

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E
SANEAMENTO AMBIENTAL (PPGRHSA)

Rodrigo Matuella Machado

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DA TOXICIDADE DOS
EFLUENTES DE UMA INDÚSTRIA METAL-MECÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Porto Alegre, novembro de 2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

Rodrigo Matuella Machado

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DA TOXICIDADE DOS
EFLUENTES DE UMA INDÚSTRIA METAL-MECÂNICA**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e
Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito
parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.**

Porto Alegre, novembro de 2014.

Este trabalho foi desenvolvido no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Prof. Luiz Olinto Monteggia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Luiz Olinto Monteggia

Orientador

Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Banca Examinadora:

Dr. Alexandre Arenzon

Programa de Pós-Graduação em Ecologia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Dra. Liliana Amaral Féris

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Dra. Lúcia Helena Ribeiro Rodrigues

Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Minha missão tem sido pautada na contribuição para o desenvolvimento sustentável do planeta. Infelizmente, os desafios que me propus a enfrentar estão acima das minhas forças. Mesmo assim me mantenho perseverante para ao menos ser uma das referências nesta cruzada, pois sei que isto me trará satisfação e a todos aqueles que de alguma forma eu possa beneficiar.

AGRADECIMENTOS

- À Empresa pesquisada, pela oportunidade de desenvolver este estudo.
- Aos integrantes da equipe de meio ambiente da indústria pesquisada, Ana Curia, Andréia Damiani, Antônio Miranda, Aristeu, Cassio Azeredo, Gustavo Gladzik, Henrique Koch, Jonata Moreira e Paulo Minuto, pelo apoio, confiança e parceria.
- Ao meu orientador, Dr. Luiz Olinto Monteggia, pelo estímulo.
- Ao Dr. Alexandre Arenzon e Dra. Maria Tereza Raya Rodriguez, pelos conselhos e contribuições técnicas.
- Aos colaboradores das equipes da Ecotox e da Econsulting, pela responsabilidade e profissionalismo.
- Aos professores, técnicos, colegas do PPGRHSA e amigos da vida, pelos conhecimentos e experiências compartilhadas durante a jornada de mestrado acadêmico.
- À minha mãe Clevi Maria Matuella Machado, meu pai Clóvis de Moura Machado, meu irmão Fabricio Matuella Machado e minha amada Karina Brauner Blom, pelo inestimável suporte afetivo e por acreditarem no valor do meu trabalho.
- A todos que colaboraram de alguma forma para elaboração deste estudo, o meu reconhecimento.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Problema	2
1.2. Justificativa.....	2
1.3. Objetivos	3
1.3.1. Objetivo Geral	3
1.3.2. Objetivos Específicos.....	3
2. REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1. Programa de Avaliação da Redução da Toxicidade	4
2.1.1. Etapas do Programa de Avaliação de Redução da Toxicidade	5
2.1.2. Requisitos Legais Aplicáveis	8
2.2. O Setor Metal Mecânico	11
2.2.1. Posição no Cenário Econômico	11
2.2.2. Processos Produtivos	13
2.2.3. Operações Industriais Geradoras de Efluentes	18
2.2.4. Constituintes Agregados às Correntes de Efluentes	19
2.3. Processos e Operações de Tratamento dos Efluentes	28
2.3.1. Processo de Tratamento Físico-Químico	28
2.3.2. Processo de Tratamento por Filtração	40
2.3.3. Processo de Tratamento por Adsorção	41
2.3.4. Processo de Tratamento por Troca Iônica.....	45
2.3.5. Processo de Tratamento por Evaporação	49
2.4. Agentes Tóxicos em Ambientes Aquáticos Naturais	50
2.4.1. Partição e Biodisponibilidade.....	50
2.4.2. Aspectos da Bioacumulação Vinculados aos Sedimentos	53
2.4.3. Aspectos da Bioacumulação Vinculados aos Organismos	54
2.4.4. Aspectos da Bioconcentração Vinculados a Água	58
2.4.5. Aspectos da Bioacumulação Vinculados aos Contaminantes	60
2.5. Ensaio de Toxicidade	62

2.5.1.	Histórico	62
2.5.2.	Ensaio de Toxicidade como Ferramenta de Controle Ambiental	64
2.5.3.	Tipos de Amostra, Coleta e Preservação	65
2.5.4.	Tipos de Ensaio de Toxicidade	67
2.4.7.	A Importância da Avaliação de Níveis Tróficos Distintos	72
2.4.8.	Critérios de Seleção de Espécies	73
2.4.9.	Fontes de Organismos	75
2.4.10.	Grupos Taxonômicos	76
2.4.11.	Respostas de Efeito Tóxico	79
2.4.12.	Substâncias de Referência para Controle da Sensibilidade	79
2.4.13.	Expressão dos Resultados	80
2.4.14.	Fatores de Influência nos Resultados	82
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	84
3.1.	Corpo Hídrico Receptor	84
3.1.1.	Vazão Mínima do Corpo Hídrico Receptor	85
3.1.2.	Enquadramento aos Padrões de Toxicidade para Emissão dos Efluentes	85
3.2.	Origem e Composição dos Efluentes	86
3.2.1.	Correntes de Efluentes Não Oleosos	87
3.2.2.	Correntes de Efluentes Oleosos	90
3.2.3.	Correntes de Efluentes do Sistema de Tratamento Sanitário	92
3.3.	Tratamentos Aplicados aos Efluentes	93
3.3.1.	Sistema de Tratamento Convencional dos Efluentes Não Oleosos	93
3.3.2.	Sistema de Tratamento Avançado dos Efluentes Não Oleosos	96
3.3.3.	Sistema de Tratamento Convencional dos Efluentes Oleosos	98
3.4.	Coleta e Preservação das Amostras	100
3.5.	Execução dos Ensaio de Toxicidade	100
3.5.1.	Ensaio de Toxicidade com Algas	100
3.5.2.	Ensaio de Toxicidade com Crustáceos	102
3.5.3.	Ensaio de Toxicidade com Peixes	104
3.6.	Execução das Análises Físicas e Químicas	106
3.7.	Planejamento de Amostragem	110
3.7.1.	Caracterização da Toxicidade dos Efluentes	110
3.7.2.	Caracterização Analítica dos Efluentes	114
3.7.3.	Avaliação da Redução da Toxicidade dos Efluentes	116

3.7.4.	Avaliação da Redução dos Parâmetros Analíticos dos Efluentes	118
3.8.	Critérios Aplicados para Caracterização e Avaliação dos Efluentes	118
3.8.1.	Caracterização da Toxicidade	118
3.8.2.	Avaliação da Redução da Toxicidade.....	119
3.8.3.	Caracterização dos Parâmetros Analíticos	119
3.8.4.	Avaliação da Redução dos Parâmetros Analíticos	120
3.9.	Métodos Estatísticos	120
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	121
4.1.	Resultados de Caracterização da Toxicidade dos Efluentes Não Oleosos.....	121
4.2.	Resultados Caracterização da Toxicidade dos Efluentes Oleosos.....	130
4.3.	Resultados de Caracterização Analítica dos Efluentes Não Oleosos	131
4.3.1.	Características Físicas e Químicas.....	131
4.3.2.	Constituintes Inorgânicos Não Metálicos	136
4.3.3.	Constituintes Metálicos.....	139
4.3.4.	Constituintes Orgânicos	153
4.4.	Resultados de Caracterização Analítica dos Efluentes Oleosos.....	157
4.5.	Resultados de Avaliação da Redução da Toxicidade	158
4.5.1.	Algas	161
4.5.2.	Crustáceos	165
4.5.3.	Peixes	168
4.6.	Resultados de Avaliação da Redução dos Parâmetros Analíticos	170
4.6.1.	Características Físicas e Químicas.....	171
4.6.2.	Constituintes Inorgânicos Não Metálicos	177
4.6.3.	Constituintes Metálicos.....	181
4.6.4.	Constituintes Orgânicos	191
5.	CONCLUSÕES	197
6.	RECOMENDAÇÕES	201
7.	REFERÊNCIAS	202

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas de um programa de avaliação de redução da toxicidade (TRE).....	7
Figura 2. Participação econômica nacional e regional dos segmentos industriais do setor metal mecânico.....	12
Figura 3. Modelo da dupla camada elétrica	29
Figura 4. Carga superficial da partícula em função da dosagem de contra-íons	30
Figura 5. Mecanismo de ação de polímeros no tratamento de efluentes	31
Figura 6. Intervalos de operação típicos para coagulação com alumínio	32
Figura 7. Concentração de metais na forma de hidróxidos e sulfetos em função do pH.....	36
Figura 8. Fluxograma da bioacumulação de contaminantes, baseado na teoria da partição.	51
Figura 9. Mecanismo de absorção de contaminantes pelas brânquias de peixes	55
Figura 10. Modelo conceitual dos processos de bioacumulação em peixes	56
Figura 11. Etapas do tratamento convencional dos efluentes não oleosos	93
Figura 12. Sistema de tratamento convencional dos efluentes não oleosos.....	95
Figura 13. Sistema e etapas de tratamento avançado dos efluentes não oleosos	96
Figura 14. Etapas do tratamento dos efluentes oleosos	98
Figura 15. Sistema de tratamento dos efluentes oleosos.....	99
Figura 16. Pontos de coleta dos efluentes não oleosos para caracterização da toxicidade	112
Figura 17. Ponto de coleta dos efluentes oleosos para caracterização analítica.....	114
Figura 18. Ponto de coleta dos efluentes não oleosos para caracterização analítica	115
Figura 19. Pontos de coleta dos efluentes não oleosos para avaliação da redução da toxicidade	118
Figura 20. Resultados de toxicidade da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos – Batelada A	124
Figura 21. Resultados de toxicidade da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos – Batelada B	125
Figura 22. Resultados de toxicidade da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos – Batelada C	126
Figura 23. Resultados de toxicidade da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos – Batelada D	127
Figura 24. Resultados da etapa de caracterização da toxicidade dos efluentes não oleosos..	128
Figura 25. Resultados de pH da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos	131
Figura 26. Resultados de condutividade da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos	132
Figura 27. Resultados de SDT da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos	134

Figura 28. Resultados de SST da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos	134
Figura 29. Resultados de dureza da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos	135
Figura 30. Resultados de cloretos da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos.....	137
Figura 31. Resultados de nitratos da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos	138
Figura 32. Resultados de sulfatos da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos.....	138
Figura 33. Resultados de nitrogênio amoniacal da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos.....	139
Figura 34. Resultados de alumínio da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos	140
Figura 35. Resultados de boro da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos.....	141
Figura 36. Resultados de cobre da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos	142
Figura 37. Resultados de cromo da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos.....	144
Figura 38. Resultados de ferro da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos	146
Figura 39. Resultados de magnésio da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos ...	147
Figura 40. Resultados de níquel da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos	148
Figura 41. Resultados de sílica da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos.....	149
Figura 42. Resultados de zinco da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos	151
Figura 43. Resultados de COT da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos	153
Figura 44. Resultados de DQO da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos	155
Figura 45. Resultados de surfactantes da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos	156
Figura 46. Resultados de óleos e graxas da etapa de caracterização dos efluentes oleosos ..	158
Figura 47. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para algas – Batelada A.....	161
Figura 48. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para algas – Batelada B	162
Figura 49. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para algas – Batelada C	163
Figura 50. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para algas – Batelada D.....	164
Figura 51. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para crustáceos – Batelada A	165
Figura 52. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para crustáceos – Batelada B	165
Figura 53. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para crustáceos – Batelada C	166
Figura 54. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para crustáceos – Batelada D	167
Figura 55. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para peixes – Batelada A.....	168
Figura 56. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para peixes – Batelada B	168
Figura 57. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para peixes – Batelada C	169
Figura 58. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para peixes – Batelada D.....	170
Figura 59. Resultados de pH da etapa de avaliação da redução da toxicidade	171
Figura 60. Resultados de condutividade da etapa de avaliação da redução da toxicidade	172

Figura 61. Resultados de SDT da etapa de avaliação da redução da toxicidade	173
Figura 62. Resultados de SST da etapa de avaliação da redução da toxicidade	175
Figura 63. Resultados de condutividade da etapa de avaliação da redução da toxicidade	176
Figura 64. Resultados de cianeto da etapa de avaliação da redução da toxicidade	177
Figura 65. Resultados de cloretos da etapa de avaliação da redução da toxicidade	178
Figura 66. Resultados de nitratos da etapa de avaliação da redução da toxicidade.....	179
Figura 67. Resultados de sulfatos da etapa de avaliação da redução da toxicidade	180
Figura 68. Resultados de nitrogênio amoniacal da etapa de avaliação da redução da toxicidade	181
Figura 69. Resultados de alumínio da etapa de avaliação da redução da toxicidade	182
Figura 70. Resultados de boro da etapa de avaliação da redução da toxicidade	183
Figura 71. Resultados de cobre da etapa de avaliação da redução da toxicidade.....	184
Figura 72. Resultados de cromo da etapa de avaliação da redução da toxicidade	185
Figura 73. Resultados de cromo (VI) da etapa de avaliação da redução da toxicidade.....	186
Figura 74. Resultados de ferro da etapa de avaliação da redução da toxicidade.....	187
Figura 75. Resultados de magnésio da etapa de avaliação da redução da toxicidade	188
Figura 76. Resultados de níquel da etapa de avaliação da redução da toxicidade	189
Figura 77. Resultados de sílica da etapa de avaliação da redução da toxicidade	190
Figura 78. Resultados de zinco da etapa de avaliação da redução da toxicidade.....	191
Figura 79. Resultados de COT da etapa de avaliação da redução da toxicidade	192
Figura 80. Resultados de DQO da etapa de avaliação da redução da toxicidade.....	193
Figura 81. Resultados de óleos e graxas da etapa de avaliação da redução da toxicidade	194
Figura 82. Resultados de fenóis da etapa de avaliação da redução da toxicidade.....	195
Figura 83. Resultados de surfactantes da etapa de avaliação da redução da toxicidade.....	196

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Padrões de toxicidade para emissão de efluentes em âmbito federal	9
Tabela 2. Padrões de toxicidade para emissão de efluentes industriais e sanitários no Estado do RS.....	10
Tabela 3. Prazos para atendimento da Resolução CONSEMA n.º 129	10
Tabela 4. Concentrações típicas de cromo (VI) em efluentes brutos de galvanoplastia.....	20
Tabela 5. Concentrações típicas de metais em efluentes brutos de galvanoplastia	21
Tabela 6. Concentrações típicas de cianeto em efluentes brutos de galvanoplastia	22
Tabela 7. Concentrações típicas de óleos e graxas em efluentes brutos oleosos	23
Tabela 8. Constituintes orgânicos tóxicos identificados em insumos e processos industriais .	26
Tabela 9. Concentrações típicas de compostos orgânicos tóxicos em correntes de efluentes brutos.....	27
Tabela 10. Insumos de precipitação utilizados para o tratamento de efluentes.....	35
Tabela 11. Insumos de neutralização utilizados para o tratamento de efluentes	37
Tabela 12. Comparação entre carvão ativado granular e pulverizado	42
Tabela 13. Compostos orgânicos adsorvidos em carvão ativado	45
Tabela 14. Classificação das resinas de troca iônica	46
Tabela 15. Níveis tróficos e grupos taxonômicos em ambientes aquáticos	73
Tabela 16. Espécies utilizadas em ensaios de toxicidade	75
Tabela 17. Origem das correntes de efluentes industriais não oleosos.....	87
Tabela 18. Origem das correntes de efluente industrial contendo de óleo.....	90
Tabela 19. Origem das correntes de efluente industrial que ingressam no sistema de tratamento sanitário.....	92
Tabela 20. Dados de caracterização do carvão ativado utilizado no tratamento dos efluentes não oleosos	97
Tabela 21. Parâmetros avaliados para caracterização analítica dos efluentes.....	109
Tabela 22. Plano de amostragem dos efluentes não oleosos	111
Tabela 23. Distribuição dos tratamentos da campanha amostral de avaliação da redução da toxicidade e dos parâmetros analíticos.....	117
Tabela 24. Resultados de toxicidade da etapa caracterização dos efluentes não oleosos – Bateladas A e B	122
Tabela 25. Resultados de toxicidade da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos – Bateladas C e D	123
Tabela 26. Resultados de toxicidade da etapa de caracterização dos efluentes oleosos	130
Tabela 27. Resultados de caracterização de parâmetros físicos e químicos	131

Tabela 28. Resultados de caracterização de constituintes inorgânicos não metálicos.....	136
Tabela 29. Resultados de caracterização de constituintes metálicos	140
Tabela 30. Resultados de caracterização de constituintes orgânicos.....	153
Tabela 31. Resultados analíticos da etapa de caracterização dos efluentes oleosos.....	157
Tabela 32. Resultados de toxicidade da etapa de avaliação da redução da toxicidade – Bateladas A e B.	159
Tabela 33. Resultados de toxicidade da Etapa de Avaliação da Redução da Toxicidade – Bateladas C e D.	160

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Art. – Artigo

CA – Carvão ativado

CE50 – Concentração efetiva do efluente causadora de efeito tóxico para 50% da população de organismos-teste.

CECR – Concentração do efluente no corpo receptor

CEO – Concentração de efeito observado

CENO – Concentração de efeito não observado

CI50 – Concentração de inibição do efluente causadora de efeito tóxico para 50% da população de organismos-teste.

CL50 – Concentração letal do efluente causadora de efeito tóxico para 50% da população de organismos-teste.

CNAE - Classificação Nacional de Atividades Econômicas

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

CONSEMA – Conselho Estadual de Meio Ambiente

Cr III – Cromo trivalente

Cr VI – Cromo hexavalente

ETE – Estação de Tratamento de Efluentes

FBA – Fator de bioacumulação

FBC – Fator de bioconcentração

FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental

FQ – Físico-químico

FT – Fator de toxicidade

GT - Genotoxicidade

K_{ow} – Coeficiente de partição octanol-água

L.C. Oligo – Meio nutriente utilizado para cultura algal

LO – Licença de operação

NCA – Número de correntes de efluentes avaliadas

NCND – Número de correntes de efluentes em que o parâmetro não foi detectado

NC – Não calculável

ND – Não detectável

NE - Não especificado

NPDES – *National Pollutant Discharge Elimination System*

P.C.A – Efluente coletado após a etapa de adsorção em carvão ativado

P.C.F – Efluente coletado após a etapa de coagulação e floculação

P.F.Q – Efluente coletado após o tratamento físico-químico.

PIB – Produto interno bruto

P.N.E – Efluente coletado após etapa de neutralização do pH

P.T.C – Efluente coletado após a etapa de troca catiônica

Q_{máx efl} – Vazão máxima do efluente

Q_{mín} – Vazão mínima do corpo hídrico receptor

r – Coeficiente de correlação

R – Resina

RS – Rio Grande do Sul

TC – Toxicidade crônica

TI – Troca iônica

TIE – *Toxicity Identification Evaluation*

TRE – *Toxicity Reduction Evaluation*

TTO – *Total toxicity organic*

U.S. EPA – United States Environmental Protection Agency

VTI – Valor de transformação industrial

WET – *Whole effluent toxicity*

RESUMO

A contaminação dos recursos hídricos devido ao despejo de compostos químicos não removidos por técnicas convencionais de tratamento de efluentes é um fator de risco ambiental a ser considerado pelo setor industrial. Padrões legais de toxicidade têm sido recentemente aplicados pelo órgão de proteção ambiental do Estado do Rio Grande do Sul – Brasil (FEPAM) às fontes de emissão de efluentes, o que vem estimulando às indústrias da região a avaliar suas práticas operacionais e a eficácia dos seus métodos de tratamento de efluentes. O presente estudo apresenta os resultados iniciais de implantação de um Programa de Avaliação da Redução da Toxicidade (ART), aplicado aos efluentes de uma indústria metal-mecânica. O estudo teve como objetivo caracterizar a variabilidade das concentrações de parâmetros analíticos e de toxicidade (*Daphnia magna*), dos efluentes não oleosos tratados em processo convencional físico-químico, bem como de avaliar o desempenho dos processos avançados de tratamento (carvão ativado e troca iônica), para redução das concentrações de parâmetros analíticos e de toxicidade. Além disso, também foram caracterizados os níveis de toxicidade dos efluentes oleosos, tratados por evaporação em termocompressão a vácuo. Para executar os tratamentos dos efluentes não oleosos foram utilizadas 7 correntes distintas de efluentes industriais, subdivididas em 4 bateladas de tratamento. Durante a caracterização foram realizadas 3 variações das concentrações de efluentes brutos em cada batelada adicionada ao reator para tratamento. Na fase de caracterização foram coletadas amostras dos efluentes tratados por processo convencional em 2 etapas distintas do tratamento, antes e após o uso conjunto de policloreto de alumínio (coagulante) e de polímero aniônico (floculante). Na fase de avaliação da redução os efluentes foram coletados após a etapa final do tratamento físico-químico (FQ), bem como após a aplicação dos processos avançados de adsorção em colunas de carvão ativado granular (CA) e de troca iônica (TI) em resina catiônica quelante e seletiva para metais pesados. Os resultados de caracterização indicam a ocorrência de concentração efetiva tóxica para microcrustáceos (*D. magna*) em níveis não detectáveis ($CE_{50} > 100\%$), bem como em baixa concentração de efluente ($CE_{50} = 0,48\%$). A CE_{50} apresentou variabilidade expressiva na maior parcela (67%) das composições de efluentes brutos avaliadas. A aplicação da etapa de coagulação e floculação repercutiu em redução da toxicidade aguda (CE_{50}) para microcrustáceos em metade (50%) dos tratamentos executados. No entanto, uma parcela considerável dos tratamentos (38,9%) repercutiu em elevação da toxicidade após coagulação-floculação. Os efluentes não oleosos foram destacadamente caracterizados por uma alta concentração de sais dissolvidos. Identificou-se uma provável contribuição de sais metálicos de alumínio, cobre, cromo, níquel, sílica e zinco para

toxicidade observada nos efluentes. Os efluentes oleosos tratados por evaporação foram caracterizados por exercer efeito tóxico crônico para algas (*Pseudokirchneriella subcapitata*) no intervalo entre ($1,26\% \leq CI50 \leq 14,92\%$), para microcrustáceos (*D. magna*) entre ($0,003\% \leq CE50 \leq 0,40\%$) e para peixes (*Pimephales promelas*) entre ($6,70\% \leq CL50 \leq 15,93\%$). Os resultados de avaliação da redução da toxicidade demonstraram a ocorrência de efeito crônico para algas (*P. subcapitata*) no intervalo entre ($0,078\% \leq CI50 \leq 1,189\%$) após FQ, entre ($0,117\% \leq CI50 \leq 34,467\%$) após CA e entre ($0,030\% \leq CI50 \leq 46,559\%$) após TI. Para microcrustáceos (*D. magna*) a toxicidade aguda foi manifestada no intervalo entre ($0,70\% \leq CE50 \leq 21,02\%$) após FQ, entre ($9,15\% \leq CE50 \leq 24,15\%$) após CA e entre ($7,18\% \leq CE50 \leq 65,98\%$) após TI. Por fim, para peixes (*P. promelas*) o efeito tóxico agudo foi exercido nas concentrações letais entre ($9,81\% \leq CL50 \leq 35,36\%$) após FQ, entre ($17,36\% \leq CL50 \leq 70,71\%$) após CA e entre ($17,68\% \leq CL50 \leq 70,71\%$) após TI. Durante os tratamentos avançados, a aplicação de CA indicou maior tendência de redução da toxicidade para algas (75%) e microcrustáceos (91,7%) e peixes (83,4%). No entanto, esta redução foi considerada expressiva para algas em apenas 8,7% dos tratamentos, para peixes em 16,7% e limitada a níveis moderados para microcrustáceos. O uso de TC ocasionou redução da toxicidade para algas em 66,7% dos tratamentos, para microcrustáceos em 75% e para peixes em 16,6%. Esta redução da toxicidade foi expressiva para algas e para peixes em apenas 8,7% dos tratamentos e para crustáceos em 16,7%. Em todos os tratamentos por CA e por TC foram identificados eventos de inalteração da toxicidade ou elevação em níveis não expressivos. Os resultados dos parâmetros analíticos indicaram um ineficaz desempenho dos processos avançados de tratamento para remoção das elevadas concentrações de sais dissolvidos dos efluentes. Alumínio, cobre, cromo e níquel apresentaram redução expressiva de suas concentrações médias após aplicação do carvão ativado. No que se refere ao processo de troca iônica, as concentrações médias de cobre e de níquel apresentaram redução expressiva. Eventos de aumento ou de inalteração da concentração de parâmetros analíticos foram observados na maioria dos tratamentos avançados, sugerindo a necessidade de melhorias ao sistema avançado de tratamento.

ABSTRACT

The contamination of water resources due to the dumping of chemicals not removed by conventional wastewater treatment techniques is an environmental risk factor to be considered by the industrial sector. Toxicity legal requirements have recently been applied by the environmental protection agency of the State of Rio Grande do Sul - Brazil (FEPAM) the sources of emission of effluents, which has stimulated industries to the region to assess their operational practices and the effectiveness of their methods of wastewater treatment. This study presents the initial results of implementation of a Toxicity Reduction Evaluation (TRE) program, applied to the wastewater from a metal-mechanical industry. The study aimed to characterize the variability in concentrations of analytical and toxicological parameters (*D. magna*), non-oily wastewater treated in conventional physical-chemical process as well as to evaluate the performance of advanced treatment processes (activated carbon and ion exchange) to reduce the concentrations of analytical and toxicological parameters. In addition were characterized the toxicity levels of oily wastewater treated by vacuum thermocompression evaporator. To perform the treatments of non-oily wastewater were used 7 separate streams of industrial wastewaters, subdivided into 4 treatment batches. During the characterization were performed 3 variations of raw wastewater concentrations added to each batch reactor for treatment. In the characterization phase the samples of effluent treated by conventional process were collected in 2 different stages of treatment, before and after the joint use of aluminum polychloride (coagulant) and an anionic polymer (flocculant). In the evaluation reduction phase the effluents were collected after the final stage of physical-chemical treatment (CF), and after the application of advanced processes of adsorption in columns of granular activated carbon (CA) and ion exchange (TI) in chelating cationic resin, selective for heavy metals. The characterization results indicate the occurrence of toxic effective concentration microcrustaceans (*D. magna*) on undetectable levels ($EC_{50} > 100\%$) levels in which the toxic effect was exerted even with low effluent concentration ($EC_{50} = 0.48\%$). The characterization results indicate the occurrence of toxic effective concentration to microcrustaceans (*D. magna*) in non-detectable levels ($EC_{50} > 100\%$) as well as in low effluent concentration ($EC_{50} = 0.48\%$). The EC_{50} showed significant variability in the largest portion (67%) of raw wastewater compositions evaluated. The application of coagulation and flocculation step reflected in reducing acute toxicity (EC_{50}) for microcrustaceans in half (50%) of the treatments performed. However, a considerable portion of the treatments (38.9%) reflected in increased toxicity after coagulation-flocculation. The non-oily wastewater were notably characterized by a high concentration of dissolved salts. We

identified a likely contribution of metallic salts of aluminum, copper, chromium, nickel, zinc and silica for toxicity observed in the non-oily wastewater. The oily wastewater treated by evaporation were characterized by algae chronic toxicity (*Pseudokirchneriella subcapitata*) in the range ($1,26\% \leq IC_{50} \leq 14,92\%$), to microcrustaceans (*D. magna*) of ($0,003\% \leq EC_{50} \leq 0,40\%$), and fish (*Pimephales promelas*) between ($6,70\% \leq LC_{50} \leq 15,93\%$). The reduction evaluation results of toxicity demonstrated the occurrence of algae chronic toxicity (*P. subcapitata*) in the range ($0,078\% \leq IC_{50} \leq 1,189\%$) after CF, between ($0,117\% \leq IC_{50} \leq 34,467\%$) after CA and between ($0,030\% \leq IC_{50} \leq 46,559\%$) after TI. To microcrustaceans (*D. magna*) acute toxicity was manifested in the range ($0,70\% \leq EC_{50} \leq 21,02\%$) after CF, between ($9,15\% \leq EC_{50} \leq 24,15\%$) after CA and between ($7,18\% \leq EC_{50} \leq 65,98\%$) after TI. Finally, fish (*P. promelas*) acute toxic effect was exercised in lethal concentrations between ($9,81\% \leq LC_{50} \leq 35,36\%$) after CF, between ($17,36\% \leq LC_{50} \leq 70,71\%$) after CA and between ($17,68\% \leq CL_{50} \leq 70,71\%$) after TI. During the advanced treatments, application of CA indicated a greater tendency to reduce toxicity to algae (75%), microcrustaceans (91.7%) and fish (83.4%). However, this reduction was considered expressive for algae in only 8.7% of treatments, for fish in 16.7% and limited to moderate levels for microcrustaceans. The use of ion exchange resulted in toxicity reduction for algae in 66.7% of treatments, for crustaceans in 75% and for fish in 16.6%. This toxicity reduction was expressive to algae and fish in only 8.7% of treatments and microcrustaceans in 16.7%. In all treatments for CA and CT were identified events remain toxicity unchanged or increase in not expressive levels. The results of the analytical parameters indicate an ineffective performance of advanced treatment processes for the removal of high concentrations of dissolved salts from effluents. Aluminum, copper, chromium and nickel showed a significant reduction in their average concentrations after application of activated carbon. Regarding to the ion exchange process, the average concentrations of copper and nickel showed a significant reduction. Events of increase or no changes in the concentration of analytical parameters were observed in most advanced treatments, suggesting the need for improvements to the advanced treatment system.

1. INTRODUÇÃO

A severidade dos impactos ambientais causados por atividades industriais é resultado da natureza dos processos produtivos e dos métodos de uso dos recursos naturais e descarte dos rejeitos da indústria. A diversidade dos recursos extraídos do ambiente natural, a velocidade com que estes recursos são extraídos, permitindo ou não a sua reposição, bem como a forma de tratamento e disposição dos rejeitos irão definir o grau de impacto de determinada atividade sobre o meio ambiente (Philippi Jr. *et al.*, 2004).

A crescente demanda de consumo observada ao longo dos anos por produtos manufaturados tem impulsionado os setores industriais a ampliar sua capacidade de produção, ocasionando um aumento do consumo de matérias primas e insumos, além de uma crescente geração de resíduos, efluentes e emissões. Diante deste cenário, se faz necessário o comprometimento das indústrias no desenvolvimento e aplicação de mecanismos de prevenção e de controle da poluição ambiental, de forma a favorecer o equilíbrio ecológico e, por consequência, a disponibilidade dos serviços ambientais, permitindo a perpetuação da própria atividade da indústria.

Pelas características inerentes aos processos produtivos exercidos pelo setor metal mecânico, uma expressiva parcela das suas atividades industriais detém potencial para causar impactos significativos ao meio ambiente, principalmente no que se refere à poluição de recursos hídricos devido à presença de xenobióticos não removidos dos efluentes durante as operações aplicadas para o seu tratamento. A presença destes xenobióticos pode afetar diretamente às condições de vida aquática do corpo hídrico receptor dos efluentes, dependendo da sua biodisponibilidade no ambiente aquático e do seu efeito tóxico à biota residente.

A ecotoxicologia acena como uma ciência voltada a contribuir para o entendimento e solução deste problema, através da avaliação dos efeitos de substâncias naturais ou sintéticas a uma população ou comunidade de organismos (Blaise, 1984). Estes efeitos estão intimamente relacionados aos processos de geração dos contaminantes, transporte, transformação e destino final, sendo em muitas situações de alta complexidade o domínio destes conhecimentos (Mozzeto & Zagatto, 2008).

Bertoletti (1990) e Costan *et al.* (1993) citam que o nível de poluição dos efluentes não pode ser caracterizado unicamente por análises tradicionais. Para uma adequada avaliação e controle dos efluentes a estratégia mais eficiente é integrar uma abordagem e previsão de risco ambiental através de análises físicas, químicas e de toxicidade.

Ensaio laboratoriais de toxicidade têm sido utilizados para avaliação do efeito causado por fontes pontuais de emissão de efluentes sob os organismos aquáticos. Atualmente, no Brasil, a realização de ensaios de toxicidade é exigida por requisitos legais estabelecidos no âmbito nacional, bem como regional, em alguns estados. Através dos ensaios laboratoriais de toxicidade são propiciados aos órgãos de controle ambiental instrumentos para cobrança e fiscalização de fontes pontuais de emissão de efluentes, permitindo individualizar o grau de contribuição de cada fonte de lançamento de efluentes quando efeitos deletérios são observados à biota residente em corpos hídricos receptores.

A complexa interação entre os diversos agentes químicos presentes nas águas residuárias industriais, as oscilações das concentrações dos contaminantes nos efluentes ao longo dos períodos de produção, somadas ainda à inserção de outros agentes químicos durante o tratamento dos efluentes, caracterizam um cenário de grande desafio para as indústrias, no que se refere ao diagnóstico dos fatores que agregam toxicidade em suas águas residuárias.

Embora sejam consolidados os conhecimentos sobre as técnicas convencionais de remoção da maioria dos poluentes de efluentes industriais, a necessidade de tratá-los em níveis que permitam a manutenção das condições ideais de vida aquática pode impor a necessidade da inserção de operações unitárias não convencionais ao tratamento. De acordo com Lankford (1990), o uso de técnicas avançadas de tratamento, tais como as operações de sorção e de troca iônica, podem ser apropriadas para o atendimento à padrões adequados de emissão de efluentes.

1.1. Problema

O problema abordado neste estudo está vinculado à existência de toxicidade nos efluentes de uma indústria metal mecânica. A ausência de uma base representativa de dados impossibilita: determinar os níveis de variabilidade da toxicidade exercida pelos efluentes gerados, e avaliar o desempenho dos sistemas de tratamento dos efluentes, no que diz respeito à redução da toxicidade observada.

1.2. Justificativa

Padrões legais de toxicidade têm sido recentemente impostos pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul (FEPAM) às fontes de emissão de efluentes, o que vem estimulando às indústrias da região a reavaliar suas práticas operacionais e a eficácia dos seus métodos de tratamento de efluentes (Arenzon *et al.*, 2011).

Ensaio de toxicidade com amostras integrais de efluentes, denominadas *Whole effluent toxicity* (WET), vêm sendo utilizados para determinar o efeito tóxico agregado de toda a composição de químicos presentes em um efluente (SETAC, 1999). Estes ensaios têm se mostrado adequados à avaliação da toxicidade de efluentes industriais, pois retratam o efeito de compostos químicos desconhecidos e da interação entre múltiplos tóxicos (U.S. EPA, 1991a). No entanto, Mount & Hockett (2000) relatam que, embora os ensaios em WET representem um meticuloso método para a detecção da toxicidade, eles não permitem a indicação de suas causas específicas, caso sejam avaliados isoladamente.

Neste aspecto, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA) contribuiu de modo expressivo através do guia com ações orientadas para minimização do efeito tóxico dos efluentes gerados por fontes pontuais de emissão. Este documento fornece um procedimento genérico, aplicável ao setor industrial, para avaliações de mecanismos de redução de toxicidade, sendo denominado *Toxicity Reduction Evaluation – TRE* (Lankford, 1990).

Diante deste contexto, justifica-se a elaboração de um estudo pautado em uma abordagem toxicológica e adaptado ao cenário existente, onde sejam caracterizadas as correntes de efluentes industriais, bem como avaliados os processos convencionais e avançados aplicados para o tratamento destes efluentes.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo Geral

Caracterizar a toxicidade dos efluentes de uma indústria metal mecânica, bem como avaliar a sua redução, através da aplicação de processos convencionais e avançados de tratamento.

1.3.2. Objetivos Específicos

- a) Caracterizar através de ensaios de toxicidade os efluentes industriais tratados por processo convencional físico-químico (não oleosos) e por evaporação (oleosos).
- b) Caracterizar através de parâmetros analíticos físicos e químicos os efluentes industriais tratados por processo convencional físico-químico (não oleosos) e por evaporação (oleosos).
- c) Avaliar os processos avançados de tratamento por carvão ativado e troca iônica, no que se refere ao desempenho para redução da toxicidade dos efluentes industriais não oleosos.
- d) Avaliar os processos avançados de tratamento por carvão ativado e troca iônica, no que se refere ao desempenho para redução de parâmetros analíticos físicos e químicos dos efluentes industriais não oleosos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo são abordadas informações vinculadas ao programa de gestão aplicado como ferramenta de avaliação da redução da toxicidade dos efluentes industriais, bem como o cenário e o desafio do programa, contextualizado o tema com a área de estudo. Ademais, são apresentadas características gerais do cenário econômico do setor metal mecânico e características específicas da área de estudo, relacionadas aos seus processos produtivos, operações industriais geradoras de efluentes, constituintes químicos agregados aos efluentes e aos processos de tratamento destes efluentes. Por fim, são descritos temas relacionados ao comportamento e presença de agentes tóxicos em ambientes aquáticos naturais, bem como as aplicações da ecotoxicológica aquática e dos ensaios laboratoriais como ferramenta de controle ambiental.

