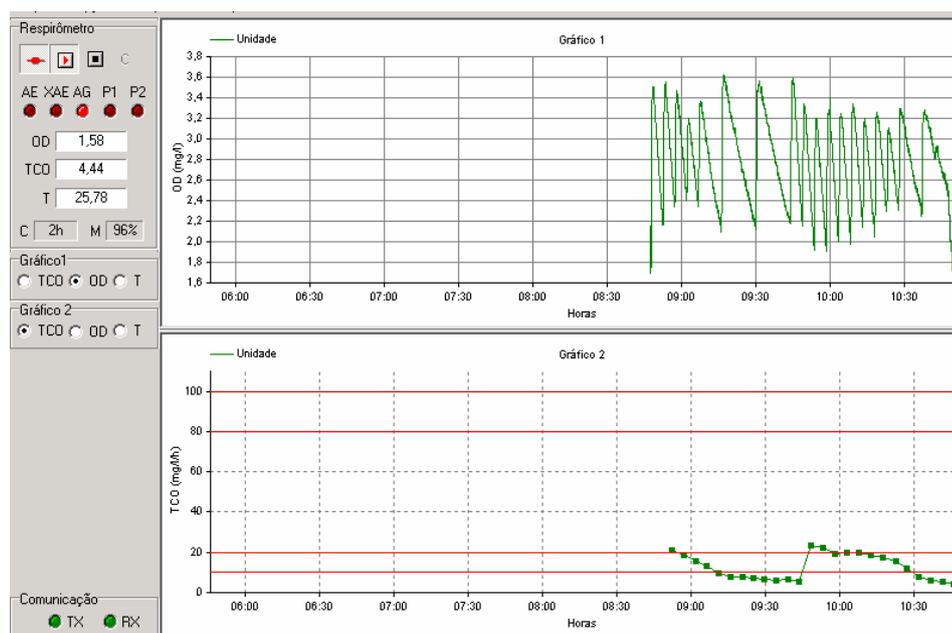


Figura 4.7 – Gráfico característico do gráfico da TCO de bactérias autotróficas

4.4.4 Cálculo do consumo de oxigênio

O cálculo do consumo de oxigênio seguiu o sugerido pelo Manual do Respirômetro V3.2C. O cálculo do oxigênio consumido pela respiração exógena é feito pelo cálculo da área hachurada do gráfico obtido pelo TCO (Figura 4.8), a área situada abaixo corresponde à TCO endógena, o qual não é computada no consumo do oxigênio. Para o cálculo da área é feita uma integração da área ou é considerado que a área é composto de vários trapézios. A área de cada trapézio é formada pelos valores de duas TCO's consecutivas e sua projeção no eixo da abscissa é dada por:

$$A_n = (TCO_n + TCO_{n+1})/2 * (t_{n+1} - t_n)$$

Onde:

A_n = área debaixo da curva entre os momentos t_n e t_{n+1}

TCO_n = TCO exógena no momento t_n

A área total é a soma de todos os trapézios :

$$A_{\text{exo}} = \sum_N A_n$$

Onde

N = número de pontos da TCO exógena.

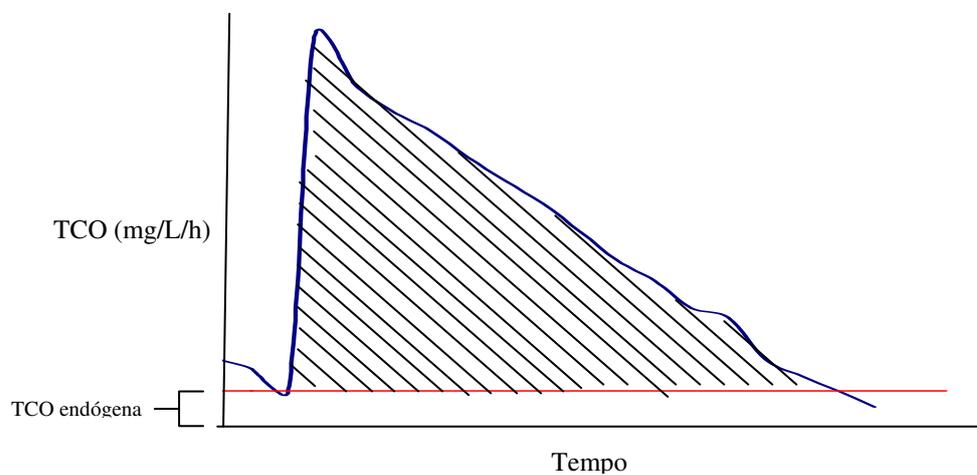


Figura 4.8 – Área utilizada para cálculo do consumo de oxigênio

4.5 OS POLUENTE ESPECÍFICOS INVESTIGADOS

4.5.1 Diclorometano

A Portaria CRA nº 4.517 de 16/07/2004 com validade até 16/07/2009 normaliza o lançamento deste composto no ambiente, por parte da CETREL, no Estado da Bahia.

A ocorrência média do diclorometano no afluente da ETE da CETREL é de aproximadamente 1,5 mg/L, ocorrendo uma remoção média de 87% no sistema de lodo ativado, chegando, com alguma frequência, a se observar remoção de pouco mais de 98%, sendo assim muito boa a eficiência de remoção do composto.

Observa-se que quando ocorre concentração de diclorometano no afluente, em um único dia, acima de 1,0 mg/L é provável que a concentração no efluente seja superior à estabelecida pela norma, que é de 50 µg/L. Mas quando ocorre numa seqüência de dias, valores acima ou próximos de 1,0 mg/L, é possível que nos dias seguintes, mesmo que as concentrações de entrada sejam menores que 1,0 mg/L, não se observe uma remoção até os valores exigidos por norma. Então, mesmo que a concentração de 1,0 mg/L não seja causadora de toxicidade aguda, é importante que seja controlada no afluente para não ultrapassar os limites impostos pelo órgão de controle ambiental.

4.5.2 Tolueno

Composto presente no afluente da ETE sem ter indícios de que já tenha causado danos ao sistema de tratamento da Cetrel. Trata-se de um composto também legislado pela Portaria CRA nº 4.517, que limita a concentração de tolueno para lançamento no mar em 80 µg/L.

A concentração média de tolueno no afluente da ETE da Cetrel é de aproximadamente 370 µg/L, enquanto que no ETF (Efluente Tratado Final) é, em média, 6,0 µg/L. Sendo a precisão do método cromatógrafo de 5,0 µg/L, fica caracterizada uma excelente remoção do poluente na ETE da CETREL.

4.5.3 Benzeno

Sendo um produto das indústrias petroquímicas, encontra-se sempre presente no afluente da ETE Cetrel. Trata-se de um composto bastante utilizado industrialmente, sendo importante legislar seu valor limite de lançamento no corpo receptor. A Portaria CRA nº 4.517 estabelece o valor limite de 140 µg/L para lançamento no mar.

O benzeno ocorre no afluente da CETREL numa concentração média de 605 µg/L e uma concentração média no ETF de 6,5 µg/L, sendo a precisão do método até concentrações de 5,0 µg/L, apresenta assim uma remoção média de 99%.

4.5.4 MTBE (Metil terc – butil éter)

Por se tratar de um composto com alto grau de solubilidade, esse poluente foi também avaliado quanto à sua toxicidade aguda.

No afluente equalizado da CETREL o metil terc – butil éter apresenta-se com concentração média de aproximadamente 2200 µg/L e no efluente final uma concentração média de aproximadamente 200 µg/L, sendo sua remoção média de 90%.

A Tabela 4.6 resume as concentrações médias dos 4 poluentes específicos investigados, a remoção média desses poluentes e as concentrações limites para lançamento em corpos receptores impostas pelo Conselho Regional Ambiental, segundo Portaria nº 4.517.

Tabela 4.6 – Concentrações médias e máximas no afluente, média no efluente e limitada pelo CRA dos quatro poluentes investigados. A eficiência média de remoção também está indicada

	Diclorometano	Tolueno	Benzeno	MTBE
Concentração média no afluente (µg/L)	1500	370	605	2200
Concentração máxima no afluente (µg/L)	63900	4400	23300	48800
Concentração média no efluente (µg/L)	45	6	6,5	200
Remoção média da ETE (%)	87	97	97	85
Limite CRA (µg/L)	50	80	140	Não relacionado na Portaria nº 4.517

5 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

5.1 LODO AERÓBIO (BACTÉRIAS HETEROTRÓFICAS)

As Tabelas 5.1 a 5.4 contêm os resultados dos testes respirométricos realizados com lodo aeróbio heterotrófico, submetidos a diferentes concentrações dos poluentes investigados. Nas colunas pode-se observar as concentrações aplicadas, a TCO exógena máxima antes e depois da aplicação do poluente e o consumo de oxigênio (porcentagem) relativo ao catabolismo oxidativo antes e depois da adição do poluente. Observa-se que o percentual oxidativo foi calculado com relação à DQO do substrato adicionado (acetato de sódio numa concentração de 100mgDQO/L).

A Tabela 5.1 contém os resultados dos testes com o diclorometano. As concentrações de diclorometano aplicadas variaram de 100mg/L até 6000mg/L. Foram realizados 4 testes com a concentração de 100mg/L, por ser esta uma concentração razoavelmente próxima da máxima registrada na entrada da ETE da CETREL. Com as demais concentrações realizou-se apenas 1 (um) teste. Observa-se, na Tabela 5.1, que para as concentrações de 100mg/L e 500mg/L houve um aumento no valor da TCO exercida de 20 a 23%. Para as concentrações maiores (de 1000mg/L a 6000mg/L) praticamente não houve variação no valor da TCO.

Tabela 5.1 – Resultados dos testes respirométricos para bactérias heterotróficas com o poluente diclorometano

Concentrações (mg/L)	TCO _{máx} (mg/L/h) 1ª curva	TCO _{máx} (mg/L/h) 3ª curva	Aumento/redução na TCO _{máx}	Consumo de OD 1ª curva	Consumo de OD 3ª curva
100	65	80	23%	30%	30%
100	90	110	22%	28%	30%
100	71	85	20%	28%	32%
100	66	80	21%	27%	29%
500	72	88	22%	23%	29%
1000	95	96	1%	29%	29%
2000	70	72	3%	20%	21%
4000	75	78	4%	27%	31%
6000	66	70	6%	33%	34%

A Tabela 5.2 contém os resultados dos testes com tolueno. As concentrações de tolueno aplicadas foram de 10mg/L e 45mg/L. Foram realizados 2 testes com cada uma das duas concentrações. Observa-se, na Tabela 5.2, que para as duas concentrações trabalhadas houve um aumento no valor da TCO.

Tabela 5.2 – Resultados dos testes respirométricos para bactérias heterotróficas com o poluente tolueno

Concentrações (mg/L)	TCO _{máx} (mg/L/h) 1ª curva	TCO _{máx} (mg/L/h) 3ª curva	Aumento/redução na TCO _{máx}	Consumo de OD 1ª curva	Consumo de OD 3ª curva
10	42	53	26%	30%	34%
10	49	64	31%	26%	30%
45	59	71	20%	24%	26%
45	50	53	6%	28%	30%

A Tabela 5.3 contém os resultados dos testes com o benzeno. As concentrações de benzeno aplicadas variaram de 5mg/L até 100mg/L. Foi realizado apenas 1 teste com concentração de 5mg/L e 50mg/L. Com a concentração de 100mg/L foram realizados 2 testes. Observa-se, na Tabela 5.3, que para as concentrações de 5mg/L e 50mg/L houve um aumento no valor da TCO exercida de 9 e 21% respectivamente. Para a concentração de 100mg/L houve em um teste uma pequena queda na TCO máxima exercida e no outro teste houve aumento na TCO. Em todos os testes houve praticamente o mesmo percentual oxidativo antes e depois da adição do poluente benzeno.

Tabela 5.3 – Resultados dos testes respirométricos para bactérias heterotróficas com o poluente benzeno

Concentrações (mg/L)	TCOmáx (mg/L/h) 1ª curva	TCOmáx (mg/L/h) 3ª curva	Aumento/redução na TCOmáx	Consumo de OD 1ª curva	Consumo de OD 3ª curva
5	35	38	9%	28%	29%
50	52	63	21%	28%	28%
100	30	28	-7%	23%	25%
100	25	33	32%	20%	23%

A Tabela 5.4 contém os resultados dos testes com o MTBE. A concentração de MTBE aplicada foi de 1000mg/L. Foram realizados 2 testes com concentração de 1000mg/L, sendo esta uma concentração bastante superior a máxima registrada na entrada da ETE da CETREL. Observa-se na Tabela 5.4, que para a concentração de 1000mg/L houve uma pequena variação da TCO. O percentual oxidativo antes e depois da adição do poluente praticamente não muda.

Tabela 5.4 – Resultados dos testes respirométricos para bactérias heterotróficas com o poluente MTBE

Concentrações (mg/L)	TCOmáx (mg/L/h) 1ª curva	TCOmáx (mg/L/h) 3ª curva	Aumento/redução na TCOmáx	Consumo de OD 1ª curva	Consumo de OD 3ª curva
1000	29	28	-3%	20%	20%
1000	45	47	4%	24%	25%

5.2 LODO AERÓBIO (BACTÉRIAS AUTOTRÓFICAS)

As Tabelas 5.5 a 5.8 contêm os resultados dos testes respirométricos realizados com lodo aeróbio autotrófico submetido a diferentes concentrações dos poluentes investigados. Nas colunas pode-se observar as concentrações aplicadas, a TCO exógena máxima antes e depois da aplicação do poluente, o percentual de aumento ou queda da TCO após a adição do poluente e o consumo de oxigênio relativo à oxidação do material nitrogenado adicionado antes e depois da adição do poluente.

A Tabela 5.5 contém os resultados dos testes com o diclorometano. As concentrações de diclorometano aplicadas variaram de 10mg/L até 100mg/L. Foram realizados 4 testes com concentração de 10mg/L. Com as demais concentrações foram realizadas dois testes com aplicação de 50mg/L e uma com 100mg/L.

Observa-se na Tabela 5.5 que para todas as concentrações, houve uma redução no valor da TCO máxima exercida.

Tabela 5.5 – Resultados dos testes respirométricos para bactérias autotróficas com o poluente diclorometano

Concentrações (mg/L)	TCOmáx (mg/L/h) 1ª curva	TCOmáx (mg/L/h) 3ª curva	Aumento/redução na TCOmáx	Consumo de OD (mg/L) 1ª curva	Consumo de OD (mg/L) 3ª curva
10	25	20	-20%	21	13
10	15	11	-27%	12	9
10	18	13	-28%	12	9
10	20	18	-10%	11	9
50	12	7	-42%	12	7
50	18	15	-17%	14	8
100	38	25	-34%	22	11

A Tabela 5.6 contém os resultados dos testes com tolueno. As concentrações de tolueno aplicadas variaram de 5mg/L até 5000mg/L. Foram realizados no mínimo dois testes com cada concentração. Observa-se, na Tabela 5.6, que para as concentrações testadas houve uma queda no valor da TCO em pelo menos um teste, resultando num percentual negativo após a adição do poluente. Para as concentrações de 5000mg/L houve variação no valor da TCO nos dois testes.

Tabela 5.6 - Resultados dos testes respirométricos para bactérias autotróficas com o poluente tolueno

Concentrações (mg/L)	TCOmáx (mg/L/h) 1ª curva	TCOmáx (mg/L/h) 3ª curva	Aumento/redução na TCOmáx	Consumo de OD (mg/L) 1ª curva	Consumo de OD (mg/L) 3ª curva
5	13	14	8%	10	9
5	25	21	-16%	14	14
50	23	21	-9%	15	16
50	24	23	-4%	12	12
50	15	16	7%	12	12
500	21	21	0%	14	12
500	25	24	-4%	15	14
5000	27	21	-22%	15	12
5000	27	26	-4%	16	17

A Tabela 5.7 contém os resultados dos testes com o benzeno. As concentrações de benzeno aplicadas variaram de 1mg/L até 50mg/L. Observa-se, na Tabela 5.7, que, para todas as concentrações investigadas, houve um aumento no valor da TCO, exceto nos testes com adição de 2mg/L e 5mg/L, que resultaram na redução da TCO após adição do poluente.

Tabela 5.7 – Resultados dos testes respirométricos para bactérias autotróficas com o poluente benzeno

Concentrações (mg/L)	TCOmáx (mg/L/h) 1ª curva	TCOmáx (mg/L/h) 3ª curva	Aumento/redução na TCOmáx	Consumo de OD (mg/L) 1ª curva	Consumo de OD (mg/L) 3ª curva
1	22	24	9%	11	11
2	23	19	-17%	11	11
5	25	23	-8%	11	10
5	15	18	20%	10	11
5	22	22	0%	14	13
10	16	16	0%	10	10
50	25	30	20%	10	11

A Tabela 5.8 contém os resultados dos testes com o MTBE. As concentrações de MTBE aplicadas variaram de 10mg/L até 500mg/L. Foram realizados 6 testes, tendo sido duas vezes com as concentrações de 100mg/L e 500mg/L. Com as demais concentrações foi realizada apenas 1 (um) teste. Observa-se, na Tabela 5.8, que, para as concentrações de 10mg/L a 100mg/L, não houve variação no valor da TCO exercida. Para as concentrações de 500mg/L, no entanto, houve variações, observando-se aumento e diminuição.

Tabela 5.8 – Resultados dos testes respirométricos para bactérias autotróficas com o poluente MTBE

Concentrações (mg/L)	TCOmáx (mg/L/h) 1ª curva	TCOmáx (mg/L/h) 3ª curva	Aumento/redução na TCOmáx	Consumo de OD (mg/L) 1ª curva	Consumo de OD (mg/L) 3ª curva
10	15	15	0%	14	12
50	18	18	0%	17	15
100	12	12	0%	10	10
100	16	16	0%	13	14
500	12	14	17%	11	12
500	15	14	-7%	12	12

5.3 LODO ANAERÓBIO

As Tabelas 5.9 a 5.12 contêm os resultados dos testes respirométricos realizados com lodo anaeróbio submetidos a diferentes concentrações dos poluentes investigados. Nas colunas pode-se observar as concentrações aplicadas dos poluentes, o volume de biogás medido nos diferentes frascos e a perda percentual de produção do biogás relativa à prova em branco (frasco sem poluente).

Na Tabela 5.9 para o diclorometano foram adicionadas concentrações entre 55mg/L e 220mg/L. Observa-se que à medida que aumenta a concentração do

poluente é reduzida a produção do biogás. Para cada concentração foram feitos dois testes sendo cada um deles em duplicata.

Tabela 5.9 – Teste com diclorometano para lodo anaeróbio

	Concentrações	Volume de gás liberado (mL)	Perda de produção (%)
Teste 1	0,00	77	0
	55,00	37	52
	110,00	28	64
	165,00	18	77
	220,00	16	79
Teste 2	0,00	143,5	0
	55,00	65	55
	110,00	40	72
	165,00	24,5	83
	220,00	20	86

Na Tabela 5.10 se encontram os resultados de três testes com tolueno onde foram adicionadas concentrações entre 100mg/L e 1000mg/L. Observa-se que à medida que aumenta a concentração do poluente é reduzida a produção do biogás. Os testes foram feitos em duplicata.

Tabela 5.10 – Teste com tolueno para lodo anaeróbio

	Concentrações	Volume de gás liberado (mL)	Perda de produção (%)
Teste 1	0	108	0
	100	92	15
	200	96	11
	500	62	43
	1000	43	60
Teste 2	0	140	0
	100	110	21
	200	107	24
	500	95	32
	1000	49	65
Teste 3	0	59	0
	100	42,5	28
	200	42	29
	500	30	49
	1000	15	75

Na Tabela 5.11 encontram-se os resultados dos testes com benzeno nestes testes foram adicionadas concentrações entre 100mg/L e 1000mg/L. Observa-se que à medida que aumenta a concentração do poluente é reduzida a produção do biogás. Para cada concentração foram feitos dois testes sendo cada um deles em duplicata.

Tabela 5.11 – Teste com benzeno para lodo anaeróbio

	Concentrações	Volume de gás liberado (mL)	Perda de produção (%)
Teste 1	0,00	45	0
	100,00	40,5	10
	200,00	39,6	12
	500,00	26	42
	1000,00	18	60
Teste 2	0,00	48	0
	100,00	41	14
	200,00	41	14
	500,00	25	48
	1000,00	16,5	65

Na Tabela 5.12 se encontram os resultados dos testes com MTBE. Foram avaliados concentrações entre 50mg/L e 400mg/L. Observa-se um aumento ou perda da produção do biogás à medida que a concentração do poluente aumentava. Para cada concentração foram feitos dois testes sendo cada um deles em duplicata.

Tabela 5.12 – Teste com MTBE para lodo anaeróbio

	Concentrações	Volume de gás liberado (mL)	Perda de produção (%)
Teste 1	0	34	0
	50	28	17
	100	23	33
	200	17	50
	400	13	62
Teste 2	0	42	0
	50	36,5	13
	100	30	29
	200	21	50
	400	19	54

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os dados obtidos através dos testes respirométricos realizados com lodo aeróbio e anaeróbio, para avaliar a toxicidade de quatro poluentes específicos: diclorometano ou cloreto de metileno, tolueno, benzeno e metil terc-butil-eter (MTBE). Também são apresentados os resultados dos testes realizados para avaliar os mecanismos de remoção desses poluentes, já que, na ETE da CETREL, esses podem ser removidos por dessorção, adsorção ou oxidação.

São apresentados os resultados obtidos quanto à perda da capacidade metabólica do lodo aeróbio e anaeróbio e ao mecanismo de redução dos compostos estudados. Mostra-se também o que ocorre com os compostos investigados na planta da ETE Cetrel, identificando-se a partir de quais concentrações no afluente ocorre violação das normas impostas à ETE para lançamento no corpo receptor.

Baseado no freqüente uso, em outras literaturas e estudos, foi adotado, neste trabalho, um valor de 50% da concentração letal ou perda de capacidade metabólica, como referência para prever concentrações capazes de causar danos às bactérias estudadas e apresentadas adiante.

6.2 TOXICIDADE DOS POLUENTES AO LODO AERÓBIO

6.2.1 Testes de toxicidade com bactérias heterotróficas aeróbias

A Figura 6.1 apresenta um respirograma típico do lodo coletado dos tanques de aeração do sistema de lodo ativado da CETREL. Especificamente para esse lodo a TCO máxima (após a adição de acetato de sódio) e mínima (TCO endógena) foram de aproximadamente 50 e 5mg/l/h, respectivamente.

O gráfico da TCO permite calcular o consumo total de oxigênio pelas bactérias heterotróficas para utilização do substrato acetato de sódio. Neste respirograma, onde foram adicionados 100mgDQO/L na forma de acetato de sódio, a demanda de oxigênio foi de 29mg/L correspondendo a aproximadamente 30% da DQO adicionada, considerando que um terço da DQO adicionada corresponde a demanda de oxigênio para o catabolismo bacteriano, garante assim a boa qualidade do teste com o respirograma. O fato que a TCO máxima exógena (45 mg/L/h) é em torno de 9 vezes maior que a TCO endógena (5 mg/L/h) indica um lodo de boa capacidade metabólica.