2.1. Programa de Avaliação da Redução da Toxicidade

O diagnóstico dos aspectos causadores de efeito tóxico em águas residuárias industriais geralmente é dificultado pela complexa composição química das correntes de efluentes de uma indústria, bem como pela expressiva variabilidade da toxicidade destas águas residuárias. Neste contexto, estudos que objetivam reduzir a toxicidade de efluentes industriais, necessitam da avaliação das características destes efluentes, seguidas da elaboração de mecanismos de redução, ou de eliminação do efeito deletério observado (Lankford, 1990).

A abordagem mais coerente para o desenvolvimento de ações de redução da toxicidade de efluentes, em unidades industriais, considera aspectos relativos às práticas de produção, de aquisição de matérias primas e insumos, bem como de tratamento destes efluentes (Lankford, 1990).

Uma alternativa promissora para obtenção de resultados de redução da toxicidade de efluentes é disponibilizada pelo protocolo *Toxicity Reduction Evaluation* (TRE), desenvolvido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA, 1989). A elaboração de programas de redução da toxicidade, baseados neste protocolo, tem sido exigida pelos órgãos estaduais de controle ambiental americano às fontes geradoras de efluentes, quando os limites de toxicidade, impostos pelo Sistema Nacional de Eliminação de Descarte de Poluentes (NPDES) não são atendidos (Ford, 1992).

O objetivo de um TRE é determinar as ações necessárias para atingir níveis de redução de toxicidade, baseado na obtenção de limites aceitáveis de qualidade de efluentes. Estes limites destinam-se a proteger os usos possíveis de corpos hídricos, e consideram fatores como a diluição ambiental e a sensibilidade da comunidade aquática residente (U.S. EPA, 1989).

Devido às diferentes práticas e processos produtivos existentes entre as unidades industriais e seus efluentes, é essencial considerar um nível de flexibilidade na concepção e desempenho de um TRE, devendo ser específico para cada indústria. De acordo com Lankford (1990), cada instalação industrial deve elaborar a sua metodologia de TRE de forma customizada, baseada nas características dos seus processos, tendo em vista que os problemas, as metas e os componentes de cada fábrica são diferentes.

Neste contexto, os programas de TRE são direcionados por uma abordagem metodológica genérica, porém baseada em conhecimentos adquiridos na conclusão de estudos de caso (U.S. EPA, 1989).

2.1.1. Etapas do Programa de Avaliação de Redução da Toxicidade

A primeira etapa do programa de TRE é direcionada à aquisição e validação de dados, a qual pode ser dividida em três fases. A primeira fase é direcionada a identificação dos requisitos legais relacionados às cobranças de padrões que especifiquem e/ou condicionem os objetivos do programa. A segunda fase é voltada a esclarecer a configuração dos processos produtivos e de tratamento dos efluentes. A terceira fase é direcionada à caracterização analítica e da toxicidade das correntes de efluentes. Uma síntese destas três fases é usada para definir os objetivos do estudo, identificar as variabilidades inerentes à indústria, e fornecer indícios das possíveis causas e fontes de toxicidade das correntes de efluentes (Ford, 1992).

A segunda etapa do TRE destina-se a avaliar as ações operacionais e de gestão da indústria para reduzir a toxicidade dos efluentes. Nesta etapa, três áreas gerais de operação da fábrica podem ser consideradas: (1) práticas operacionais de produção, (2) aquisição e uso de matérias primas e insumos e (3) operações utilizadas para o tratamento dos efluentes. Em cada uma destas áreas de atuação podem ser identificados problemas prontamente resolvíveis através de ações corretivas, bem como avaliado se estas ações permitem reduzir a toxicidade do efluente em níveis aceitáveis. Se o problema for aparentemente resolvido, um programa de monitoramento deve ser implementado para confirmar a solução e assegurar que o problema não irá recorrer (Ford, 1992).

Na terceira etapa do TRE manipulações laboratoriais são realizadas nos efluentes, com o objetivo de identificar os grupos de agentes químicos causadores da toxicidade. De forma concomitante, são realizados inúmeros ensaios de toxicidade para verificar a eficácia destas manipulações, o que origina o estudo denominado *Toxicity Identification Evaluation* – TIE (Ford, 1992).

Em etapas posteriores ao estudo de TIE, a resolução do problema pode ser direcionada pela implementação e avaliação de novas alternativas para o tratamento dos efluentes, ou então em modificações do processo na fonte geradora, atuando nas correntes de efluentes de forma individualizada (Ford, 1992).

Entretanto, devido aos elevados custos e dedicação necessária envolvida, o desenvolvimento do TIE e das novas alternativas de tratamento dos efluentes só devem ser promovidos nas situações em que as ações propostas nas fases anteriores não tenham atendido aos objetivos do TRE (Ford, 1992).

Segundo Lankford (1990), para obter resultados de redução da toxicidade pela aplicação de um programa de TRE a melhor abordagem deve iniciar pelo detalhamento das informações vinculadas aos efluentes. Nesta etapa a variabilidade da toxicidade das correntes de efluentes deve ser verificada através de ensaios de toxicidade para definir com maior precisão o grau de oscilação do seu efeito.

Depois de estabelecidos os intervalos de toxicidade das diferentes correntes de efluentes, sempre que possível, devem ser aprimoradas as técnicas disponíveis pela fonte de emissão para o seu tratamento, através de modificações operacionais viáveis, embasadas em resultados analíticos e de toxicidade. Os dados de desempenho das técnicas de tratamento devem ser gerados simultaneamente com o aperfeiçoamento do sistema de tratamento disponível (Lankford, 1990).

Sendo assim, de modo a evitar perdas significativas de recursos, a melhor abordagem para redução da toxicidade pode ser obtida na sequência de etapas em síntese na Figura 1.

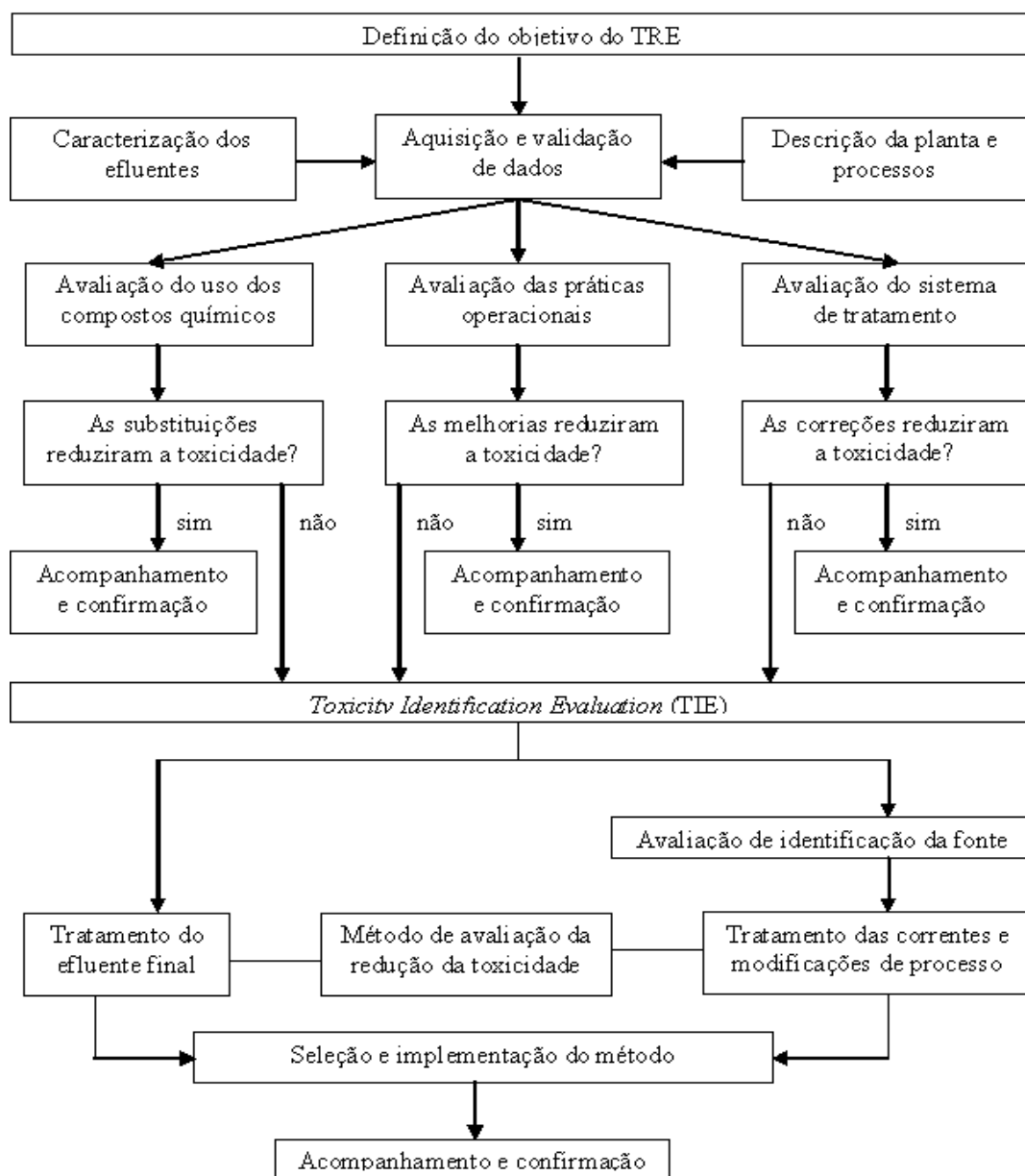


Figura 1. Etapas de um programa de avaliação de redução da toxicidade (TRE)
(Fonte: Adaptado de U.S. EPA, 1989).

Neste contexto, o estudo para redução da toxicidade dos efluentes da indústria avaliada foi fundamentado na caracterização das correntes de águas residuárias industriais tratadas que são lançadas no corpo hídrico receptor, bem como pela aplicação e aprimoramento das técnicas de tratamento de efluentes disponíveis.

2.1.2. Requisitos Legais Aplicáveis

A aplicação de padrões de emissão de efluentes por meio de instrumentos legais, fundamentados em avaliações de toxicidade, se constitui em um efetivo mecanismo de atuação para proteção da vida aquática. No entanto, padrões de toxicidade podem não ser previstas em instrumentos legais, fato que requer o desenvolvimento de ações baseadas no conhecimento científico disponível (Zagatto, 2008).

Historicamente, os padrões de qualidade da água são numéricos, e expressam as concentrações limite de parâmetros físicos e químicos que não causam efeitos indesejáveis aos usos para os quais a água se destina. Apesar de boa parte dos padrões legais físicos e químicos de qualidade da água, vigentes no Brasil, ser oriunda de conclusões de estudos de toxicidade, muitos destes padrões são fundamentados por avaliações realizadas em regiões com características ambientais diferentes dos locais onde foram aplicados, fato que não permite garantir convictamente a eficácia dos limites estipulados à proteção da vida dos organismos locais residentes (Zagatto, 2008).

Apesar deste aspecto, até recentemente no Brasil, assim como na maioria dos países da América Latina, a avaliação da qualidade de efluentes lançados em corpos hídricos se baseava apenas em parâmetros físicos e químicos. Com o aprimoramento e padronização dos ensaios de toxicidade, bem como pela necessária aplicação de mecanismos efetivos para proteção da vida aquática, padrões de toxicidade passaram a ser cobrados a partir de instrumentos legais.

Uma abordagem com critérios específicos de toxicidade é estabelecida em âmbito nacional pela Resolução n.º 430 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2011), que define condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos receptores. Na referida Resolução, os padrões de emissão de efluentes são definidos em função da capacidade suporte do corpo receptor. Neste sentido, é considerada a concentração do efluente no corpo receptor (CECR), a concentração de efeito tóxico não observado do efluente (CENO), a concentração de efeito letal para 50% da população de organismos-teste avaliada (CL50) e o fator de toxicidade (FT) do efluente. A Resolução n.º 430 (CONAMA, 2011) ainda define em seu artigo 18º, § 1º a obrigatoriedade do uso de organismos de pelo menos dois níveis tróficos distintos.

No artigo 18º, § 3º, da Resolução n.º 430 (CONAMA, 2011), é estabelecido que a sua aplicabilidade somente será exercida nas ocasiões de inexistência de critérios de toxicidade mais restritivos, definidos pelos órgãos ambientais regionais, ou municipais. Portanto, nestas ocasiões, os limites de emissão apresentados na Tabela 1, deverão ser atendidos, em âmbito federal.

Tabela 1. Padrões de toxicidade para emissão de efluentes em âmbito federal

Enquadramento	Padrões de emissão
Efluentes lançados em águas doces Classes I e II; Efluentes lançados em águas salinas e salobras Classe I.	$CECR \leq CL50 / 10$, ou $CECR \leq 30 / FT$, para ensaios de toxicidade aguda com organismos-teste de pelo menos dois diferentes níveis tróficos; $CECR \leq CENO$, para ensaios de toxicidade crônica com organismos-teste de pelo menos dois diferentes níveis tróficos.
Efluentes lançados em águas doces Classe III; Efluentes lançados em águas salinas e salobras Classe II.	$CECR \leq CL50 / 3$; ou $CECR \leq 100 / FT$, para ensaios de toxicidade aguda com organismos-teste de pelo menos dois diferentes níveis tróficos;

CECR: concentração do efluente no corpo receptor; CENO: concentração de efeito não observado; FT: fator de toxicidade.

(Fonte: Adaptado de Resolução n.º 430 CONAMA, 2011).

Contudo, de modo a assumir as atribuições de fiscalização das fontes de emissão de efluentes, os órgãos estaduais de meio ambiente vêm exigindo, por meio de requisitos legais aplicáveis em âmbito regional, que as fontes geradoras atendam a padrões de toxicidade para lançamento de efluentes líquidos. Cabe citar os exemplos dos requisitos legais vigentes em âmbito estadual, estabelecidos pela Deliberação Normativa Conjunta n.º 01 de Minas Gerais (COPAM/CERH, 2008) Resolução n.º 081 do Paraná (CEMA, 2010), Portaria n.º 017 de Santa Catarina (FATMA, 2002) e Resolução n.º 003 de São Paulo (SMA, 2000), pelas quais os referidos estados já estabelecem os seus próprios padrões e critérios de controle da toxicidade, aplicáveis em suas respectivas regiões de competência.

No Estado do Rio Grande do Sul, região onde a Indústria objeto deste estudo de caso está alocada, a Resolução n.º 129 (CONSEMA, 2006) define os critérios e padrões de toxicidade para emissão de efluentes líquidos em águas superficiais. Seu conteúdo esclarece os termos técnicos relacionados à toxicidade, estabelece os tipos de ensaios a serem realizados, seus respectivos prazos de execução e padrões de despejo, bem como condiciona a validade dos ensaios de toxicidade mediante o cadastro e certificação dos laboratórios pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM) órgão ambiental do Rio Grande do Sul (Arenzon *et al.*, 2011).

Conforme determina a Resolução n.º 129 (CONSEMA, 2006), os padrões de emissão dos efluentes industriais são estabelecidos com base no fator de toxicidade do efluente (FT), na vazão máxima diária de despejo do efluente ($Q_{\text{máx efl}}$) e na vazão mínima do corpo receptor ($Q_{\text{mín}}$). A Tabela 2 apresenta os prazos e padrões de enquadramento da Empresa para emissão de efluentes líquidos.

Tabela 2. Padrões de toxicidade para emissão de efluentes industriais e sanitários no Estado do RS

Enquadramento	Prazos e padrões de emissão
Efluentes de fontes poluidoras exceto domésticos $100\text{m}^3/\text{dia} \leq Q_{\text{máx efl}} < 500\text{m}^3/\text{dia}$;	Padrão de emissão para toxicidade a ser definido, em fator de toxicidade (FT), caso a caso, em função da vazão do efluente e vazão mínima do corpo receptor, de acordo com a equação: $FT \leq Q_{\text{mín corpo receptor}} / 100 Q_{\text{máx efl}}$. Prazo de até 4 (quatro) anos: limitado ao valor máximo de 4 (quatro) e mínimo de 1 (um), em ensaios de toxicidade aguda para organismos-teste de pelo menos três diferentes níveis tróficos; Prazo de até 8 (oito) anos: o efluente não deve apresentar toxicidade aguda para organismos-teste de pelo menos três diferentes níveis tróficos, $FT=1$ (efeito não observado);
Efluentes domésticos $30.000 \text{ m}^3/\text{dia} \leq Q_{\text{máx efl}} < 50.000 \text{ m}^3/\text{dia}$ (entre 150.000 e 250.000 habitantes).	Prazo de até 10 (dez) anos: o efluente não deve apresentar toxicidade crônica para organismos-teste de pelo menos dois diferentes níveis tróficos; Prazo de até 12 (doze) anos: o efluente não deve apresentar genotoxicidade.

FT: fator de toxicidade; $Q_{\text{máx efl}}$: vazão máxima de emissão do efluente; $Q_{\text{mín}}$: vazão mínima do corpo receptor.

(Fonte: Adaptado de Resolução n.º 129 CONSEMA, 2006).

Apesar dos períodos concedidos para atendimento aos padrões de emissão de toxicidade de efluentes, constata-se dificuldade no seu cumprimento por uma parcela significativa de indústrias que despejam suas águas residuárias no Estado do Rio Grande do Sul. Diante deste cenário, o Conselho Estadual de Meio Ambiente (CONSEMA) prorrogou os prazos de atendimento aos padrões de toxicidade, através da Resolução n.º 251 (CONSEMA, 2010). O aspecto técnico inovador das exigências, a complexidade das ações a serem desenvolvidas e a dificuldade demonstrada por parte das atividades em atender as condições preconizadas, conduziram o CONSEMA a estabelecer a prorrogação (CONSEMA, 2010).

Diante deste cenário, o cumprimento dos padrões e prazos de toxicidade atualmente exigidos para o lançamento de efluentes industriais em águas superficiais do Rio Grande do Sul segue os prazos que constam na Tabela 3.

Tabela 3. Prazos para atendimento da Resolução CONSEMA n.º 129

Prazos (ano)	Vazão do efluente (m^3/dia)				
	$Q_{\text{máx efl}} < 100$	$100 \leq Q_{\text{máx efl}} < 500$	$500 \leq Q_{\text{máx efl}} < 1.000$	$1.000 \leq Q_{\text{máx efl}} < 10.000$	$10.000 \leq Q_{\text{máx efl}}$
2010	-	-	-	FT = 1	Ausência TC e GT
2012	$1 \leq FT \leq 4$	$1 \leq FT \leq 4$	$1 \leq FT \leq 4$	Ausência TC	-
2014	-	-	FT = 1	-	-
2016	FT = 1	FT = 1	Ausência TC	Ausência GT	-
2018	-	Ausência TC	Ausência GT	-	-
2020	Ausência TC	Ausência GT	-	-	-
2022	Ausência GT	-	-	-	-

FT: fator de toxicidade aguda; GT: genotoxicidade; TC: toxicidade crônica; $Q_{\text{máx efl}}$: vazão máxima de despejo do efluente. (Fonte: Adaptado de Resolução n.º 251 CONSEMA, 2010).

Cabe destacar a exigência regulamentada pelo órgão ambiental, através da Portaria n.º 003 (FEPAM, 2012a), a qual estabelece às fontes geradoras que não atendem aos padrões a obrigatoriedade da apresentação de relatório técnico onde devem constar: as justificativas pelo não atendimento, os resultados dos ensaios de toxicidade, as propostas técnicas visando à melhoria do sistema de tratamento e/ou produção, assim como um cronograma contendo o acompanhamento da realização das análises, implantação e execução da proposta técnica sugerida (FEPAM, 2012a).

Diante deste cenário, a cobrança pelo desenvolvimento de alternativas para redução da toxicidade dos efluentes é imposta de forma desafiadora às fontes geradoras de efluentes líquidos, sendo necessário o planejamento de um programa com ações orientadas que inclua a identificação e execução de soluções.

2.2. O Setor Metal Mecânico

O setor metal mecânico é subdividido entre os segmentos industriais: metalúrgico, de produtos de metal, de equipamentos de informática e eletrônicos, de materiais elétricos, máquinas e equipamentos, de veículos automotores, de outros equipamentos de transporte e de manutenção e instalação de máquinas e equipamentos (FIERGS, 2011).

De acordo com a Classificação Nacional de Atividades Econômicas (CNAE) os referidos segmentos industriais são classificados como atividades vinculadas à indústria de transformação (CNAE, 2013).

2.2.1. Posição no Cenário Econômico

A participação destes segmentos industriais no cenário econômico brasileiro é expressiva, representando 35,2% do Produto Interno Bruto (PIB) acumulado da indústria nacional, o que garante posição de destaque ao setor metal mecânico no país. No Estado do Rio Grande do Sul (RS), a contribuição do setor metal mecânico com o acumulado do PIB industrial é sutilmente maior a do PIB do setor em abrangência nacional, exercendo regionalmente 37,6% do PIB industrial (FIERGS, 2011).

A distribuição econômica de cada um dos segmentos industriais no setor metal mecânico, através da análise do Valor de Transformação Industrial (VTI), evidencia uma proporção de relativo equilíbrio, quanto à sua abrangência em níveis nacional e regional (FIERGS, 2011).

Entre os segmentos industriais que compõem o setor metal mecânico, se destacam, tanto em nível nacional como regional, os da indústria de veículos automotores, de máquinas e equipamentos, metalúrgica e de produtos de metal.

A Figura 2 ilustra a distribuição da participação econômica dos segmentos industriais do setor metal mecânico, em níveis nacional e regional.

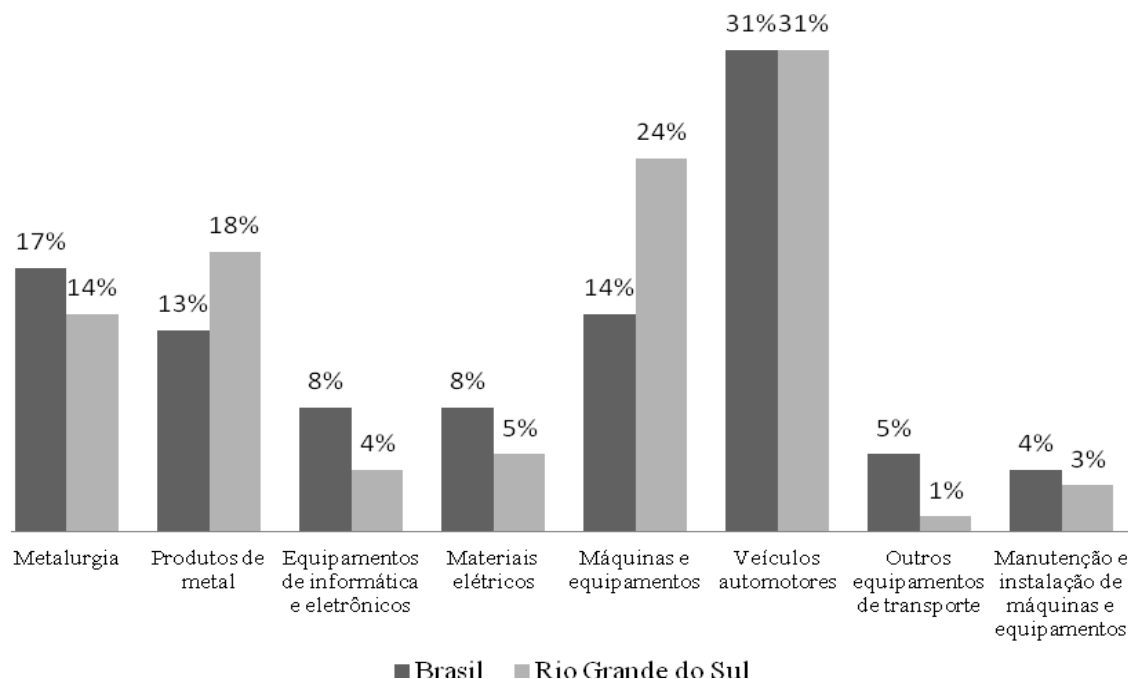


Figura 2. Participação econômica nacional e regional dos segmentos industriais do setor metal mecânico (Fonte: Adaptado de IBGE, 2009 *apud* FIERGS, 2011).

O setor metal mecânico contempla 25% do total de unidades fabris da indústria de transformação instaladas em território nacional, através das aproximadas 78,3 mil fábricas existentes, sendo que as regiões sul e sudeste do país concentram mais de 80% destes estabelecimentos (MTE, 2010).

Com relação ao porte das fábricas do setor, predominam os estabelecimentos de micro e pequeno porte, totalizando 95,5% das indústrias metal mecânicas brasileiras e 96,35% das gaúchas. O setor ainda emprega cerca de 2,27 milhões de trabalhadores formais no Brasil. No Rio Grande do Sul, há 223,4 mil indivíduos empregados no setor metal mecânico, sendo que a maior parte destes empregos está vinculada aos setores de produtos de metal, de máquinas e equipamentos e de veículos automotores, que juntos concentram 76% da mão-de-obra formal do setor. (FIERGS, 2011).

Entre os capítulos 2.2.2 e 2.2.4 são abordados aspectos relacionados ao setor industrial metal mecânico, porém estritamente vinculados à Indústria contemplada no escopo deste estudo. Considerando este critério, são apresentados os processos produtivos executados pela Indústria, as suas operações industriais geradoras de efluentes, bem como os constituintes químicos potencialmente presentes nestas correntes de efluentes.

2.2.2. Processos Produtivos

O setor metal mecânico é composto por um arranjo de processos produtivos, exercidos de forma distinta entre as unidades fabris do setor, dependendo do segmento industrial para o qual estes processos se destinam, bem como das características requeridas ao produto manufaturado.

Uma expressiva parcela dos processos produtivos exercidos por indústrias do setor metal mecânico caracteriza-se por possuir um elevado potencial poluidor, devido às altas concentrações de poluentes presentes nos efluentes e os seus significativos volumes gerados (Curia, 2010).

Em pesquisa realizada com representantes de indústrias do setor metal mecânico, alocadas no Estado do RS, as matérias primas de uso mais citado, em ordem decrescente, foram: aço de diferentes tipos, ferro, cobre, plástico e alumínio. Com relação aos processos produtivos citados como mais críticos em termos de contaminação ambiental, destacaram-se, em ordem decrescente: galvanoplastia, pintura, usinagem, tratamento térmico, tratamento superficial e acabamento (Nascimento *et al.*, 1997).

2.2.2.1. Fundição

Fundição é o processo que aplica técnicas de vazamento ou injeção de um metal fundido dentro da cavidade de um molde, o qual representa a dimensão aproximada da peça manufaturada. Os processos de fundição podem ser classificados em função do tipo de metal fundido, sendo diferenciados em fundição de ferrosos e de não-ferrosos. Podem ser citados como exemplos de não-ferrosos, frequentemente utilizados em processos de fundição, os metais: alumínio, cobre, magnésio e zinco (U. S. EPA, 1982).

Os processos de fundição podem se diferenciar pelas operações aplicadas para moldagem e conseqüente confecção do formato da peça manufaturada, sendo divididas entre as que utilizam moldes metálicos e as que utilizam moldes de areia. Nas operações que utilizam moldes metálicos, o molde é fixo e pode ser utilizado por mais de um ciclo de produção. Operações com moldes fixos diferenciam-se pela força utilizada para injeção do metal fundido, sendo exercida por gravidade, pressão ou vácuo. Em operações com moldes de areia, o metal é fundido em uma coquilha e vazado no molde. De modo oposto às operações com moldes metálicos, nas que utilizam areia, após resfriamento, o molde é quebrado para a desmoldagem (U. S. EPA, 1982).

Entre os principais insumos associados aos processos de fundição estão compreendidos os óleos lubrificantes e os óleos desmoldantes. A aplicação de óleos lubrificantes na cavidade do molde é condição muitas vezes necessária para proporcionar fluidez ao metal fundido, enquanto que a de óleo desmoldante é destinada para remoção da peça fundida do molde (U. S. EPA, 1982).

Contudo, os tipos de insumos utilizados na fabricação de peças fundidas se distinguem em função do método de moldagem aplicado. Nas operações que utilizam areia para confecção dos moldes, o uso de óleos lubrificantes e/ou desmoldantes geralmente é dispensado (U. S. EPA, 1982).

2.2.2.2. Tratamento Térmico

O processo de tratamento térmico consiste na alteração das propriedades físicas da peça manufaturada por meio da aplicação de ciclos controlados de aquecimento e arrefecimento, com o objetivo de aumentar a dureza e resistência da peça manufaturada. As operações de têmpera, de cementação e de recozimento são consideradas atividades industriais de tratamento térmico (U.S. EPA, 1983).

Em operações de renovação dos banhos de arrefecimento são geralmente adicionados ao novo banho sais de têmpera, formulados à base de carbonatos, nitratos, ou nitritos, Apesar de menos frequentes, soluções de tratamento térmico à base de sais complexados em cianeto são por vezes utilizadas. Processos de tratamento térmico podem ainda fazer uso de óleos contendo aditivos com propriedades específicas para que a operação de arrefecimento ocorra de modo rápido (U.S. EPA, 1983).

2.2.2.3. Decapagem

O processo de decapagem é realizado para produzir configurações específicas de formato e aparência superficial à peça metálica manufaturada, ou ainda para retirar manchas e sujidades de difícil remoção, ocorrendo em banhos de imersão por dissolução controlada da área da peça que se deseja decapar (U.S. EPA, 1983).

Em processos de decapagem são tipicamente utilizados banhos de imersão com soluções ácidas ou alcalinas. A composição da solução pode variar de acordo com a natureza do metal da peça manufaturada e do tipo de mancha a ser removida. Soluções de decapagem ácida geralmente acumulam quantidades consideráveis do metal da peça manufaturada, como resultado da sua dissolução no banho (U.S. EPA, 1983).

2.2.2.4. Usinagem

É definido como usinagem o processo de remoção do volume excedente de metal da peça manufaturada, através de força motriz exercida por ferramenta de corte. O processo de usinagem pode contemplar variadas operações, como: torneamento, fresamento, perfuração, rosqueamento, entre outras (U.S. EPA, 1983).

Dependendo do tipo de operação de usinagem aplicada, emulsões oleosas naturais, sintéticas ou semissintéticas são incorporadas para refrigeração e lubrificação da peça metálica durante a execução do corte (U.S. EPA, 1983).

Com o objetivo de proporcionar maior vida útil ao óleo de corte e evitar a sua inserção na corrente de águas residuárias, algumas indústrias que aplicam o processo de usinagem são estruturadas com instalações de tratamento e recuperação destes óleos em sistema de reciclo por circuito fechado. Entretanto, na ausência de tal estrutura para recuperação de óleos de corte, se faz necessária a formulação de novas emulsões oleosas. Nestes casos é possível prever o descarte dos óleos inservíveis de forma frequente, o que ocasiona a geração de um maior volume de efluentes pelo processo de usinagem (U.S. EPA, 1983).

Perdas de óleos hidráulicos eventualmente ocorrem em máquinas de usinagem, como consequência de vazamentos durante atividades de manutenção e descartes inadequados em rotinas operacionais (U.S. EPA, 1983).

2.2.2.5. Retífica e Brunimento

Assim como ocorre nas operações de usinagem, nos processos de retífica e brunimento o objetivo é remover o volume excedente de metal de uma peça de trabalho. No entanto, nos processos de retífica e de brunimento a remoção ocorre por abrasão a uma ferramenta de conformação, geralmente na forma de um disco rígido, constituído por óxido de alumínio ou carboneto de silício (U.S. EPA, 1983).

Os principais insumos utilizados nos processos de retífica e brunimento são óleos sintéticos lubrificantes, sendo que para o processo de brunimento estes óleos lubrificantes são altamente refinados e de viscosidade significativamente reduzida. A maioria das indústrias que executam processos de retífica e de brunimento são estruturadas com sistemas de filtragem para tratamento e recuperação dos óleos, reduzindo a frequência dos seus descartes nas correntes de efluentes (U.S. EPA, 1983).

2.2.2.6. Rebarbação Eletrolítica

A rebarbação eletrolítica é um processo de alta precisão aplicado para remoção de pequenas arestas e irregularidades da peça manufaturada, onde o processo de usinagem convencional não é adequado pela dificuldade de acesso da ferramenta à área da peça que será rebarbada, ou ainda devido a elevada dureza do metal. Ao contrário da usinagem convencional, onde o metal é cortado, no processo eletrolítico o acabamento da peça é feito através da dissolução anódica do metal. O processo dispensa cargas mecânicas ou térmicas na peça, sendo exercido apenas por carga elétrica induzida.

Para promover a corrente elétrica são utilizados um gerador, um cátodo e um ânodo. Por meio de uma solução eletrolítica, geralmente contendo sais à base de cloretos e nitratos, é feita a transferência de carga elétrica. A corrente de elétrons resultante libera íons metálicos da peça que reagem com hidroxilas e precipitam, sendo necessária a sua remoção por sistema de filtragem para manutenção das condições de operação.

2.2.2.7. Galvanoplastia

Galvanoplastia é o conjunto de operações envolvidas na aplicação de uma camada de metal de revestimento sobre a superfície da peça manufaturada por processo de eletrodeposição. Esta camada de revestimento é depositada com o objetivo de propiciar proteção contra corrosão, desgaste e erosão, reduzir a capacidade de atrito ou para fins decorativos (U. S. EPA, 1983).

A galvanização pode ser realizada em peças metálicas ferrosas ou não ferrosas, através da eletrodeposição de uma ampla variedade de metais, a citar: cobre, níquel, cromo, bronze, zinco, estanho, chumbo, cádmio, ferro, alumínio, outros metais preciosos ou uma combinação destes (U. S. EPA, 1983).

Independente do metal a ser eletrodepositado, o processo de galvanoplastia segue uma sequência de etapas com funções distintas. Estas etapas podem ser divididas em preparação, tratamento superficial e cromagem.

2.2.2.7.1. Preparação e Tratamento Superficial

A etapa de eletrodeposição é antecedida por operações de preparação e de tratamento da superfície da peça manufaturada. A preparação é realizada por operações de remoção de óleos, graxas e sujidades, os quais poderiam prejudicar a aderência e a aparência da camada metálica posteriormente eletrodepositada. Esta etapa do processo galvânico é executada em uma sequência de banhos de imersão constituídos por soluções desengraxantes, de decapagem ácida e de decapagem alcalina.

Depois de concluída a limpeza e a decapagem da peça metálica, é realizado o tratamento superficial da peça. Nesta etapa, aplica-se uma fina camada metálica de recobrimento, sendo frequentemente utilizados: cobre, níquel, zinco, ou uma combinação destes metais. Diferente da eletrodeposição, nesta etapa o recobrimento do metal é obtido através de banhos de imersão, sem o uso de corrente elétrica. A etapa de tratamento superficial tem o objetivo de evitar a formação de óxidos e garantir maior resistência à peça manufaturada. Nesta etapa, para que os metais não precipitem em solução, produtos complexados à base de cianeto ou de pirofosfato são usualmente utilizados (U. S. EPA, 1983).

2.2.2.7.2. Cromagem

A etapa de cromagem por eletrodeposição requer o uso de uma fonte de energia elétrica ligada a um cátodo em contato com a peça a ser cromada, e de um ânodo ligado a um material inerte, propiciando a formação de um campo elétrico que carreará os elétrons até a superfície da peça metálica (U. S. EPA, 1983).

Em operações de cromagem é consolidado o predomínio de unidades instaladas que utilizam cromo na forma iônica hexavalente (Cr VI), apesar da atual disponibilidade de processos de eletrodeposição de cromo trivalente (Cr III) com elevadas taxas de revestimento, dureza e eficiência de corrente (Renz, 2000).