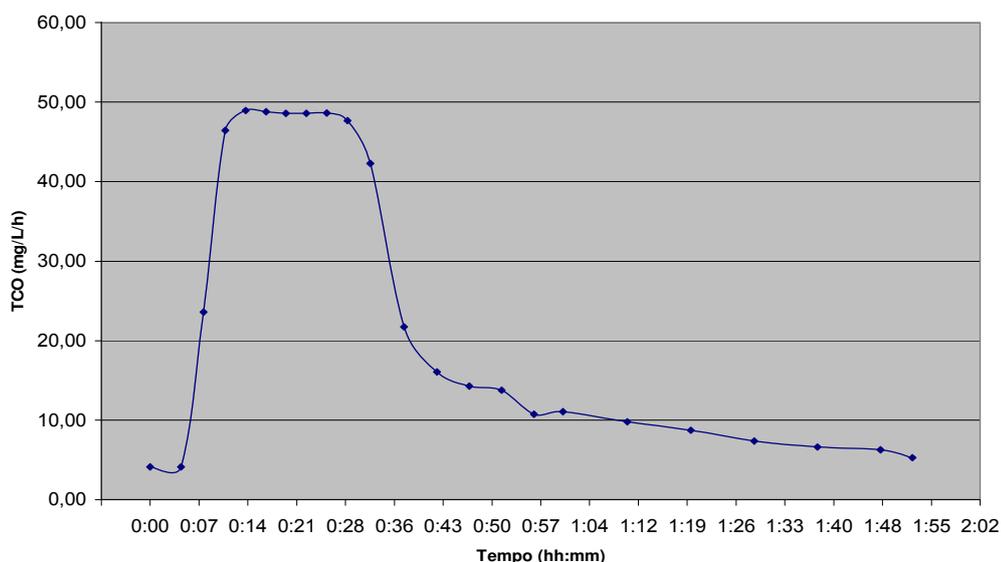


Figura 6.1 – Gráfico da TCO característica de bactérias heterotróficas do lodo da ETE Cetrel

6.2.1.1 Heterotróficas e Diclorometano (Cloreto de metileno)

Nos testes realizados com o diclorometano foram utilizadas concentrações compatíveis com as de chegada na ETE e também com concentrações bem acima da média ou do valor máximo registrado, chegando-se a realizar testes com concentrações de até cem vezes superior às encontradas no afluente (provavelmente improváveis que ocorram no afluente equalizado da CETREL).

Os testes evidenciaram que, quando adicionado o composto biodegradável na mesma concentração antes e após a adição do diclorometano, não ocorriam mudanças significativas no tempo de oxidação do material biodegradável, nem nos valores mínimo e máximo da TCO, significando que a capacidade metabólica do acetato pelo lodo não era alterada pela adição de diclorometano.

A Figura 6.2 mostra um teste típico realizado com lodo aeróbio tendo como poluente específico diclorometano (1000mg/L) e substrato biodegradável acetato de sódio (100mg/L). Observa-se nessa figura que as variações nos valores da TCO mínima (endógena) e máxima (exógena) ficaram levemente mais altas após a adição do poluente diclorometano, numa concentração de 1000mg/L. Houve consumo de diclorometano irrelevante quando comparado com a DQO adicionada. Nos gráficos correspondentes à primeira e à terceira adições do acetato de sódio como substrato, observou-se que houve um consumo equivalente de oxigênio que não foi alterado devido à aplicação do poluente. Nos dois gráficos houve um consumo de oxigênio para o catabolismo bacteriano correspondente a 29% da DQO adicionada. Isso confirma a confiabilidade dos testes realizados com respirômetro.

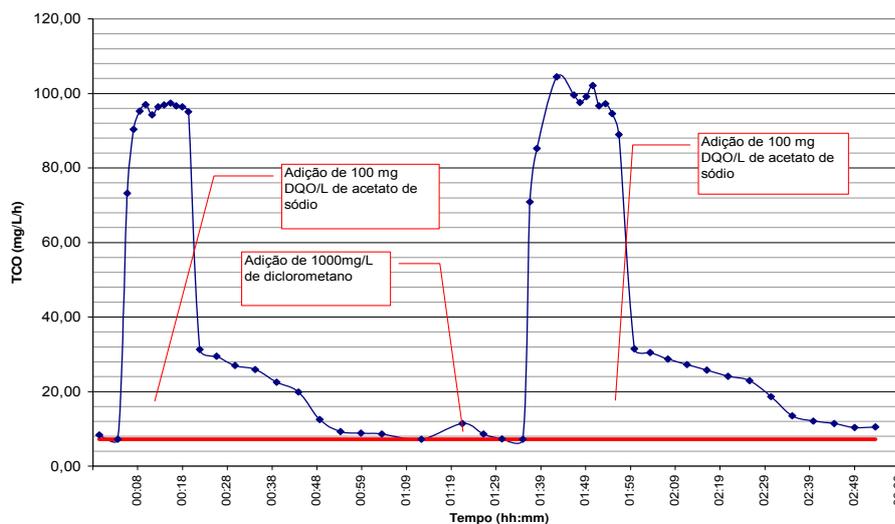


Figura 6.2 – Respirograma onde se vê o desenvolvimento da TCO exercida por bactérias heterotróficas aeróbias com adição de acetato de sódio como substrato e 1000mg/L de diclorometano

6.2.1.2 Heterotróficas e Tolueno

Foram realizados testes com bactérias heterotróficas aeróbias, tendo como poluente específico o tolueno, em concentrações que variaram de um mínimo de 10000 μ g/L ou 10mg/L (praticamente o dobro do valor máximo registrado de 4,5mg/L no afluente da ETE Cetrel, ver Tabela 4.6), até concentrações de 45,0mg/L. Para todas as concentrações testadas as bactérias se mostraram bastante resistentes, pois não foi observada queda na sua capacidade metabólica.

Os respirogramas obtidos mostram que o tempo necessário para degradar o substrato, antes e depois da adição do poluente, foi praticamente igual, com pequeno acréscimo no terceiro instante (quando adicionado apenas o substrato), como também foi para chegar à TCO máxima exercida, mostrando não ter efeitos tóxicos agudos sobre as bactérias heterotróficas aeróbias em concentrações de até 45,5mg/L.

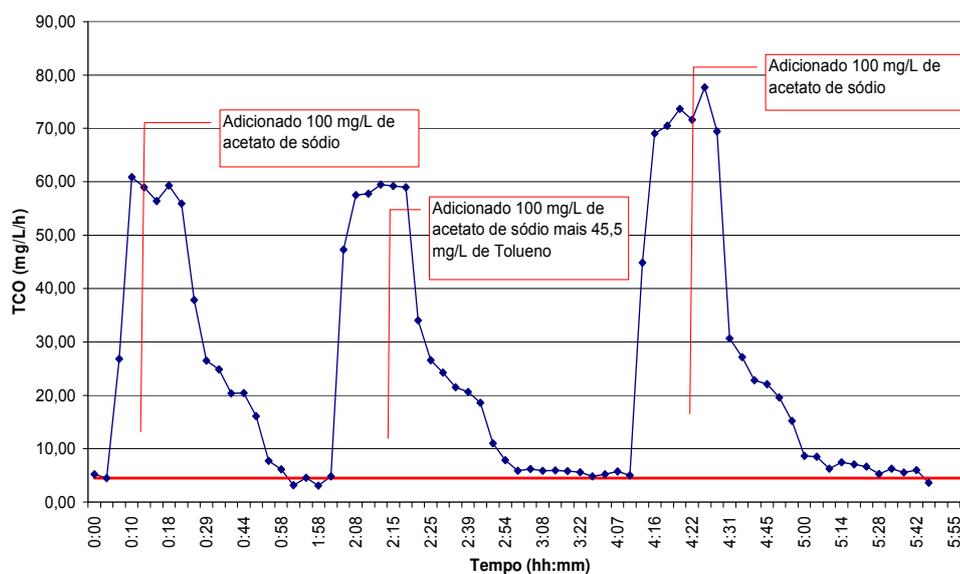


Figura 6.3 – Respirograma onde se vê o desenvolvimento da TCO exercida por bactérias heterotróficas aeróbias com adição de acetato de sódio como substrato e 45,5 mg/L de tolueno

No teste da Figura 6.3 foram adicionados, em três instantes, 100mgDQO/L (como acetato de sódio), tendo sido o consumo de oxigênio nas primeira e terceira curvas equivalentes a 70% e 78%, respectivamente, da DQO adicionada.

6.2.1.3 Heterotróficas e Benzeno

Aplicaram-se concentrações de benzeno quatro vezes mais altas (100mg/L) que a máxima registrada no afluente da ETE da CETREL (ver Tabela 4.6). Do benzeno, por ser um aromático como o tolueno, era esperado um comportamento semelhante ao do tolueno, e isso foi mostrado nos testes. Não houve indícios de toxicidade para as bactérias heterotróficas.

A Figura 6.4 é um respirograma típico dos testes respirométricos com benzeno. Vê-se na figura que houve um aumento de aproximadamente 15% no valor da TCO máxima quando adicionado o substrato (100mg/L de acetato de sódio) após a aplicação do poluente, mantendo-se este aumento após nova adição do substrato. A TCO endógena não sofreu alteração.

Observou-se, ainda, que não houve aumento do consumo de oxigênio, quando comparadas a primeira e a terceira curvas da TCO após adição do acetato de sódio. Nos dois instantes houve a adição de 100mgDQO/L do substrato e foi observado um consumo de 28mg/L de oxigênio, de acordo com o

cálculo da área, considera-se que não houve efeito tóxico agudo sobre as bactérias.

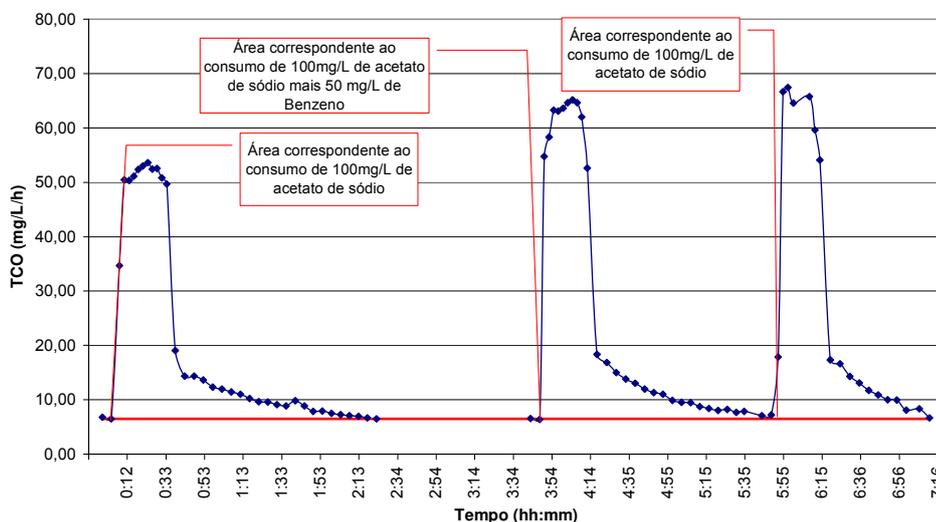


Figura 6.4 – Respirograma onde se vê o desenvolvimento da TCO exercida por bactérias heterotróficas aeróbias com adição de acetato de sódio como substrato e 50 mg/L de benzeno

6.2.1.4 Heterotróficas e Metil terc – butil éter, MTBE

Assim como com os outros poluentes, os testes de toxicidade com o MTBE foram realizados utilizando-se concentrações superiores às já registradas no afluente da ETE da CETREL (ver Tabela 4.6).

Os resultados dos testes mostraram que não há toxicidade aguda para o grupo bacteriano das heterotróficas aeróbias, mesmo para concentrações de até 1g/L. Essa constatação já era esperada, pois, como descrito por Baird (2002), o MTBE não é um composto que apresenta potencial de toxicidade aguda.

Pode ser observado na Figura 6.5, nos instantes em que houve adição de acetato de sódio, antes e depois da adição do MTBE, que a TCO máxima foi praticamente a mesma, assim como o consumo de oxigênio para degradação do substrato adicionado. Na primeira e terceira adições de acetato de sódio foi colocado 100mgDQO/L e houve um consumo equivalente a 62% e 59%, respectivamente, da DQO adicionada.

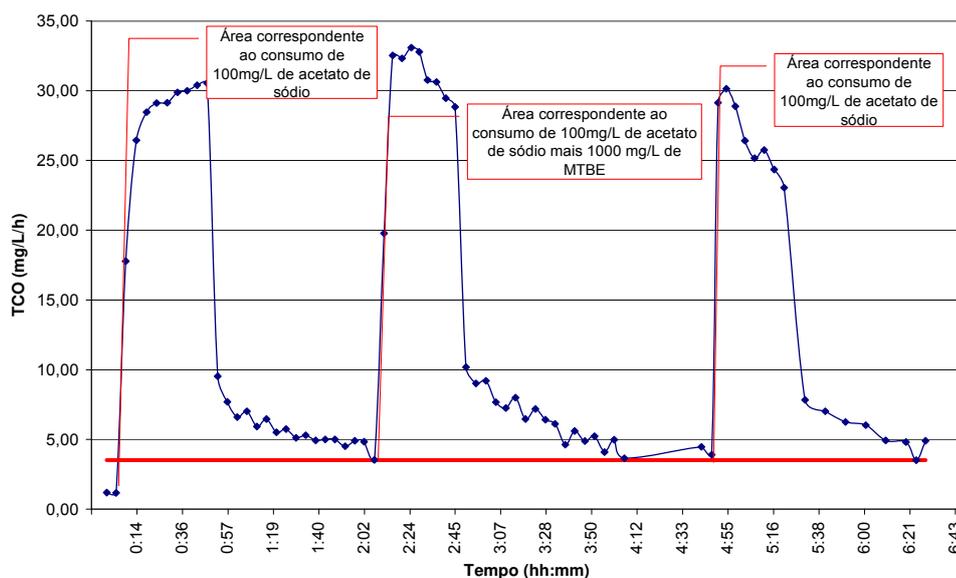


Figura 6.5 – Respirograma onde se vê o desenvolvimento da TCO exercida por bactérias heterotróficas aeróbias com adição de acetato de sódio como substrato e 1000mg/L de MTBE

É importante observar que valores tão elevados como o de 1000mg/L provavelmente nunca vão ser encontradas no afluente da CETREL. Efluentes industriais com concentrações elevadas como essa, certamente seria considerado a recuperação desse poluente para reduzir o consumo e o desperdício.

O que foi percebido nos testes foi uma atividade semelhante das bactérias antes e depois da aplicação do MTBE, quando comparados sua capacidade metabólica máxima através da TCO e o tempo necessário para oxidar a mesma quantidade de matéria orgânica.

6.2.2 Testes de Toxicidade com bactérias autotróficas aeróbias

Para o teste de toxicidade com bactérias autotróficas aeróbias o substrato utilizado foi o cloreto de amônio numa concentração de 4mgN/L.

6.2.2.1 Autotróficas e Diclorometano (Cloreto de metileno)

Os testes de toxicidade a diclorometano, feitos com bactérias autotróficas aeróbias, mostraram ser esse composto tóxico às bactérias, após a aplicação do poluente observou-se uma tendência de queda da capacidade metabólica.

A Figura 6.6 é um respirograma de um dos testes realizados com bactérias autotróficas aeróbias. Observa-se nessa figura que a redução da TCO (em torno de 25%) não ocorreu logo após a adição do poluente (2ª curva da TCO) e sim após algum tempo de contato com as bactérias. Essa redução pode ser observada na 3ª curva da TCO, logo após a 3ª adição do substrato.

Outros testes confirmaram que uma concentração de 10mg/L de diclorometano causa inibição às bactérias autotróficas reduzindo suas atividades em 25% e, conseqüentemente, o processo de nitrificação. Testes onde foram aplicados 50mg/L de diclorometano apresentaram uma redução na capacidade metabólica das autotróficas de aproximadamente 50%. Observando a Tabela 4.6, percebe-se que concentrações superiores a 50mg/L já foram detectadas no afluente da ETE CETREL.

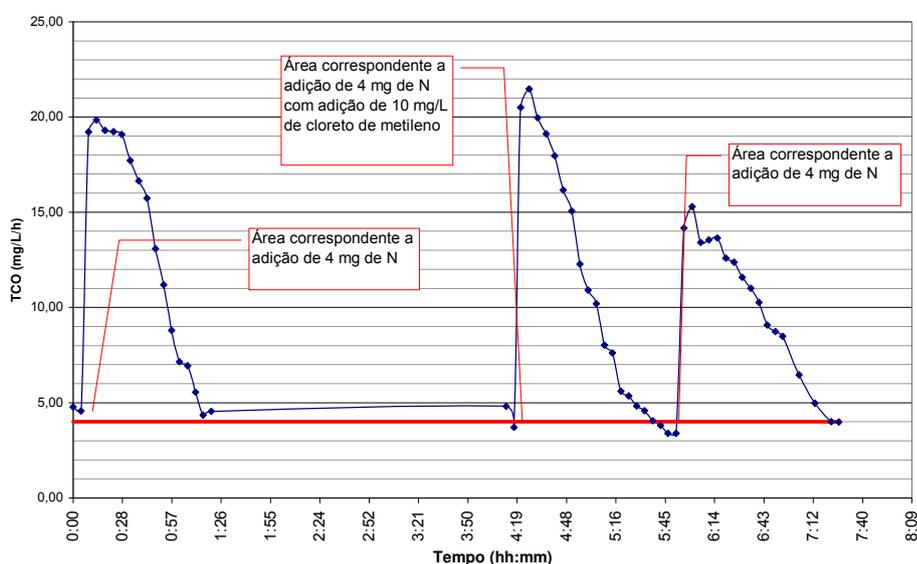


Figura 6.6 – Respirograma onde se vê o desenvolvimento da TCO exercida por bactérias autotróficas aeróbias com adição de cloreto de amônia como substrato e 10mg/L de diclorometano

6.2.2.2 Autotróficas e Tolueno

Nos testes respirométricos realizados com as bactérias autotróficas do sistema de lodo ativado da CETREL, foi verificado um caso típico de toxicidade aguda, onde, temporariamente, a atividade das bactérias foi inibida devido à presença de tolueno. Nos testes foram utilizadas concentrações variáveis de tolueno, tendo sido alguns testes realizados com concentrações superiores à máxima registrada (23,3g/L) no afluente da CETREL (Tabela 4.6).

Foi observado que, aplicando-se concentrações próximas à concentração média registrada (0,37g/L) no afluente da ETE Cetrel, não ocorrem efeitos tóxicos ou inibidores às bactérias. Porém quando adicionadas concentrações próximas e maiores que as máximas já registradas ocorre inibição temporária.

A Figura 6.7 é um respirograma típico de bactérias autotróficas expostas à toxicidade de 50mg/L de tolueno. Verifica-se, nessa figura, que ocorreu uma redução do consumo de oxigênio poucos instantes depois da aplicação do poluente. Verifica-se, também, que houve um aumento do tempo (aproximadamente o dobro do tempo) para oxidar a mesma quantidade de nitrogênio contida no substrato utilizado durante o teste. No 3º. momento de adição do substrato a TCO desenvolvida é semelhante àquela do 1º momento, antes da adição do poluente, ou seja, cessa o efeito inibidor, demonstrando tratar-se de toxicidade aguda.

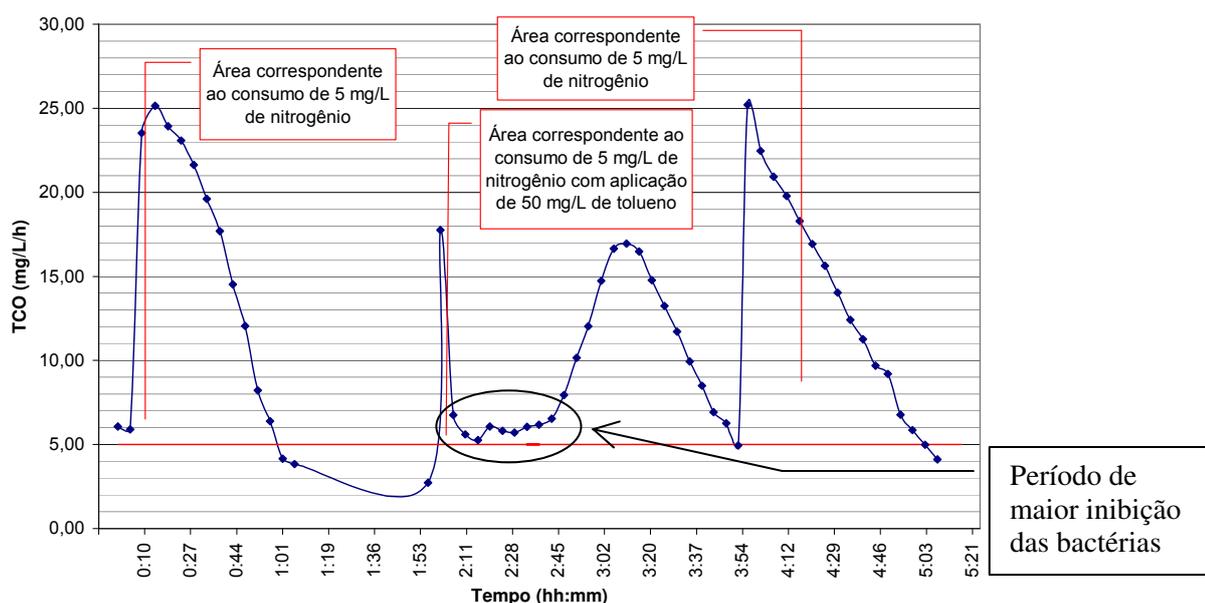


Figura 6.7 – Respirograma onde se vê o desenvolvimento da TCO exercida por bactérias autotróficas aeróbias com adição de cloreto de metileno como substrato e 50 mg/L de tolueno

Baseando-se nesta informação é possível prever que, por ser um poluente inibidor, é importante ter conhecimento do seu valor no afluente da ETE da CETREL, para evitar inibição da atividade das autotróficas que levará à diminuição da qualidade do efluente e, conseqüentemente, a infração pela CETREL da Portaria nº 4.517 do CRA.

A fim de se ter conhecimento sobre que concentração de tolueno é capaz de reduzir em 50% a capacidade metabólica das bactérias autotróficas, realizaram-se testes onde as dosagens variaram de 5 a 5000mg/L. Os resultados dos testes podem ser verificados na Figura 6.8 onde são mostradas na abcissa, em escala logarítmica, as dosagens de tolueno aplicadas e, na ordenada, em percentual, a redução do metabolismo das bactérias. Vê-se na figura que a dosagem que reduz em 50% a atividade das autotróficas foi de 23 mg/L. É notável que uma aplicação de 5mg/L de tolueno faz o metabolismo bacteriano ser reduzido em aproximadamente 15%. Vale ser lembrado que a toxicidade (neste trabalho denominada de aguda) é inibidora temporariamente.