2.2.2.8. Pintura

Denomina-se por pintura o processo que aplica partículas de tinta sobre a superfície de uma peça manufaturada, formando uma película coesa. Geralmente a tinta é aplicada por pulverização, podendo ocorrer em processo a quente ou a frio, dispensando, ou não, o uso de ar comprimido. Os revestimentos de tinta pulverizados podem ser à base de água ou solvente (U. S. EPA, 1983).

A tinta é o principal insumo do processo de pintura, sendo necessária a sua troca durante períodos programados em virtude do acúmulo de sujeiras, bem como pela sua degradação.

2.2.2.9. Inspeção

Diferentes operações de inspeção podem ser executadas em indústrias do setor metal mecânico, dependendo do objetivo ao qual o processo se destina. Operações voltadas a assegurar confiabilidade e qualidade ao produto manufaturado, como verificações de trincas, esforços de compressão e testes de desempenho, são exemplos aplicados ao processo de inspeção (U. S. EPA, 1983).

Flúidos penetrantes oleosos e reveladores aquosos são eventualmente utilizados em testes de inspeção de trincas de motores, válvulas, vasos de pressão, entre outros materiais.

2.2.2.10. Montagem

Montagem é o processo produtivo terminal onde se executa o encaixe do conjunto das peças manufaturadas e componentes produzidos pelos processos citados anteriormente, dando dimensões finais ao produto acabado (U. S. EPA, 1983).

Dependendo do produto manufaturado, podem ser inseridos combustíveis e óleos durante o processo de montagem, bem como solventes e desengraxantes para a sua limpeza (U. S. EPA, 1983).

2.2.3. Operações Industriais Geradoras de Efluentes

Durante os processos produtivos citados no Capítulo 2.2.2, correntes de efluentes industriais podem ser geradas como resultado de operações de: renovações de banhos de imersão de peças, retrolavagens e regenerações de sistemas de tratamento e recuperação de banhos de processo, enxágues de peças, arrefecimentos de peças, lavagens de ferramentas e equipamentos de trabalho, limpezas de piso da fábrica, lavagens de gases exauridos do ambiente de fábrica, refrigerações de máquinas, equipamentos e tubulações.

A renovação de banhos e soluções é necessária quando estes se encontram saturados ou contaminados, sendo tais critérios variáveis em função do processo aplicado. Considerando que estes banhos e soluções invariavelmente consomem quantidades significativas de insumos durante o seu preparo, descartes frequentes podem representar custos elevados ao processo. Por consequência, em alguns processos são utilizados sistemas de tratamento em circuito fechado para recuperação de banhos e soluções de processo. Apesar da redução do volume de efluentes gerados, propiciada pela recuperação dos banhos, estes sistemas apresentam limitações de ciclos para a adequada operação, sendo necessária a sua renovação em períodos programados (U. S. EPA, 1983).

Os referidos sistemas empregados para recuperação dos banhos de processo, usualmente requerem a recuperação dos seus componentes para fornecer condições adequadas de operação, como ocorre, por exemplo, no processo de galvanoplastia, durante as atividades de retrolavagem e regeneração das colunas de carvão ativado e de troca iônica. Por consequência, correntes de efluentes geralmente são geradas nestas operações. A carga de poluentes, presente nestas águas residuárias de regeneração e retrolavagem, geralmente ocorre em níveis elevados (U. S. EPA, 1983).

O enxágue de peças manufaturadas pode representar uma significativa parcela do volume de efluentes gerados por um fábrica. Apesar disso, em comparação com as águas residuárias de renovações de banhos, os efluentes gerados nas operações de enxágue, em geral, contêm concentrações inferiores de poluentes (U. S. EPA, 1983).

Operações de limpeza geralmente demandam volumes expressivos de água e são destinadas à remoção de óleos, ferrugens, escamas e outras sujeiras que se fixam na superfície de pisos, ferramentas, equipamentos de trabalho e reservatórios de coleta, acarretando a sua contaminação com os constituintes removidos. Nas operações de limpeza, é frequente o uso de detergentes tensoativos contendo soluções alcalinas e de produtos capazes de realizar a saponificação de gorduras depositadas em superfícies. Quelantes orgânicos também podem estar presentes em algumas formulações de agentes de limpeza alcalina (U. S. EPA, 1983).

A instalação de sistemas de captação de emissões, sucedidos pela lavagem por via úmida dos gases, é recomendado para ocorrências de dispersões de poluentes em concentrações que requerem controle, como nos processos de fundição, principalmente em fornos de refusão, e de galvanoplastia. Dependendo do processo produtivo em que o sistema for aplicado, as águas da lavagem de gases poderão conter poluentes oriundos de óleos, desmoldantes, fumos metálicos, além dos constituintes químicos presentes na formulação de detergentes, quando estes são utilizados (U. S. EPA, 1982; U.S. EPA, 1983).

Em sistemas de refrigeração de processos por circuito fechado o contato da água geralmente ocorre apenas com a superfície que será refrigerada. Em condições ideais de operação, esta superfície se encontra isenta de poluentes, sendo dispensado, nestes casos, o tratamento das águas de refrigeração. Entretanto, o contato e consequente contaminação destas águas podem ser promovidos por vazamentos, devendo ser avaliada a sua ocorrência (U. S. EPA, 1982).

2.2.4. Constituintes Agregados às Correntes de Efluentes

Em indústrias que exercem os processos produtivos citados no Capítulo 2.2.2, a presença e concentração dos constituintes químicos que compõem as correntes de águas residuárias podem variar de forma expressiva ao longo dos períodos de produção, bem como devido ao tipo e método de uso das matérias primas e insumos.

2.2.4.1. Contribuições das Correntes de Efluentes Contendo Metais

Correntes de efluentes brutos contendo concentrações elevadas de metais pesados costumam representar a principal fonte de geração de efluentes das indústrias que aplicam técnicas de tratamento superficial, de recobrimento e de eletrodeposição, como é o caso das galvânicas (U. S. EPA, 1983).

Os metais contidos nestas correntes de efluentes brutos se apresentam, em maior proporção, na forma de sais dissolvidos. Os íons que constituem estes sais são formados por cátions metálicos, a citar pela presença mais frequente os metais: cromo, cobre, níquel, zinco, ferro, cádmio e prata. Ânions nas formas de cromato, borato, cianeto, carbonato, fluoreto, fluoborato, fosfato, cloreto, nitrato, sulfato e sulfeto, também podem constituir estas águas residuárias (U. S. EPA, 1983).

2.2.4.1.1. Cromo

O trióxido de cromo, anidrido de ácido crômico, é o composto químico mais utilizado em processos de cromagem galvânica por eletrodeposição. A concentração de trióxido de cromo em banhos de processos galvânicos geralmente varia entre 250 e 400 g/L, dependendo do tipo de cromagem desejada (CETESB, 2002; Baral *et al.*, 2006).

Apesar de serem bem estabelecidas as quantidades de cromo utilizadas em banhos de processos galvânicos, devido a operações de enxágues (diluição) e saturações (concentração), os quais são inerentes ao processo, estas concentrações poderão diminuir, ou aumentar, conforme verificado na Tabela 4.

Tabela 4. Concentrações típicas de cromo (VI) em efluentes brutos de galvanoplastia

Parâmetro	Mínimo (mg/L)	Média (mg/L)	Máximo (mg/L)	NCA	NCND
Cromo (VI)	0,005	377,0	12.900,0	46	0

NCA: Número de correntes de efluentes avaliadas; NCND: Número de correntes de efluentes em que o parâmetro não foi detectado.

(Fonte: Adaptado de U. S. EPA, 1983).

Em uma representativa parcela das indústrias galvânicas, as correntes contendo cromo são segregadas dos demais efluentes industriais. Nestas condições, durante o tratamento dos efluentes, apenas as contribuições com presença de cromo hexavalente (Cr VI) são submetidas à etapa de redução do metal para o seu estado iônico trivalente (Cr III). A redução do cromo para o estado trivalente possibilita a diminuição do seu potencial tóxico (U. S. EPA, 1984a; Renz, 2000).

2.2.4.1.2. Outros Metais

Os principais constituintes das correntes de efluentes contendo metais, exceto cromo, são oriundos de soluções de tratamento e revestimento superficial metálico. Destacam-se, devido à ocorrência frequente em efluentes de galvanoplastia, os metais: cádmio, cobre, cromo, chumbo, níquel, prata e zinco (U. S. EPA, 1983).

A Tabela 5 apresenta dados de concentrações de constituintes químicos encontradas em correntes de efluentes contendo metais.

Tabela 5. Concentrações típicas de metais em efluentes brutos de galvanoplastia

Parâmetro	Mínimo (mg/L)	Média (mg/L)	Máximo (mg/L)	NCA	NCND
Alumínio	0,0	27,4	200,0	16	2
Boro	1,67	3,14	4,0	3	0
Cádmio	0,0	0,613	21,5	119	48
Cobre	0,0	14,2	500,0	119	3
Chumbo	0,0	1,25	42,3	122	35
Ferro	0,0	500,0	13.100,0	102	1
Magnésio	5,6	16,1	31,1	4	0
Níquel	0,0	19,4	415,0	111	20
Prata	0,0	0,006	0,080	103	59
Zinco	0,0	312,0	16.500,0	122	1

NCA: Número de correntes de efluentes avaliadas; NCND: Número de correntes de efluentes em que o parâmetro não foi detectado.

(Fonte: Adaptado de U. S. EPA, 1983).

Cabe salientar que, devido a ampla diversidade de métodos existentes para tratamento e revestimento superficial metálico, pode ser constatada a ausência de alguns dos metais citados na Tabela 5 entre os constituintes dos efluentes gerados, haja vista as variações de matérias primas e insumos utilizados entre os processos de diferentes indústrias (U. S. EPA, 1983).

Sais de cobre geralmente estão presentes em banhos galvânicos nas formas cianídrica e sulfúrica. Processos de acabamento e revestimento de cobre sobre peças de alumínio usualmente são realizadas com o uso auxiliar de um sal cianídrico (CETESB, 2002).

Para gerar as soluções de cianeto de cobre, podem ser adicionados os compostos: cianeto de sódio, carbonato de sódio, tartarato de sódio e potássio. Para o sulfato de cobre, podem ser inseridos nos banhos: ácido sulfúrico, tiouréia e umectantes. Soluções de cobre na forma de fluoborato são utilizadas em menor proporção. Quando aplicadas, fazem uso de ácido borofluorídrico e de ácido bórico (CETESB, 2002).

Sais de níquel inseridos em banhos galvânicos podem ser constituídos por cloreto, sulfato e/ou sulfamato de níquel, em concentrações que variam entre 300 e 450 g/L, geralmente contendo ácido bórico em solução (CETESB, 2002).

Em banhos galvânicos, sais de zinco podem ser adicionados na forma de sulfatos, cloretos e cianídricos. A concentração de cloreto de zinco varia entre 150 e 300 g/L enquanto que os teores de sulfato de zinco se situam entre 300 e 400 g/L. Nestas correntes são ainda adicionados sulfatos alcalinos, sulfato de amônia ou cloreto alcalino e, como solução tampão, acetatos, ácido bórico e sais de alumínio. Na presença de cianeto, o zinco é inserido na forma de óxidos ou do próprio cianeto de zinco, podendo as águas residuárias destes banhos ainda conter cianeto de sódio como agente complexante e hidróxido de sódio (CETESB, 2002).

2.2.4.2. Contribuições das Correntes de Efluentes Contendo Cianeto

Além dos metais citados, cabe destacar a presença de concentrações expressivas de cianeto nas correntes de efluentes brutos oriundas da etapa de acabamento e revestimento superficial metálico do processo galvânico. O cianeto é adicionado aos banhos da referida etapa do processo de galvanoplastia com o objetivo de manter a solubilidade dos metais (U. S. EPA, 1983).

A Tabela 6 apresenta dados de concentração de cianeto em efluentes brutos oriundos de processos produtivos exercido pelo setor metal mecânico.

Tabela 6. Concentrações típicas de cianeto em efluentes brutos de galvanoplastia

Parâmetro	Mínimo (mg/L)	Média (mg/L)	Máximo (mg/L)	NCA	NCND
Cianeto	0,045	298,0	1.680,0	23	0

NCA: Número de correntes de efluentes avaliadas; NCPND: Número de correntes de efluentes em que o parâmetro não foi detectado.

(Fonte: Adaptado de U. S. EPA, 1983).

Efluentes contendo cianeto devem ser separados de correntes de efluentes de característica ácida, considerando a elevada periculosidade vinculada à formação de ácido cianídrico. Além disso, é necessária a oxidação do cianeto durante o tratamento dos efluentes, o que sugere a segregação desta corrente de outras isentas de cianeto (U. S. EPA, 1983).

2.2.4.3. Contribuições das Correntes de Efluentes Ácidos

Soluções de limpeza e de decapagem ácidas geralmente compõem as correntes contendo águas residuárias ácidas concentradas, sendo o pH destes efluentes geralmente inferior a dois (CETESB, 2002).

De acordo com a U. S. EPA. (1983), dependendo dos insumos utilizados no processo, é possível encontrar em águas residuárias oriundas de banhos decapantes os ácidos clorídrico, fluobórico, fluorídrico, fosfórico, nítrico e sulfúrico, bem como hidróxidos de amônia e de sódio, persulfato de amônia, cloretos de amônia, férrico e cúprico, tensoativos e solventes glicólicos. Considerando que, durante a execução dos processos de decapagem são dissolvidas partículas dos metais de origem das peças manufaturadas, se espera a presença destes metais em concentrações razoáveis nos efluentes gerados.

2.2.4.4. Contribuições das Correntes de Efluentes Alcalinos

Em processos galvanicos, águas residuárias predominantemente alcalinas podem atingir valores de pH acima de dez. Estas correntes de efluentes são geralmente constituídas por detergentes sintéticos, desengraxantes, bem como por hidróxidos e sais de sódio, de zinco e de potássio (CETESB, 2002).

Efluentes procedentes de operações de desengraxe, podem também conter os constituintes químicos: hexano, tetracloreto de carbono, tricloroetileno e benzol (CETESB, 2002). Além destes, em águas residuárias de operações de desengraxe, é possível que ocorram as presenças de: cloroetanos, clorofórmios, cloroetilenos, silicato de sódio metassilicato de sódio e fosfatos de sódio (U. S. EPA, 1983).

2.2.4.5. Contribuições das Correntes de Efluentes Contendo Constituintes Oleosos

A concentração de óleos e graxas varia de forma expressiva entre correntes de efluentes brutos contendo constituintes oleosos, dependendo do nível de diluição que estes óleos são submetidos. As principais contribuições de óleo concentrado que compõem estas correntes de efluentes são oriundas dos processos de fundição, usinagem, retífica e brunimento.

Nestes processos, as operações de limpezas, lavagens e enxágues, executadas em superfícies de pisos, ferramentas, máquinas, peças manufaturadas, entre outros, favorecem o ingresso de compostos oleosos diluídos nas correntes de efluentes. Apesar de menos concentrados, a presença de óleos sugere o destino destas águas residuárias para o mesmo sistema de tratamento dos efluentes que contêm óleo concentrado (U. S. EPA, 1983).

A Tabela 7 apresenta dados de concentração de óleos e graxas, identificadas em correntes de efluentes oleosos.

Tabela 7. Concentrações típicas de óleos e graxas em efluentes brutos oleosos

Parâmetro	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)	Média (mg/L)	NCA	NCPND
Óleos e graxas	4,7	802.000,0	40.700,0	37	0

NCA: Número de correntes de efluentes avaliadas; NCPND: Número de correntes de efluentes em que o parâmetro não foi detectado. (Fonte: Adaptado de U. S. EPA, 1983).

Em processos de fundição, águas que entram em contato com o interior dos moldes tendem a carrear óleos lubrificantes, gerando uma corrente de efluentes. Somada a esta corrente, águas de soluções contendo óleos desmoldantes, utilizados durante a remoção da peça manufaturada, em operações com o uso de moldes fixos, representam a principal carga poluidora dos efluentes das operações de fundição (U. S. EPA, 1982).

Além destes constituintes químicos, podem ainda ser incorporados estabilizadores de emulsões aos óleos de corte, aplicados para favorecer a formação de micelas, bem como sabões iônicos, sulfonatos e óxidos de etileno. Inibidores de corrosão também podem compor estes óleos e agregar sais de ácidos orgânicos, amidas, aminas, nitrosaminas e componentes de boro. As presenças de concentrações de boro, cromo, ferro e zinco, além de uma variedade de outros compostos, incluindo ácido sulfúrico, ácido clorídrico, hidróxido de potássio e de surfactantes, também podem ocorrer em emulsões oleosas de processos de usinagem (Monteiro, 2006).

De acordo com a U. S. EPA. (1983), em algumas formulações de óleos de brunimento e retífica, podem ser identificadas as presenças de constituintes clorados, sulfo-clorados, agentes umectantes e inibidores de corrosão.

2.2.4.6. Correntes de Efluentes Contendo Constituintes Orgânicos Tóxicos

Em função dos seus efeitos carcinogênicos, mutagênicos e toxicológicos, alguns poluentes orgânicos são denominados prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U. S. EPA). Em documento elaborado pela própria U.S. EPA (1983) foi evidenciada a presença de muitos destes poluentes orgânicos tóxicos em correntes de efluentes de processos produtivos de: fundição, tratamento térmico, decapagem, usinagem, retífica, brunimento, galvanoplastia e pintura. Neste contexto, é prudente considerar o efeito tóxico potencial destes agentes químicos nas águas residuárias dos referidos processos.

Compostos orgânicos tóxicos são inseridos principalmente durante operações de limpezas, lavagens e enxágues, em formulações de solventes, desengraxantes e agentes de limpeza, tendo como objetivo a elaboração de soluções que permitam um melhor desempenho na remoção de óleos, graxas, sujeiras e incrustações (U.S. EPA, 1983).

De acordo com a CETESB (2002), em algumas formulações de desengraxantes, podem ser identificadas as presenças de organoclorados, como o tricloroetileno e o percloroetileno, apesar da inconveniente ação tóxica destes constituintes químicos, tanto em suas formas originais, como dissociadas.

Entre os compostos químicos utilizados para formulação de detergentes, podem ser incluídos: hidróxido de sódio, carbonato de sódio, silicato de sódio, metassilicato de sódio, agentes umectantes, fosfato trissódico, tripolifosfato de sódio, polifosfato de tetrassódio, polifosfato de tetrapotássio e hexametáfosfato de sódio. Quando utilizados agentes quelantes redutores de dureza, as águas residuárias de limpeza alcalina podem ainda conter metais complexados e fosfatos (U. S. EPA, 1983).

A aplicação de agentes desengraxantes foi identificada nos processos de fundição, usinagem, retífica e brunimento da Indústria, durante operações de enxágue de peças e lavagem de máquinas, ferramentas e outros componentes do processo produtivo. Nas formulações dos agentes desengraxantes destes processos, informações limitadas foram obtidas quanto à presença de poluentes orgânicos tóxicos. No entanto, foram verificadas as inserções dos seguintes constituintes químicos: alfa-(nonilfenil)-ômega-hidroxipoli(oxi-1,2-etanodilo), metassilicato de sódio, dipropilenoglicol metileter, álcoois etoxilados, carbonato de sódio, hidróxido de sódio e surfactantes não especificados.

Detergentes alcalinos são utilizados em todos os processos produtivos da Indústria, durante as operações de limpeza de piso. Na formulação dos detergentes utilizados para a referida operação, foram identificadas as presenças dos compostos químicos 2-butoxietanol e de hidróxido de sódio.

Neste contexto, é prudente considerar a possibilidade da presença de poluentes orgânicos tóxicos nas correntes de efluentes da Indústria, devido à ampla interface potencial de contato entre as águas utilizadas nas variadas operações industriais e os constituintes químicos inseridos nas formulações de solventes, desengraxantes e agentes de limpeza.

A Tabela 8 apresenta uma relação dos poluentes orgânicos tóxicos com maior incidência identificada em insumos e processos produtivos vinculados a Indústria.

Tabela 8. Constituintes orgânicos tóxicos identificados em insumos e processos industriais

Poluentes Orgânicos	Insumos/Processos
Benzeno	Combustíveis; solventes.
Benzidina	Agentes de limpeza; solventes.
1,1-Dicloroetano	Agentes de limpeza.
1,1,1-Tricloroetano	Desengraxantes; agentes de limpeza.
Cloroetano	Desengraxantes; agentes de limpeza de piso; solventes.
Triclorometano	Desengraxantes.
Difenilidrazina	Agentes biocidas de refrigeração.
Etilbenzeno	Combustíveis.
Diclorometano	Agentes de limpeza; desmoldantes; solventes; pintura; galvanoplastia.
Cloreto de metila	Agentes de limpeza.
Brometo de metila	Constituinte de banhos de cromagem.
Diclorodifluorometano	Agente de refrigeração.
Percloroetileno	Desengraxantes; galvanoplastia; agentes de limpeza.
Tolueno	Tintas; vernizes; solventes; agentes de limpeza.
Tricloroetileno	Desengraxantes; galvanoplastia; solventes.

(Fonte: Adaptado de U. S. EPA, 1982 e U. S. EPA, 1983).

Na Tabela 9 são apresentadas as somas das concentrações compostos orgânicos tóxicos encontrados em correntes de efluentes oriundas de processos produtivos pertencentes ao segmento de atuação da Indústria.

Tabela 9. Concentrações típicas de compostos orgânicos tóxicos em correntes de efluentes brutos

Descrição da corrente de efluente	TTO (mg/L)	Descrição da corrente de efluente	TTO (mg/L)
<u>Correntes de efluentes contendo cromo</u>		<u>Correntes de efluentes oleosos</u>	
Efluente de enxágues de banhos de cromo	0,006 - 0,014	Efluente oleoso presente em tanque de retenção e acúmulo	802,0
Efluente de banhos de cromo	0,006 - 0,337	Efluente oleoso presente em tanque prévio ao tratamento	7,9
Efluente de enxágues de banhos de cromo e solução ácida fraca	0,010 - 0,015	Efluente oleoso de usinagem e refrigeração	58,1
Efluente contendo cromo e solução ácida forte	0,080 - 0,102	Efluente oleoso de águas de refrigeração para fundição	0,538 - 0,858
<u>Correntes de efluentes contendo metais comuns</u>		Efluente oleoso de águas de refrigeração para tratamento térmico	0,084 - 0,659
Efluente de enxágues de banhos de cobre	0,003 - 0,004	Efluente oleoso de enxágues	0,292 - 0,558
Efluente de enxágues de banhos de níquel	0,011 - 0,015	Efluente oleoso de enxágues de brunimento	0,18 - 0,19
Efluente de enxágues de banhos de zinco	0,004 - 0,007	Efluente oleoso de testes de inspeção em motor	0,25 - 0,525
Efluente de enxágues de banhos de níquel e zinco	0,010	Efluente contendo óleo hidráulico de máquinas	49,8
Efluente de enxágues de banhos contendo metais	0,030 - 0,253	Efluente contendo óleo concentrado	13,5 - 21,5
Efluente de banhos de níquel e zinco	0,625	Efluente contendo óleo mineral usado e emulsão oleosa	6,42 - 110,0
<u>Correntes compostas por efluentes contendo cianeto</u>		Efluente contendo óleo lubrificante usado	0,11 - 2,14
Efluente de banhos galvânicos contendo cianeto	0,005 - 0,018	Efluente contendo solvente desengraxante	0,555
<u>Correntes de efluentes ácidos concentrados</u>		Efluente contendo óleo de retífica	0,133
Efluente de enxágues de limpeza ácida	0,060 - 0,117	Efluente contendo óleo solúvel de usinagem	4,91 - 7,83
<u>Correntes de efluentes alcalinos concentrados</u>		Efluente contendo óleo de usinagem e retífica	9,93
Efluente de enxágues de decapagem alcalina	0,030 - 0,110	Efluente contendo óleo de usinagem, retífica e brunimento	2,27 - 9,93
<u>Correntes de efluentes ácidos e alcalinos e neutros</u>		<u>Correntes de efluentes de característica não especificada</u>	
Efluente de enxágues de decapagem	0,080 - 0,298	Efluente de lavador de gás por via úmida	0,007-0,019
Efluente de banhos de arrefecimento para tratamento térmico	0,319 - 0,660	Efluente de lavador de gás de galvanoplastia	0,007
Efluente de banhos para tratamento térmico	0,100	Efluente de purga de lavador de gás	0,221

TTO: Soma das concentrações de compostos orgânicos prioritários tóxicos (TTO – *Total Toxic Organic*).

(Fonte: Adaptado de U. S. EPA, 1983).

2.3. Processos e Operações de Tratamento dos Efluentes

Entre as técnicas de tratamento de efluentes disponíveis e de ampla aplicação, capazes de remover metais pesados e compostos orgânicos específicos de águas residuárias, podem ser incluídas: precipitação química, adsorção por carvão ativado, troca iônica e osmose inversa (Metcalf & Eddy, 2003).

Neste capítulo são apresentados aspectos conceituais de processos e operações unitárias, aplicados à remoção de poluentes contidos em águas residuárias brutas de características similares às descritas no Capítulo 2.2.4. Considerando os processos e operações unitárias exercidos pela área de estudo, são abordadas as técnicas de tratamento físico-químico, filtração, adsorção por carvão ativado, troca iônica e evaporação por termocompressão à vácuo.

2.3.1. Processo de Tratamento Físico-Químico

É definido como processo físico-químico o método convencional de tratamento de efluentes exercido para promover a desestabilização, agregação e remoção das partículas dos efluentes, através de reações combinadas de ordem física e química. Devido ao seu desempenho favorável, o processo físico-químico é amplamente aplicado para remoção de partículas coloidais de efluentes.

No entanto, uma desvantagem inerente à maioria dos processos de tratamento físico-químico está associada à necessidade da adição de insumos durante o tratamento, para que outros constituintes do efluente bruto possam ser removidos. Como resultado, geralmente ocorre o aumento da concentração de sólidos dissolvidos totais em águas residuárias tratadas pelo referido processo (Metcalf & Eddy, 2003).

2.3.1.1. Aspectos Conceituais e Operacionais do Tratamento

De acordo com Metcalf & Eddy (2003), a eficácia da inserção de insumos químicos para a remoção de partículas coloidais de efluentes é dependente dos seguintes fatores: propriedades de carga superficial das partículas, interações entre partícula-solvente e entre partícula-partícula, bem como pelo tamanho, número, forma e flexibilidade das partículas.

A existência de carga superficial é um fator determinante para manutenção da estabilidade de colóides em solução, a qual é função da composição química do efluente e da natureza do colóide. A carga superficial desenvolvida por um colóide, geralmente é o resultado de: reações de substituição de íons entre o colóide e a solução, quebra de ligações iônicas devido a imperfeições estruturais do colóide, adsorção preferencial de ânions, ou por ionização de carboxilas e grupos aminas (Metcalf & Eddy, 2003).

A dinâmica estabelecida entre as forças de atração e repulsão da carga superficial de partículas coloidais e dos íons presentes em solução pode ser elucidada pela teoria da dupla camada elétrica, a qual é ilustrada na Figura 3.

De acordo com a referida teoria, partículas coloidais contendo carga elétrica superficial exercem forças de atração em íons de carga oposta (contra-íons), os quais formam uma camada fixa compacta próxima da superfície da partícula, superando as forças de repulsão promovidas por agitação térmica, devido às forças atuantes de atração eletrostática e de van der Waals. Em torno da camada fixa de íons existe outra camada difusa, a qual tem sua compactação impedida por forças de agitação térmica (Metcalf & Eddy, 2003).

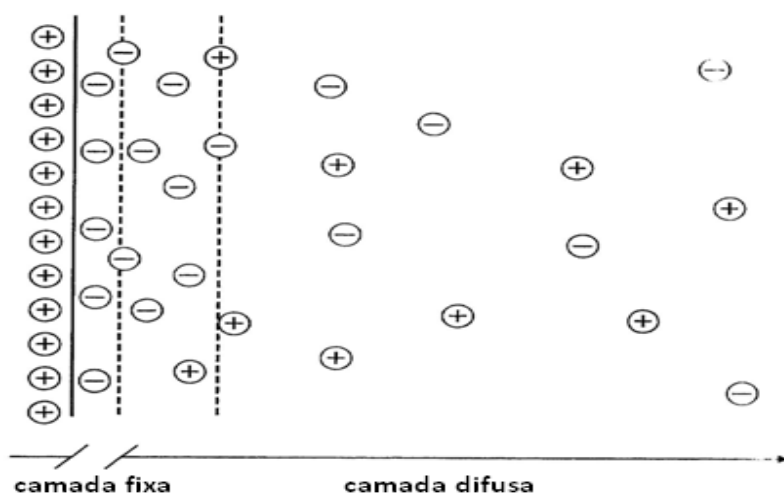


Figura 3. Modelo da dupla camada elétrica
(Fonte: Adaptado de Shaw, 1966).

Caso uma partícula seja colocada em uma solução eletrolítica, e uma corrente elétrica seja transmitida nesta solução, dependendo da carga superficial imposta, esta partícula poderá ser atraída por uma nuvem de íons, a qual abrange a camada fixa de contra-íons e limita-se a uma distância compreendida dentro da camada difusa, sendo este limite definido como potencial zeta. (Metcalf & Eddy, 2003).

Eventualmente, o potencial zeta é utilizado em operações de tratamento de efluentes que aplicam técnicas de interação de cargas superficiais, como medida de controle operacional, representativa aos níveis de agregação das partículas. No entanto, o uso do potencial zeta é limitado como forma de controle em algumas operações de tratamento de efluentes, considerando a dificuldade de estabilizar o indicador, dependendo da natureza dos constituintes do efluente (Metcalf & Eddy, 2003).

Contudo, para que ocorra a agregação de partículas e o aumento do seu tamanho, em quantidade de massa suficiente para favorecer o processo de sedimentação, é necessário que as forças de repulsão entre partículas, promovidas pela sua carga superficial, sejam reduzidas ou alcançadas pelas forças de atração. A atenuação do efeito repulsivo entre a carga superficial de partículas e os íons em solução, pode ser obtida pela adição de contra-íons e de eletrólitos, os quais irão atuar na diminuição da camada elétrica difusa, reduzindo desta forma o potencial zeta (Metcalf & Eddy, 2003).

O efeito da adição de contra-íons para promover a coagulação de partículas pode ser representado pela adição de ácidos ou bases fortes, onde a carga de óxidos e hidróxidos metálicos é reduzida para próximo de zero, favorecendo a desestabilização da partícula. Entretanto, quando a carga superficial resultante da adição de contra-íons superar a energia térmica potencial da partícula, esta terá o seu processo de floculação impedido e a turbidez original do efluente poderá ser observada (Metcalf & Eddy, 2003).

A Figura 4 demonstra a cinética causada pela dosagem de contra-íons à carga superficial e turbidez potencial de um efluente durante o seu tratamento.

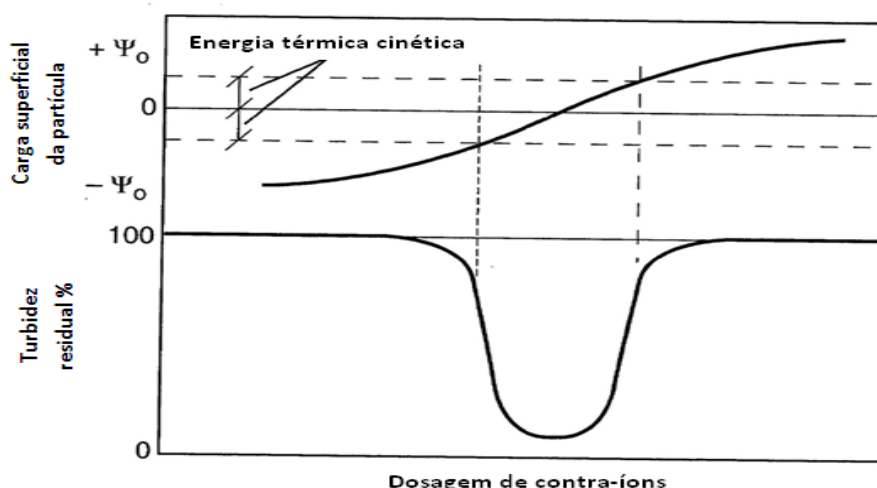


Figura 4. Carga superficial da partícula em função da dosagem de contra-íons (Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy, 2003).

A magnitude do efeito dos contra-íons na desestabilização da carga superficial da partícula irá depender da sua concentração, sendo que, em função das características do efluente, a adição destes contra-íons pode não ser viável como medida única de tratamento, considerando a elevada concentração requerida de contra-íons para que a floculação pericínética possa ocorrer (Metcalf & Eddy, 2003).

Eletrólitos podem ser adicionados como medida complementar a adição de contra-íons para a coagulação de coloides suspensos, propiciando um decréscimo do potencial zeta devido à redução das forças de repulsão, na medida em que a concentração deste eletrólito aumenta no efluente. Cabe salientar que um aumento constante da concentração de eletrólitos não resulta na reestabilização das partículas coloidais. No entanto, uma mudança na carga da partícula coloidal irá ocorrer quando constituintes químicos forem adicionados para ajustar o pH do efluente e melhorar o desempenho dos íons metálicos hidrolisados que forem adicionados como coagulantes (Metcalf & Eddy, 2003).

Polieletrólitos são insumos inseridos ao tratamento de efluentes como uma medida de desestabilização e agregação de partículas. Estes insumos podem ser formulados por polímeros de origem natural, como os amidos derivados de celulose, ou por polímeros sintéticos, gerados a partir de monômeros simples que são polimerizados em substâncias de alto peso molecular. Dependendo da sua carga superficial, o polieletrólito pode ser classificado como: aniônico, catiônico ou não iônico (Metcalf & Eddy, 2003).

Os polieletrólitos podem atuar desestabilizando a partícula através da neutralização da sua carga superficial, bem como agregando as partículas formadas pelas ligações entre partícula-polímero e entre as diversas pontes de ligação partícula-polímero geradas, conforme ilustrado na Figura 5.

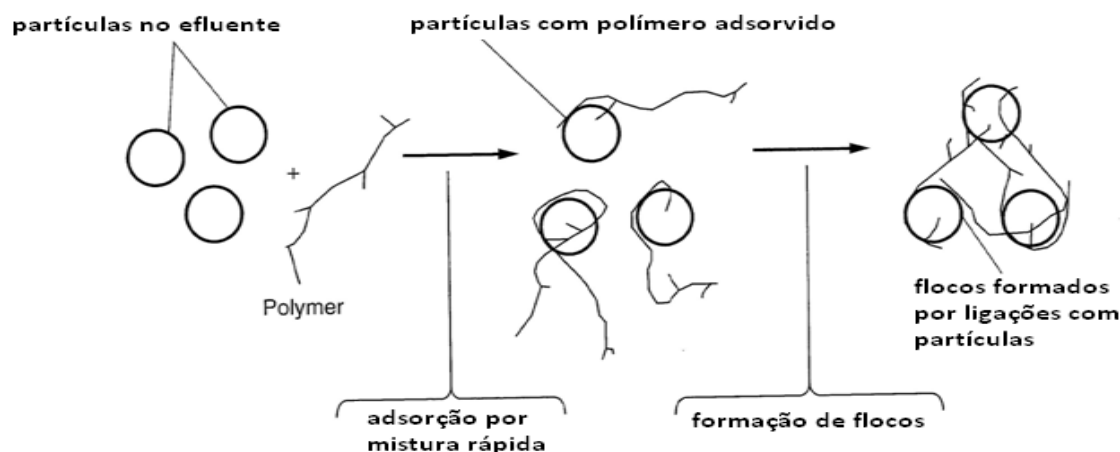


Figura 5. Mecanismo de ação de polímeros no tratamento de efluentes
(Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy, 2003).

Para que a carga superficial de um polímero realize a neutralização da carga de um coloide, é necessária a intensa agitação e mistura do efluente para favorecer o processo de adsorção entre as superfícies. Além disso, nos casos em que o número de partículas coloidais presentes no efluente é limitado, haverá dificuldade em remover estes coloides através de baixas dosagens de polieletrólitos. A mistura intensa também é determinante para formação das pontes poliméricas (Metcalf & Eddy, 2003).