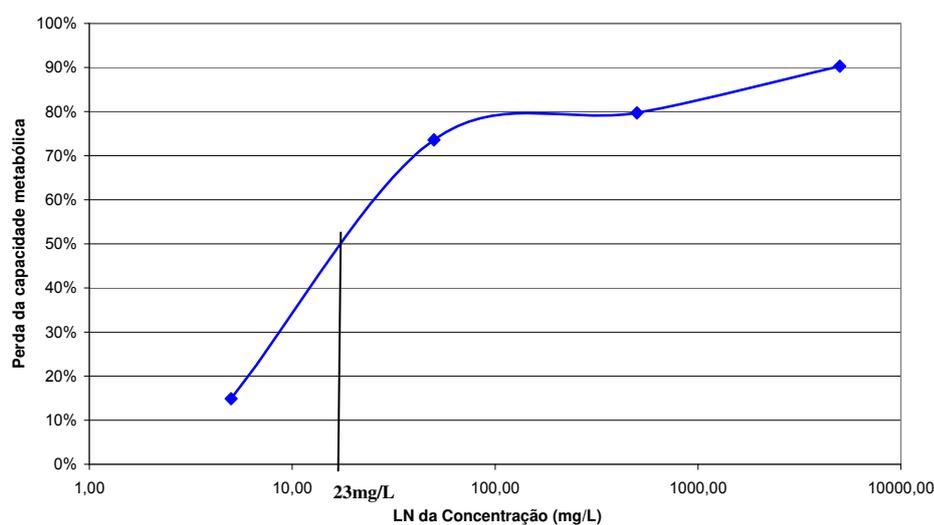


Figura 5.8 – Gráfico da perda de capacidade metabólica das bactérias autotróficas (em %) após a adição de diferentes concentrações de tolueno

6.2.2.3 Autotróficas e Benzeno

A atividade metabólica do lodo autotrófico observada nos testes com benzeno foi semelhante àquela com o tolueno, provavelmente por se tratar de compostos aromáticos com propriedades parecidas. Observou-se, nos testes com benzeno, que há toxicidade inibidora quando aplicadas concentrações próximas às médias e máximas já registradas no afluente da CETREL.

Na Figura 6.9 é possível avaliar a redução da atividade metabólica das bactérias autotróficas quando aplicadas diferentes concentrações de benzeno. Nessa figura pode-se estimar a concentração de benzeno que reduz em 50% é com aplicação de 5,5mg/L de benzeno.

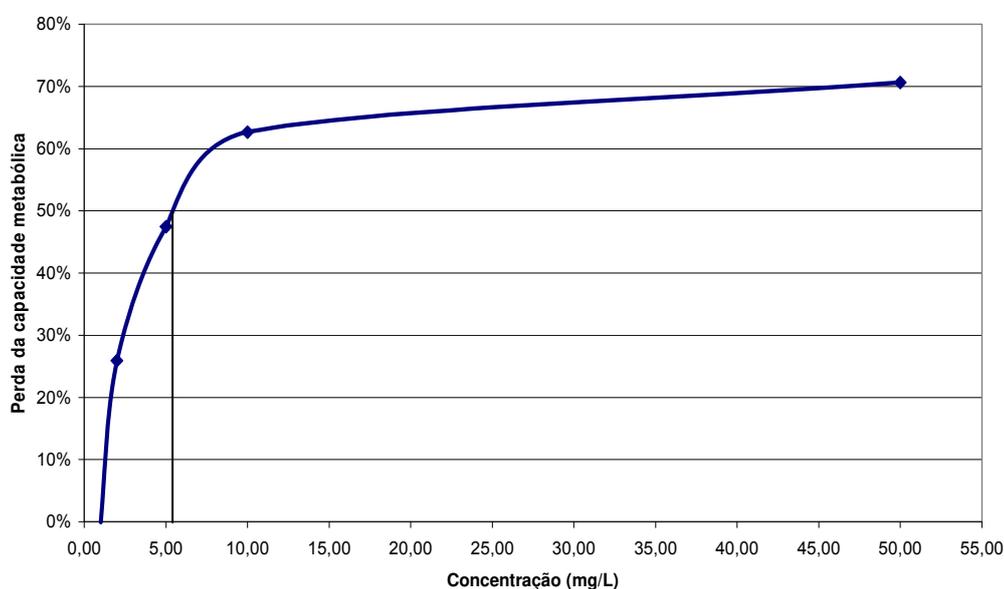


Figura 6.9 – Gráfico da perda de capacidade metabólica do lodo autotrófico (em %) após a adição de diferentes concentrações de benzeno

Observa-se que a diminuição da atividade metabólica não é permanente; trata-se de um estado passageiro com duração mais ou menos curta (minutos) que depende da concentração aplicada, assim como da agitação provocada, já que quanto mais agitado mais favorecida é a dessorção.

Como exemplo de variação do tempo de inibição, apresentam-se os respirogramas das Figuras 6.10 e 6.11 que mostram a taxa de utilização do substrato refletida como TCO de dois testes realizados com concentração de benzeno de 5mg/L e 50mg/L. Verifica-se que o tempo para oxidar a mesma quantidade de nitrogênio nos dois testes variou de aproximadamente 200%,

tendo sido necessário 1 hora, quando aplicados 5mg/L e 3 horas quando aplicados 50mg/L de benzeno.

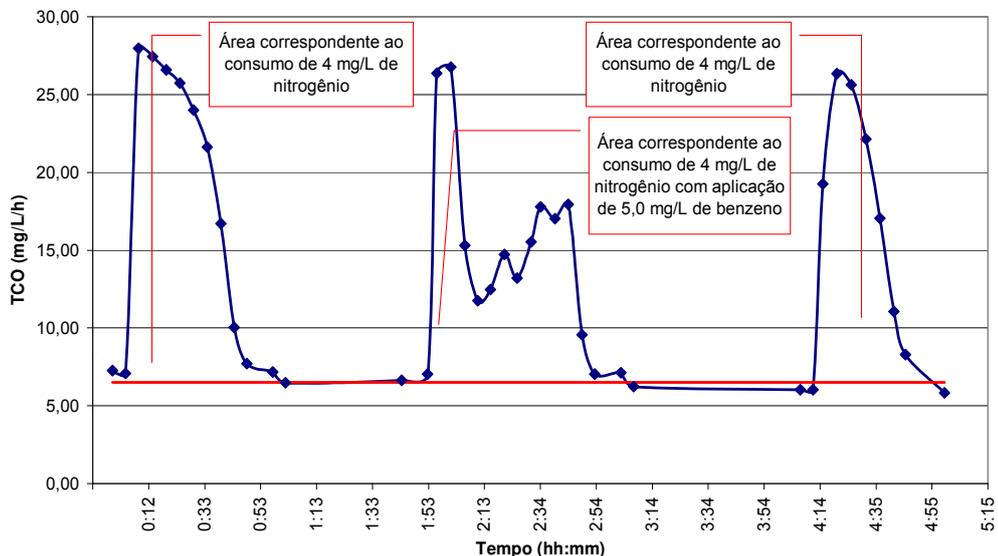


Figura 6.10 – Respirograma onde se vê o desenvolvimento da TCO exercida por bactérias autotróficas aeróbias com adição de cloreto de metileno como substrato e 5mg/L de benzeno

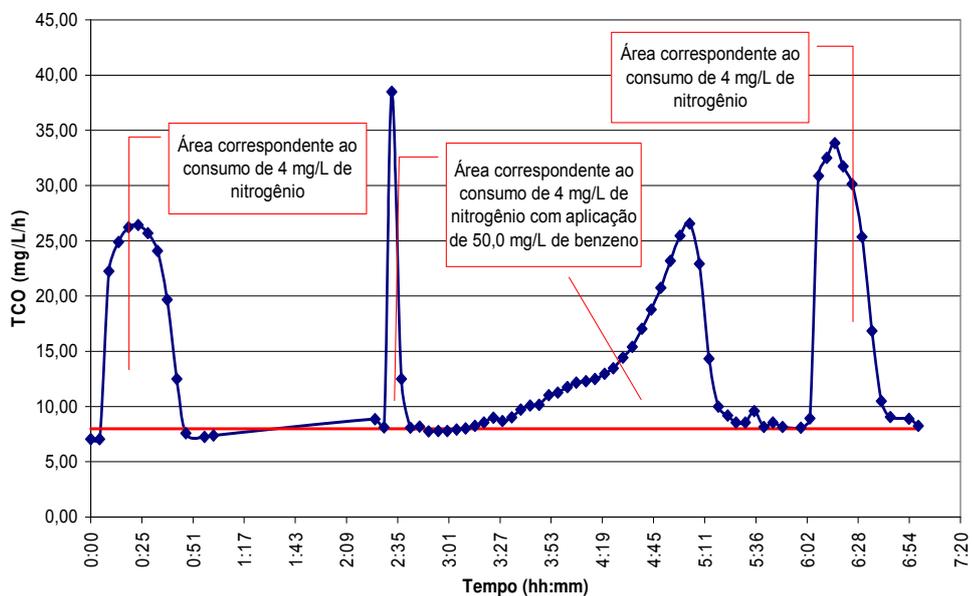


Figura 6.11 – Comportamento da TCO com a aplicação de 50,0mg/L de benzeno as bactérias autotróficas

Na Figura 6.11 observa-se que houve aumento da TCO máxima do gráfico produzido na terceira adição do substrato (cloreto de amônio) em relação à primeira adição, porém o consumo de oxigênio para nitrificar o nitrogênio adicionado foi o mesmo. Nas duas situações foi adicionada a mesma quantidade

de nitrogênio e houve um consumo semelhante, 10 e 11mg/L de oxigênio respectivamente para cada adição. Para 4mgN/L espera-se um consumo maior que 18mg/L de oxigênio, porém não é observada esta característica no lodo da ETE da CETREL, talvez pelo fato de bactérias responsáveis pela nitratação, presentes no lodo, possuírem velocidade metabólica menor que as responsáveis pela nitritação e, com isso, não terem consumido todo o oxigênio necessário para degradação do material nitrogenado adicionado. Segundo Medeiros (2004), quando são feitas análises com lodo de origem semelhante ao estudado, esse desvio pode ser explicado também pelo pH do licor misto (com valores variando entre 7,9 e 8,6) e pela temperatura próxima aos 27°C.

6.2.2.4 Autotróficas e MTBE

Foi verificado nos testes respirométricos que mesmo com concentrações bastante altas (500mg/L) não há inibição da atividade metabólica das bactérias autotróficas. Nesses testes foram adicionadas concentrações de até dez vezes a máxima registrada no afluente da CETREL, sem serem observados efeitos de inibição.

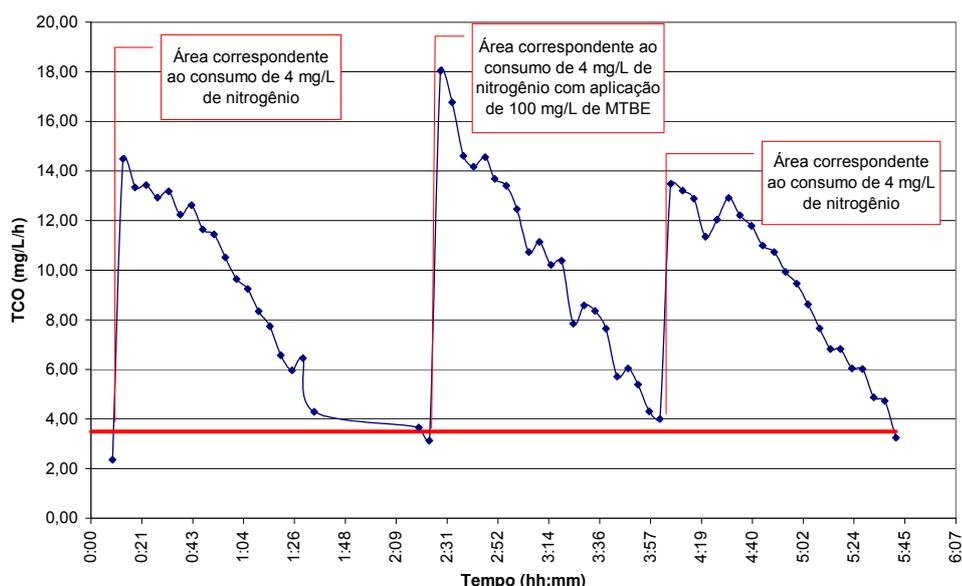


Figura 6.12 – Comportamento das bactérias nitrificantes quando adicionado 100mg/L de MTBE

A Figura 6.12 comprova que, mesmo após aplicação do MTBE sobre o lodo aeróbio, não houve redução da capacidade metabólica, o consumo de oxigênio tanto na primeira como na terceira adições foi de aproximadamente 10mg/L de oxigênio em cada adição.