De acordo com Letterman *et al.* (1999) as reações que ocorrem nos processos de agregação de partículas pela adição de coagulantes à base de sais de alumínio, ou ferro, são mais complexas que as exercidas por contra-íons, eletrólitos e polímeros, sendo que os mecanismos de ação dos produtos da hidrólise ainda não possuem uma compreensão integral.

No entanto, para o tratamento de efluentes é válido considerar a ação observada pela presença dos produtos da hidrólise e dos polímeros agregados a estes metais, contribuindo de forma expressiva para desestabilização e remoção de coloides (Metcalf & Eddy, 2003).

Os hidróxidos metálicos formados em soluções aquosas são estruturas químicas formadas por um íon metálico central, atraído por um grupo de moléculas envolvidas em torno deste elemento central em ligações covalentes coordenadas. Além dos hidróxidos, outros agentes químicos podem atuar como ligantes no tratamento de efluentes, entre eles: carbonatos, cloretos, amônia e água. Alguns destes compostos coordenados metálicos, como é o caso do hidróxido de alumínio, possuem propriedades anfotéricas, existindo na forma dissolvida, tanto em soluções ácidas, como também alcalinas (Metcalf & Eddy, 2003).

A ação de íons metálicos hidrolisados em ligações de desestabilização e remoção de partículas coloidais pode ocorrer por processos de adsorção e neutralização de carga, de adsorção e formação de ligações entre partículas, bem como por entrelaçamento e varredura dos flocos (Amirtharajah & Mills, 1982).

Conforme ilustrado na Figura 6, regiões aproximadas em que os diferentes fenômenos associados à remoção de partículas através de sedimentação e filtração convencional ocorrem, podem ser representados em função da concentração de alumínio e do pH do efluente tratado após a dosagem do alumínio ter sido realizada.

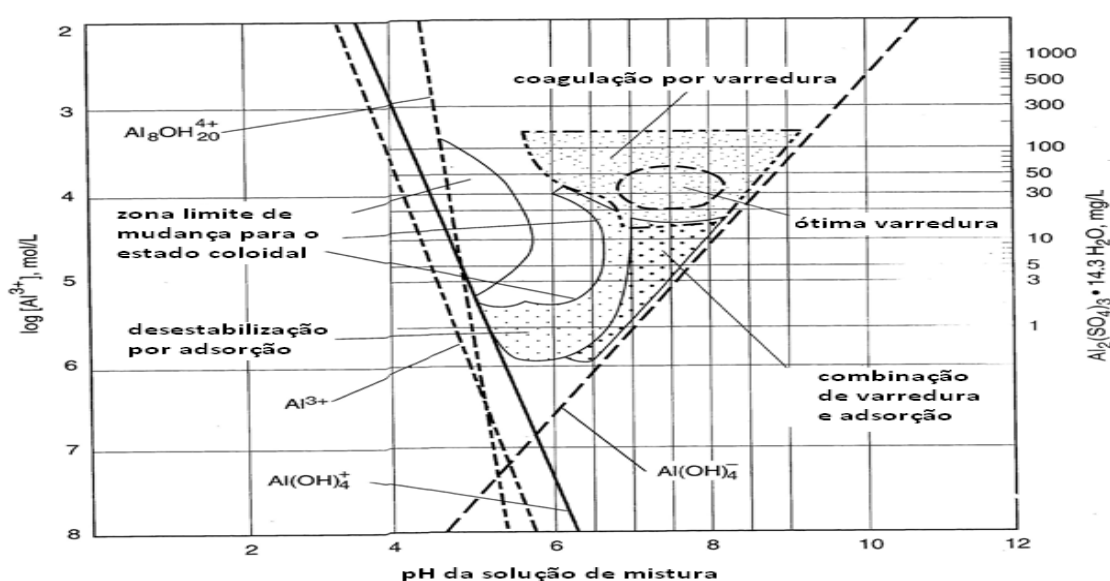


Figura 6. Intervalos de operação típicos para coagulação com alumínio (Fonte: Adaptado de Amirtharajah & Mills, 1982).

Conforme visualizado na Figura 6, uma remoção ideal de partículas por varredura dos flocos ocorre em valor de pH próximo do intervalo entre 7 e 8, com uma dosagem de alumínio de 20 à 60 mg/L. No entanto, para efluentes com valores de pH entre 7,3 e 8,5, pequenas dosagens de alumínio, em concentrações de 5 à 10 mg/L, podem não ser eficazes (Metcalf & Eddy, 2003).

A instantânea e intensa mistura dos sais metálicos no momento da dosagem do coagulante possui significativa importância no tratamento de efluentes, principalmente quando estes sais metálicos são utilizados com a função de reduzir a carga superficial das partículas coloidais (Metcalf & Eddy, 2003).

2.3.1.2. Etapas do Tratamento

O processo de tratamento físico-químico pode ser dividido em etapas de oxidação e redução, precipitação, neutralização, coagulação, floculação e sedimentação, conforme detalhado entre os Capítulos 2.3.1.2.1 e 2.3.1.2.5.

2.3.1.2.1. Oxidação e Redução

O uso de agentes oxidantes e/ou redutores pode ser requerido como etapa inicial do tratamento físico-químico, com o intuito de alterar a constituição química dos compostos presentes nos efluentes. Operações de redução de cromo hexavalente e de oxidação do cianeto são necessárias quando estes constituem os efluentes, pois permitem que estes compostos sejam removidos nas etapas subsequentes do tratamento físico-químico.

O cromo hexavalente (Cr VI) pode ser reduzido para a sua forma trivalente (Cr III) mediante a dosagem de dióxido de enxofre, metabisulfito de sódio, sulfito de sódio, ou sulfato ferroso. Atualmente, o metabisulfito de sódio é o reagente mais utilizado em operações de redução de Cr VI. Este reagente, quando em contato com a água, forma bisulfito de sódio. A reação de redução ocorre em meio ácido, onde o bisulfito de sódio é convertido para ácido sulfuroso e bisulfato de sódio.

A reação de redução do Cr VI ocorre de forma rápida em efluentes com pH abaixo de 3. Por consequência, se faz necessária a manutenção das condições de reação através do controle do pH durante o tratamento (Ponte, 2012).

O término da redução do cromo hexavalente pode ser detectado visualmente pela cor azul adquirida pelo efluente, a qual é característica do cromo trivalente. Geralmente, o ponto acima do qual a dosagem de um agente redutor é necessária se situa em 350 mV. No intervalo entre 250 e 350 mV, a reação de redução do cromo hexavalente costuma atingir um potencial redox estável e eficaz. De modo a permitir um maior controle da reação, geralmente são utilizados analisadores de potencial redox (Ponte, 2012).

O cianeto geralmente é oxidado à cianato por meio da adição de hipoclorito de sódio, contendo de 11 a 13% de cloro livre, existindo ainda a alternativa de uso de hipoclorito de cálcio e de gás cloro.

A oxidação do cianeto acontece em meio alcalino, sendo que abaixo de pH 10 a reação é exercida de forma lenta. Caso o efluente contenha uma concentração de cianeto acima de 500 mg/L, é necessário manter o pH em valor superior à 10,5 para evitar o risco de desprendimento de cloreto de cianogênio (Ponte, 2012).

Com a exceção do cianeto de níquel que pode requerer até uma hora para a completa oxidação, os cianetos constituintes de efluentes de galvanoplastia frequentemente são convertidos de forma rápida em cianato. Assim como no processo de redução do cromo, para o adequado controle da reação de oxidação do cianeto, é fundamental o uso de medidores de pH e de potencial redox nesta etapa do tratamento (Ponte, 2012).

Antes de iniciar a reação de oxidação e pela dosagem de um agente oxidante, a leitura inicial do potencial redox costuma se situar entre 80 a 120 mV, sendo que o limite de dosagem de um agente oxidante pode ser atingido quando o potencial redox está compreendido entre o intervalo de 250 e 450 mV (Ponte, 2012).

2.3.1.2.2. Precipitação

A etapa de precipitação é promovida pela adição de insumos com propriedade para alterar o estado físico dos sólidos suspensos e dissolvidos, facilitando a sua remoção por sedimentação (Metcalf & Eddy, 2003).

Devido à variabilidade das características dos efluentes industriais, a dosagem de insumos requerida para a precipitação deve preferencialmente ser determinada por testes de bancada ou em escala piloto. Quando as condições de operação são atendidas de forma adequada, é possível obter um efluente clarificado, substancialmente isento de materiais em suspensão ou em estado coloidal (Metcalf & Eddy, 2003).

No tratamento de efluentes, o processo de precipitação geralmente é promovido pela adição de hidróxido de cálcio (cal hidratada) como agente precipitante. Nestes casos, a quantidade de cal adicionada deve ser suficiente para reagir com todo o ácido carbônico livre presente, produzindo carbonato de cálcio. Além do hidróxido de sódio, outros compostos químicos podem ser utilizados como agentes de precipitação, a citar: sulfatos de alumínio hidratados, sulfato férrico, sulfato ferroso, sódio aluminato, cloreto de alumínio, cloreto férrico (Metcalf & Eddy, 2003).

A Tabela 10 apresenta os insumos mais comumente utilizados no tratamento de efluentes, durante a etapa de precipitação, bem como suas formas e concentrações geralmente disponíveis comercialmente.

Tabela 10. Insumos de precipitação utilizados para o tratamento de efluentes

Composto Químico	Fórmula	Disponibilidade	
		Forma	Concentração (%)
Sulfato de alumínio hidratado	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Líquido	8,5 (Al_2O_3)
Sulfato de alumínio hidratado	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Bloco	17 (Al_2O_3)
Sulfato de alumínio hidratado	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$	Líquido	8,5 (Al_2O_3)
Sulfato de alumínio hidratado	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$	Bloco	17 (Al_2O_3)
Cloreto de alumínio	$AlCl_3$	Líquido	NE
Hidróxido de cálcio (cal)	$Ca(OH)_2$	Bloco	63-73 como CaO
Hidróxido de cálcio (cal)	$Ca(OH)_2$	Pulverizado	85-99
Hidróxido de cálcio (cal)	$Ca(OH)_2$	Pasta	15-20
Cloreto férrico	$FeCl_3$	Líquido	20 (Fe)
Cloreto férrico	$FeCl_3$	Bloco	20 (Fe)
Sulfato férrico	$Fe_2(SO_4)_3$	Granular	18,5 (Fe)
Sulfato ferroso	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Granular	20 (Fe)
Aluminato de sódio	$Na_2Al_2O_4$	Floco	46 (Al_2O_3)

NE: Não especificado.

(Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy, 2003).

A precipitação química é comumente aplicada: como forma de melhorar o desempenho de instalações de decantação primária, como uma etapa básica do tratamento físico-químico de efluentes, para remoção de fósforo e de metais pesados. Entre as tecnologias disponíveis para o tratamento de efluentes, a precipitação química é o processo mais frequentemente aplicado para remoção da maioria dos metais pesados. Em instalações de tratamento de efluentes, os metais pesados são geralmente precipitados como hidróxidos e em menor escala na forma de sulfetos (Metcalf & Eddy, 2003).

A adição de hidróxidos e sulfetos é conduzida para que através da alteração dos valores de pH sejam atingidas as solubilidades mínimas dos metais, conforme visto na Figura 7.

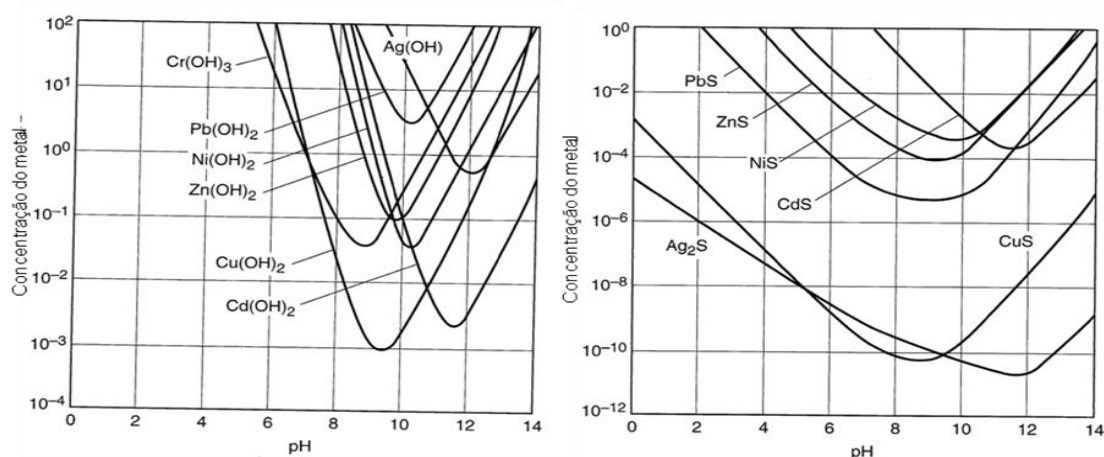


Figura 7. Concentração de metais na forma de hidróxidos e sulfetos em função do pH
(Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy, 2003).

Conforme visualizado na Figura 7, cada metal possui um nível específico de pH em que a sua solubilidade mínima é atingida, podendo ocorrer a ressolubilização e o consequente aumento da sua concentração caso este nível seja ultrapassado. Cabe salientar que o nível de solubilidade mínima dos metais poderá ser alterado dependendo das características do efluente, exercendo influência fatores como a presença de matéria orgânica e a temperatura (Metcalf & Eddy, 2003).

2.3.1.2.3. Neutralização

A etapa de tratamento dos efluentes voltada à remoção do excesso de acidez ou alcalinidade é definida como neutralização. Em geral, todos os efluentes com valores excessivamente baixos ou altos de pH devem ser neutralizados antes de serem lançados nos corpos hídricos. Para efluentes industriais que contêm ácidos minerais ou sais ácidos, a neutralização deve ser realizada de forma complementar a etapa de precipitação (Metcalf & Eddy, 2003).

Considerando a disponibilidade existente de uma série de insumos para realizar a neutralização de efluentes, a sua escolha geralmente depende de fatores como a adequação do composto químico a uma aplicação em particular e a sua prevalência econômica (Metcalf & Eddy, 2003).

O hidróxido de sódio (soda cáustica) e o carbonato de sódio, apesar de invariavelmente apresentarem um custo mais elevado de aquisição, são amplamente utilizados em estações de tratamento de efluentes de pequeno porte, onde é adequado o uso de poucas quantidades dos insumos. O hidróxido de cálcio (cal hidratada) possui um custo de aquisição inferior, porém pode se tornar pouco conveniente devido à elevada quantidade de insumos requerida para o tratamento e conseqüente geração expressiva de lodo (Metcalf & Eddy, 2003).

Em efluentes brutos de característica alcalina, a maior parte das estações de tratamento de efluentes emprega ácido sulfúrico para a sua neutralização, embora os ácidos clorídrico e carbônico também sejam utilizados. Contudo, o aproveitamento de águas residuárias ácidas para a neutralização de efluentes alcalinos se apresenta como uma alternativa em estações de tratamento contendo sistema de segregação de correntes brutas (Metcalf & Eddy, 2003).

A Tabela 11 apresenta as formas, concentrações e tipos de insumos empregados de forma mais frequente para neutralização de efluentes durante o seu tratamento.

Tabela 11. Insumos de neutralização utilizados para o tratamento de efluentes

Composto Químico	Fórmula	Disponibilidade	
		Forma	Concentração (%)
<u>Insumos utilizados para elevar o pH</u>			
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	Grânulos em pó	96-99
Hidróxido de cálcio (cal)	Ca(OH) ₂	Grânulos em pó	82-95
Óxido de cálcio	CaO	Blocos de cascalho	90-98
Cal dolomita hidratado	[Ca(OH) ₂] _{0,6} ·[Mg(OH) ₂] _{0,4}	Pó	58-65
Cal virgem dolomita	(CaO) _{0,6} ·(MgO) _{0,4}	Blocos de cascalho	55-58
Hidróxido de magnésio	Mg(OH) ₂	Pó	NE
Óxido de magnésio	MgO	Grânulos em pó	99
Bicarbonato de sódio	NaHCO ₃	Grânulos em pó	99
Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃	Pó	99,2
Hidróxido de sódio	NaOH	Flocos e líquido	98
<u>Insumos utilizados para reduzir o pH</u>			
Ácido carbônico	H ₂ CO ₃	Gasoso (CO ₂)	NE
Ácido clorídrico	HCl	Líquido	28-35
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Líquido	77-93

NE: Não especificado.

(Fonte: Metcalf & Eddy, 2003).

Cabe salientar que a simples realização dos processos de precipitação e neutralização não propicia a sedimentação das partículas coloidais em um período de tempo que atenda a vazão de geração de efluentes da maioria das indústrias que empregam o processo de tratamento físico-químico em suas estações de tratamento. Nestas situações, o uso de coagulantes e floculantes é geralmente aplicado como etapa complementar de tratamento.

2.3.1.2.4. Coagulação e Floculação

A definição de coagulação química engloba todas as reações e mecanismos que promovem a desestabilização química de partículas, ocasionando o aumento do seu tamanho, através de floculação pericínética, como resultado das colisões durante o movimento aleatório das partículas. Ambos os termos coagulantes e floculantes são referidos em literaturas relacionadas à coagulação (Metcalf & Eddy, 2003).

Neste contexto, os coagulantes e os floculantes são insumos químicos adicionados ao tratamento de efluentes para propiciar a desestabilização das partículas coloidais, tendo como resultado a formação de flocos. Os coagulantes usualmente utilizados em processos de tratamento de efluentes são sais metálicos inorgânicos, tais como os sulfatos de alumínio e de ferro, bem como sob a forma previamente hidrolisada, a citar como exemplo o hidroxiclreto de alumínio (Metcalf & Eddy, 2003).

Os floculantes são tipicamente orgânicos e aplicados com o propósito de agregar as partículas coloidais em um peso adquirido que permita a sua remoção por sedimentação gravitacional ou filtração (Metcalf & Eddy, 2003).

O processo de floculação pode ocorrer de duas formas distintas, denominadas floculação pericínética e ortocínética. A floculação pericínética, também definida como microfloculação, é exercida pela agregação das partículas através de energia térmica, o que ocasiona o seu deslocamento aleatório, denominado movimento Browniano. Já na floculação ortocínética, também denominada como macrofloculação, um gradiente de velocidade e mistura exercido no fluido contendo as partículas permite a sua agregação (Metcalf & Eddy, 2003).

A macrofloculação pode ainda ocorrer por sedimentação diferencial, em que partículas maiores entram em contato com outras partículas menores, o que favorece o aumento de tamanho do floco resultante. A macrofloculação não ocorre de modo eficaz até que as partículas coloidais obtenham um tamanho entre 1 e 10 μm , o que acontece após o contato produzido pelo movimento Browniano e em agitação suave (Metcalf & Eddy, 2003).

Os produtos químicos utilizados nas etapas de coagulação e floculação são particularmente preocupantes no que diz respeito ao efeito tóxico gerado pelas concentrações residuais dos seus constituintes que permanecem nos efluentes após a execução do tratamento. O tratamento químico pode contribuir para a toxicidade do efluente quando concentrações residuais de alumínio e de polímeros iônicos são observadas nos efluentes tratados (Al-Mutairi, 2006).

O apropriado controle da dosagem de polímeros deve ser realizado durante a sua inserção na etapa de floculação de efluentes, haja vista a natureza tóxica que dosagens excedentes podem ocasionar (Ford, 1992). No entanto, Al-Mutairi (2006) afirma que, quando aplicados em dosagens adequadas, os polímeros floculantes podem favorecer a redução da toxicidade dos efluentes.

Polímeros floculantes de baixo peso molecular podem ser absorvidos através de membranas biológicas e causar efeitos sistêmicos nos organismos. De acordo com a U.S. EPA (1991b) floculantes aniônicos à base de ácidos policarboxílicos são preocupantes quanto à sua capacidade de inibir o crescimento de algas, apresentando valores de concentração de inibição mediana (CI50) entre 1 e 100 mg/L. A ação destes polímeros sobre as algas está vinculada ao excesso de quelação de nutrientes elementares para o crescimento algal. A presença de cálcio nos efluentes favorece a mitigação do efeito causado pelos polímeros sobre as algas.

2.3.1.2.5. Sedimentação

A etapa de sedimentação é amplamente utilizada em processos de tratamento físico-químico de efluentes. O processo de sedimentação é favorecido quando as partículas adquirirem massa suficiente para que a ação gravitacional seja exercida e possibilite a separação do material suspenso e coloidal da fase líquida do efluente (Metcalf & Eddy, 2003).

A sedimentação pode ser aplicada em processos de remoção de areia, de flocos biológicos formados durante o tratamento de efluentes por lodo ativado, bem como de flocos químicos quando coagulantes são utilizados. Na maioria dos casos, a sedimentação é realizada com o propósito de clarificação do efluente (Metcalf & Eddy, 2003).

2.3.2. Processo de Tratamento por Filtração

A filtração é definida como um processo físico exercido por separação sólido-líquido (Cavalcanti, 2012).

2.3.2.1. Aspectos Conceituais e Operacionais do Tratamento por Filtração

Em processos de tratamento de efluentes, a filtração pode ser realizada em fluxos de alimentação descendente, ascendente ou em fluxo duplo, promovidos por gravidade ou pressão e em sistemas de automação por supervisão ou manuais. Os meios filtrantes granulares geralmente são constituídos por uma ou mais camadas de areia, antracito, seixo, carvão ativado ou zeólitos (Cavalcanti, 2012).

A taxa de filtração de operações unitárias de tratamento, compostas por sistema pressurizado e com uma única camada de meio filtrante, se situa entre 8 e 15 m³/m².h. Os sistemas constituídos apenas por meio filtrante de areia detêm uma taxa de filtração entre 10 e 12 m³/m².h, enquanto que para um meio de dupla camada, composto por zeólito e areia, esta taxa pode chegar a 15 m³.m²/h. (Cavalcanti, 2012).

A retrolavagem do meio filtrante deve ser realizada periodicamente, em intervalos definidos em função da vazão ou tempo de filtração. A necessidade de retrolavar pode ser motivada tanto pela redução da qualidade do efluente, como pela perda de carga excessiva devido ao acúmulo de sólidos no meio filtrante (Cavalcanti, 2012).

O fluxo de retrolavagem normalmente é aplicado em contracorrente ao fluxo de alimentação e deve propiciar a expansão do leito de filtração para uma lavagem eficaz. O tempo de retrolavagem varia entre 10 e 20 minutos. A taxa de retrolavagem de filtros pressurizados, compostos por areia e antracito, se situa na ordem entre 18 e 24 m³/m².h, enquanto que para os meios filtrantes contendo zeólito esta taxa pode chegar a 35 m³/m².h. (Cavalcanti, 2012).

2.3.2.2. Aplicações do Tratamento por Filtração

O processo de filtração pode ser aplicado tanto para o polimento final de efluentes lançados em corpos hídricos, como também para propiciar um pré-tratamento aos afluentes de sistemas avançados de tratamento.

O processo de filtração pode ser utilizado para remoção dos sólidos que ainda se mantêm suspensos após a etapa de sedimentação, como ocorre em tratamentos de efluentes oriundos de processos de acabamento de metais e galvanoplastias (Cavalcanti, 2012).

2.3.3. Processo de Tratamento por Adsorção

Adsorção é o processo de transferência de massa das partículas presentes em solução líquida, através de uma interface sólida apropriada. O aumento de restrições quanto à qualidade de águas residuárias tratadas, a citar como exemplo às exigências pela redução da sua toxicidade, tem favorecido a crescente demanda observada pelo uso de carvão ativado como agente de adsorção em sistemas avançados de tratamento de efluentes (Metcalf & Eddy, 2003).

2.3.3.1. Aspectos Conceituais e Operacionais do Tratamento por Adsorção em Carvão Ativado

O processo de adsorção é composto por dois elementos: o adsorbato, correspondente a substância removida da fase líquida, e o adsorvente, composto pelos elementos que acumulam o adsorbato. Os principais tipos de adsorventes utilizados para o tratamento de efluentes incluem: carvão ativado, polímeros sintéticos e materiais à base de sílica, embora estes dois últimos citados apresentem menor aplicação por consequência dos seus altos custos (Metcalf & Eddy, 2003).

O processo de fabricação do carvão ativado é iniciado pela carbonização de materiais de origem orgânica, por meio do aquecimento à elevada temperatura (cerca de 700°C), o que permite a expulsão dos hidrocarbonetos em quantidade de oxigênio insuficiente para provocar a combustão do material. As partículas carbonizadas são então expostas a gases oxidantes, como o vapor e o gás carbônico, em temperaturas ainda mais altas (800 à 900°C). Estes gases desenvolvem uma estrutura porosa no carvão, o que gera uma ampla área superficial interna ao produto (Metcalf & Eddy, 2003).

Depois de ativado, o carvão pode ser preparado em diferentes tamanhos e com diferentes capacidades de adsorção. Em função do diâmetro do carvão ativado, as duas classificações existentes são: pulverizado (diâmetro < 0,074mm) e granular (diâmetro > 0,1 mm). O diâmetro das partículas de carvão exerce influência em parâmetros que caracterizam o carvão e que possuem relevância ao tratamento (Metcalf & Eddy, 2003).

A Tabela 12 apresenta uma comparação entre os parâmetros de carvão ativado granular e pulverizado.

Tabela 12. Comparação entre carvão ativado granular e pulverizado

Parâmetro	Unidade	Tipo de carvão ativado*	
		Granular	Pulverizado
Área superficial total	m ² /g	700 – 1300	800 – 1800
Densidade aparente	kg/m ³	400 – 500	360 – 740
Densidade da partícula	kg/L	1,0 - 1,5	1,3 - 1,4
Varição do tamanho da partícula	mm (µm)	0,1 - 2,36	(5 - 50)
Tamanho efetivo da partícula	mm	0,6 - 0,9	NE
Coefficiente de uniformidade	-	≤ 1,9	NE
Raio médio do poro	Å	16 – 30	20 – 40
Teor de cinzas	%	≤ 8	≤ 6
Umidade	%	2- 8	3 – 10

*Valores específicos dos parâmetros irão depender da fonte de matéria utilizada para produção do carvão ativado; NE: não especificado.
(Fonte: Metcalf & Eddy, 2003).

Durante o processo de adsorção as partículas podem se deslocar por advecção e por difusão, até que as mesmas sejam ligadas aos seus sítios de adsorção (Snoeyink & Summers, 1999). A adsorção pode ocorrer tanto nos poros, como na superfície do carvão ativado. Em função do tamanho, os poros podem ser subdivididos em: macroporos, mesoporos, microporos e sub-microporos. Por possuírem áreas superficiais substancialmente menores que a dos microporos e sub-microporos, a quantidade de matéria adsorvida pelos macro e mesoporos usualmente é desprezada (Crittenden, 1999).

A quantidade de adsorbato que pode ser adsorvida por um adsorvente depende de suas características e concentração, bem como da temperatura. Características importantes, vinculadas a um adsorbato, incluem: solubilidade, estrutura e peso molecular, polaridade e grau de saturação aos hidrocarbonetos (Metcalf & Eddy, 2003).

Geralmente a capacidade adsortiva de um composto químico pode ser determinada como função da sua concentração e de uma constante de temperatura, sendo o resultado desta função denominado isoterma de adsorção. As isotermas de adsorção podem ser desenvolvidas experimentalmente, expondo uma determinada quantidade de adsorbato, em um volume fixo de líquido, a variadas concentrações de carvão ativado. Após serem obtidos os dados experimentais, as isotermas podem ser calculadas por fórmulas que relacionam a massa de adsorbato por massa de adsorvente (Metcalf & Eddy, 2003).

As características de adsorção de variados tipos de carvão ativado, usados no tratamento de águas e efluentes, são avaliadas, na maioria dos casos, através do cálculo das isotermas obtidos pela *Equação de Freundlich*. No entanto, outras equações podem ser utilizadas para representar as isotermas de adsorção (Shaw, 1966).

Em aplicações para o tratamento de efluentes os produtos utilizados para adsorção são constituídos por misturas de compostos orgânicos. Nestas aplicações ocorre tipicamente a redução da capacidade adsorptiva da maioria dos compostos químicos presentes, se comparada com a capacidade de adsorção em solução contendo apenas o composto em questão. O efeito da inibição devido à competição dos compostos químicos pelos sítios de adsorção esta relacionada com o tamanho da molécula que está sendo adsorvida, sua afinidade com o adsorvente e sua concentração (Metcalf & Eddy, 2003).

Os sistemas de tratamento com carvão ativado granular envolvem a passagem do líquido através de um leito contendo o adsorvente, mantido em reator, ou coluna. As variações dos sistemas de tratamento por carvão ativado são referentes ao regime do fluxo de operação (ascendente ou descendente), a força aplicada para propiciar o fluxo (pressurizado ou por força gravitacional), o arranjo da sequência de operações (simples, em série ou em paralelo) e a estrutura do leito (fixo ou expandido) (Metcalf & Eddy, 2003).

Colunas de leito fixo são usualmente utilizadas em sistemas de adsorção por carvão ativado do tipo granular e podem ser aplicadas em variados arranjos de operação. Embora os leitos de fluxo ascendente sejam eventualmente utilizados, os leitos de fluxo descendente são vantajosos pela menor chance de acúmulo de material particulado na base do leito, onde o material particulado tem a sua remoção dificultada durante a retrolavagem (Metcalf & Eddy, 2003).

Leitos expandidos têm sido aplicados em processos de adsorção para superar problemas associados ao acúmulo de perda de carga. Em sistemas com leito expandido, o efluente é introduzido no fundo da coluna, o que possibilita ampliar a taxa de adsorção do sistema. Nas situações em que a capacidade adsorptiva do carvão localizado no fundo do leito é esgotada, esta porção de fundo deve ser removida e uma quantidade equivalente de carvão regenerado, ou virgem, deve ser adicionada no topo da coluna. Nestes sistemas, quando os intervalos de remoção e reposição de carvão são adequadamente alcançados, perdas de carga não se estabelecem (Metcalf & Eddy, 2003).

Em sistemas de tratamento por carvão ativado, a realização de retrolavagens é necessária para limitar a perda de carga devido ao acúmulo de sólidos na coluna. Entretanto, cabe salientar que, ao longo dos ciclos de operação, a execução de retrolavagens pode exercer redução da capacidade adsortiva do carvão ativado e comprometer a qualidade do efluente tratado (Metcalf & Eddy, 2003).

A adequada aplicação do carvão ativado no tratamento de efluentes depende de meios eficientes de regeneração e reativação do carvão após a sua capacidade adsortiva ter sido alcançada. Caso a remoção de orgânicos solúveis não seja obtida em altos níveis, regenerações mais frequentes do carvão podem ser requeridas. (Metcalf & Eddy, 2003).

O termo regeneração representa todos os processos usados para recuperar a capacidade adsortiva do carvão gasto. Os processos de regeneração podem ser realizados por: oxidação do material adsorvido com o uso de agentes químicos, remoção do material adsorvido com o uso de vapor, processos de conversão biológica, e com o uso de solventes. O principal problema associado ao uso de carvão ativado é que a metodologia para sua regeneração não é bem definida (Metcalf & Eddy, 2003).

Dependendo dos compostos adsorvidos no ciclo de uso e do método de regeneração utilizado, a capacidade adsortiva do carvão ativado pode permanecer a mesma por anos. No entanto, geralmente é perdida uma capacidade de adsorção de 4 a 10% em cada regeneração realizada (Crittenden, 1999).

Por outro lado, o processo de reativação de carvão ativado envolve essencialmente as mesmas operações realizadas durante a fabricação do carvão ativado através do material de origem virgem. Com o uso de um efetivo processo de controle, a capacidade adsortiva alcançada do carvão ativado reativado será essencialmente a mesma do carvão original (Crittenden, 1999).

2.3.3.2. Aplicações do Tratamento por Adsorção em Carvão Ativado

A adsorção com carvão ativado é aplicada principalmente para remoção de compostos orgânicos refratários, assim como das quantidades residuais de determinados compostos inorgânicos, como o nitrogênio, sulfetos e metais pesados. Tanto os carvões ativados granulares como os pulverizados apresentam baixa afinidade de adsorção por compostos orgânicos polares de baixo peso molecular.

Na Tabela 13 são apresentados exemplos de compostos orgânicos prontamente adsorvíveis e de orgânicos fracamente adsorvíveis por processos com carvão ativado.

Tabela 13. Compostos orgânicos adsorvidos em carvão ativado

Compostos orgânicos	Potencial de Adsorção
Solventes aromáticos – benzeno, tolueno e nitrobenzenos.	Prontamente adsorvíveis
Aromáticos clorados – PCBs e clorofenóis.	Prontamente adsorvíveis
Aromáticos polinucleares – acenafteno e benzopireno.	Prontamente adsorvíveis
Pesticidas e herbicidas – DDT, aldrin, clordano e atrazina.	Prontamente adsorvíveis
Não aromáticos clorados – tetracloreto de carbono, éteres cloroalquilo, tricloroeteno, clorofórmio e bromofórmio.	Prontamente adsorvíveis
Hidrocarbonetos de alto peso molecular Corantes, gasolina, aminas e húmicos.	Prontamente adsorvíveis
Cetonas de baixo peso molecular.	Fracamente adsorvíveis
Acúcares e amidos.	Fracamente adsorvíveis
Compostos orgânicos coloidais e de muito elevado peso molecular.	Fracamente adsorvíveis
Alifáticos de baixo peso molecular.	Fracamente adsorvíveis

(Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy, 2003).

Em condições normais de operação, após o tratamento em carvão ativado a DQO de um efluente se mantém em um intervalo entre 10 e 20 mg/L. Contudo, em condições ideais de operação, o valor da demanda química de oxigênio pode ser reduzido a menos de 10 mg/L (Metcalf & Eddy, 2003).

2.3.4. Processo de Tratamento por Troca Iônica

Define-se por troca iônica o processo unitário em que íons de uma determinada espécie são deslocados de um material insolúvel de troca pelos íons de uma diferente espécie em solução (Metcalf & Eddy, 2003).

2.3.4.1. Aspectos Conceituais e Operacionais do Tratamento por Troca Iônica

O processo de troca iônica pode operar em regime de batelada ou contínuo. Geralmente uma resina trocadora de íons é inserida em uma estrutura fixa de leito ou de coluna, por onde o efluente a ser tratado permeia. No entanto, a troca de íons também pode ser realizada em um reator pela mistura e conseqüente contato entre a resina e o efluente (Metcalf & Eddy, 2003).

Em sistemas de estrutura fixa, o efluente geralmente permeia em coluna de fluxo descendente, ocorrendo o seu ingresso no topo da coluna, o qual é pressurizado durante a sua passagem por uma resina trocadora de íons e retirado no fundo da coluna (Metcalf & Eddy, 2003).

De acordo com Eckenfelder (2000), resinas de troca iônica são classificadas em função de suas características e propriedades, podendo ser diferenciadas em: catiônicas ácidas fortes, catiônicas ácidas fracas, aniônicas de base forte, aniônicas de base fraca e quelantes seletivas para metais pesados.

A Tabela 14 apresenta as características e propriedades principais do diferentes tipos de resinas de troca iônica.

Tabela 14. Classificação das resinas de troca iônica

Tipos de resina	Características e propriedades
Catiônicas ácidas fortes	Comportam-se de modo similar a um ácido forte. São altamente ionizadas tanto na forma de ácido (R-SO ₃ H) como de sal (R-SO ₃ Na) em todas as faixas de pH.
Catiônicas ácidas fracas	Possuem um grupo funcional ácido fraco, tipicamente constituído pelo grupo carboxílico (COOH). Comportam-se como um ácido orgânico facilmente dissociado.
Aniônicas de base forte	Possuem um grupo funcional de base forte (OH). Podem ser utilizadas em todas as faixas de pH. Constituídas ligantes na forma de hidróxidos (OH) para deionização de água.
Aniônicas de base fraca	Possuem um grupo funcional de base fraca em que o grau de ionização é dependente do pH.
Quelantes seletivas para metais pesados	Comportam-se como as resinas catiônicas ácidas fortes, porém permitem um elevado grau de seletividade por metais pesados catiônicos. O grupo funcional da maioria destas resinas é o EDTA. A estrutura da resina na forma de sódio é R-EDTA-Na.

R: resina

(Fonte: Adaptado de Eckenfelder, 2000).

A maior parte das resinas sintéticas de troca iônica é fabricada pelo processo em que o estireno e o divinilbenzeno são polimerizados. Nestas resinas o estireno exerce a função estrutural da matriz de base e o divinilbenzeno de composição da superfície de troca entre os íons da resina e do efluente (Metcalf & Eddy, 2003).

As propriedades mais importantes das resinas quanto ao seu desempenho para a troca íons incluem: capacidade de troca, tamanho da partícula e estabilidade. A capacidade de troca iônica de uma resina está associada com a quantidade de íons com potencial de troca que são efetivamente substituídos, sendo expressos em equivalente por volume (eq/L) ou massa (eq/kg) de resina (Metcalf & Eddy, 2003).

Segundo Metcalf & Eddy (2003), a capacidade de troca de uma resina pode variar em função do tipo e concentração do agente regenerante utilizado. Esta capacidade de troca pode ser medida através de ensaios onde a resina é lavada por uma solução salina e a concentração dos íons cloro e cálcio desta solução são avaliados. A diferença das concentrações antes e após a passagem da solução pela resina irá repercutir na sua capacidade de troca iônica. Exemplos de cálculos da capacidade de troca iônica de uma resina estão disponíveis em Metcalf & Eddy (2003).

O tamanho da partícula da resina é importante para hidráulica da coluna de troca iônica e a cinética de troca. Em geral, a taxa de troca iônica é proporcional ao inverso do quadrado do diâmetro da partícula da resina (Metcalf & Eddy, 2003).

A estabilidade da resina é fator importante no seu desempenho em longo prazo. O excessivo aumento e/ou diminuição da pressão osmótica, a degradação química e as alterações da estrutura da resina podem ocasionar o seu desgaste físico, sendo estes os fatores determinantes para limitação do tempo de ciclo de vida de uma resina (Metcalf & Eddy, 2003).

Quando a capacidade de troca iônica da resina é esgotada, se faz necessária a sua retrolavagem para remoção dos sólidos retidos, bem como a sua regeneração. Em intervalos de operações de troca iônica é conveniente utilizar agentes de regeneração para remover os materiais orgânicos e inorgânicos presentes na resina saturada. Agentes químicos utilizados para a regeneração de resinas de troca iônica incluem: hidróxido de sódio, ácidos sulfúrico e clorídrico, metanol e bentonita (Metcalf & Eddy, 2003).

Fontes pontuais de geração de águas residuárias que apresentam elevadas variações na concentração de seus metais podem requerer a equalização dos fluxos para que a troca dos íons seja possível (Metcalf & Eddy, 2003).

Entre as principais limitações que podem ser vinculadas aos processos de troca iônica são citadas: a necessidade de extensivos pré-tratamentos, o reduzido tempo de vida útil das resinas e os complexos sistemas de regeneração necessários (Metcalf & Eddy, 2003).

Altas concentrações de sólidos totais dissolvidos nos afluentes podem obstruir os leitos de troca iônica, causando elevada perda de carga e operação ineficiente. Algumas formas de tratamento químico e clarificação podem ser requeridas antes do uso da troca iônica. Em alguns casos estes problemas também podem ser solucionados por pré-filtrações do efluente, ou pelo uso de limpadores por varredura da resina (Metcalf & Eddy, 2003).

2.3.4.2. Aplicações do Tratamento por Troca Iônica

A troca iônica tem sido aplicada em sistemas de tratamento de efluentes como método avançado de remoção de nitrogênio, sólidos totais dissolvidos e um dos processos mais utilizados para remoção de metais pesados (Metcalf & Eddy, 2003).

Os materiais utilizados para substituição de metais pelas reações de troca iônica incluem: zeólitas, resinas catiônicas e aniônicas, tanto fracas como fortes, resinas quelantes e biomassas vegetais e microbianas. As resinas quelantes, tais como as aminofosfônicas e as iminodiacéticas, têm sido fabricadas com uma elevada seletividade para metais específicos, tais como cobre, níquel, cádmio e zinco (Metcalf & Eddy, 2003).

O processo de troca iônica é altamente dependente do pH, haja vista sua forte influência na especiação dos metais presentes, bem como na interação entre os íons trocados e a resina. A maioria dos metais têm suas ligações iônicas favorecidas em pH elevado, devido a menor competição dos prótons por sítios de adsorção (Metcalf & Eddy, 2003).

Além do pH, outras condições operacionais podem definir a seletividade da resina e afetar o seu desempenho, como a temperatura e a presença de oxidantes, partículas, solventes e polímeros. A quantidade e qualidade do produto utilizado para regeneração também devem ser considerados (Metcalf & Eddy, 2003).

Para reduzir a concentração de sólidos totais dissolvidos devem ser utilizadas de forma combinada as resinas com capacidade de troca catiônica e aniônica. Inicialmente, o efluente é conduzido através de trocadores catiônicos, onde os íons carregados positivamente são substituídos pelos íons de hidrogênio. Após, o efluente é direcionado para resina de troca aniônica, onde os ânions são substituídos por íons de hidroxila. Desta forma, os sólidos totais dissolvidos são substituídos por íons hidrogênio e hidroxila que reagem entre si, formando moléculas de água (Metcalf & Eddy, 2003).

A remoção de sólidos totais dissolvidos pode ser realizada em colunas de troca catiônica e aniônica, separadas e dispostas em série, ou então misturadas e inseridas em uma mesma coluna (Mount & Hockett, 2000; Metcalf & Eddy, 2003).

Em estudo conduzido por Mount & Hockett (2000), com efluente característico do setor galvanico, uma efetiva remoção da toxicidade aguda e crônica para *Ceriodaphnia dubia* foi obtida após a aplicação dos processos de troca aniônica e resina mista (aniônica 70%, catiônica 30%). Neste mesmo estudo foi constatado um ineficaz desempenho do carvão ativado e da troca catiônica na redução dos níveis de toxicidade aguda para *C. dubia*.

2.3.5. Processo de Tratamento por Evaporação

O processo de tratamento por evaporação é exercido através da concentração de água por meio de destilação, o que permite segregar os efluentes em uma corrente tratada e outra concentrada. O processo de evaporação pode propiciar uma corrente de efluente destilado em condições de reuso para determinados processos industriais (CETESB, 2002).

Sistemas de evaporação a vácuo são usualmente compostos pelos compartimentos de bomba calor e geração de vácuo. Sistemas constituídos por estes compartimentos são vantajosos no que diz respeito à facilidade de instalação e controle do processo, bem como pelo menor consumo energético, se comparado com evaporadores convencionais. A ebulição do efluente em sistemas a vácuo utiliza somente energia elétrica e permite uma destilação a custo moderado (CETESB, 2002).

Os evaporadores a vácuo são basicamente constituídos por uma câmara de ebulição, uma câmara de condensação, um compressor frigorífico e uma câmara de resfriamento. A compressão do gás através do compressor frigorífico eleva a sua temperatura para cerca de 60 a 70°C. Este gás é direcionado para uma serpentina operada a vácuo dentro da câmara de ebulição. A serpentina exerce a função de trocador de calor, aumentando a temperatura do efluente na câmara, o que possibilita mantê-la em ebulição (CETESB, 2002).

O vapor gerado pela efluente em ebulição é direcionado para câmara de condensação, onde o gás que entra em contato com a serpentina é destinado para outra serpentina, denominada trocador de calor auxiliar. Nesta serpentina auxiliar, o efluente é resfriado por um fluido, podendo ser ar ou água. Em seguida o efluente é direcionado para câmara de condensação (CETESB, 2002).

Na câmara de condensação o gás resfriado passa por outra serpentina, onde é expandido, ocorrendo troca de calor entre o vapor oriundo da câmara de ebulição e a serpentina. Neste processo de troca de calor o vapor se condensa e retorna ao seu estado líquido, produzindo o vácuo necessário na câmara de ebulição. O efluente líquido da câmara de condensação possui características qualitativas satisfatórias para o seu aproveitamento em diversos processos produtivos. Após passar pela serpentina, o gás de condensação é direcionado novamente para o compressor, completando o ciclo (CETESB, 2002).

2.4. Agentes Tóxicos em Ambientes Aquáticos Naturais

A distribuição de poluentes tem função complexa nos diversos compartimentos dos ecossistemas aquáticos e nos hábitos alimentares das espécies residentes, estando associada a fatores de difícil previsão. Para entender o significado das variações nas concentrações de agentes químicos, identificadas nos diferentes compartimentos do ecossistema aquático, é fundamental compreender as propriedades químicas e físicas dos contaminantes, bem como às características da água, do sedimento e da biota residente (Reeve, 1994).

2.4.1. Partição e Biodisponibilidade

A contaminação dos ecossistemas aquáticos vem se agravando devido ao crescente ingresso de agentes químicos xenobióticos nos corpos hídricos. Quando presentes no ambiente aquático, estes agentes químicos se distribuem e interagem em função das suas características e dos constituintes dos corpos hídricos (sedimento, biota e água). A concentração destes agentes químicos pode ser alterada por efeitos de diluição e reconcentração, assim como a sua especiação, por consequência de transformações químicas, físicas e biológicas, como a hidrólise, a fotólise e a decomposição, respectivamente (Bergman & Pugh, 1994).

Em geral, materiais dissolvidos e particulados que adentram os ambientes aquáticos naturais tendem a se associar, através de processos de superfície, aos particulados suspensos preexistentes no ambiente e posteriormente a decantar, passando a fazer parte do sedimento. A reatividade desses poluentes será tanto maior quanto maior for a área superficial do sólido constituído pelo poluente, ou seja, quanto mais finas forem as partículas do sólido (Mozzeto & Zagatto, 2008).

Outro aspecto relevante, referente à distribuição de compostos químicos em ambientes aquáticos, é a propriedade inerente a estes químicos de diminuir a sua solubilidade em água quando aumentam o seu peso molecular e se tornam mais facilmente sedimentáveis, exceto nas ocasiões em que existam grupos polares nas moléculas, ou compostos iônicos (Mozzeto & Zagatto, 2008).

À medida que a solubilidade de um composto químico diminui em água, ela aumenta em solventes orgânicos. Para avaliar a distribuição de contaminantes químicos hidrofóbicos em ambientes naturais é usualmente utilizada a teoria da partição de equilíbrio. Esta teoria assume que o carbono orgânico presente nos sedimentos está em equilíbrio com o contaminante dissolvido na água intersticial do sedimento e com o contaminante presente no compartimento lipídico do organismo a ele exposto (Barron, 1995).

A Figura 8 apresenta uma representação esquemática da bioacumulação de contaminantes pelo sedimento, baseado na teoria da partição.

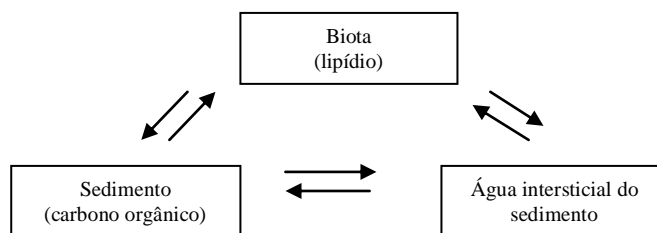


Figura 8. Fluxograma da bioacumulação de contaminantes, baseado na teoria da partição. (Fonte: Adaptado de Barron, 1995).

Os fundamentos da teoria da partição, agregados às considerações sobre a interação e estrutura dos compostos químicos como fatores preditivos da toxicidade, têm mostrado ser a abordagem mais fiel e rigorosa para quantificar os riscos de contaminação de constituintes químicos nos ambientes aquáticos naturais (Ankley *et al.*, 1996).

Um modo possível de estimar o potencial de um composto químico ser assimilado por organismos contendo lipídeos é medindo a lipofilicidade deste químico. Entretanto, devido aos complexos métodos envolvidos na medição direta da lipofilicidade, é regularmente usado pela comunidade científica o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) para avaliar a tendência de uma substância a ter afinidade e se distribuir entre o octanol (um representante das gorduras) e a água.

A tendência de acumulação de agentes químicos nas porções lipídicas dos tecidos dos organismos tem relação direta com altos valores da constante K_{ow} , estando intimamente relacionado com a tendência a ele se bioconcentrar na biota e inversamente relacionado com a sua solubilidade em água (Silva *et al.*, 2005).

Compostos químicos que apresentam altos valores de partição K_{ow} tendem a se bioacumular em maiores proporções, adsorver mais facilmente ao solo, ao sedimento e à matéria orgânica, podendo também se transferir a outros organismos através da cadeia alimentar (Silva *et al.*, 2005).

No entanto, existem limitações que devem ser consideradas na interpretação de estudos da partição de agentes tóxicos, como por exemplo, a necessidade de assumir que as condições do sistema estejam em equilíbrio e que o teor de lipídeos é a única via de bioacumulação dos organismos. Além disso, não são consideradas as variabilidades de bioacumulação entre diferentes espécies de organismos (Bierman, 1990).

Contudo, a teoria da partição tem contribuído de modo expressivo para predição da bioacumulação dentro de uma ordem de magnitude de classes específicas de químicos. Reeve

(1994) divulga valores elevados do fator de bioconcentração em compostos de alto peso molecular, enquanto que para compostos de baixo peso molecular o fator de bioconcentração é reduzido para uma ordem de grandeza de até 1.000 vezes. Neste mesmo estudo o autor também evidencia o aumento no fator de bioconcentração dos compostos químicos em função da diminuição da solubilidade em água.

A influência da partição de poluentes em diferentes compartimentos de ambientes aquáticos naturais é relevante quando se trata de avaliar a distribuição de metais pesados entre os constituintes dos corpos hídricos. Em estudo realizado por Silvério & Mozeto (1998) com amostras de água intersticial e de sedimento no Estado de São Paulo foi verificado que praticamente 100% do total dos metais cádmio, chumbo, cobre, cromo e zinco, potencialmente biodisponíveis, estavam associados às partículas de sedimento.

Bryan & Langston (1992), ainda reportam outro exemplo do efeito da partição na distribuição de poluentes, através de um estudo que correlaciona fortemente ($r = 0,91$) o aumento da concentração de cromo, extraído de sedimentos estuarinos, com o aumento da sua concentração em resíduos corporais de espécie de ostra (*Scrobicularia plana*) e de minhoca marinha (*Nereis diversicolor*).

Eisler (1995) apresenta dados de um estudo realizado em corpo hídrico marinho com alta incidência de despejos de efluentes líquidos de processos de galvanoplastia, onde os valores máximos das concentrações dos metais cádmio, magnésio, níquel e chumbo, identificados em espécies de moluscos (*Pitar morrhuana*), apresentam grande similaridade com as concentrações encontradas nos sedimentos, variando em uma razão organismo/sedimento entre 0,97 e 1,32. No entanto, esta razão foi significativamente inferior para cobre (0,37) e superior para zinco (2,64), sugerindo que os mecanismos de acumulação em *Pitar morrhuana* modificam-se em função da composição do metal.

Considerando ainda que os poluentes presentes nos compartimentos sedimentares e nas águas intersticiais contendo sedimentos poderão estar mais facilmente biodisponíveis, caso os agentes tóxicos sejam ressuspensos, constata-se que a avaliação do nível de contaminação de ecossistemas aquáticos não deve ser limitada apenas às análises do compartimento da coluna d'água, mas também incluídos os sedimentos (Adams *et al*, 1992).

2.4.2. Aspectos da Bioacumulação Vinculados aos Sedimentos

De acordo com Spacie *et al.* (1995), o termo bioacumulação tem aplicação genérica e está associado a todo tipo de assimilação e retenção de agentes químicos pelos organismos, podendo variar em função das vias de exposição (respiração, nutrição, epiderme) e dos compartimentos em que os contaminantes estejam presentes no meio aquático (água, sedimento, outros organismos).

O termo utilizado para quantificar a bioacumulação de sedimentos é o Fator de Bioacumulação (adimensional), definido como a razão entre a concentração do químico no organismo (microgramas do químico por gramas de tecido, em peso seco) dividido pela concentração do químico no sedimento (microgramas do químico por gramas de sedimento, em peso seco) (Barron, 1995).

A Equação 1 apresenta a fórmula utilizada para o cálculo do acúmulo associado ao sedimento, ou ao alimento, em um estado de equilíbrio.

$$FBA = \frac{\text{concentração do composto no organismo}}{\text{concentração do composto no sedimento/alimento}}$$

Equação 1. Cálculo do Fator de Bioconcentração
FBA: Fator de Bioacumulação

Cabe destacar que os processos de bioacumulação de contaminantes em organismos bentônicos podem ser fortemente influenciados pela natureza heterogênea dos sedimentos (Watling, 1991).

A utilização de sedimento como meio para obtenção de alimento é comum entre espécies de indivíduos bentônicos, podendo afetar a comunidade destes organismos devido a altas taxas de bioacumulação, considerando seus hábitos alimentares e processos de excreção. A ingestão de partículas pode ser feita via filtração do sedimento presente no compartimento intersticial água e sedimento, ou por consumo direto, podendo ser uma rota significativa de exposição, considerando que organismos bentônicos comumente ingerem os sedimentos destes compartimentos (Watling, 1991).

Por serem mais facilmente digeridos, os sedimentos com alta concentração de carbono orgânico são selecionados preferencialmente por organismos bentônicos. No entanto, as frações de carbono orgânico na forma de polímeros húmicos refratários, que não são prontamente digeríveis, podem bioacumular-se com maior facilidade nestes organismos (Watling, 1991).

A presença de compostos orgânicos dissolvidos no ambiente aquático pode alterar tanto a distribuição de um metal entre a água e o sedimento, como a biodisponibilidade dos contaminantes nos sedimentos do compartimento intersticial com a coluna d'água (Farrington, 1991; Lee, 1991; Schindler *et al.*, 1992).

A biodisponibilidade de metais pesados associados aos sedimentos está relacionada com a presença de sítios de ligação de metais no sedimento. Em compartimentos sedimentares estes metais se ligam facilmente a sulfetos insolúveis. Sendo assim, a fração de sulfetos do sedimento pode representar um grupo de sítios de adsorção para ligações metálicas (Di Toro *et al.*, 1990).

2.4.3. Aspectos da Bioacumulação Vinculados aos Organismos

2.4.3.1. Processo de Assimilação

Os processos de assimilação e retenção de contaminantes no metabolismo dos organismos podem ocorrer por vias de absorção direta a partir do ambiente, ou vias de absorção indireta pelo alimento contaminado. Por consequência, os contaminantes podem ser transferidos entre níveis tróficos pela cadeia alimentar (Mozzeto & Zagatto, 2008).

Em peixes, os locais potenciais de absorção de contaminantes incluem as brânquias, a pele e o trato intestinal. As brânquias são consideradas as vias dominantes de entrada de contaminantes, devido às suas propriedades anatômicas e fisiológicas, tais como os altos fluxos em contracorrente de sangue e água, a ampla área superficial de contato e a pequena distância de difusão entre o sangue e a água, favorecendo a um aumento das taxas de absorção (Hayton & Barron, 1990). De acordo com Weber (1982), quando peixes são expostos a presença de metais pesados, as brânquias acumulam concentrações maiores que as encontradas em outros tecidos.

A pele pode ser outra importante rota de exposição, principalmente para peixes de tamanho pequeno, devido à elevada área superficial de contato em proporção ao reduzido volume do organismo. A permeabilidade da membrana de tecido corporal é um fator determinante na absorção de contaminantes por peixes. (Hayton & Barron, 1990).

De acordo com Bickel (1984), a distribuição de um agente químico nos tecidos de peixes é dependente do potencial de ligação/partição do agente com os fluídos circulatórios e componentes dos tecidos, do potencial do agente em atravessar barreiras permeáveis e da distribuição das vias de fluxo sanguíneo, específicas entre os diferentes tipos de tecidos das espécies.

A Figura 9 ilustra o mecanismo de absorção dos peixes através das brânquias.

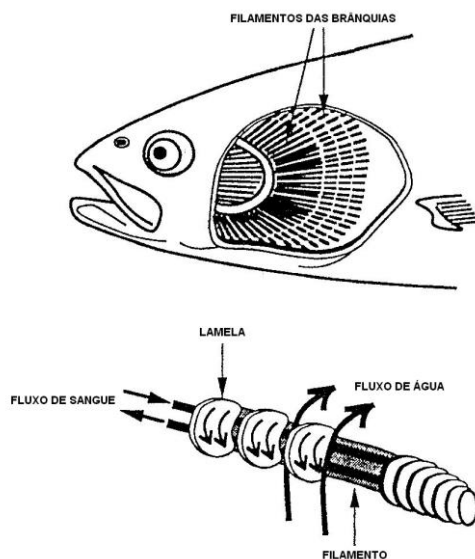


Figura 9. Mecanismo de absorção de contaminantes pelas brânquias de peixes
Fonte: Adaptado de Barron (1995).

Em ecotoxicologia aquática, é geralmente aceita a partição lipídica de químicos orgânicos como uma forma de estimar a sua bioconcentração (Barron, 1990). Lipídeos são importantes locais de armazenamento de agentes tóxicos devido a sua elevada massa, extensa distribuição, bem como pela alta afinidade e capacidade de ligação com orgânicos hidrofóbicos (Barron, 1995).

A avaliação do teor de absorção de agentes tóxicos em peixes, através da análise conjunta da composição e do conteúdo presente nos lipídeos e nas brânquias, têm se mostrado adequada para o controle do grau de absorção de químicos hidrofóbicos (Barber *et al.*, 1988).

A existência de taxas específicas de perfusão entre os tecidos faz com que os agentes químicos atuem com cinéticas distintas entre os compartimentos do organismo e impede que muitos químicos entrem rapidamente em estado de equilíbrio (Barron, 1995). Conforme afirmação de Bickel (1984), depois de absorvidos os contaminantes hidrofóbicos são distribuídos pelo sangue para tecidos de altas taxas de perfusão (fígado), de baixas taxas de perfusão (pele e músculos) e finalmente para os tecidos lipídicos.

Portanto, os mecanismos de absorção e bioacumulação de agentes químicos por peixes são distribuídos em uma série de etapas, governadas por taxas específicas em cada compartimento do organismo. Neste processo, o fluxo sanguíneo tem função determinante, tanto durante a transferência dos agentes químicos no período de absorção, como também no processo de eliminação dos químicos do organismo (Hayton & Barron, 1990).

A Figura 10 mostra um modelo conceitual dos processos de bioacumulação em peixes.

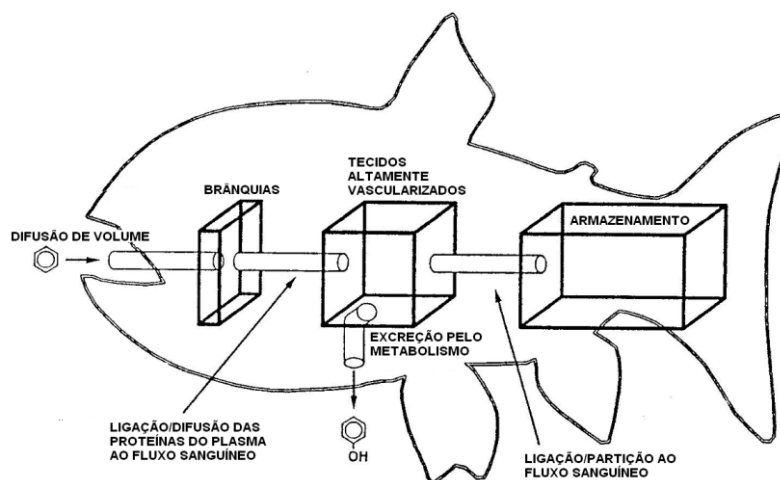


Figura 10. Modelo conceitual dos processos de bioacumulação em peixes
Fonte: Adaptado de Barron (1995).

2.4.3.2. Processo de Biomagnificação e Transferência Trófica

O processo de biomagnificação, também chamado de bioacumulação indireta, está associado à transferência de contaminantes de um nível trófico para outro, exibindo concentrações crescentes à medida que é transferido para níveis tróficos mais elevados (Buratini & Brandelli, 2008).

O processo fundamental de transferência trófica de um contaminante é a absorção pela dieta. A biomagnificação de contaminantes hidrofóbicos é dependente do teor de lipídeos presente na fonte de alimento (Van Veld, 1990).

Evidências de biomagnificação em cadeias alimentares de ambientes aquáticos têm sido restritas geralmente a contaminantes persistentes, halogenados e muito hidrofóbicos (Barron, 1995).

O nível de biomagnificação efetiva é dependente da composição das espécies pertencentes à cadeia alimentar e das características de afinidade do contaminante em específico. Baseado em modelos teóricos Thomann *et al.* (1992) concluíram que a biomagnificação pela cadeia alimentar não foi significativa para agentes químicos com baixo coeficiente octanol-água ($\log K_{ow} < 5$).

A biomagnificação em vertebrados maiores parece ocorrer apenas para compostos metálicos alquilo hidrofóbicos (Bryan & Langston, 1992). A biomagnificação se mostra mais significativa para as cadeias alimentares de animais bentônicos quando os contaminantes são orgânicos hidrofóbicos resistentes a biotransformação e a biodegradação (Thomann *et al.* 1992).

2.4.3.3. Processo de Biotransformação

Além dos fatores relacionados a exposição e assimilação de agentes químicos, também influenciam de forma direta na magnitude do impacto às comunidades aquáticas os mecanismos metabólicos utilizados pelos organismos durante a distribuição e excreção destes agentes (Nascimento, 2008).

O processo de transformação de um agente químico pelo metabolismo de um organismo é denominado biotransformação. A biotransformação de um agente químico tem como objetivo fisiológico reduzir a sua bioconcentração pelo aumento das taxas de eliminação (Barron, 1990). Através de processos de biotransformação, onde uma nova entidade química é gerada, com características distintas do composto original, reações enzimáticas podem propiciar um aumento da solubilidade em água do agente químico, tendendo a facilitar a eliminação do xenobiótico do organismo (Nascimento, 2008).

No entanto, embora a biotransformação geralmente propicie um aumento das taxas de excreção dos agentes químicos residuais, alguns processos metabólicos podem formar compostos químicos mais persistentes nos tecidos (Barron *et al.*, 1990; Varanasi & Stein, 1991).

Os mecanismos de biotransformação são influenciados por fatores externos e/ ou internos. Os fatores internos se relacionam a constituição do sistema biológico, podendo ser citados: o nível trófico da espécie, a idade, o peso, o sexo e fatores genéticos. Alguns fatores internos são considerados condicionais, e vinculados ao estado nutricional, temperatura corporal e ao estado patológico dos organismos. Já os fatores externos estão relacionados ao xenobiótico, as vias de introdução e as condições ambientais (Nascimento, 2008).

2.4.3.4. Processo de Excreção

De acordo com Buratini & Brandelli (2008), a partir do processo de biotransformação de um agente tóxico em outra entidade química, este agente terá sua excreção ativada ou facilitada por difusão passiva pela membrana biológica até os órgãos de eliminação. O processo de excreção, também chamado de depuração, corresponde à eliminação de substâncias tóxicas através de processos metabólicos, e pode ocorrer concomitantemente ao processo de assimilação.

O sistema hepatobiliar, os rins e as brânquias são os principais sistemas de excreção em peixes. Geralmente, as macromoléculas não polares e os metabólitos formados pela biotransformação hepática são excretados pelo fígado. O mecanismo determinante na excreção pelos rins é a filtração, sendo direcionada exclusivamente para pequenas moléculas e com taxas específicas para cada espécie (Pritchard & Bend, 1991).

Com relação às brânquias, a lipofilicidade elevada, própria de alguns agentes químicos, tende a dificultar os mecanismos de excreção. Entretanto, agentes químicos com baixo coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$ entre 1 e 3), tendem a ser excretados rapidamente (Erickson & McKim, 1990 & Hayton & Barron, 1990).

No que se refere à excreção de metais, Lobel (1987) afirma que o mecanismo pode ocorrer por transporte ativo, através da membrana, ou pelo processo de diapedese, em invertebrados.

2.4.4. Aspectos da Bioconcentração Vinculados a Água

O processo de acúmulo de agentes químicos transmitidos unicamente pela água, através de rotas não vinculadas à dieta dos organismos é chamado de bioacumulação direta ou de bioconcentração (Veith *et al.*, 1979).

A bioconcentração de um agente tóxico é representada por uma constante de proporção, em estado de equilíbrio, que corresponde à razão entre a concentração do composto no organismo (microgramas do químico por gramas de tecido, em peso seco) e sua concentração na água (microgramas do químico por litro de água). Para esta constante é atribuído o Fator de Bioconcentração (FBC), representado pela Equação 2 (Barron, 1990).

$$FBC = \frac{\text{concentração do composto no organismo}}{\text{concentração do composto na água}}$$

Equação 2. Cálculo do Fator de Bioacumulação
FBC = Fator de Bioconcentração

Variações da biodisponibilidade de agentes tóxicos presentes na fração dissolvida da água são fortemente influenciadas por parâmetros específicos qualitativos da água.

O pH exerce influência no tempo de absorção de eletrólitos fracos, considerando que a fração não ionizada de um agente químico é mais rapidamente absorvida pelos organismos (Lo & Hayton, 1981). A alteração do pH da água pode promover variações no efeito tóxico de alguns agentes químicos, como por exemplo: a amônia, o cianeto e o sulfeto de hidrogênio (Sprague, 1985). A especiação de metais e sua bioacumulação também são diretamente influenciadas pela variação do pH da água (Bradley & Sprague, 1985).

A dureza da água demonstra exercer alta influência nos valores de toxicidade de diversos agentes químicos, especialmente metais. Na condição de pH constante, os metais geralmente são menos tóxicos quanto maior a dureza da água (Rattner & Heath, 1995).

Em estudo de toxicidade aguda realizado com *Daphnia magna* para Cr VI na forma de dicromato de sódio, foi possível identificar a concentração de efeito tóxico (CE50) em 21,3 µg/L do agente tóxico, para uma água com dureza de 50 mg/L de CaCO₃. No entanto, com o aumento da dureza para 185 mg/L de CaCO₃, o efeito (CE50) somente foi observado quando a concentração do dicromato de sódio atingiu 131 µg/L (U.S. EPA, 1985).

Da mesma forma, os resultados de estudo sobre o efeito da dureza na toxicidade aguda de Cr III, para *D. magna*, indicaram que o aumento da dureza da água ocasiona a diminuição da toxicidade do cromo (US EPA, 1985).

No entanto, dependendo do tipo de metal, a interação com a dureza pode não representar grandes alterações no efeito tóxico, como ocorre com o cobre, zinco e o níquel. Para compostos orgânicos a dureza ocasiona pouco efeito na variação da toxicidade (Rattner & Heath, 1995).

O aumento expressivo da alcalinidade também influencia na biodisponibilidade de diversos agentes tóxicos, tanto por afetar diretamente a especiação do metal, como também por interferir nos mecanismos de absorção de agentes metálicos pelo organismo (Hodson, 1988). Baral *et al.* (2006) relatam que o dicromato de potássio (Cr VI) manifesta toxicidade em uma menor alcalinidade.

A existência de carbono orgânico dissolvido na água também é capaz de alterar a biodisponibilidade de agentes tóxicos. O aumento da concentração de ácidos fúlvicos, um dos principais constituintes do carbono orgânico encontrado em águas naturais, eleva a tendência pela formação de complexos com íons metálicos, considerando que os ácidos fúlvicos são formados basicamente por polieletrólitos fracos (Stumm & Morgan, 1981).

A temperatura pode influenciar de forma significativa no processo de bioconcentração devido ao seu impacto direto nos processos bioquímicos e na fisiologia dos organismos aquáticos. Neste contexto, Karara & Hayton (1989), encontraram variações nos fatores de bioconcentração (FBC) de um mesmo composto químico, alterando de um FBC de 45 à 10°C, para um FBC de 6.500 à 35°C. Em outros estudos, se evidencia que o cianeto eleva sua toxicidade para peixes na medida em que a temperatura é aumentada (Weber, 1982; Rattner & Health, 1995).

Entretanto, Buratini & Brandelli (2008) afirmam que o efeito tóxico ocasionado em função do aumento ou diminuição da temperatura não atende a uma regra geral, podendo tanto aumentar como diminuir em função de variados aspectos, como a espécie do organismo, o agente tóxico presente e o tempo de exposição.

O oxigênio dissolvido também poderá influenciar nas concentrações de toxicidade de algumas substâncias químicas. Em estudo de toxicidade aguda, Lloyd (1992) demonstrou que o cobre, chumbo, zinco e fenóis aumentam de forma expressiva o seu efeito tóxico para peixes em baixas concentrações de oxigênio dissolvido.

A concentração de sais dissolvidos também resulta em alterações diretas na bioacumulação de agentes tóxicos, através de seus efeitos sobre processos físico-químicos (dessorção e solubilidade) e fisiológicos (osmorregulação, permeabilidade das membranas e taxa respiratória) (Buratini & Brandelli, 2008).

De acordo com a U.S. Army (1989b) a salinidade influencia na bioacumulação de metais de forma complexa e específica para cada metal. De modo geral, a assimilação de zinco é independente da salinidade e a de cobre é afetada pela complexação orgânica.

2.4.5. Aspectos da Bioacumulação Vinculados aos Contaminantes

Para que um agente tóxico seja transferido do ambiente para os compartimentos internos de um organismo pelo processo de absorção via tecido epitelial, este agente tóxico deve estar em sua forma solúvel (U.S. Army, 1989a).

No entanto, de modo geral, quanto maior a solubilidade do composto em água, menor o seu potencial de bioacumulação, considerando que a solubilidade favorece tanto a assimilação como a eliminação do xenobiótico pelo organismo (U.S. Army, 1989a).

Compostos não dissociáveis, tanto os neutros como os apolares, tornam-se progressivamente insolúveis à medida que sua massa molecular aumenta. Por consequência, compostos orgânicos com estas características, quando assimilados, apresentam altas taxas de bioacumulação (U.S. Army, 1989a).

Para que o processo de bioacumulação ocorra é necessário que o composto seja estável, conservativo e resistente à degradação. (U.S. Army, 1989a).

Buratini & Brandelli (2008), ainda citam a configuração espacial e o tamanho das moléculas do contaminante, bem como a sua tendência termodinâmica de migração para determinado compartimento (fugacidade), como outros fatores de influência direta nos mecanismos de bioacumulação de agentes tóxicos.

2.4.5.1. Interações Entre Agentes Químicos

Quando se avalia a toxicidade de efluentes devem ser consideradas às interações potenciais entre os agentes químicos constituintes. O contato entre dois ou mais contaminantes pode favorecer a ocorrência de interações entre os agentes químicos presentes e gerar um efeito tóxico ao organismo exposto diferente do esperado pela ação dos contaminantes avaliados individualmente (Rand, 1995).

Interações de efeito combinado, diferentes da soma dos efeitos de cada um dos contaminantes, podem ser observadas entre compostos químicos às quais é dado o nome de interação sinérgica. As variações do efeito tóxico podem manifestar-se por interação de potenciação, quando um contaminante manifesta efeito somente sobre interação conjunta com outro contaminante. Nos casos em que dois contaminantes interferem de forma mútua na concentração de efeito tóxico, ou de outro elemento coexistente no meio, denomina-se interação antagônica. Existe ainda a ocorrência de interações aditivas, quando a soma dos efeitos dos contaminantes isolados é igual ao seu efeito combinado (Mozzeto & Zagatto, 2008).

No entanto, as interações entre compostos químicos são de alta complexidade, considerando que estas reações podem ser diferentes, ou mesmo opostas, dependendo da magnitude da exposição da biota ao contaminante. Portanto, a previsão de interações entre agentes químicos necessita do levantamento de informações detalhadas sobre a magnitude das exposições à que as comunidades são submetidas (Mozzeto & Zagatto, 2008).

2.4.5.2. Metais-Traço

Compostos químicos metálicos são capazes de serem assimilados, armazenados e concentrados por organismos da flora e fauna aquática, mesmo em concentrações relativamente baixas (Mohan & Singh, 2002).

Os metais-traço podem existir em solução tanto na forma de íons livre, como em complexados organometálicos, havendo diferenças na biodisponibilidade do metal em função da sua especiação química (U.S. Army, 1989a).

De acordo com Sprague (1985) para a maioria dos metais-traço, as espécies químicas iônicas dissociadas ou livres, são mais tóxicos que as complexadas. Contudo, elevadas taxas de bioacumulação são observadas para diversos agentes químicos contendo estes metais, tanto na forma iônica em solução como por complexos orgânicos (U.S. Army, 1989a).