6.3 MECANISMOS DE REMOÇÃO DOS POLUENTES

Em sistemas de lodo ativado os mecanismos de remoção de compostos voláteis ou semi-voláteis podem ser o de utilização, adsorção no lodo e dessorção (volatilização). Para o bom desempenho do sistema de tratamento é importante o conhecimento desses mecanismos. Além disso, essa informação é de suma importância para a CETREL, já que pode ser preservada a saúde de todos que trabalham na ETE, evitando a exposição à atmosfera contaminada, no caso do principal mecanismo ser o de dessorção.

Como descrito no Capítulo Materiais e Métodos, os testes eram bem simples: Num beacker era colocado efluente final da ETE e num outro o licor misto de um dos tanques de aeração. Sob aeração controlada, era adicionada aos dois beackers, simultaneamente, uma concentração conhecida do poluente e, no instante seguinte, era coletada a primeira amostra do conteúdo de cada beackers para análise cromatográfica.

6.3.1 Diclorometano

O diclorometano, por ser um composto volátil, no sistema de lodo ativado pode ser removido principalmente por dessorção, podendo também ser significativa sua remoção por oxidação biológica.

Na Figura 6.13, pode-se visualizar a concentração do poluente em três instantes de coleta das amostras: logo após a adição de diclorometano e após 30 e 100 minutos de agitação/aeração. Observa-se que houve uma redução de 92% na concentração do poluente no beacker contendo o efluente e 94% no outro contendo o licor misto. Num terceiro instante foi coletada amostra apenas do licor

misto, sendo a redução na concentração de diclorometano de 99%. Esses resultados mostram que o principal mecanismo de remoção de diclorometano é o de dessorção. Com esta informação entende-se que os operadores da ETE estão constantemente inspirando o poluente, aumento seu risco de adquirir doenças devido a exposição constante.

A taxa mais baixa de dessorção no beacker com licor misto pode ser causado por dois fatores: (1) parte do material tóxico pode ter sido absorvido pelo lodo sendo assim mais difícil a dessorção ou (2) a presença de sólidos em suspensão pode ter reduzida a eficiência da aeração. A maior redução na concentração inicial do diclorometano medida na fase líquida no beacker com lodo favorece a hipótese de também ter havido adsorção e/ou absorção.

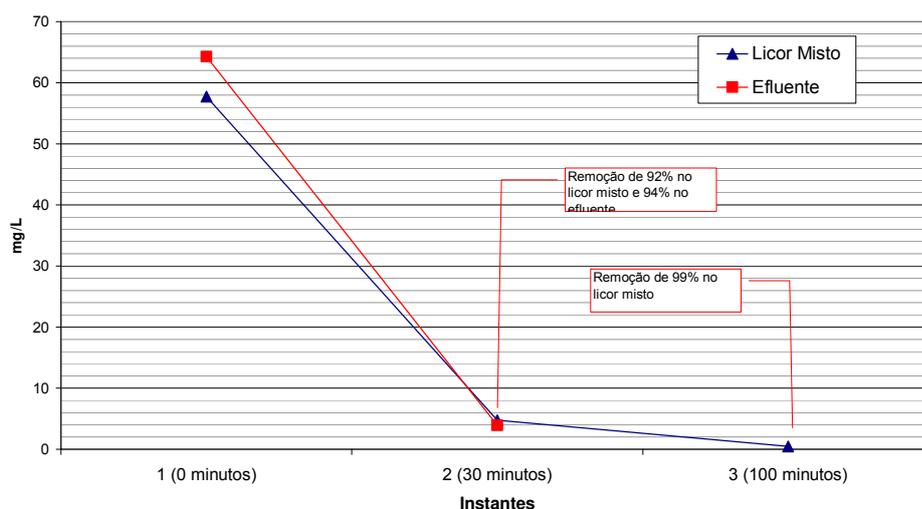


Figura 6.13 – Redução da concentração de diclorometano numa batelada de licor misto (lodo em suspensão) e de efluente submetidas a aeração

6.3.2 Tolueno

A Figura 6.14 ilustra os resultados dos testes realizados em beackers contendo licor misto e efluente final da ETE da CETREL e o poluente tolueno. Observa-se que houve praticamente a mesma redução percentual na concentração de tolueno, indicando ser o mecanismo de dessorção o principal mecanismo de remoção.

No teste que originou a Figura 6.14, a remoção do tolueno foi de 92% no licor misto e de 94% no efluente tratado em pouco mais de 1 hora e trinta minutos de agitação/aeração. Assim como no caso do diclorometano, a exposição constante dos operadores ao ar contaminado aumento o risco de problemas de saúde.

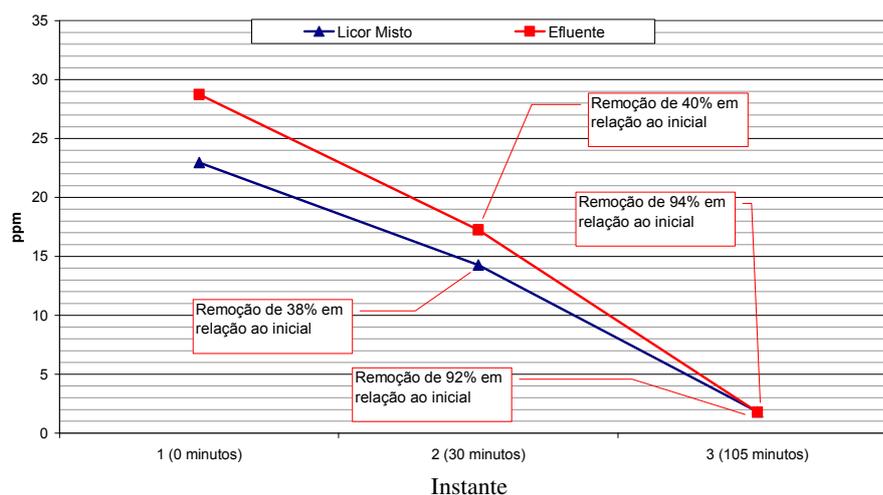


Figura 6.14 – Redução da concentração de tolueno numa batelada de licor misto (lodo em suspensão) e de efluente submetidas a aeração

6.3.3 Benzeno

Os testes realizados com o benzeno, seguindo o mesmo modelo e rigor dos testes realizados para todos os compostos envolvidos neste estudo, mostraram que o principal mecanismo de remoção de benzeno é dessorção, como já indicavam suas características químicas.

Na Figura 6.15 estão os dados das análises cromatográficas de amostras tomadas do beackers com licor misto e com efluente final, durante o teste com benzeno. Nesse teste foi observado uma diminuição da concentração de benzeno de 68% em aproximadamente 1 hora e 10 minutos. Observa-se que este tempo é menor que o tempo de detenção de 1 dia nos tanques de aeração do sistema de lodo ativado da CETREL, podendo, dessa forma, a remoção nos tanques ser ainda maior que a obtida nos testes. Historicamente, na ETE Cetrel ocorre uma excelente redução das concentrações do benzeno nos tanques de aeração (ver Tabela 4.6).

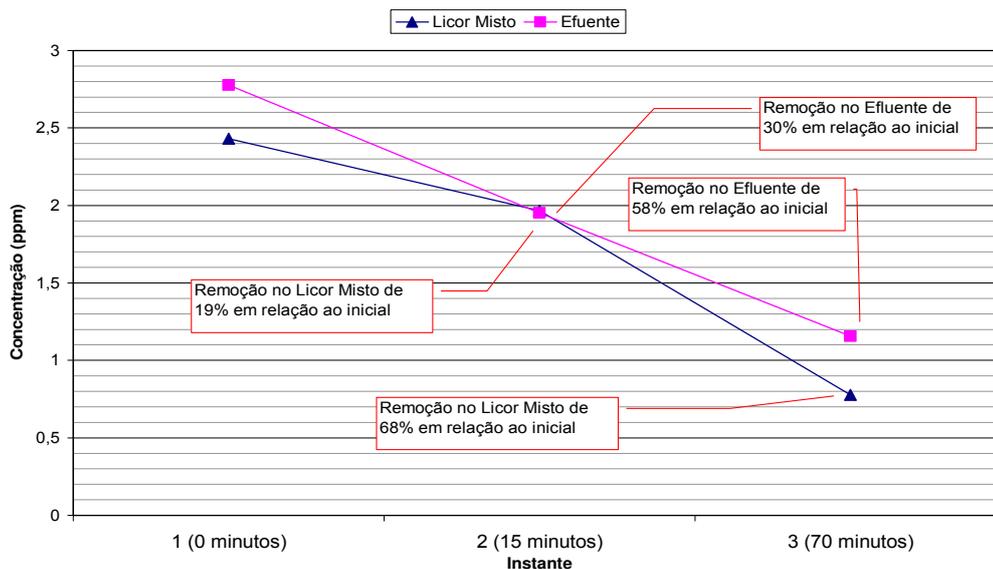


Figura 6.15 – Redução da concentração de benzeno numa batelada de licor misto (lodo em suspensão) e de efluente submetidas a aeração

6.3.4 MTBE

Como pode ser observado na Figura 6.16, grande parte do poluente é retirada do efluente por dessorção. Nas amostras coletadas com 80 minutos de agitação/aeração a remoção por dessorção no beacker com efluente foi de 44%, enquanto que no beacker com licor misto esta remoção foi de 66% de uma concentração inicial de 9mg/L de MTBE.

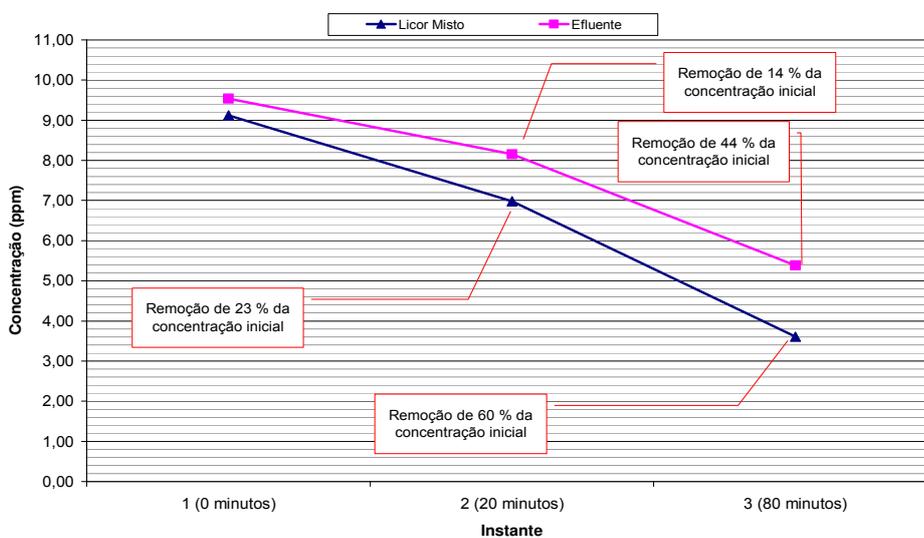


Figura 6.16 – Redução da concentração de MTBE em bateladas de licor misto (lodo em suspensão) e de efluente submetidas à aeração

Observa-se que em todos os testes realizados com os quatro poluentes não ficou evidenciado ter havido adsorção ou absorção dos poluentes no lodo. Também não ficou evidenciada a oxidação desses compostos durante os testes. Dessa forma, os testes levam à conclusão de que o principal mecanismo de remoção é o de dessorção para os quatro poluentes estudados, sugerindo assim que, quando ocorria a recuperação da TCO nos compostos, tolueno e benzeno, para os estudos realizados com as bactérias autotróficas, seria que a medida que vai ocorrendo a dessorção dos poluentes as bactérias vão recuperando a sua capacidade de oxidação do material nitrogenado.