A bioacumulação de metais-traço poderá variar significativamente entre as espécies de organismos e entre os metais em específico. Alguns grupos taxonômicos, como o zooplâncton, podem acumular metais-traço em níveis elevados (Bradley & Sprague, 1985).

A existência de compostos orgânicos favorece a uma maior assimilação dos metais-traço e facilita o processo de bioacumulação (Bradley & Sprague, 1985).

Os compostos organometálicos neutros tendem a ser lipossolúveis, facilitando o seu deslocamento pelas membranas biológicas e sua distribuição nos organismos (Buratini & Brandelli, 2008).

Durante a assimilação de orgânicos metálicos pode ocorrer hidrólise na fase inicial da biotransformação e ocasionar a liberação de íons metálicos, os quais podem se ligar iônica ou covalentemente com aminas, purinas ou outros compostos reativos potencialmente presentes nos substratos endógenos dos organismos (U.S. Army, 1989a).

O efeito tóxico dos metais-traço se deve principalmente à sua capacidade de interferir em reações enzimáticas, deslocando o íon essencial ou modificando a conformação ativa de proteínas e enzimas. A baixa mobilidade dos metais-traço também pode contribuir para a sua bioacumulação (Connel & Miller, 1984).

2.5. Ensaios de Toxicidade

2.5.1. Histórico

De acordo com Rand (1995) os primeiros ensaios de toxicidade datam da década de 1930, e buscavam uma avaliação do efeito agudo de compostos químicos em organismos aquáticos. Deste período até a década de 1940 os estudos concentraram-se principalmente em identificar os organismos mais propícios à realização dos ensaios de toxicidade, sendo considerada sua sensibilidade, importância econômica e representatividade no ambiente aquático (Zagatto, 2008).

Nas décadas de 1950 e 1960, pesquisas eram direcionadas à identificação de agentes tóxicos e suas fontes de emissão. Neste mesmo período, órgãos de regulação ambiental se detinham em estabelecer os critérios e restringir os padrões de lançamento de efluentes nos corpos hídricos receptores. No entanto, apenas os padrões norte-americanos e soviéticos citavam à proteção da vida aquática como critério para estabelecer os níveis de lançamento dos agentes tóxicos, tendo as demais regulações uma ênfase direcionada apenas ao aspecto da potabilidade (WHO, 1967).

Mesmo diante deste contexto, as regulações que faziam menção à proteção da vida aquática, não consideravam as interações sinérgicas dos compostos químicos, as quais poderiam alterar os efeitos deletérios destes agentes tóxicos aos organismos aquáticos (Bertoletti *et al.*, 1989).

Entre o fim da década de 1960 e durante a década de 1970, estudos foram aprimorados para escolha dos organismos mais adequados à execução dos ensaios de toxicidade, considerando como critério a sensibilidade e a representatividade destes organismos no ambiente aquático. A necessidade de melhorias na metodologia dos ensaios de toxicidade, para permitir maior praticidade durante a sua condução e garantir maior confiabilidade e reprodutibilidade dos resultados, estimulou o desenvolvimento de critérios para o cultivo de organismos em escala laboratorial (Zagatto, 2008).

No decorrer da década de 1970, pesquisadores americanos identificaram que os limites até então estabelecidos como permissíveis para determinadas concentrações de compostos químicos em efluentes, não garantia a existência de níveis qualitativos adequados à manutenção da vida aquática. A partir desta constatação, pesquisas em ecotoxicologia aquática de efluentes líquidos complexos e das interações entre agentes tóxicos tiveram significativos avanços (Bertoletti, 1990).

Na década de 1980, ensaios de toxicidade de curta duração, restritos às fases mais sensíveis do ciclo de vida dos organismos, foram aprimoradas com o objetivo de aumentar a sua eficiência e reduzir custos (Macek, 1980).

Neste mesmo período, significativas contribuições foram obtidas para a padronização dos ensaios de toxicidade e calibração de dados intra e interlaboratoriais, tendo como resultado o estabelecimento das primeiras diretrizes relativas à execução dos ensaios de toxicidade, em normas da *International Organization Standardization* (ISO) (Zagatto, 2008).

No Brasil, as primeiras iniciativas em termos metodológicos ocorreram no ano de 1975, em um programa de padronização de ensaios de toxicidade aguda com peixes, conduzido pelo Comitê Técnico de Qualidade das Águas TC 147 da *International Organization Standardization* (ISO) (Zagatto, 2008).

Entre as décadas de 1980 e 1990 estudos foram dedicados a correlacionar resultados de ensaios de toxicidade laboratoriais e o levantamento de comunidades aquáticas *in loco*, mostrando alta correlação quando organismos representativos do ambiente natural eram utilizados. Nesta época foram intensificados os estudos de toxicidade com foco no estabelecimento de padrões de lançamento de efluentes líquidos e avaliações de risco de substâncias químicas no ambiente aquático (Zagatto, 2008).

A partir do ano 2000, entidades de meio ambiente dos estados da federação, institutos de pesquisa, indústrias, laboratórios particulares e governamentais têm intensificado a aplicação dos ensaios de toxicidade para diversas finalidades. O controle da qualidade de efluentes líquidos, através da realização de ensaios de toxicidade, remete a uma abordagem pautada sobre outro prisma de avaliação da qualidade de efluentes, sendo identificada como uma tendência a complementar as tradicionais análises físicas e químicas (Zagatto, 2008).

2.5.2. Ensaios de Toxicidade como Ferramenta de Controle Ambiental

A exposição da biota presente nos cursos d'água receptores da emissão de efluentes líquidos exige a realização de ensaios que possam prever, da forma mais representativa possível, o impacto potencial de agentes químicos em ambientes aquáticos. Por tal demanda, ensaios de toxicidade com organismos representativos do corpo hídrico podem ser adequados para a avaliação específica dos compartimentos da coluna d'água ou dos sedimentos, em ambientes de água doce, estuarina ou marinha.

O controle da qualidade de efluentes industriais pela análise de parâmetros físicos e químicos permite a quantificação de concentrações de grupos químicos, tendo sua devida importância para avaliar a presença de grupos de agentes causadores de toxicidade. Em adição às análises físicas e químicas, os ensaios de toxicidade avaliam o efeito causado por estes agentes sobre os sistemas biológicos. Sendo assim, as análises físicas, químicas e de toxicidade se complementam como ferramentas de controle ambiental (Costa *et al.*, 2008).

Uma estratégia integrada, envolvendo uma combinação destas análises, considerando os critérios de efeito sobre sistemas biológicos em águas receptoras, têm se mostrado adequado para o monitoramento da qualidade de efluentes. A partir da experiência dos Estados Unidos, é notório que o controle das descargas pontuais de efluentes, pautado por esta estratégia, tem contribuído de forma eficaz para a melhoria contínua da qualidade da água dos seus corpos hídricos receptores (Dorn & van Compernelle, 1995).

Cabe salientar que muitos dos padrões físicos e químicos de qualidade de efluentes, definidos em legislações ambientais, não estabelecem uma distinção entre as substâncias químicas que constituem o parâmetro em questão, o que limita a avaliação do risco ambiental associado à presença de contaminantes em efluentes (Costa *et al.*, 2008).

No que se refere às amostras de natureza química complexa, como é o caso dos efluentes industriais, os quais são constituídos por uma vasta diversidade de substâncias químicas, não há viabilidade analítica e econômica para detecção, identificação e quantificação de todos os agentes químicos presentes. Além disso, devido às interações possíveis entre um agente químico e os componentes que afetam as propriedades do sistema

aquático, não seria possível estimar os seus efeitos sobre a biota aquática através de avaliações pontuais (Gherard-Goldstein *et al.*, 1990; Harmel, 2004).

Neste contexto, se faz necessária a adoção de ensaios de toxicidade que permitam representar o efeito causado pelo conjunto de compostos químicos presentes nos efluentes, quando lançados em ambientes aquáticos naturais.

2.5.3. Tipos de Amostra, Coleta e Preservação

Ensaio de toxicidade laboratoriais podem ser direcionados por duas abordagens distintas: identificar a toxicidade de um composto químico em específico, ou a toxicidade de uma mistura complexa de químicos. O objetivo do ensaio irá definir a abordagem que será aplicada, devendo a amostra-teste representar de forma adequada o composto químico ou efluente que está sendo estudado (Aragão & Araújo, 2008).

A identificação das concentrações de efeito tóxico de agentes químicos puros se mostra útil em estudos comparativos da sensibilidade de diferentes organismos aquáticos para um mesmo agente, bem como para o registro de informações de novas formulações de químicos (Costa *et al.*, 2008). A identificação destas concentrações também pode ser útil, quando considerada pelas fontes geradoras de efluentes, como critério de escolha para aquisição de insumos isentos de compostos químicos tóxicos em suas formulações.

Para efluentes industriais, onde uma grande variedade de agentes químicos geralmente está inserida, os ensaios de toxicidade com amostras representativas de todos os constituintes do efluente, denominadas amostras WET (*Whole Effluent Toxicity*), geralmente são utilizados pelas fontes geradoras.

Os ensaios com WET são uma ferramenta útil para caracterização de efluentes e controle da emissão de fontes pontuais de lançamento, pois avaliam o efeito tóxico agregado de todos os compostos químicos e seus agentes de interferência, presentes em um efluente. Estes ensaios permitem considerar o efeito de compostos químicos desconhecidos no resultado obtido (U.S EPA, 1991a; Tonkes *et al.* 1998; SETAC, 1999).

Contudo, segundo Chapman (2000), as principais desvantagens dos ensaios com amostras WET estão relacionadas a variabilidade dos resultados e o nível de incerteza para proteção das espécies. La Point & Waller (2000) ainda complementam afirmando que os estudos de toxicidade baseados em ensaios com amostras WET são incapazes de levar em consideração os fatores de bioacumulação e bioconcentração, pois estes são específicos para cada agente químico.

Os ensaios de toxicidade com amostras de WET têm sido reconhecidos e exigidos pela *United States Environmental Protection Agency* (U.S. EPA), através do *National Pollutant Discharge Elimination System* (NPDES) como requisito de monitoramento da toxicidade de efluentes, a ser realizado pelas fontes geradoras (Mount & Hockett, 2000).

Além do tipo de amostra, outro aspecto relevante à amostragem diz respeito ao método aplicado para a sua coleta e preservação. A coleta pode ser executada por amostragem simples, onde apenas uma alíquota do efluente é obtida, ou através de amostragem composta, onde mais de uma alíquota é coletada em diferentes períodos, gerando a amostra final a partir da mistura destas alíquotas (Aragão & Araújo, 2008).

Nos eventos em que a qualidade do efluente varia consideravelmente ao longo do tempo, o que pode ocorrer quando os tempos de retenção dos efluentes na estação de tratamento são curtos, a coleta de amostras simples pode ser preferível, devido a possibilidade de observação de picos de toxicidade (U.S. EPA, 2002a).

Em contrapartida, as amostras simples são constituídas por um despejo gerado em menor proporção de tempo e de modo menos frequente. Por consequência, a detecção da toxicidade nos efluentes será menos provável, sendo necessária a execução de múltiplas análises para contrapor esta desvantagem (U.S. EPA, 2002a).

Para efluentes cuja composição varia muito ao longo do tempo e quando se pretende conhecer a variabilidade do efeito tóxico destes efluentes, a coleta deve ser realizada em intervalos variados e os ensaios realizados com cada amostra coletada. Nestes casos, as amostras não devem ser compostas, pois o conhecimento dos níveis críticos de toxicidade e a sua frequência são mais importantes que o conhecimento da média do efeito tóxico (U.S. EPA, 1991a).

Durante a coleta, o recipiente contendo a amostra de efluente deve ser completamente preenchido e em seguida vedado, com o objetivo de minimizar a potencial degradação de compostos químicos presentes na amostra pelo contato com o ar (Aragão & Araújo, 2008).

Depois de realizada a coleta, a amostra de efluente deve ser preservada até a execução do ensaio de toxicidade, de modo a garantir as suas características originais. As amostras podem ser mantidas em refrigeração à 4°C, por um prazo de 48 horas, até a realização dos ensaios. Caso este período seja transcorrido antes da execução do ensaio, as amostras podem ser mantidas congeladas por um período de até 2 meses (ISO, 1998; ABNT, 2007).

2.5.4. Tipos de Ensaio de Toxicidade

A seleção do tipo de ensaio de toxicidade que será realizado poderá depender: de condições impostas por requisitos legais aplicáveis à atividade geradora dos efluentes, dos objetivos do ensaio, das exigências relacionadas aos tipos de organismos utilizados e do nível de toxicidade existente na amostra (U.S. EPA, 2002a).

Os ensaios de toxicidade podem ser realizados em estudos de campo ou em laboratório. Em geral, os ensaios realizados em campo consideram a interação existente entre as várias espécies presentes, o que é uma vantagem sobre os ensaios laboratoriais realizados com uma única espécie. No entanto, sistemas em pequena escala, constituídos por elementos similares aos presentes no ambiente natural (água, sedimento, plantas, peixes) também podem ser construídos artificialmente de forma a simular os processos ecossistêmicos (Aragão & Araújo, 2008).

Segundo Clements & Kiffney (1996), existem divergências entre alguns estudos quanto à ocorrência de correlação de resultados de campo e de laboratório. Graney *et al.* (1995) citam que, apesar de a maioria das substâncias químicas apresentarem maior efeito tóxico em estudos laboratoriais, devido a sua maior persistência e biodisponibilidade neste tipo de ensaio, algumas ainda se mostram mais tóxicas em campo.

No entanto, os estudos em campo possuem como desvantagem o elevado custo do sistema, a dificuldade em repetir e reproduzir os resultados e a discordância com relação ao *endpoint* a ser utilizado (Cairns *et al.*, 1992).

Por consequência, a condução de ensaios de toxicidade como mecanismo de controle de fontes pontuais de emissão de efluentes, tem sido mais comumente exercida em laboratórios. O princípio básico dos ensaios de toxicidade laboratoriais consiste em expor organismos-teste a variadas concentrações de uma amostra, em condições ambientais específicas, durante determinado período de tempo. Depois de finalizado o período do ensaio, verifica-se o efeito gerado pela amostra sobre condições fisiológicas vinculadas à saúde dos organismos. Os efeitos observados em todas as concentrações da amostra são mensurados e analisados estatisticamente, sendo o resultado expresso em unidades numéricas (Aragão & Araújo, 2008).

Em avaliações de toxicidade laboratoriais, a maior parcela dos dados é projetada para fornecer informações de dose e efeito. A dose é expressa em concentração percentual de efluente, ou em massa de um agente químico, sobre o volume de água de diluição, correspondentes ao efeito tóxico causado para uma parcela da população de organismos-teste, durante um prazo fixado de tempo. (U.S. EPA, 2002a).

A classificação dos tipos de ensaios de toxicidade se difere no que diz respeito à duração e as respostas finais que são medidas, podendo ser classificado como: agudo, crônico ou genotóxico (Costa *et al.*, 2008).

2.5.4.1. Ensaios de Toxicidade Aguda

A mobilidade dos agentes químicos que ingressam em corpos hídricos receptores pode gerar zonas de concentração de efeito letal e/ou subletal no compartimento da coluna d'água. Os ensaios de toxicidade aguda buscam avaliar o efeito causado pelos constituintes da amostra nestas zonas de concentração letal, durante um curto período de exposição, se comparado ao período de vida do organismo-teste, sendo realizados geralmente em intervalos entre 24 e 96 horas (Costa *et al.*, 2008; Aragão & Araújo, 2008).

Segundo van Leeuwen (1988), em avaliações de efeito tóxico agudo, geralmente são utilizados como critério a mortalidade para peixes e imobilidade para invertebrados. Em ensaios de toxicidade com algas e bactérias usualmente se utiliza um critério que avalie o efeito inibitório sobre o metabolismo de uma comunidade de células, ou indivíduos, expostos ao agente tóxico. Em ensaios com algas é frequente o uso da inibição da fluorescência, ou do crescimento das células, como medida do efeito tóxico, enquanto que em ensaios com bactérias o efeito inibitório pode ser avaliado com relação ao teor de luminescência da bactéria (Knie & Lopes, 2004).

Os ensaios de efeito agudo possuem a maior base de dados de toxicidade disponíveis entre os diferentes tipos de ensaios de toxicidade aplicados. Além disso, são mais facilmente exequíveis pelo menor tempo de duração e custo despendido (Birge *et al.*, 1985a).

2.4.5.2. Ensaios de Toxicidade Crônica

Os ensaios de toxicidade direcionados para avaliação de concentrações subletais dos poluentes durante períodos de exposição prolongados são denominados crônicos. Estes ensaios avaliam o efeito deletério causado pelos agentes tóxicos em períodos de exposição que podem abranger a totalidade do ciclo de vida do organismo-teste, ou parte dele (Costa *et al.*, 2008; Aragão & Araújo, 2008).

Nos casos em que apenas uma parcela do estágio de vida do organismo é avaliada, prioriza-se a execução dos ensaios durante o período de vida da espécie onde se observa maior sensibilidade, estando normalmente compreendido na fase inicial do seu desenvolvimento (McKim, 1977; Bertolletti, 2000).

Os ensaios crônicos avaliam o efeito de concentrações do agente tóxico que, embora inferiores aos níveis necessários para causar letalidade aos organismos, ainda assim podem causar distúrbios fisiológicos ou comportamentais, como alterações das funções reprodutivas e de crescimento. (Aragão & Araújo, 2008).

Os ensaios de toxicidade crônicos avaliam os efeitos adversos mais sutis aos organismos expostos, podendo ser considerados mais restritivos que os ensaios de toxicidade aguda (Aragão & Araújo, 2008).

2.5.4.2. Ensaio de Genotoxicidade

A presença de agentes tóxicos em efluentes industriais, com a propriedade de interagir com o DNA das células e alterar sua estrutura ou função, de modo a transmitir estas alterações para outras células, caracteriza um potencial mutagênico nestes efluentes. Os ensaios de genotoxicidade são adequados para estimar tal efeito, pois avaliam o dano causado ao material genético da célula do organismo exposto ao agente tóxico (Umbuzeiro & Roubicek, 2008).

Atualmente o *Teste de Ames* é o ensaio genotóxico mais utilizado, além de ser validado em larga escala por diversos laboratórios. O ensaio emprega linhagens da bactéria *Salmonella typhimurium*, especialmente construídas para detectar mutações no DNA. Estas bactérias são dependentes nutricionais do aminoácido histidina, sendo incapazes de crescer em meio de cultura ausente de histidina, ao menos que ocorra a restauração da síntese desse aminoácido através de processos mutagênicos (Umbuzeiro & Roubicek, 2008).

A ocorrência destas mutações é medida pela contagem do número de colônias que crescem em meio ausente de histidina, após a exposição desta população de células ao agente mutagênico. O ensaio pode ser realizado com ou sem ativação metabólica. As linhagens de cepas mais utilizadas pela maioria dos estudos de genotoxicidade são a TA98 e TA100, pois têm mostrado a maior eficiência na detecção de um grande número de mutágenos (Umbuzeiro & Roubicek, 2008).

Existem outros tipos de ensaios genotóxicos, como o Induteste (*Phage Induction Assay*), Cromoteste (*SOS Chromotest*) e o Teste de Cometa (*Single Cell Gel Assay*), porém, se comparados ao *Teste de Ames*, atualmente todos estão em menor estágio de desenvolvimento do método e com menos volume de informações na literatura (Umbuzeiro & Roubicek, 2008).

2.4.6. Sistemas de Exposição

O efeito tóxico resultante de um ensaio pode ser influenciado pelo período em que os organismos permanecem expostos ao efluente e pela concentração dos agentes tóxicos no ambiente de ensaio. Fatores vinculados às características dos constituintes do efluente, como a solubilidade, volatilidade e bioacumulação devem ser considerados na definição do sistema de exposição a ser utilizado (Aragão & Araújo, 2008).

Os sistemas de exposição dos ensaios de toxicidade podem ser classificados como estáticos, semi-estáticos ou de fluxo contínuo (U.S. EPA, 2002a; Aragão & Araújo, 2008).

2.4.6.2. Estático

No sistema estático, também conhecido como estático sem renovação, os organismos-teste são expostos à mesma solução-teste durante todo o tempo de ensaio. Este sistema de exposição é considerado mais simples e de menor custo, exige menos recursos e volume de amostra do efluente para sua execução e é adequado para definir padrões de licenciamento (U.S. EPA, 2002a).

No entanto, as propriedades da amostra podem ser alteradas durante o ensaio devido à volatilização dos seus constituintes ou adsorção no recipiente-teste, por exemplo. Ademais, altas concentrações de DQO e/ou DBO podem ocasionar o esgotamento do oxigênio dissolvido. Por estes motivos, a biodisponibilidade dos agentes tóxicos de uma mesma amostra pode ser menor em sistemas estáticos do que em sistemas semi-estáticos ou de fluxo contínuo (U.S. EPA, 2002a).

Os sistemas estáticos geralmente são aplicados em ensaios de toxicidade de curta duração, como por exemplo, os de 48 horas. Este sistema é adequado para efluentes cujos constituintes apresentam efeito tóxico imediato, e que permanece constante por períodos prolongados (Aragão & Araújo, 2008).

2.4.6.2. Semi-Estático

Em ensaios de toxicidade de sistema semi-estático, os organismos-teste são expostos a uma nova solução, com a mesma concentração da amostra utilizada em um momento anterior, entre intervalos de tempo previamente estabelecidos. Este sistema também pode ser denominado estático com renovação. Os organismos podem ser transferidos à nova solução-teste através de uma câmara de ensaio ou substituindo o conteúdo da solução-teste nos recipientes utilizados (U.S. EPA, 2002a).

Neste sistema de exposição, se comparado ao sistema estático, é reduzida a possibilidade de perda de altas taxas de oxigênio dissolvido por consequência de elevadas concentrações de DQO, e/ou DBO, bem como elevada a biodisponibilidade dos agentes tóxicos devido à redução de perdas dos constituintes por volatilização e adsorção. Além disso, os organismos de metabolismo acelerado, que esgotam rapidamente as suas reservas de energia, são alimentados durante as renovações de amostra, o que contribui para a adequada manutenção das suas condições fisiológicas (U.S. EPA, 2002a).

No entanto, devido às perturbações ocasionadas pelo necessário manuseio dos organismos durante a renovação das soluções, é possível que existam interferências nos resultados por consequência destas operações (Aragão & Araújo, 2008).

Geralmente este sistema de exposição é utilizado em ensaios de toxicidade crônica, podendo ser conduzidos durante dias ou semanas. Os sistemas de exposição semi-estático têm sido utilizados, por exemplo, em ensaios de efeito tóxico crônico para *C. dubia* e *D. magna*, realizados em períodos entre 7 e 21 dias, respectivamente (Adams, 1995).

2.4.6.3. Fluxo Contínuo

Nos sistemas de exposição de fluxo contínuo a solução-teste é continuamente inserida e retirada dos recipientes contendo os organismos-teste, permitindo a geração de um fluxo continuamente alimentado por amostra renovada, o que permite a manutenção das concentrações dos agentes químicos na solução-teste (Adams, 1995).

Em sistemas de fluxo contínuo dois métodos distintos de diluição são aplicáveis: a amostra pode ser continuamente bombeada, direto do ponto de amostragem para um sistema diluidor, ou a amostra é coletada em um recipiente, direcionada a um tanque de diluição junto ao laboratório de ensaio e bombeada continuamente do tanque para o sistema diluidor (U.S. EPA, 2002a). Segundo Aragão & Araújo (2008), os sistemas diluidores frequentemente usados são os diluidores proporcionais e as bombas peristálticas.

Os mesmos critérios de perda de propriedade da amostra e consequente redução da biodisponibilidade dos agentes tóxicos são adequados para comparação entre os sistemas semi-estático e de fluxo contínuo, sendo este último considerado o mais sensível (U.S. EPA, 2002a).

Os sistemas de fluxo contínuo são especialmente recomendados para efluentes que contêm substâncias voláteis e/ou biodegradáveis (van Leewen, 1988). Estes sistemas fornecem uma avaliação mais representativa da toxicidade de origem, especialmente se a amostra é bombeada diretamente do ponto de amostragem para o sistema diluidor, ou se a toxicidade da amostra varia muito durante o tempo disponibilizado para o ensaio. Além disso, em sistemas de fluxo contínuo as perdas de propriedade da amostra durante o ensaio são reduzidas (U.S. EPA, 2002a).

Entretanto, nestes sistemas são requeridos volumes superiores de amostra para execução dos ensaios, maior espaço físico e investimento, considerando que alguns equipamentos necessários ao ensaio são operacionalmente mais complexos e caros (U.S. EPA, 2002a).

2.4.7. A Importância da Avaliação de Níveis Tróficos Distintos

A aplicação de ensaios de toxicidade laboratoriais como ferramenta para avaliação e controle do efeito tóxico potencial de efluentes lançados em corpos hídricos, requer a adequada escolha, manutenção e cultivo dos organismos aquáticos (Domingues & Bertolletti, 2008).

Em ecossistemas aquáticos naturais, organismos de espécies pertencentes a grupos taxonômicos distintos se inter-relacionam constantemente ao longo da cadeia trófica devido aos seus hábitos característicos. Esta inter-relação entre espécies pode ocasionar distúrbios funcionais que não se limitam somente aos organismos da espécie avaliada nos ensaios, mas também de outros atuantes nos processos da cadeia trófica (Knie & Lopes, 2004).

Os efeitos deletérios de agentes químicos podem ser restritos a apenas um grupo taxonômico, sem consequência para os demais, ou podem se propagar indiretamente, a partir de determinado grupo que, devido a sua ausência, ou sua presença em abundância, pode ocasionar um desequilíbrio ambiental (Domingues & Bertolletti, 2008).

Domingues & Bertolletti (2008) afirmam que a existência desta inter-relação entre os grupos taxonômicos justifica a condução de ensaios de toxicidade com espécies variadas, de níveis tróficos distintos, de modo a fornecer maior precaução durante a avaliação do impacto potencial causado pela emissão de efluentes em ecossistemas aquáticos.

Além disso, é possível verificar diferenças significativas no efeito deletério, ocasionado por alguns agentes tóxicos, em função da espécie avaliada. Exemplo disso é o efeito causado por amostras de efluentes contendo Cr VI, as quais se mostraram menos tóxicas para espécies de crustáceos do que para peixes (Mount & Norberg, 1984; U.S. EPA, 1985).

Em estudo de avaliação da toxicidade aguda com amostras de efluentes industriais contendo Cr VI, Mount & Hockett (2000) identificaram elevado efeito tóxico (CE50 = 9%) para a espécie de crustáceo *C. dubia*. Em contrapartida, nos ensaios realizados concomitantemente com peixes da espécie *P. promelas*, não foi identificada toxicidade aguda, nem crônica.

Chapman (1996) recomenda o uso de espécies de pelo menos três níveis tróficos diferentes durante um estudo de avaliação da toxicidade. Ribo (1997) ainda sugere a utilização de organismos-teste de pelo menos quatro níveis da organização biológica. No entanto, o autor afirma que, por razões práticas e econômicas, eventualmente os ensaios de toxicidade são realizados com organismos de uma única espécie.

Em ambientes aquáticos, a biocenose existente pode ser exemplificada pelos grupos taxonômicos dos níveis tróficos descritos na Tabela 15.

Tabela 15. Níveis tróficos e grupos taxonômicos em ambientes aquáticos

Níveis Tróficos	Grupos Taxonômicos
Produtores primários	Algas, outros vegetais e bactérias autótrofas.
Consumidores primários	Protozoários e rotíferos.
Consumidores secundários	Crustáceos, moluscos e equinodermos.
Consumidores terciários	Peixes, anfíbios e répteis.
Decompositores	Bactérias e fungos.

(Fonte: Adaptado de Domingues & Bertoletti, 2008).

2.4.8. Critérios de Seleção de Espécies

De acordo com a U.S. EPA (2002b), a escolha das espécies a serem utilizadas durante os ensaios de toxicidade é dependente das exigências impostas pelas entidades de regulação e do objetivo do estudo. No entanto, estas indicações de espécies nem sempre são manifestadas explicitamente pelas entidades de controle ambiental.

Em alguns casos, como no Estado do Rio Grande do Sul, o instrumento legal que estabelece as condições de ensaio (Resolução CONSEMA n.º 129/2006), se limita a exigir a sua realização com espécies já definidas em metodologias reconhecidas e padronizadas, não especificando quais espécies devem ser utilizadas.

Critérios específicos para seleção das espécies mais adequadas à avaliação da toxicidade foram desenvolvidos e estabelecidos em metodologias padronizadas de ensaio, o que contribuiu de forma expressiva para elevar a confiabilidade dos resultados.

O nível de sensibilidade da espécie para uma diversidade de agentes tóxicos é critério importante para seleção dos organismos. Para que os resultados dos ensaios sejam interpretados de forma segura é necessário que o método possa ser repetido e os resultados reproduzidos, o que exige uma sensibilidade equilibrada do organismo (Domingues & Bertolletti, 2008).

Knie & Lopes (2004) afirmam que organismos com mecanismos fisiológicos de defesa muito estruturados são inadequados para os ensaios de toxicidade, devido à sua baixa sensibilidade. Por outro lado, organismos muito sensíveis podem acarretar falso-positivos, o que também é indesejável.

Entre os aspectos relacionados à sensibilidade dos organismos, cabe ainda considerar que as espécies pertencentes a um mesmo grupo taxonômico geralmente apresentam sensibilidade semelhante, o que normalmente não ocorre entre organismos de níveis tróficos distintos. Neste contexto, dependendo do objetivo do estudo, poderá ser dispensado o uso de espécies de um mesmo grupo taxonômico (Domingues & Bertolletti, 2008).

Neste sentido, Baral *et al.*, (2006) identificaram através de uma revisão de estudos de toxicidade com Cr VI, resultados de ensaios agudos (CL50), utilizando *C. dubia*, em um intervalo de valores semelhante aos relatados em outros estudos com espécies do mesmo grupo taxonômico, como *Ceriodaphnia reticulata*, *Daphnia magna* e *Daphnia pulex*.

A disponibilidade da espécie também deve ser considerada como critério de seleção, sendo prioritário o uso de espécies abundantes e disponíveis o ano inteiro em detrimento de espécies menos abundantes e presentes em épocas restritas do ano. As espécies que possibilitam um contínuo cultivo em laboratório, geralmente permitem o atendimento deste critério (Domingues & Bertolletti, 2008).

A estabilidade genética da espécie também deve ser considerada como critério de escolha, tendo em vista a necessidade de se utilizar lotes uniformes de organismos durante o cultivo, favorecendo a obtenção de resultados mais confiáveis.

Domingues & Bertolletti (2008), recomendam ainda conciliar estes critérios com a preferência pelo uso de espécies representativas do ecossistema em estudo, importantes na estrutura e funcionamento das biocenoses, amplamente distribuídas geograficamente e que tenham relevância comercial.

A representatividade da espécie quanto ao ecossistema em estudo irá variar em função da salinidade da água no ambiente aquático de estudo. Diferentes espécies, entre grupos taxonômicos distintos, são indicadas para ambientes aquáticos de água doce e de água marinha ou estuarina.

Na Tabela 16 são apresentadas as principais espécies utilizadas nos ensaios de toxicidade, variando em função dos ambientes aquáticos e dos grupos taxonômicos existentes.

Tabela 16. Espécies utilizadas em ensaios de toxicidade

Ambiente Aquático	Grupo Taxonômico	Espécies
Água doce	Alga	<i>Chlorella vulgaris</i> , <i>Scenedesmus quadricauda</i> , <i>Scenedesmus subspicatus</i> , <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> .
Água marinha	Alga	<i>Phaeodactylum tricornutum</i> , <i>Asterionella japônica</i> , <i>Dunadiella tertiolecta</i> , <i>Champia parvula</i> .
Água doce	Crustáceo	<i>Daphnia magna</i> , <i>Daphnia similis</i> , <i>Ceriodaphnia dubia</i> , <i>Hyaella azteca</i> , <i>Hyaella meinerti</i> .
Água marinha	Crustáceo	<i>Mysidopsis bahia</i> , <i>Mysidopsis juniae</i> , <i>Leptocheirus plumulosus</i> , <i>Tiburonella viscana</i> , <i>Artemia salina</i> .
Água marinha	Molusco	<i>Mytilus edulis</i> , <i>Crassostrea rhizophorae</i> .
Água marinha	Equinodermo	<i>Arbacia lixula</i> , <i>Lytechinus variegatus</i> , <i>Arbacia punctulata</i> .
Água doce	Peixe	<i>Pimephales promelas</i> , <i>Danio rerio</i> , <i>Poecilia reticulata</i> , <i>Oncorhynchus mykiss</i> , <i>Lepomis macrochirus</i> .
Água marinha	Peixe	<i>Menidia beryllina</i> , <i>Menidia menidia</i> , <i>Cyprinodon variegatus</i> .
Água doce	Bactéria	<i>Spirillum volutans</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i> .
Água marinha	Bactéria	<i>Vibrio fischeri</i> (<i>Photobacterium phosphoreum</i>)

Fonte: Adaptado de Domingues & Bertoletti (2008).

2.4.9. Fontes de Organismos

Organismos utilizados em ensaios de toxicidade podem ser obtidos diretamente de ambientes naturais, de fornecedores comerciais especializados, ou cultivados em laboratório (U.S. EPA, 2002a; Domingues & Bertoletti, 2008).

A extração de organismos do próprio ambiente aquático natural para condução de um ensaio de toxicidade agrega representatividade ao ensaio. Entretanto, esta prática apresenta algumas desvantagens, como: dificuldade de assegurar a obtenção de organismos em tamanho, em idade e em condições de saúde adequados, de organismos sensíveis, mesmo em ambientes poluídos, além de eventuais necessidades de requisição de licenças para extração destes organismos (U.S. EPA, 2002a).

Por consequência, Domingues & Bertoletti (2008) recomendam a utilização de organismos oriundos de fornecedores comerciais especializados ou através de sistemas de cultivo próprio. Nas situações em que a execução dos ensaios de toxicidade é esporádica, o cultivo e manutenção de organismos em laboratório podem representar custos elevados. Nestes casos, a aquisição de organismos de aquiculturas cultivadas por fornecedores especializados pode ser a melhor alternativa.

Contudo, sempre que for possível é recomendado o uso de organismos cultivados em laboratório próprio, o que permite maior controle e garantia de qualidade de cultivo (U.S. EPA, 2002a). Nestas condições, é possível assegurar que se disponha de organismos com características controladas pelo seu histórico de informações, como idade, origem e sensibilidade (Domingues & Bertoletti, 2008).

2.4.10. Grupos Taxonômicos

2.4.10.1. Algas

Perturbações ocasionadas por agentes tóxicos em algas podem acarretar a alteração da dinâmica de organismos de níveis tróficos superiores, haja vista a sua posição na base da cadeia alimentar dos ecossistemas, atuando como produtoras primárias de energia e fornecedoras aos demais organismos da biota aquática (Costa *et al.*, 2008). Além disso, as algas são importantes agentes de atuação em diversos ciclos biogeoquímicos, como os do carbono, oxigênio, nitrogênio, fósforo e do silício (Knie & Lopes, 2004).

Ensaio de toxicidade com algas são vantajosos pela elevada sensibilidade destes organismos às alterações ambientais. O fato de estes organismos possuírem um ciclo de vida relativamente curto ainda facilita identificar os efeitos tóxicos ocorridos em diferentes períodos de suas vidas (Dornfeld, 2002).

Nos ensaios de toxicidade realizados com algas os organismos são inoculados em meio nutriente, a amostra de efluente é diluída em diversas proporções e um controle é gerado. A seguir, a suspensão algácea em sua fase exponencial de crescimento é exposta ao controle e aos agentes químicos constituintes da amostra, presentes nas soluções-teste contendo o efluente em suas diversas concentrações. O ensaio é realizado em condições ambientais controladas e geralmente nos períodos de exposição de 72 ou 96 horas (Costa *et al.*, 2008).

De modo geral, para avaliação da toxicidade de efluentes, os ensaios com algas se baseiam na observação dos efeitos destes efluentes sobre o desenvolvimento da biomassa algal, o qual é realizado pela comparação do crescimento algáceo entre as soluções-teste contendo os constituintes do efluente e o controle, isento destes constituintes (Knie & Lopes, 2004; Costa *et al.*, 2008; Radix *et al.*, 2000).

O efeito tóxico destes constituintes pode ser medido pela contagem da densidade celular de algas, através de microscópio óptico, ou por contador eletrônico de partículas (ABNT, 2011a). Outra forma possível de avaliação do efeito tóxico mede a redução de fluorescência de clorofila, podendo ser realizada por espectrofotometria ou por fluorimetria (Dornfeld, 2002; ABNT, 2011a).

O crescimento das algas pode ser significativamente afetado por variações de temperatura e luminosidade, devendo estes parâmetros ser continuamente controlados durante a execução dos ensaios (Knie & Lopes, 2004; Costa *et al.*, 2008). A agitação contínua, ou em intervalos definidos, também deve ser providenciada no decorrer dos ensaios (Knie & Lopes, 2004).

Pela facilidade de preparo das culturas em laboratórios e suas altas taxas de crescimento, algas verdes e unicelulares de água doce das espécies *Chlorella vulgaris*, *Pseudokirchneriella subcapitata* e *Scenedesmus subspicatus* são frequentemente utilizadas em ensaios de toxicidade (Shaw & Chadwick, 1998). A espécie *P. subcapitata* é considerada um organismo modelo de algas de água doce e amplamente usado em ensaios de toxicidade de inibição do crescimento algal (Aruoja *et al.*, 2009).

2.4.10.2. Crustáceos

Crustáceos são amplamente utilizados em ensaios de toxicidade, inclusive àqueles direcionados à avaliação de organismos de água doce, devido a sua presença frequente nestes ambientes aquáticos. Os crustáceos desempenham função importante nos ecossistemas aquáticos como consumidores secundários da cadeia alimentar, possuem um ciclo de vida relativamente curto, são facilmente cultivados em laboratório e altamente sensíveis a diversos contaminantes do ambiente aquático, o que os habilita como um grupo taxonômico recomendado para avaliações de toxicidade (Knie & Lopes, 2004; Baral *et al.* 2006).

Ademais, considerando que a sua reprodução ocorre predominantemente por partenogênese, o cultivo destes organismos permite a obtenção de um grupo de indivíduos geneticamente idênticos, o que contribui para a estabilização da sensibilidade dos ensaios (Buratini *et al.*, 2004).

Os ensaios de toxicidade com crustáceos consistem na exposição dos organismos-teste a um controle e a várias diluições de amostras, geradas a partir do efluente. Após ter sido transcorrido o tempo de ensaio, o qual geralmente ocorre em 24 ou 48 horas para ensaios de efeito agudo, é avaliada interferência da exposição ao efluente sobre a capacidade natatória dos organismos (Knie & Lopes, 2004).

Em ensaios com crustáceos a avaliação do efeito tóxico agudo geralmente é baseada na observação da imobilidade destes organismos, tendo em vista a dificuldade de assegurar a ocorrência da sua mortalidade, devido ao seu pequeno tamanho (média entre 5 e 6 mm) (Shaw & Chadwick, 1998).

Tanto para o seu cultivo, como durante a execução dos ensaios, é necessária a manutenção de condições ambientais que permitam o adequado desenvolvimento e sobrevivência dos crustáceos. Um controle de qualidade deve ser implementado para assegurar a qualidade do ensaio, devendo ser observados principalmente os requisitos de uso da água de cultivo, do alimento dos organismos e da limpeza dos materiais e reagentes utilizados durante os ensaios (Knie & Lopes, 2004).

Diversas espécies de crustáceos têm sido utilizadas para condução dos ensaios de toxicidade, sendo *D. magna* a que apresenta maior volume de informações a respeito das técnicas de cultivo e do efeito observado pela exposição a muitos agentes tóxicos (Knie & Lopes, 2004). Contudo, organismos das espécies *C. dubia*, *Daphnia similis* e *Daphnia pulex*, entre outras, também apresentam um volume considerável de informações e dados de ensaios.

2.4.10.3. Peixes

A posição ocupada pelos peixes dentro da cadeia trófica de diversos ambientes aquáticos, seja como consumidor intermediário, ou final, atribui para estes organismos grande importância na dinâmica das funções ecológicas (Baral *et al.*, 2006).

Os ensaios de toxicidade com peixes consistem na exposição dos organismos-teste em diversas diluições da amostra e ao controle. Em ensaios de toxicidade aguda, geralmente o tempo de exposição ocorre em 48 ou 96 horas e o critério de avaliação do efeito tóxico é a quantidade de indivíduos mortos (Knie & Lopes, 2004).

Ensaio de toxicidade crônica com peixes requerem períodos de tempo mais longos, se comparados aos ensaios crônicos com crustáceos, considerando que o ciclo de vida dos peixes é maior (Knie & Lopes, 2004).

O cultivo dos organismos e a condução destes ensaios devem ser realizados de modo que minimize as potenciais interferências externas. Neste sentido, se faz necessário o controle da qualidade da água de diluição, da procedência dos alimentos dos peixes, da limpeza de materiais e equipamentos, bem como da manutenção das condições ideais de acasalamento e desova (Knie & Lopes, 2004).

Existe um bom grau de conhecimento e baixo nível de dificuldade para o cultivo e execução de ensaios de toxicidade com peixes, sendo as espécies *D. rerio* e *P. promelas* as mais utilizadas (Domingues & Bertolletti, 2008).

2.4.11. Respostas de Efeito Tóxico

O efeito observado em ensaios de toxicidade poderá variar em função da espécie de organismo utilizada e do objetivo proposto para o ensaio. Entre os efeitos usualmente avaliados é possível citar: letalidade, imobilidade, alterações no desenvolvimento, crescimento, reprodução, metabolismo, fisiologia e comportamento (Aragão & Araújo, 2008).

Estes efeitos podem ser quantificados através de critérios, como: número de organismos mortos, número de ovos eclodidos, número de organismos jovens produzidos, entre outros. Outro critério possível de ser usado se baseia em parâmetros metabólicos, como a mudança do comportamento dos organismos (Aragão & Araújo, 2008).

Ensaio de toxicidade aguda com crustáceos e peixes geralmente avaliam a imobilidade e a letalidade destes organismos, respectivamente. Para ensaios de toxicidade crônica, usualmente é avaliada a reprodução de crustáceos e a redução no crescimento para peixes (Aragão & Araújo, 2008).

Em ensaios de toxicidade com algas e bactérias, tanto para avaliação de efeitos agudos como crônicos, geralmente são medidos os danos sobre a população destes organismos, tais como a redução da concentração de clorofila e da taxa de fotossíntese exercidos sobre algas, ou ainda pela inibição de luminescência sobre a população de bactérias (Aragão & Araújo, 2008).

2.4.12. Substâncias de Referência para Controle da Sensibilidade

A variabilidade observada em ensaios de toxicidade pode ser atribuída a diversos fatores, como: os procedimentos de manuseio dos materiais e organismos-teste durante a execução dos ensaios, variações de condições abióticas, como temperatura, qualidade da água e concentração de oxigênio dissolvido, bem como devido à variabilidade intrínseca da sensibilidade dos lotes de organismos utilizados em cada ensaio (Aragão & Araújo, 2008).

A precisão e confiabilidade dos resultados gerados por laboratórios que realizam os ensaios de toxicidade devem ser controladas através da execução periódica de ensaios com substâncias de referência, para as quais já exista prévio conhecimento da concentração que acarreta o efeito tóxico avaliado. O uso de substâncias de referência em laboratórios de ecotoxicologia é um procedimento rotineiro em programas de garantia de qualidade analítica, sendo utilizados para aumentar a confiabilidade dos dados gerados por cada laboratório (Aragão & Araújo, 2008).

Entre os agentes químicos mais utilizados como substância de referência é possível citar: cloracetamida, cloreto de cádmio, cloreto de potássio, cloreto de sódio, cloreto de zinco, cromato de potássio, dicromato de potássio, dodecil sulfato de sódio, fenol, nitrato de prata, pentaclorofentato de sódio, sulfato de cobre e sulfato de zinco (Aragão & Araújo, 2008).

Ensaio de toxicidade utilizando substâncias de referência, aliados as informações de cultivo dos organismos, são capazes de fornecer indicações importantes quanto à saúde dos organismos, além de possibilitar a rastreabilidade dos dados (Aragão & Araújo, 2008).

2.4.13. Expressão dos Resultados

Os resultados de ensaios de toxicidade agudos geralmente são expressos pela concentração nominal da amostra, no início do ensaio, que causa efeito adverso em determinada porcentagem da população dos organismos expostos durante o período de duração do ensaio (Knie & Lopes, 2004; Aragão & Araújo, 2008).

Nos ensaios de efeito tóxico agudo para invertebrados, como no caso dos crustáceos, o resultado é expresso em concentração mediana efetiva da amostra que causa imobilidade em 50% dos organismos-teste (CE50). Para peixes, os resultados agudos são normalmente calculados em concentração mediana que causa letalidade a 50% dos organismos testados (CL50). Em ensaios de toxicidade com bactérias a CE50 também é geralmente utilizada, e expressa a inibição de luminescência em relação ao controle. Por fim, para os ensaios com algas usualmente se utiliza o valor de CI50, o qual representa a concentração mediana de inibição do crescimento das algas em relação ao controle. Eventualmente, os resultados de ensaios de toxicidade com algas também são expressos em CE50 (Knie & Lopes, 2004).

O efeito causado à porcentagem de 50% dos organismos-teste é geralmente aplicado devido ao valor deste quantil ser mais reprodutível nos cálculos de distribuição de frequência das respostas, possibilitando uma estimativa mais segura do efeito tóxico observado (Rand *et al.*, 1995; Aragão & Araújo, 2008). No entanto, as concentrações efetivas, letais e de inibição também podem ser estimadas em valores percentuais superiores ou inferiores, como por exemplo, em CL1 ou CL99 (Rand *et al.*, 1995).

Apesar de réplicas serem realizadas para cada diluição de amostra testada, os resultados são estabelecidos a partir de dados obtidos por uma única amostra. Neste contexto, os resultados pontuais normalmente não coincidem com a exata concentração de efeito tóxico da amostra. Por consequência, um intervalo de confiança geralmente é calculado próximo ao valor obtido, sendo este valor de maior precisão quanto menor for à extensão dos limites do intervalo (Rand *et al.*, 1995).

Os resultados gerados por ensaios de toxicidade crônicos normalmente são expressos pela maior concentração nominal da amostra que não causa efeito deletério (CENO) nos organismos-teste, ou pela menor concentração nominal da amostra que causa efeito deletério (CEO) nos organismos-teste. Estes efeitos são avaliados durante período de exposição previamente definido e devem ser estatisticamente significativos. Entretanto, os resultados de ensaios crônicos também podem ser estimados em CE50, CI50 ou CL50 (Aragão & Araújo, 2008).

A unidade de medida dos ensaios de toxicidade para agentes químicos específicos, geralmente é expressa em concentração (ex. $\mu\text{g/L}$, mg/L) e para efluentes ou águas contaminadas em porcentagem (%) (Costa *et al.*, 2008).

Os resultados de toxicidade, bem como os intervalos de confiança associados, podem ser calculados por variados métodos estatísticos, sendo que a definição do método a ser aplicado depende do tipo de distribuição dos dados gerados pelos ensaios de toxicidade.

Os métodos paramétricos são aplicados quando a distribuição dos resultados segue uma relação de concentração-efeito que pode ser estimada por uma função ou modelo matemático. O método de probitos é uma das transformações paramétricas mais aplicadas para estimativa de resultados de ensaios de toxicidade, podendo ser aplicado nos casos em que o conjunto de dados contenha ao menos 2 porcentagens de efeito observado entre 0 e 100% (Buratini & Bertolotti, 2008).

Por outro lado, para os dados distribuídos de forma não paramétrica inexistente a possibilidade de assumir um modelo matemático, sendo necessário adotar a distribuição monotônica das porcentagens de efeito observado. Os métodos de interpolação gráfica e de Trimmed Spearman-Kärber podem ser citados como exemplos de transformações estatísticas usualmente aplicadas para estimativas de dados não paramétricos (U.S. EPA, 2002b).

Cabe salientar que os valores numéricos de toxicidade aguda e crônica, expressos em CE50, CI50, CL50, CENO e CEO, mostram uma relação inversa de toxicidade, ou seja, um menor valor numérico indica uma maior toxicidade. No entanto, para favorecer a comparação entre os valores e permitir que esses parâmetros expressem uma relação direta da toxicidade, é possível expressar o efeito em fator de toxicidade (FT).

O FT é expresso em um número inteiro e corresponde a menor diluição de uma amostra na qual não se observa efeito deletério sobre os organismos-teste, nas condições prescritas em cada metodologia. Para expressar estes resultados é dispensado o uso de cálculos estatísticos (Knie & Lopes, 2004).

A porcentagem do efeito observado para o enquadramento do fator de toxicidade de uma amostra difere em função da espécie utilizada. Em ensaios de toxicidade aguda com peixes e crustáceos, o FT representa a menor diluição da amostra na qual o número de organismos afetados foi menor que 10% (ABNT, 2009; ABNT 2011b). Já para os ensaios com algas e bactérias, a porcentagem considerada de inibição dos organismos para estabelecer o FT é de 20% (ABNT 2011a; ABNT, 2012).

2.4.14. Fatores de Influência nos Resultados

Os ensaios de toxicidade possuem como propósito representar unicamente o efeito causado pelos agentes constituintes da amostra. No entanto, outros fatores podem influenciar e condicionar os resultados de ensaios de toxicidade.

Em estudo de Mount *et al.* (1997), conduzido para avaliação da toxicidade sobre diversas espécies de crustáceos, utilizando amostras de efluentes preparadas com dicromato de potássio, foram encontrados valores de efeito tóxico entre 5 e 10 vezes maiores que os valores típicos, reportados em literaturas. Os autores atribuíram esta diferença aos efeitos da água de processo utilizada nos ensaios e a diferença no método de alimentação dos organismos-teste.

Neste contexto, é prudente controlar os fatores de interferência relacionados aos parâmetros de cultivo dos organismos e de execução dos ensaios, bem como considerá-los para interpretação dos resultados. Os fatores de influência nos resultados de toxicidade podem ser divididos em fatores bióticos ou abióticos (Aragão & Araújo, 2008).

2.4.14.1. Fatores Bióticos

Fatores bióticos têm relação direta com o organismo-teste, como o seu estágio de vida, tamanho, idade e estado nutricional (Aragão & Araújo, 2008).

Indivíduos jovens, em geral, apresentam sensibilidade superior aos agentes tóxicos, em comparação com os adultos. Por consequência, em ensaios de toxicidade é recomendado o uso de organismos no seu estágio inicial de vida. Com o objetivo de reduzir eventuais variabilidades de um ensaio, é recomendado o uso de indivíduos em uma faixa etária próxima (U.S. EPA, 2002b).

A dieta dos organismos também deve ser considerada durante o cultivo e condução dos ensaios. Alterações na dieta de algumas espécies de organismos, como *C. dubia*, podem influenciar nos resultados de ensaios de toxicidade crônicos (La Rocca *et al.*, 1994).

2.4.14.2. Fatores Abióticos

Fatores abióticos são vinculados ao ambiente de ensaio. Assim como nos ambientes naturais, em ensaios de toxicidade laboratoriais, alguns parâmetros de qualidade da água de diluição podem exercer elevada influência nos resultados, tais como: pH, oxigênio dissolvido, temperatura e dureza da água. Outras condições não vinculadas à água, como intensidade de luz e fotoperíodo, podem influenciar os resultados de toxicidade de ensaios com algas (Aragão & Araújo, 2008).

Além dos parâmetros citados, a alcalinidade, a salinidade, a condutividade e a concentração de carbono orgânico dissolvido também são frequentemente controladas em ensaios de toxicidade (Birge *et al.*, 1982; Ewell *et al.*, 1986; Tsui *et al.*, 2005; Deleebeeck *et al.*, 2009).

Uma água de diluição considerada aceitável deve ser adequada aos objetivos do ensaio e não conter contaminantes que possam produzir toxicidade, permitindo o desempenho do ensaio em condições favoráveis de sobrevivência, crescimento, reprodução e saúde dos organismos, ou outras respostas que possam ser medidas, de forma consistente a satisfazer os critérios de aceitabilidade para as respostas do controle (U.S. EPA, 2002a).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as características do corpo hídrico receptor dos efluentes e identificadas as origens das correntes geradas pelos processos produtivos da Indústria. Além disso, também são identificados os métodos aplicados para: o tratamento dos efluentes industriais, a coleta e preservação das amostras, a execução das análises químicas e dos ensaios de toxicidade. Além destes aspectos, é também detalhado o método como a campanha de amostragem foi planejada e os resultados analíticos e de toxicidade foram obtidos e discutidos.

3.1. Corpo Hídrico Receptor

O corpo hídrico utilizado pela Indústria objeto deste estudo para emissão dos seus efluentes está inserido na Região Hidrográfica do Guaíba, mais precisamente no Arroio Krause, inserido dentro da Bacia Hidrográfica dos Sinos. A superfície da Bacia dos Sinos possui uma área de 3.820 km², correspondendo a 4,5% da Bacia do Guaíba e 1,5% da área total do Rio Grande do Sul. A Bacia dos Sinos atende a demanda de uma população aproximada de 975.000 habitantes, sendo que 90,6% ocupam as áreas urbanas e 9,4% estão nas áreas rurais (FEPAM, 2012b).

A Bacia dos Sinos é delimitada ao leste pela Serra Geral e pela Bacia do Caí, ao oeste, ao norte e ao sul pela Bacia do Gravataí. Seu curso d'água principal tem uma extensão aproximada de 190 km. Suas nascentes estão localizadas na Serra Geral, no município de Carará, a cerca de 600 metros de altitude correndo no sentido leste-oeste até a cidade de São Leopoldo, onde muda para a direção norte-sul, desembocando no delta do Rio Jacuí entre a Ilha Grande dos Marinheiros e a Ilha das Garças, a uma altitude de 12 metros. Seus principais formadores são o Rio Rolante e o Rio Paranhana, além de diversos arroios (FEPAM, 2012b).

A cobertura vegetal da bacia encontra-se em estágio reduzido, sendo que os remanescentes localizam-se predominantemente nas nascentes do Rio dos Sinos e seus formadores. A precipitação pluviométrica anual média da Bacia dos Sinos é de 1.350 mm (FEPAM, 2012b).

3.1.1. Vazão Mínima do Corpo Hídrico Receptor

Conforme estabelecido pela Resolução n.º 129 (CONAMA, 2006), o enquadramento aos padrões de toxicidade de emissão de efluentes irá depender da vazão mínima do corpo hídrico receptor e da vazão máxima de lançamento do efluente.

A necessidade de identificar a vazão mínima do arroio receptor dos efluentes da Indústria, com vistas ao enquadramento dos padrões exigidos pela referida resolução, motivou a instalação de uma estação fluviométrica e leitura das cotas de nível do Arroio Krause.

Durante um período de 9 meses foram realizadas pela Indústria 10 medições da descarga líquida em uma seção transversal do arroio, próxima ao ponto de descarga dos efluentes. Estas medições envolveram também a obtenção do perfil batimétrico da seção transversal do trecho do arroio e determinação da sua curva-chave.

Como resultado do estudo, a partir da curva-chave criada para o trecho analisado, foi possível estabelecer uma vazão mínima de 0,01 m³/s, ou 864 m³/dia, para uma cota mínima medida de 27 cm.

O enquadramento aos padrões de emissão da Indústria foi fundamentado na vazão mínima do corpo hídrico receptor e na vazão máxima de lançamento dos efluentes, conforme determinado na Resolução n.º 129 (CONAMA, 2006). O padrão de toxicidade para emissão dos efluentes, baseado nos critérios da referida Resolução, foi considerado para estabelecer a meta de redução da toxicidade do Programa de TRE da Indústria.

3.1.2. Enquadramento aos Padrões de Toxicidade para Emissão dos Efluentes

De acordo com a Licença de Operação da Indústria, vigente durante o período de elaboração deste estudo, a vazão máxima permitida para o lançamento dos efluentes líquidos industriais e domésticos é de 450 m³/dia e 160 m³/dia, respectivamente. Conforme Art. 3º da Resolução n.º 129 (CONAMA, 2006), para efluentes sanitários (domésticos) a referida Resolução aplica-se somente quando a vazão máxima de lançamento do efluente for igual ou superior a 10.000 m³/dia. Portanto, o enquadramento aos padrões de toxicidade de lançamento de efluentes da Indústria limita-se às águas residuárias industriais.

De posse dos dados da vazão máxima de despejo dos efluentes, verifica-se que, de acordo com os padrões definidos pela Resolução n.º 129 (CONAMA, 2006) a Indústria enquadra-se entre as fontes poluidoras, exceto domésticas, com vazão superior ou igual a 100 m³/dia, e inferior a 500 m³/dia.

Os dados e equações a seguir expressam o fator de toxicidade a ser atendido pela Indústria.

$$Q_{\text{máx efl}} = 450 \text{ m}^3/\text{dia};$$

$$Q_{\text{mín corpo receptor}} = 864 \text{ m}^3/\text{dia};$$

$$FT \leq Q_{\text{mín corpo receptor}} / 100 \times Q_{\text{máx efl}};$$

$$FT \leq 864 / 100 \times (450);$$

$$FT \leq 0,0192$$

Portanto, os efluentes da Indústria devem atender a um fator de toxicidade aguda, para organismos aquáticos, igual ou inferior a 0,0192. Considerando as definições do Art. 9º da Resolução n.º 129 (CONAMA, 2006), os fatores de toxicidade deste enquadramento são limitados ao valor mínimo de um, sendo esta a meta a ser atendida ($FT = 1$).

3.2. Origem e Composição dos Efluentes

Determinados constituintes químicos apresentaram-se frequentemente e em concentrações expressivas nas correntes de águas residuárias brutas dos processos produtivos da Indústria.

Através da consulta de um inventário de informações, constituído por dados das formulações de matérias primas e insumos utilizados pelos processos produtivos da Indústria, foi possível identificar determinados agentes químicos potencialmente presentes nas correntes de efluentes avaliadas neste estudo. Contudo, considerando que as formulações destas matérias primas e insumos são de propriedade dos seus fabricantes, em muitos casos, apenas informações genéricas foram obtidas.

Características peculiares a cada corrente de efluente bruto, relacionadas com o seu teor ácido ou alcalino, bem como pelas presenças e concentrações de óleo, cromo ou cianeto, foram consideradas durante a elaboração do projeto conceitual da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da Indústria para determinar o método de segregação destas correntes.

Após serem descartadas pelos processos produtivos durante a execução das operações geradoras de efluentes, as correntes de águas residuárias industriais brutas foram separadas em: contribuições não oleosas, contribuições oleosas e contribuições do sistema de tratamento sanitário. Todos os efluentes foram temporariamente armazenados na ETE da Indústria, onde posteriormente foram tratados por técnicas aplicáveis às suas características.

3.2.1. Correntes de Efluentes Não Oleosos

As contribuições de águas residuárias brutas não oleosas foram geradas durante operações industriais dos processos produtivos de: fundição de alumínio, decapagem de magnésio, rebarbação eletrolítica, galvanoplastia e inspeção.

Estas contribuições de efluentes brutos isentos de óleo foram segregadas em 7 correntes distintas e estocadas separadamente em tanques de polietileno com capacidade de armazenamento de 30m³ cada.

A Tabela 17 apresenta a identificação das correntes e dos tanques de armazenamento dos efluentes industriais brutos isentos de óleo, bem como as suas composições quanto às contribuições dos processos e operações geradoras.

Tabela 17. Origem das correntes de efluentes industriais não oleosos

Corrente de Efluente	Tanque	Processo	Operação
Ácidos com Cromo Diluído	7	Galvanoplastia	- Enxágue dos banhos de cromagem; - Desplaque de peças cromadas.
Ácidos Concentrados	8	Rebarbação Eletrolítica	- Substituição dos banhos eletrolíticos; - Limpeza dos eletrodos.
		Galvanoplastia	- Substituição dos banhos ácidos decapantes; - Regeneração e retrolavagem da resina catiônica forte.
Ácidos e Alcalinos Diluídos	9	Fundição de Alumínio	- Lavagem de areia.
		Decapagem de Magnésio	- Substituição e enxágue dos banhos ácidos decapantes; - Substituição e enxágue dos banhos alcalinos decapantes.
		Inspeção	- Substituição e enxágue dos banhos decapantes.
		Rebarbação Eletrolítica	- Enxágue dos banhos eletrolíticos.
		Galvanoplastia	- Enxágue dos banhos desengraxantes; - Retrolavagem filtro de carvão ativado; - Enxágue dos banhos de decapagem ácida; - Enxágue dos banhos de decapagem alcalina.
Alcalinos com Cianeto Concentrado	10	Galvanoplastia	- Regeneração e retrolavagem da resina aniônica forte; - Regeneração e retrolavagem da resina aniônica fraca.
Alcalinos com Cianeto Diluído	11	Galvanoplastia	- Substituição e enxágue dos banhos de zincato.
Alcalinos Concentrados	12	Galvanoplastia	- Substituição e enxágue dos banhos desengraxantes; - Substituição e enxágue dos banhos alcalinos decapantes.
Ácidos com Cromo Concentrado	18	Galvanoplastia	- Substituição dos banhos de cromagem; - Limpeza dos eletrodos; - Lavagem dos gases de cromagem.

Na Indústria avaliada pelo presente estudo, o trióxido de cromo é utilizado para cromagem por eletrodeposição, durante o processo de galvanoplastia. Um volume significativo de efluentes gerados pelo processo de galvanoplastia é direcionado às correntes de efluentes ácidos contendo cromo concentrado (Tanque 18). As contribuições de águas residuárias, inseridas nestas correntes, são oriundas das operações de: substituição de banhos de cromo saturados, limpeza de eletrodos e lavagem de gases de cromagem.

Por outro lado, as águas residuárias geradas em operações de enxágue da etapa de cromagem são destinadas às correntes de efluentes ácidos contendo cromo diluído (Tanque 7), assim como os efluentes gerados pelas trocas dos banhos de desplaque, nos quais são inseridos, além de trióxido de cromo, sais de carbonato de sódio e hidróxido de sódio.

As soluções de tratamento e revestimento superficial metálico são denominadas banhos de zincato. Nestes banhos, foi identificada a inserção de sulfatos de cobre, de níquel e de zinco entre os insumos utilizados no processo. O cianeto de sódio é o composto químico utilizado para manutenção da solubilidade dos metais nos banhos de zincato. As correntes de efluentes brutos contendo cianeto se originam em operações de regeneração e retrolavagem das resinas de troca aniônica forte, utilizadas pelo processo de galvanoplastia durante a recuperação dos banhos.

As correntes de efluentes geradas pelas operações de substituição de banhos de zincato, de enxágues de peças e de lavagem dos gases exauridos nestas operações, executadas durante a etapa de tratamento e revestimento superficial metálico do processo galvânico, são direcionadas à corrente de efluentes alcalinos contendo cianeto diluído (Tanque 11). Por outro lado, os efluentes gerados em operações de retrolavagem e regeneração das resinas de troca aniônica forte e fraca, utilizada no sistema de recuperação dos banhos, são destinados à corrente de efluentes alcalinos contendo cianeto concentrado (Tanque 10).

As operações de substituição dos banhos decapantes ácidos, aplicadas em peças de alumínio, são direcionadas às correntes de efluentes ácidos concentrados. Nas correntes de efluentes deste processo, foram identificadas as inserções de ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fluorídrico e de persulfato de sódio (Tanque 8). Águas residuárias geradas em operações de substituição dos banhos de rebarbação eletrolítica, bem como pela limpeza de eletrodos, também são direcionadas às correntes de efluentes ácidos concentrados. No processo de rebarbação eletrolítica, a solução utilizada para a transferência de carga elétrica é composta pela presença de cloreto de sódio e nitrato de sódio, sendo prevista a presença destes constituintes nas águas residuárias geradas pelas operações citadas. Por fim, os efluentes gerados por operações de retrolavagem e regeneração da resina de troca catiônica forte,

utilizada no sistema de recuperação dos banhos galvânicos, também são direcionados às correntes ácidas concentradas.

Nas operações de substituição de banhos das etapas de desengraxe e de decapagem alcalina do processo galvânico, assim como em seus enxágues, foram identificadas as inserções de hidróxido de sódio, carbonato de sódio, tetraborato de sódio e tensoativos, sendo possível presumir a presença destes constituintes nas correntes de efluentes alcalinos concentrados (Tanque 12).

No processo de fundição de alumínio, soluções contendo agentes de limpeza, aplicados para a lavagem da areia utilizada durante a operação de moldagem, são direcionados às correntes de efluentes ácidos e alcalinos diluídos (Tanque 9). Além destas contribuições, os efluentes das etapas de decapagem ácida e alcalina do processo de galvanoplastia, gerados durante operações de enxágue de peças, também são direcionadas às correntes ácidas e alcalinas diluídas. Nestes efluentes pode-se esperar a presença de persulfato de sódio e dos ácidos utilizados na decapagem de alumínio (fluorídrico, nítrico, sulfúrico), além dos detergentes, inibidores de corrosão e hidróxido de sódio. Para o mesmo destino são direcionadas as correntes de efluentes do processo de decapagem de magnésio, geradas nas operações de substituição dos banhos ácidos e dos banhos alcalinos, bem como em seus enxágues. Nestes efluentes foi verificada a inserção de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, tensoativos não iônicos e solventes glicólicos.

Os efluentes gerados pela substituição das soluções de inspeção de trincas e enxágue das peças também são destinados às correntes de efluentes ácidos e alcalinos diluídos (Tanque 9). No processo de inspeção, uma ampla variedade de compostos químicos foi encontrada na formulação dos fluídos penetrantes e reveladores aquosos, aplicados como insumos do processo. Nos fluídos penetrantes foi identificada a presença de: 2-propanol, 2(2-heptadec-8-enil-2-imidazolina-1-il)etanol, N-metil-N(1-oxo-9-octadecenil)glicina, monolaurato de sorbidan, alfa-(nonilfenil)-ômega-hidroxipoli (oxi-1,2-etanodiilo), dióxido de silício, carbonato de cálcio e sílico aluminato de sódio. Na composição química dos reveladores aquosos, foi identificada a presença de: dioctilftalato, álcool laurílico etoxilado, 2,2-butoxietoxietanol, destilados leves de petróleo e pigmentos.

No processo de rebarbação eletrolítica os efluentes gerados durante as operações de enxágue de peças também são direcionados às correntes de efluentes ácidos e alcalinos diluídos (Tanque 9), sendo inseridos os ácidos cítrico e glicólico nos insumos destas operações. Correntes de efluentes oriundas de enxágues de peças, exercidos após os banhos de desengraxe do processo galvânico, bem como as descargas de retrolavagens do filtro de

carvão ativado, utilizado no sistema de recuperação dos banhos galvânicos, também são direcionadas às correntes de efluentes ácidos e alcalinos diluídos (Tanque 9).

3.2.2. Correntes de Efluentes Oleosos

As correntes de efluentes brutos oleosos foram geradas por contribuições dos processos produtivos de: fundição de alumínio e de magnésio, usinagem de alumínio, de magnésio e de aço, retífica, brunimento, tratamento térmico e pintura.

Na Tabela 18 são identificadas as origens dos efluentes oleosos.

Tabela 18. Origem das correntes de efluente industrial contendo de óleo

Corrente de Efluente	Tanque	Processo	Operação
Oleosos	13	Fundição de Alumínio	- Substituição de desmoldantes; - Lavagem de injetoras, moldes e ferramentas de trabalho; - Limpeza de piso.
		Fundição de Magnésio	- Substituição de desmoldantes; - Lavagem de injetoras, moldes e ferramentas de trabalho; - Limpeza de piso.
		Usinagem de Alumínio	- Substituição de óleo; - Enxágue de peças; - Lavagem de máquinas e equipamentos; - Limpeza de piso.
		Usinagem de Magnésio	- Substituição de óleo; - Enxágue de peças; - Lavagem de máquinas e equipamentos; - Limpeza de piso.
		Usinagem de Aço	- Substituição de óleo; - Enxágue de peças; - Lavagem de máquinas e equipamentos; - Limpeza de piso.
		Retífica	- Substituição de óleo; - Enxágue de peças; - Lavagem de máquinas e equipamentos; - Limpeza de piso.
		Brunimento	- Substituição de óleo; - Enxágue de peças; - Lavagem de máquinas e equipamentos; - Limpeza de piso.
		Tratamento Térmico	- Enxágue de peças; - Limpeza de piso.
		Pintura	- Substituição de tinta; - Limpeza de piso.

Para os efluentes oleosos não foram realizadas segregações em função das concentrações de seus constituintes, tampouco devido à presença de compostos químicos específicos. Portanto, todas as contribuições oleosas foram misturadas e contidas em tanques de polietileno com capacidade total de armazenamento de 60 m³ de efluentes brutos.

Entre os compostos químicos inseridos na formulação dos óleos desmoldantes, utilizados no processo de fundição de magnésio da Indústria, foi identificada a presença de dimetil-poli-siloxano. Nenhuma informação foi obtida referente a formulação do desmoldante aplicado ao processo de fundição de alumínio. Os efluentes oriundos das operações de substituição de desmoldantes, de lavagem de injetoras, moldes e ferramentas de trabalho, bem como de limpeza de piso dos processos de fundição, são destinados às correntes oleosas (Tanque 13).

Em correntes de efluentes de processos de usinagem, de retífica e de brunimento, são introduzidos óleos concentrados através de descartes de processo, após as operações de substituição e reposições destes óleos. A inserção de concentrações diluídas de óleos também é identificada nestes processos, após a execução das operações de enxágue de peças, de lavagem de máquinas e equipamentos e de limpeza de piso.

Uma variedade de constituintes químicos foi encontrada na formulação dos óleos emulsionados de usinagem. No processo de usinagem aplicado em peças de aço, foram constatadas nas composições dos óleos de corte as presenças de: metilpentano-diol, fenoxisopropanol, 2,2',2"-nitriлотrietanol, tetraborato de sódio dietanolamidas, ácido cítrico monohidratado, sais de potássio de ácidos graxos e de 2,2'-iminodietanol. No processo de usinagem de magnésio foi identificada a inserção de 2,2',2"-nitriлотrietanol e tetraborato de sódio. No processo de usinagem de alumínio verificaram-se entre os constituintes da formulação do óleo de corte os compostos químicos: metilpentano-diol, N, N '-metileno-bis-morfolina, 3-iodo-2-propinilbutilo, ácidos carboxílicos, aminas e óleos de base não especificados.

Nas formulações dos óleos utilizados nos processos de retífica e brunimento da Indústria foram identificadas as presenças de: tetraborato de sódio, 2,2',2"-nitriлотrietanol e destilados de petróleo não especificados.

Todas as águas residuárias geradas nos processos de usinagem, brunimento e retífica da Indústria, incluindo as operações de substituições dos óleos, de enxágues de peças, de lavagens de máquinas e de limpezas de piso, são destinadas às correntes de efluentes oleosos (Tanque 13). No processo de tratamento térmico, as operações de enxágue de peças e de limpeza de piso, são executadas com o auxílio de agentes de limpeza. As águas residuárias

geradas também foram direcionadas às correntes de efluentes oleosos. Perdas de tinta no processo de pintura ocasionam o seu arraste em operações de limpeza de piso, de tanques e de filtros, bem como em enxágues de peças, permitindo o ingresso de solventes, pigmentos, resinas, aditivos e metais, em conjunto com os óleos diluídos, nas correntes de efluentes deste processo.

3.2.3. Correntes de Efluentes do Sistema de Tratamento Sanitário

Correntes de águas residuárias específicas de determinadas operações industriais dos processos produtivos de tratamento térmico e de pintura foram inseridas às contribuições que ingressaram no sistema de tratamento de efluentes sanitários da Indústria, tendo em vista que durante a elaboração do projeto conceitual da ETE foi considerado compatível o tratamento destas correntes de efluentes pelo processo de lodo ativado.

Na Tabela 19 é apresentada a identificação e composição das correntes de efluentes industriais que ingressaram no sistema de tratamento de efluentes sanitários.