6.4 TOXICIDADE DOS POLUENTES AO LODO ANAERÓBIO

A importância de se ter conhecimento da toxicidade de determinados poluentes ao lodo anaeróbio, para a Cetrel, reside na possibilidade de implantação de um pré-tratamento anaeróbio na ETE da Cetrel. Atualmente, na Cetrel, está sendo desenvolvida uma investigação experimental em sistemas anaeróbio - aeróbios formados por um reator do tipo UASB, como unidade de pré-tratamento, seguido por um sistema de lodo ativado convencional, este último semelhante em operação ao sistema de lodo ativado da CETREL.

Como relatado no Capítulo Material e Métodos foram realizados testes com lodo anaeróbio para verificar a toxicidade dos poluentes diclorometano, tolueno, benzeno e MTBE às bactérias metanogênicas. Para tal, foram realizados testes de atividade metanogênica, com duração de 1 dia, quando no final do teste era medida a produção volumétrica de metano.

6.4.1 Diclorometano (Cloro de metileno)

Para o composto diclorometano foram testadas concentrações de 55, 110, 165 e 220mg/L. Na curva da Figura 6.17, observa-se a diminuição da produção de metano com o aumento da concentração de diclorometano. Para a dosagem de 55mg/L, verificou-se uma queda do rendimento metabólico do lodo anaeróbio

(produção volumétrica de metano) de aproximadamente 50% e para a dosagem de 220mg/L a queda de rendimento foi superior a 80%.

A diminuição da produção de metano observada nos testes de atividade metanogênica evidencia ser o diclorometano um composto tóxico às metanogênicas. Como é freqüente a presença de diclorometano no afluente da CETREL, sua concentração tem que ser frequentemente monitorada principalmente se for adotado o pré-tratamento anaeróbio para o sistema de lodo ativado da CETREL.

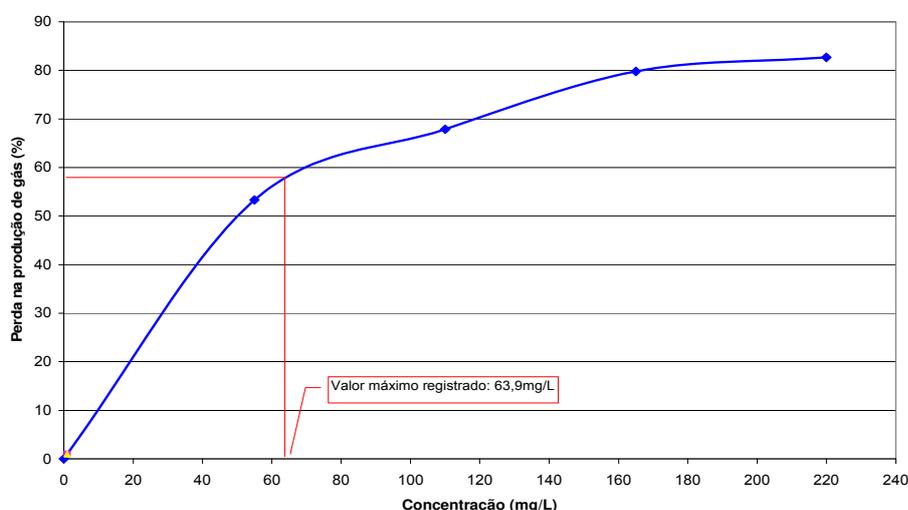


Figura 6.17 – Diminuição percentual na produção de metano devido a dosagens crescente de diclorometano no lodo anaeróbio

6.4.2 Tolueno

Nos testes de atividade metanogênica com tolueno as dosagens aplicadas foram de 100, 200, 500 e 1000mg/L, dosagens estas até 4,5 vezes superiores as de diclorometano. Observa-se na curva de redução da produção volumétrica de metano da Figura 6.18 que as bactérias metanogênicas são bem mais tolerantes ao tolueno que ao diclorometano.

Observa-se que as concentrações utilizadas nos testes, quando comparadas às concentrações média e máxima (Tabela 4.6) recebidas pela Cetrel, foram bastante superiores. A Cetrel dificilmente receberá efluentes industriais com concentrações tão elevadas de tolueno, de modo que, com relação a este poluente,

não há risco potencial de toxicidade aguda ao lodo anaeróbio. A dosagem mínima usada no teste foi mais que 20 vezes superior à máxima já registrada pela Cetrel.

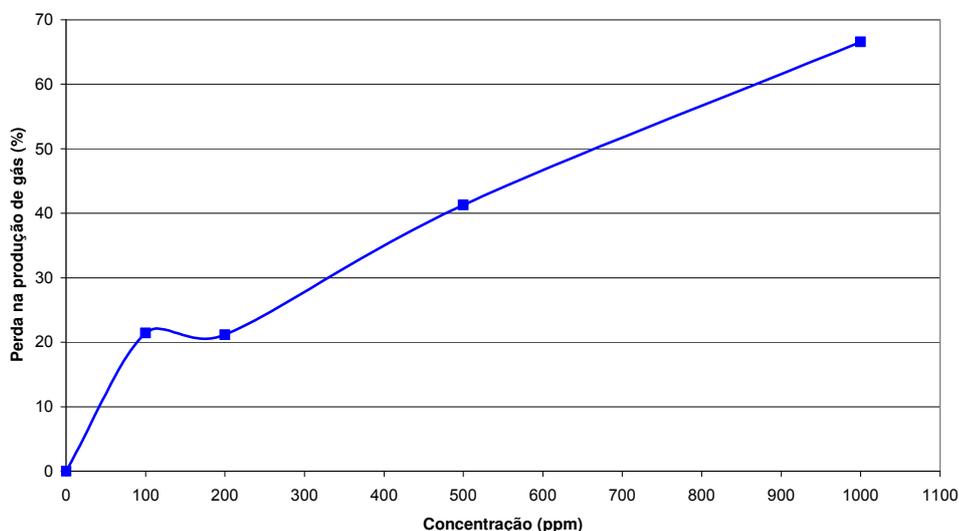


Figura 6.18 – Diminuição percentual na produção de metano devido a dosagens crescente de tolueno no lodo anaeróbio

6.4.3 Benzeno

Como nos testes realizados com as bactérias aeróbias autotróficas, a atividade das metanogênicas, após adição de benzeno, é similar à atividade após a adição de tolueno, os testes mostraram toxicidade aguda a dosagens muito elevadas.

Observa-se que, na CETREL, a concentração máxima registrada, até então, foi de 23mg/L, valor 4 vezes menor que a dosagem mínima (100mg/L) usada no teste de toxicidade aguda.

Na Figura 6.19, pode-se observar a redução percentual na produção de metano, após terem sido adicionadas dosagens crescentes de benzeno. Observa-se que a redução na produção de metano de 50% ocorreu quando a dosagem aplicada foi de 600mg/L. Concentrações desta ordem são pouco prováveis de ser encontradas no afluente da Cetrel.

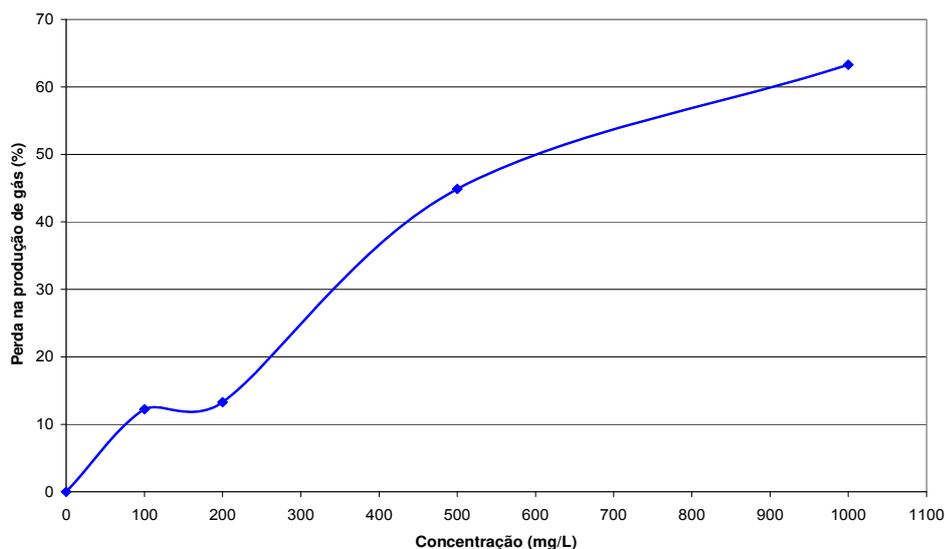


Figura 6.19 – Diminuição percentual na produção de metano devido a dosagens crescente de benzeno ao lodo anaeróbio

6.4.4 MTBE

O gráfico obtido dos testes de atividade metanogênica com o MTBE mostra que as bactérias metanogênicas tiveram sua atividade reduzida. Assim como nos testes com diclorometano, ficou evidenciada uma toxicidade aguda a baixas concentrações do poluente.

Como pode ser verificado na Figura 6.20, quando aplicados 200mg/L de MTBE ocorreu uma queda de 50% na produção do biogás. Para as concentrações normalmente encontradas no afluente da CETREL, com um valor máximo de 48mg/L, a redução da produção de biogás seria de aproximadamente 15 %.

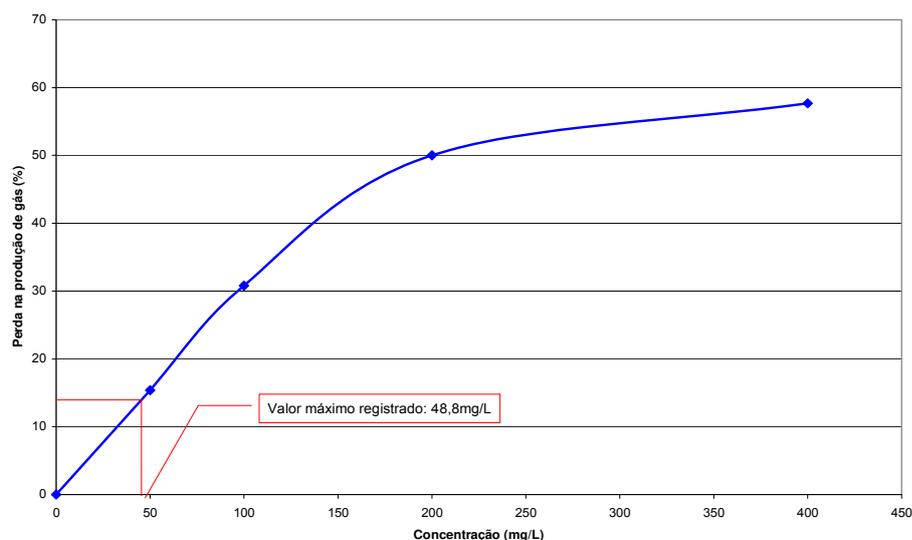


Figura 6.20 – Diminuição percentual na produção de metano devido a dosagens crescente de MTBE ao lodo anaeróbio

A Figura 6.21 contém um resumo dos testes de toxicidade aguda com bactérias anaeróbias. Nessa figura, relaciona-se a concentração do poluente investigado (em escala logarítmica) com a redução percentual na atividade metabólica da bactéria. Observa-se que a redução de 50% da atividade ocorre para 50mg/L do poluente diclorometano (CCl_2H_2), aproximadamente 6 vezes esta concentração (280mg/L) para o MTBE e 12 vezes (600mg/L) para o benzeno e tolueno.

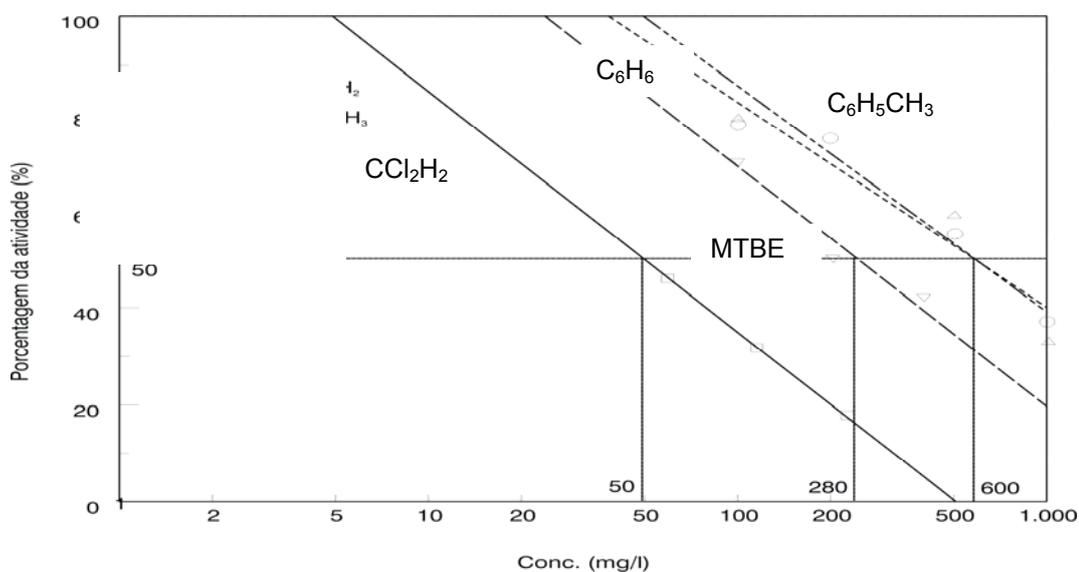


Figura 6.21 – Relação entre a atividade do lodo anaeróbio e concentração dos poluentes prioritários

7 CONCLUSÕES

- I. A verificação de efeitos tóxicos ao lodo aeróbio utilizando a respirometria mostrou ser bastante confiável, uma vez que informando sobre a taxa de consumo de oxigênio pelas bactérias, informam sobre a atividade destas.
- II. De maneira análoga, o teste de atividade metanogênica (AM) permitiu avaliar os efeitos tóxicos de poluentes ao lodo anaeróbio, mesmo quando medida a produção do metano em apenas 24 horas.
- III. A metodologia desenvolvida neste trabalho, usando a TCO e AM como parâmetros para avaliação de toxicidade aguda dos compostos tolueno, benzeno, MTBE e diclorometano, às atividades dos lodos aeróbios e anaeróbios, mostrou ser adequada para afluentes industriais.
- IV. Para o lodo aeróbio os estudos mostraram que houve comportamento distinto para cada grupo bacteriano, sendo as bactérias heterotróficas aeróbias mais resistentes à toxicidade dos poluentes investigados que as bactérias autotróficas, podendo-se afirmar:
 - Com os poluentes Diclorometano, Tolueno, Benzeno e MTBE, não se observaram indícios de toxicidade aguda específica ao lodo heterotrófico aeróbio da ETE da Cetrel, mesmo para concentrações várias vezes superiores às registradas na saída da bacia de equalização da ETE da Cetrel;
 - Já para bactérias aeróbias autotróficas, foi observado que ocorre inibição temporária de suas funções vitais na presença dos poluentes

estudados. Foi observada perda de 50% da capacidade metabólica para uma concentração de 50mg/L de diclorometano, 23mg/L para o tolueno e 5,5mg/L para o benzeno, para o lodo da ETE Cetrel. Para o MTBE não foi detectada inibição às bactérias.

- V. Lodos anaeróbios são mais resistentes aos poluentes prioritários estudados, apresentando queda de capacidade metabólica na presença de concentrações mais altas que as concentrações aplicadas a lodos aeróbios autotróficos:
- observou-se perda de 50% da capacidade metabólica para uma concentração de 50mg/L de diclorometano, aproximadamente 600mg/L para o tolueno e para o benzeno e 200mg/L para o MTBE, com lodo da planta piloto anaeróbia da Cetrel;
 - a atividade metabólica do lodo anaeróbio diminui, à medida que a concentração do poluente aumenta.
- VI. Os estudos mostraram também a confiabilidade dos testes para verificação do mecanismo de remoção predominante dos compostos estudados no licor misto, tendo sido confirmado que o principal mecanismo é o de dessorção.
- VII. Testes respirométricos com bactérias aeróbias, realizados segundo a metodologia apresentada neste trabalho, podem ser realizados em pouco tempo, sendo possível fazer análise do impacto do poluente no tratamento antes de recebimento do composto por parte de empresa.

8 Referências Bibliográficas

AWWA/APHA/WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th edition. Washington, 1998.

BAIRD, C. **Química ambiental**. Bookman, 2^a Edição, 2002.

BERTOLETTI, E., **Tratabilidade e toxicidade de efluentes industriais**. Engenharia Sanitária, v 28, p. 38 – 41, 1989.

CHERNICHARO, C. A. L., **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Reatores Anaeróbios – Volume 5**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG), Belo Horizonte, 1997.

CONSELHO REGIONAL AMBIENTAL, **Portaria CRA nº4.517 de 16/07/2004 com validade até 16/07/2009**.

COSTA, A. G. **Respirometria aplicada ao sistema de lodo ativado: influência de interrupções da oxigenação sobre a viabilidade e atividade do lodo ativo**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2002.

DOLD, P.L.; EKAMA, G.A.; MARAIS, G.V.R., **A General Model for the Activated Sludge Process**, Prog. Wat. Tech, 12, p.47-77, 1980.

ECKENFELDER, W. W.; GRAU, P., **Activated sludge process design and control: theory and practice**. 2nd Edition, Technomic Publishing CO. Inc., p.334, Pennsylvania, 1998.

ECKENFELDER, W. W.; MUSTERMAN, J. L. **Activated sludge treatment of industrial wastewater**. Technomic Publishing CO. Inc., p 279, Pennsylvania, 1995.

EKAMA, G. A.; MARAIS, G. V. R. **The activated sludge process steady state behavior.** Water S. A. 1976.

FERNANDES, J. G. S. **Utilização da Respirometria no Controle Operacional de Sistemas Aeróbios de Tratamento de Águas Residuárias.** 1999. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 1999.

FIJUMOTO, E.; IWAHORI, K.; SATO, N., **Automatic mensurement device of the respiration rate and experimental investigation on the constant do control by using the device for the activated sludge process.** Water Science Technology, v. 13, p. 193 – 198, 1981.

GUIMARÃES, E. S.; LACAVAL, P. M.; MAGALHÃES, N. P., **Avaliação da toxicidade aguda com daphnia similis na água captada no rio paraíba do sul e processada na estação de tratamento de água do município de jacareí - sp – brasil.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v 9 nº 2, p. 124 – 130.

GOLDSTEIN, E. G., **Testes de toxicidade de efluentes industriais.** Ambiente, v 2, p. 33 – 38, 1988.

GRAEF, S. P.; ZICKEFOOSE, C. S.; **Activated sludge: Manual of practice OM-9.** Water Environmental Federation, 1985.

HAUG, R. T.; MCCARTY, P. L., **Nitification with the Submerged Filter.** Report prepared by the Department of Civil Engineering, Stanford University for the Environmental Protection Agency, Research Grant N° 17010, August, 1971.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos.** 4ª Edição, 932 p. Rio de Janeiro, 2005.

LEVIN, G. V.; SHAPIRO, J., **Metabolic Uptake of Phosphorus by wastewater organisms.** Journal WPCF, 37, 800, 1965.

MANFRIN, A. A. **A taxa de consumo de oxigênio como parâmetro de avaliação da toxicidade de efluentes industriais.** 1995 Dissertação (Mestrado) Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 1995.

MARTIN, A. M., **Use biomonitoring data to reduce effluent toxicity.** Chemical Engineering Progress, v 88, p. 43 – 49, 1992.

MEDEIROS, U. T. P. **Influência da concentração de oxigênio dissolvido sobre o desempenho de sistemas de lodo ativado tratando efluentes da indústria petroquímica.** 2004. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2004.

METCALF & EDDY, INC., **Wastewater engineering: Treatment and reuse.** McGraw-Hill Book Company, Fourth Edition, 2005

PAGGA, U.; GUNTHNER, W., **The Basf taximeter – A helpful instrument to control and monitor biological waste water treatment plants.** Water Science Technology, v. 13, p. 233 – 238, 1981.

PAWLOWSKY, U.; GLOWSKI, A. M. N.; FERRANTE, E. M. DE; BOSA, M. N. **Aplicação de testes de toxicidade na tratabilidade de efluentes de pesticidas.** Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 19 Feira Internacional de Tecnologias de Saneamento Ambiental, 2 - FITABES'97, Foz do Iguaçu, 1997.

PENETRA, R. G. ; REALI, M. A. P. ; FORESTI, E. ; CAMPOS, J. R. . **Post-Treatment of Effluents from Anaerobic Reactor Treating Domestic Sewage by Dissolved-Air Flotation.** Water Science and Technology, Grã-Bretanha, v. 40, n. 8, p. 137-143, 1999.

SAWER, C. N.; McCARTY, P.L. **Chemistry for Environmental Engineering.** 2th edition. McGraw-Hill Book Company, 532 p., Singapura, 1973.

SCHLEGEL, S.; LOHMANN, J., **Control of dissolved oxygen in activated sludge plants.** Water Science Technology, v. 13, p. 225 – 232, 1981.

SPANJERS, H., VANROLLEGHEM, P., OLSSON, G. E DOLD, P.. **Respirometry in Control of the Activated Sludge Process.** Water Science Technology, v. 34, p. 117-126, 1996.

TABAK, M. H.; QUAVE, S. A.; MASHNI, C. I.; BARTH, E. F., **Biodegradability studies with organic priority pollutant compounds.** Journal. WPCF 53:1503–1518, 1981.

TEMMINK, H.; VANROLLEGHEM, P.; KLAPWIJK, A.; VERSTRAETE, W., **Biological early warning systems for toxicity based on activated sludge respirometry.** Water Science Technology, v. 28, p. 415 – 425, 1993.

VAN HAANDEL, A. C. & MARAIS, G. **O comportamento do sistema de lodo ativado: teoria e aplicações para projetos e operação.** Epgraf, Campina Grande, 1999.

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G., **Tratamento anaeróbio de esgotos: um manual para regiões de clima quente.** Epgraf, Campina Grande, 1994.

www.cetesb.sp.gov.br acessado em 11/2006

www.epa.com acessado em 01/2007

www.epa.com acessado em 04/2007