Tabela 19. Origem das correntes de efluente industrial que ingressam no sistema de tratamento sanitário

Corrente de Efluente	Tanque	Processo	Operação
Sanitários	-	Tratamento Térmico	- Substituição dos banhos de arrefecimento
		Pintura	- Lavagem de ferramentas

Conforme foi apresentado no Capítulo 3.1.2, baseado na Resolução n.º 129 (CONAMA, 2006) e seus limites de vazão de geração para enquadramento legal, os padrões de toxicidade para emissão de efluentes sanitários não se aplicam ao cenário existente na Indústria. Além disso, conforme será apresentado no Capítulo 3.3.3 (Figura 15), as correntes de efluentes inseridas no sistema de tratamento sanitário são integralmente reutilizadas nos processos produtivos da Indústria.

Contudo, apesar da inexistência de padrões legais de toxicidade aplicáveis à Indústria para emissão dos efluentes sanitários, correntes de águas residuárias industriais dos processos de tratamento térmico e de pintura são inseridas às contribuições de entrada do sistema de tratamento de efluentes sanitários. Neste contexto, as referidas contribuições de efluentes foram citadas neste estudo.

Devido à saturação dos banhos de arrefecimento do processo de tratamento térmico, águas residuárias são geradas durante a substituição destes banhos. Nestes banhos de arrefecimento foi constatada a inserção de sais de tratamento térmico, constituídos por cloreto de sódio, cloreto de potássio, nitrato de sódio, nitrato de potássio e nitrito de sódio.

No processo de pintura, periodicamente são realizadas operações de lavagem das ferramentas de trabalho. Nestas ocasiões, os efluentes gerados são direcionados às correntes sanitárias.

3.3. Tratamentos Aplicados aos Efluentes

A separação das correntes de efluentes brutos, em consideração às suas características, possibilitou direcioná-los aos sistemas de tratamento apropriados para a remoção dos poluentes específicos de cada uma das correntes de águas residuárias industriais.

Todas as operações de tratamento de efluentes realizadas neste estudo foram desenvolvidas em escala real, na própria ETE da Indústria, e buscaram retratar de forma representativa os tratamentos que são executados durante a sua rotina operacional.

3.3.1. Sistema de Tratamento Convencional dos Efluentes Não Oleosos

O processo convencional físico-químico foi aplicado por regime de batelada em tratamentos das correntes de efluentes não oleosos. O tratamento físico-químico foi conduzido pela sequência das etapas de: oxidação ou redução, precipitação, neutralização e coagulação, realizadas em reatores, bem como pelas etapas de floculação e decantação, exercidas em decantadores.

A Figura 11 apresenta a sequência de etapas de tratamento convencional aplicadas aos efluentes não oleosos.

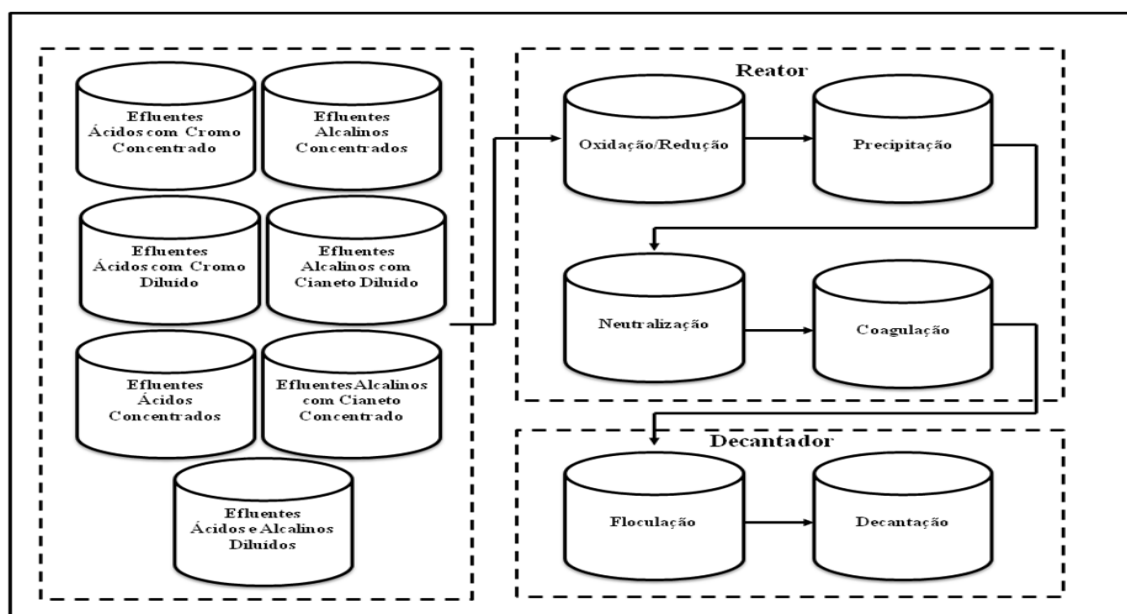


Figura 11. Etapas do tratamento convencional dos efluentes não oleosos

De forma preliminar, as bateladas foram montadas através do bombeamento dos efluentes brutos dos tanques de armazenamento para os reatores. Em seguida, a etapa de

oxidação foi iniciada pela inserção de solução de hipoclorito de sódio em concentração de 12% v/v, até o estágio em que o potencial redox da reação era elevado para valores iguais ou maiores que 300 mV. Nos tratamentos em que a etapa de oxidação foi realizada, o pH do efluente foi inicialmente ajustado para menor que seis ($\text{pH} < 6$), através da adição de solução de ácido clorídrico em concentração 33% v/v.

A etapa de redução foi exercida pela adição de solução de sulfito de sódio em uma concentração de 10% p/v, até o estágio em que o potencial redox da reação era reduzido para valores iguais ou menores que 250 mV. O sulfito de sódio só foi adicionado aos tratamentos quando o pH da batelada se apresentava igual, ou próximo de 2 ($\text{pH} = 2$). Nos tratamentos de pH acima do referido valor, solução de ácido clorídrico (33% v/v) era adicionada ao tratamento até que fosse atingido o pH desejado.

Cabe salientar que as aplicações das etapas de oxidação ou redução foram definidas em função das características das correntes de águas residuárias brutas que originaram as bateladas montadas. Neste sentido, a etapa de oxidação foi realizada exclusivamente nos tratamentos que continham cianeto nos efluentes e a etapa de redução foi exercida apenas nas bateladas constituídas por correntes de efluentes compostas por Cr VI. As demais etapas do processo físico-químico foram realizadas durante todos os tratamentos, independente da composição da batelada.

A execução dos tratamentos prosseguiu nos reatores através da etapa de precipitação dos metais, provocada pelo ajuste do pH em valores compreendidos no intervalo entre 7 e 8,5 ($7 \leq \text{pH} \leq 8,5$). Nas bateladas em que o pH se apresentou abaixo de 7 ($\text{pH} < 7$), o ajuste do parâmetro foi propiciado pela inserção de solução de cal hidratada (hidróxido de cálcio, 8% p/v), bem como, eventualmente, de solução de soda cáustica (hidróxido de sódio, 33% p/v). A soda cáustica somente foi adicionada ao tratamento quando o pH do efluente foi medido em valores menores que 0,5 ($\text{pH} < 0,5$). Nestes tratamentos, após ter sido atingido um pH maior que 2 ($\text{pH} > 2$), a soda cáustica foi substituída por cal hidratada até o intervalo de pH ideal para a precipitação dos metais. Em contrapartida, nas bateladas em que o pH medido antes da etapa de precipitação se apresentava acima do intervalo adequado ($7 \leq \text{pH} \leq 8,5$), solução de ácido clorídrico (33% v/v) foi adicionada aos tratamentos.

Posterior às etapas de precipitação dos metais e neutralização do pH foi dada sequência aos tratamentos nos reatores por meio da dosagem de solução do coagulante comercial PAC (Matryx[®]/Polifloc 18), composto por policloreto de alumínio. Após a adição do referido coagulante foi realizada a agitação suave do efluente durante um intervalo entre 10 e 20 minutos. A seguir foi novamente verificado o pH do efluente. Nas bateladas de tratamento em

que foram observadas alterações do pH, depois de concluída a etapa de coagulação, o seu reajuste foi realizado para o mesmo intervalo estabelecido na etapa de precipitação.

A partir da conclusão da etapa de coagulação, os efluentes em tratamento foram transferidos para os decantadores, onde foram floculados através da adição do polieletrólito aniônico comercial (Matryx[®]/Superfloc A300), composto por poliacrilamida em concentração de 0,1% p/v. Após ser floculada, a fase sólida suspensa do efluente foi separada da fase líquida por decantação durante exatos 30 minutos.

Transcorrido o tempo de decantação, a fase líquida foi então transferida para o tanque de efluente tratado e o lodo direcionado para o filtro-prensa, onde foi promovido o deságue do efluente e a compactação do lodo. O lodo compactado foi enviado para um aterro controlado de resíduos industriais e o efluente desaguado do filtro-prensa foi direcionado para o mesmo tanque receptor do efluente tratado.

Por fim, nos tratamentos em que apenas o processo convencional foi aplicado, os efluentes tratados foram enviados para um tanque de neutralização final do pH, antes da emissão no corpo hídrico receptor. Neste tanque o pH foi ajustado através da inserção dos mesmos insumos utilizados nas etapas de precipitação e neutralização, bem como para o mesmo intervalo de valores de pH atendido nestas etapas. Sendo assim, o processo de tratamento físico-químico foi concluído após a neutralização final do pH.

A Figura 12 apresenta a distribuição dos tanques e equipamentos, utilizados para o tratamento dos efluentes durante o processo físico-químico.

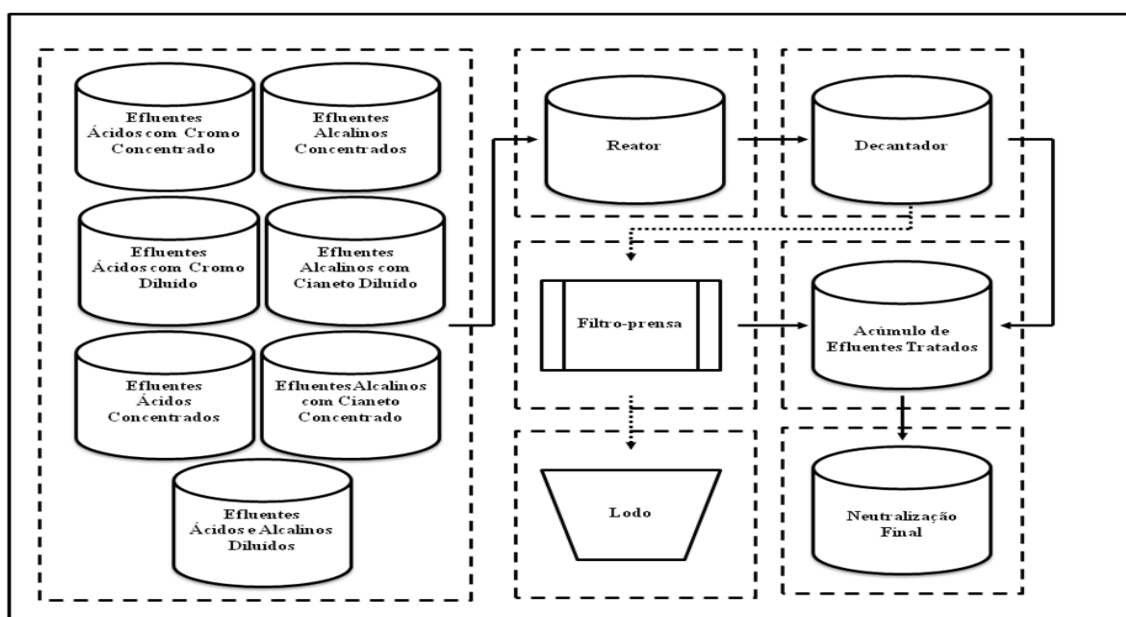


Figura 12. Sistema de tratamento convencional dos efluentes não oleosos

Nota: As setas pontilhadas descrevem o fluxo do lodo e as setas contínuas o fluxo do efluente.

As cinéticas das reações foram promovidas pela agitação e consequente mistura dos efluentes com os insumos utilizados durante os tratamentos, exceto durante o tempo de decantação, no qual os agitadores foram desligados. A agitação dos efluentes, tanto nos reatores quanto nos decantadores, foi propiciada por movimentos rotacionais realizados com agitadores mecânicos, constituídos por pás dispostas no formato de hélices.

3.3.2. Sistema de Tratamento Avançado dos Efluentes Não Oleosos

Processos avançados de tratamento foram aplicados para remoção das concentrações residuais de poluentes remanescentes nos efluentes não oleosos após o tratamento físico-químico. Neste sentido, processos avançados de filtração multimeios, adsorção em carvão ativado e troca catiônica foram exercidos em caráter complementar ao tratamento convencional físico-químico.

A Figura 13 ilustra a sequência das etapas de tratamento do sistema avançado, aplicada aos efluentes não oleosos.

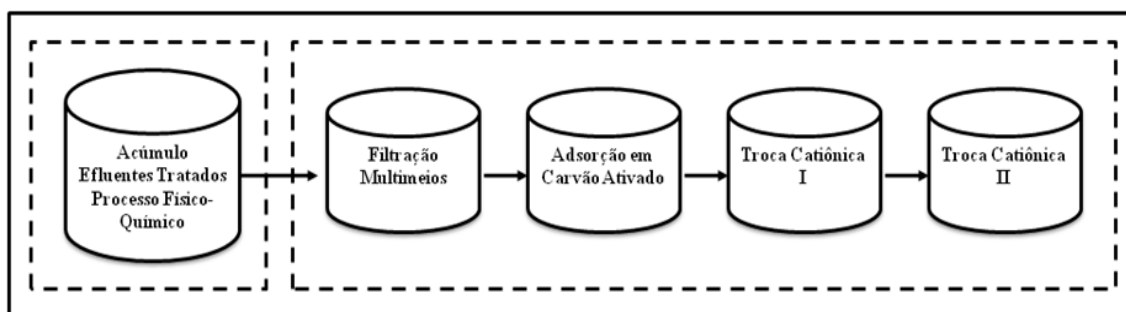


Figura 13. Sistema e etapas de tratamento avançado dos efluentes não oleosos

A aplicação do sistema avançado de tratamento iniciou pela transferência dos efluentes do tanque de acúmulo dos efluentes tratados (processo físico-químico) para uma coluna de filtração, constituída por aproximadamente 1,5 m³ do meio filtrante comercial (Pentair[®]/MMFM-4872), composto por: carvão antracito (24% v/v), areia (48% v/v), granalha (6% v/v) e cascalho (22% v/v). A composição do meio filtrante foi projetada para a retenção de partículas com diâmetro mínimo de 15 µm. A passagem do efluente pelo leito filtrante ocorreu por fluxo pressurizado e em sentido descendente. Após um período de 24 horas de operação, o meio filtrante foi retrolavado em fluxo ascendente com água desmineralizada. O método de retrolavagem através do fluxo ascendente foi projetado para permitir uma expansão do meio filtrante em até 50% de altura do leito de filtração, contribuindo para uma maior eficiência de limpeza do sistema.

Após serem submetidos à etapa de filtração, os efluentes foram direcionados para uma coluna de leito fixo preenchida com 785 kg de carvão ativado granular da marca (Norit[®]/GAC 1240W). O fluxo dos efluentes pela coluna de carvão ativado ocorreu em escoamento descendente e pressurizado.

Na Tabela 20 são apresentados dados de caracterização do carvão ativado utilizado.

Tabela 20. Dados de caracterização do carvão ativado utilizado no tratamento dos efluentes não oleosos

Parâmetro	Unidade	Norit GAC 1240W
Área superficial total	m ² /g	1150
Densidade aparente	kg/m ³	485
Variação do tamanho da partícula	mm	-
Tamanho efetivo da partícula	mm	0,6 - 0,7
Coefficiente de uniformidade	-	1,7
Raio médio do poro	Å	-
Teor de cinzas	%	9
Umidade	%	5

(Fonte: Dados fornecidos pelo fabricante, Norit[®]).

O carvão granular foi termicamente reativado antes da sua inserção na coluna para o primeiro tratamento executado durante este estudo. Retrolavagens com água desmineralizada e em fluxo ascendente foram realizadas antes de todos os tratamentos com o carvão ativado.

Durante os tratamentos avançados, depois da adsorção em coluna de carvão ativado, os efluentes foram encaminhados para 2 colunas de troca catiônica, dispostas em série e operadas por fluxo pressurizado e descendente. Para exercer a troca dos íons com o efluente foram utilizados 500 litros de resina quelante (Purolite[®]/S-930) em cada uma das duas colunas de troca iônica. A referida resina catiônica é estruturada por uma matriz de poliestireno e por uma superfície de troca composta pelo grupo funcional iminodiacético.

Antes do início dos tratamentos deste estudo a resina quelante ainda não havia sido utilizada em nenhuma aplicação. Apenas um ciclo de regeneração foi realizado para resina, efetuado antes do começo do primeiro tratamento por troca iônica deste estudo. O processo de regeneração foi realizado em duas etapas, denominadas etapa ácida e alcalina.

A etapa ácida de regeneração da resina foi iniciada pela lavagem em fluxo ascendente dos leitos das duas colunas, durante um período de 30 minutos. Em seguida, a água de lavagem foi drenada pelo fundo da coluna, de tal forma que manteve um nível superior à superfície da resina em aproximadamente 20 cm. Logo após foi adicionada solução ácida de regeneração, composta por ácido clorídrico (5% v/v), em fluxo de descendente, vazão de 2 m³/h e durante um intervalo de tempo de 38 minutos. A etapa de regeneração ácida foi então

concluída pela lavagem da resina com água desmineralizada, em fluxo descendente, vazão de 2 m³/h e durante um intervalo de 45 minutos.

A seguir foi realizada a etapa de reativação alcalina da resina, por meio da inserção de solução de hidróxido de sódio (4% v/v) em fluxo descendente, vazão de 1 m³/h e durante 43 minutos. Logo após foi exercida a lavagem da resina com água desmineralizada em fluxo ascendente, vazão de 1 m³/h, no tempo de 60 minutos. A regeneração foi finalizada pela passagem de água desmineralizada em fluxo descendente, durante 20 minutos.

3.3.3. Sistema de Tratamento Convencional dos Efluentes Oleosos

O tratamento das correntes de efluentes oleosos foi iniciado pela transferência destes efluentes dos tanques brutos para um sistema composto pelas etapas de filtração, evaporação e degradação aeróbia, conforme ilustrado na Figura 14.

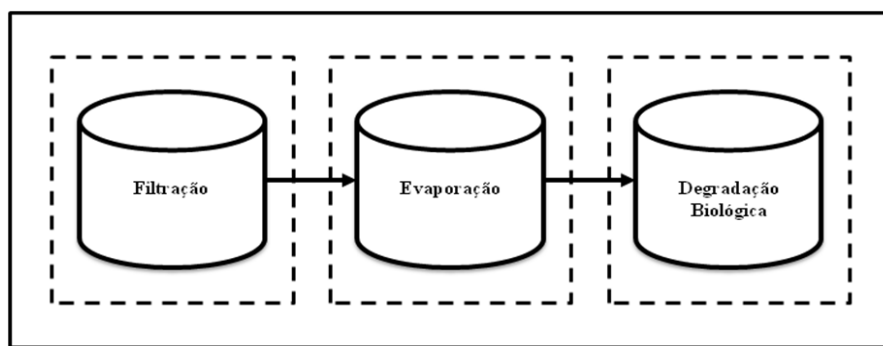


Figura 14. Etapas do tratamento dos efluentes oleosos

O processo de filtração foi exercido pelo uso de filtros de polipropileno (Texius[®]/UPF 40g), projetados com o objetivo de reter a fração de sólidos grosseiros presente nos efluentes. Na sequência dos tratamentos, os efluentes foram contidos em tanques de armazenamento de efluentes filtrados e em seguida destinados para dois evaporadores (Vacudest[®]/750XT-ClearCat), os quais operaram em regime alternado e por termocompressão à vácuo.

Para o uso dos evaporadores em condições adequadas de operação foi necessária a execução de ciclos de limpeza antes de todos os tratamentos. O processo de limpeza dos evaporadores foi realizado pelas etapas ácida e alcalina. Os constituintes encontrados na formulação do produto (Matryx[®]/A993) utilizado durante a etapa de limpeza ácida dos evaporadores foram: ácido fosfórico (20% v/v), propilenoglicol (3,5% v/v), lauril sulfato de sódio (2,5% v/v), fluoreto de sódio (3% v/v), tetrapirofosfato de potássio (5% v/v) e ácido clorídrico (5% v/v). Para o insumo utilizado durante a limpeza alcalina (Matryx[®]/ALC337) foram verificadas as inserções de: soda cáustica (8% v/v), propilenoglicol (3,5% v/v), lauril sulfato de sódio (2,5% v/v), citrato de sódio (3% v/v) e metassilicato de sódio (32% v/v).

O processo de tratamento por evaporação permitiu a separação dos efluentes em duas correntes, denominadas correntes concentradas e destiladas. Os efluentes concentrados foram enviados para tratamento externo, em local devidamente licenciado para esta atividade.

As correntes de efluentes destilados, geradas pelos vapores recuperados dos trocadores de calor dos evaporadores, foram direcionadas para um reator aerado pertencente ao sistema de tratamento de efluentes sanitários, onde se uniram com: as correntes de águas residuárias sanitárias, constituídas por compostos orgânicos de elevada biodegradabilidade, as correntes das operações de descarga das torres de resfriamento e as contribuições industriais dos processos de tratamento térmico e pintura, anteriormente citadas na Tabela 19.

A partir do ingresso no reator aeróbio, os efluentes oleosos e as referidas contribuições de efluentes industriais foram tratados pelo processo de lodo ativado, composto pela sequência de etapas de degradação em reator aerado, reator anóxico, outro reator aeróbio e finalmente em tanque de decantação.

Após o tratamento por lodo ativado, os efluentes foram direcionados para uma lagoa de reuso, onde foi promovida a mistura com correntes de águas pluviais e águas de poços subterrâneos. Em seguida, estas contribuições de efluentes foram inseridas em um sistema específico para o tratamento das águas de reuso, constituído por filtro de areia e antracito, carvão ativado e osmose inversa. Por fim, após o tratamento, estes efluentes foram reutilizados em operações industriais dos processos produtivos.

A Figura 15 ilustra a distribuição dos processos aplicados durante o tratamento dos efluentes oleosos.

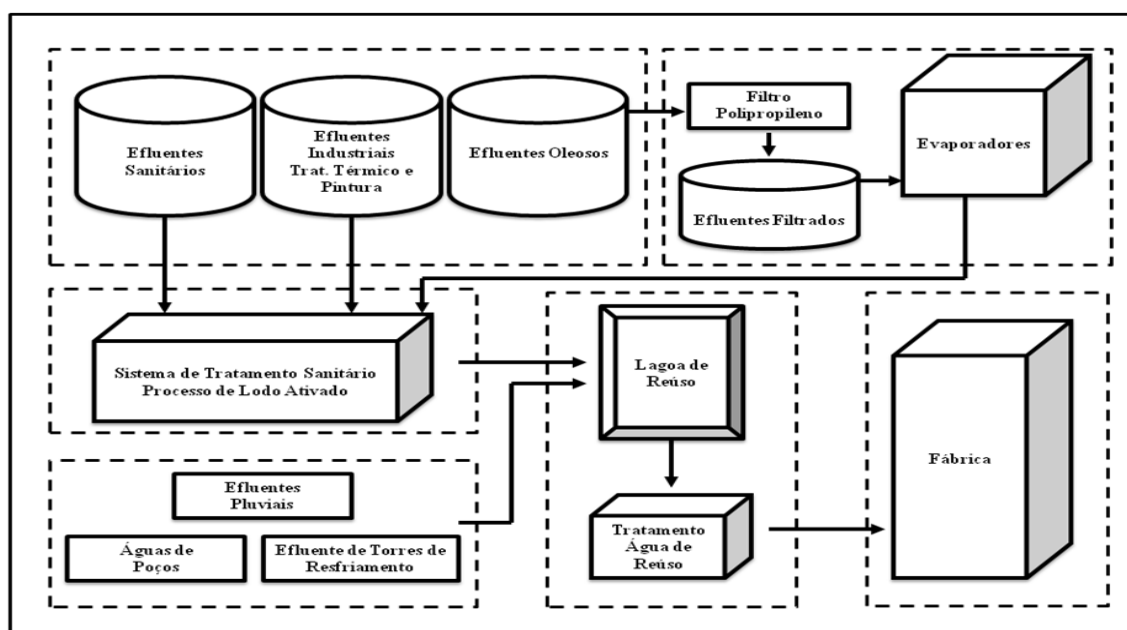


Figura 15. Sistema de tratamento dos efluentes oleosos

3.4. Coleta e Preservação das Amostras

Para coleta e preservação das alíquotas de amostras destinadas à realização dos ensaios de toxicidade foram seguidas as diretrizes definidas na NBR 15469 (ABNT, 2007). Frascos de polietileno foram utilizados durante a coleta destas amostras, os quais foram preenchidos totalmente com o volume de amostra para minimizar a presença de ar. Depois de coletadas, as amostras foram imediatamente congeladas em uma temperatura inferior à -10 °C até o momento da execução dos ensaios de toxicidade. O prazo de execução dos ensaios de toxicidade, a partir do congelamento das amostras, atendeu a um período máximo de 60 dias. O descongelamento das amostras foi realizado utilizando água corrente. Em um prazo de 12 horas, após as amostras terem sido descongeladas, foram obtidas as alíquotas de efluentes utilizadas para preparo das soluções-teste. Todas as manipulações das amostras foram realizadas em temperatura ambiente entre 10 e 30 °C.

As alíquotas de amostras dos efluentes industriais obtidas para realização de análises físicas e químicas foram coletadas em frascos de polietileno ou de vidro de borossilicato, dependendo do parâmetro analisado. Os métodos de coleta e preservação das amostras seguiram as diretrizes estabelecidas na NBR 9898 (ABNT, 1987).

3.5. Execução dos Ensaio de Toxicidade

3.5.1. Ensaio de Toxicidade com Algas

Algas planctônicas da espécie *P. subcapitata* (Chlorophyceae), representante de organismos do nível trófico dos produtores primários, foram utilizadas em ensaios estáticos de toxicidade crônica de 72 horas de duração. O efeito tóxico foi determinado pela inibição do crescimento da biomassa algácea nos recipientes-teste, quando comparado com o controle, sob as mesmas condições de ensaio. Os ensaios de toxicidade com algas foram conduzidos por laboratório externo prestador de serviço, de acordo com as orientações da NBR 12648 (ABNT, 2011a). Os organismos foram cultivados em laboratório certificado pela Rede Metrológica, NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2005), sendo o mesmo laboratório também utilizado durante a execução dos ensaios de toxicidade.

As vidrarias utilizadas para cultivo dos organismos e execução dos ensaios de toxicidade foram previamente lavadas pelos seguintes estágios: imersão em detergente neutro, enxágue com água de torneira, imersão em acetona, enxágue com água de torneira, imersão em solução de ácido nítrico (10% v/v), enxágue com água de torneira e enxágue com água processada.

A água utilizada para o cultivo das algas e para a preparação das soluções-teste (água de diluição) foi processada por deionização, atendendo a condutividade máxima de 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$. As culturas foram preparadas em meio L.C. Oligo, de acordo com as orientações da NBR 12648 (ABNT, 2011a). Quando necessário, o pH foi ajustado para um intervalo entre 6–8 pela adição de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, ambos 1N. O meio de cultura foi mantido sob agitação durante 1 hora, autoclavado a 121 °C durante 15 minutos para esterilização e após 1 hora de resfriamento foi transferido para os recipientes de cultivo.

As pré-culturas geradas para execução dos ensaios foram oriundas de cultura unialgal axênica. Estas pré-culturas de algas foram preparadas 7 dias antes da execução dos ensaios, cultivadas em meio líquido, mantidas em temperatura entre 23–27 °C, sob iluminação (4.500–10.000 lux) e agitação (100–175 rpm) constantes, sendo estas mesmas condições também aplicadas durante os ensaios de toxicidade.

A inoculação das pré-culturas foi realizada em recipientes-teste durante a fase exponencial de crescimento das algas. O processo de inoculação iniciou pela centrifugação das culturas em recipientes esterilizados, descarte da fase sólida sobrenadante e ressuspensão do sedimentado em 20 mL do meio de cultura. Este procedimento foi repetido 1 vez e em seguida retirada uma amostra da suspensão resultante para medição espectrofotométrica da absorvância luminosa no comprimento de onda de 750 nm. A concentração de algas foi determinada por correlação direta entre a fluorescência e a concentração de células de algas, sendo atendida no momento da inoculação uma concentração de algas entre 10.000–100.000 células/mL. O volume de inóculo adicionado em cada recipiente foi mantido entre 0,1–1,0 mL.

Soluções-teste constituídas por meio de cultura, inóculo e pelas amostras de efluentes, diluídas em progressão geométrica com água processada, foram preparadas em *erlenmeyers* de vidro de 250 mL, não excedendo 50% da sua capacidade volumétrica. Uma quantidade mínima de 5 diluições foi providenciada para cada ensaio. Em todos os ensaios foram utilizados recipientes com a mesma espessura de vidro, com o objetivo de minimizar diferenças da passagem de luz do meio para solução-teste. Para cada um dos ensaios crônicos com algas foi mantido um controle e executadas 3 réplicas para cada uma das diluições das soluções-teste, assim como para a solução do controle.

O pH da solução do controle foi monitorado no início e no final de cada ensaio, sendo desconsiderados os resultados de amostras que apresentaram variação de pH, entre estes dois intervalos, maior que 1,5. Os recipientes-teste foram distribuídos nos agitadores e suas posições alternadas diariamente de modo aleatório, tendo por objetivo minimizar potenciais

variações de intensidade de luz e temperatura durante os ensaios. A iluminação foi obtida de modo artificial, com lâmpadas fluorescentes de 20 W. As condições de ensaio referentes à temperatura, luminosidade e agitação foram as mesmas aplicadas durante o preparo das pré-culturas.

A determinação da biomassa algácea foi realizada no início dos ensaios no controle, e no final dos ensaios tanto no controle como em todas as soluções-teste. A leitura da biomassa algácea inicial foi subtraída do valor obtido após 72 horas em cada réplica de solução-teste, permitindo o cálculo da produção, ou inibição da biomassa em cada diluição. As medições da biomassa foram executadas pelo mesmo método da etapa de inoculação das pré-culturas, em espectrofotômetro para leitura da absorbância luminosa em 750 nm. A concentração da biomassa algácea foi obtida por regressão linear da relação entre a absorbância e o número de células por mililitro (cel/mL).

Todos os ensaios foram avaliados e validados pela verificação do aumento da biomassa algácea média do controle, em uma ordem 16 vezes superior à biomassa inicial, bem como pelo cálculo do coeficiente de variação da biomassa algácea entre as réplicas do controle, sendo atendida uma variação inferior a 20% em todos os ensaios.

Ensaio de sensibilidade foram executados mensalmente com a substância de referência cloreto de sódio, nas mesmas condições ambientais dos ensaios definitivos de toxicidade, permitindo a elaboração de uma carta-controle com os dados gerados. Os valores obtidos nos ensaios de sensibilidade com algas apresentaram média de 3,95 g/L e limites de 2,83–5,07 g/L, estando estes valores compreendidos em um intervalo de dois desvios padrão em relação aos valores médios obtidos para os ensaios com a mesma espécie.

Os resultados dos ensaios de toxicidade foram expressos em concentração efetiva percentual da amostra que causou imobilidade a 50% dos organismos-teste (CI50; 72hs) e pelo fator de toxicidade (FT) da menor diluição da amostra que causou inibição da reprodução algal a no máximo 20% da população de organismos expostos.

3.5.2. Ensaio de Toxicidade com Crustáceos

Ensaio de toxicidade aguda de 48 horas de duração foram executados com organismos da espécie *D. magna*, representante dos consumidores secundários na cadeia trófica, conforme as diretrizes estabelecidas na NBR 12713 (ABNT, 2009). O efeito tóxico dos efluentes sob os organismos-teste foi avaliado pela capacidade natatória dos organismos (mobilidade). O cultivo dos organismos e a execução dos ensaios de toxicidade foram realizados por laboratório externo prestador de serviço, certificado pela Rede Metrológica, de acordo com os requisitos da NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2005).

As vidrarias utilizadas para cultivo dos organismos e execução dos ensaios de toxicidade foram previamente lavadas através dos seguintes estágios: imersão em detergente neutro, enxágue com água de torneira, imersão em acetona, enxágue com água de torneira, imersão em solução de ácido nítrico (10% v/v), enxágue com água de torneira e enxágue com água processada.

A água utilizada para o cultivo das daphnias e para a preparação das soluções-teste (água de diluição) foi processada por deionização, atendendo a condutividade máxima de 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A água processada foi reconstituída através do ajuste da dureza total (176–224 mg de CaCO_3/L) e do pH (7,7–7,9). Reagentes foram utilizados durante o preparo das águas de cultivo e de diluição, nas mesmas quantidades e volumes estabelecidos na NBR 12713 (ABNT, 2009). Para solubilizar os reagentes adicionados, saturar a concentração de oxigênio dissolvido e estabilizar o pH foi realizada aeração da água durante 12 horas. Nas ocasiões onde foi necessário o ajuste do pH para preparação das águas de cultivo e diluição foi utilizado ácido clorídrico 1N ou hidróxido de sódio 1N.

A qualidade da água de cultivo e de diluição foi assegurada pelo uso de controles, aplicados em cada um dos ensaios de toxicidade, onde organismos-teste foram divididos em 4 recipientes, contendo 5 indivíduos cada e expostos durante 48 horas à solução-teste, composta apenas por água de diluição, tendo sido aceitos apenas os lotes que possibilitaram a sobrevivência de 90% ou mais dos organismos-teste. A água de cultivo foi renovada semanalmente.

Os organismos utilizados nos ensaios foram neonatos de *D. magna*, com idade entre 2 e 26 horas, obtidos por partenogênese de fêmeas, com idade entre 10 e 60 dias. Durante o cultivo os organismos foram mantidos em lotes de até 25 adultos por litro, em recipientes de vidro com volume de 2 litros, luminosidade difusa, fotoperíodo de 16 horas de luz por dia e manutenção da temperatura entre 18–22 °C. Não foram utilizados lotes de organismos jovens provenientes de cultivos onde ocorreu mortalidade superior a 20% dos organismos adultos, ou surgimento de dois ou mais efípios. Os organismos foram alimentados com algas clorofíceas (*S. subspicatus* e/ou *P. subcapitata*) ambas na concentração de 1×10^7 células/mL em volume de 10 mL/L e ração composta com artêmia salina fermentada adicionada e fermento biológico no volume de 5 mL/L.

Soluções-teste de amostras foram preparadas com alíquotas dos efluentes e de água reconstituída. As amostras de efluentes tratados foram diluídas em diferentes concentrações, sendo as diluições realizadas em progressão geométrica. Antes da realização dos ensaios de toxicidade definitivos foram executados ensaios preliminares para identificar a faixa de

variação de efeito nocivo, ou seja, a maior diluição com imobilidade observada a 100% dos organismos e a menor diluição onde não foi observada imobilidade a mais de 10% dos organismos-teste. Para cada diluição foram executadas 4 réplicas, em frascos de vidro contendo cada 15 mL de solução-teste e 5 indivíduos. Todos os ensaios foram executados em sistema estático sem renovação de amostras.

A validação da qualidade dos lotes de dafnídeos utilizados foi assegurada através da elaboração de uma carta-controle com dados de ensaios de sensibilidade, executados mensalmente nas mesmas condições dos ensaios definitivos de toxicidade. Para validação dos lotes foi utilizada solução padrão de cloreto de sódio. Os lotes utilizados mostraram-se sensíveis ao cloreto de sódio na concentração média de 5,48 g/L e nos limites de confiabilidade de 5,20–6,48 g/L, estando estes valores compreendidos em um intervalo de dois desvios padrão em relação aos valores médios obtidos para os ensaios com a mesma espécie.

Condições ambientais de ensaio foram monitoradas no início dos ensaios de toxicidade, através da medição e controle da temperatura (18–22 °C) dos controles e das diluições mais concentradas, bem como no final dos ensaios, pela medição do pH, oxigênio dissolvido e condutividade, tanto dos controles, como das diluições onde foram observadas mortalidades superiores a 10% dos organismos-teste.

Os resultados dos ensaios de toxicidade foram expressos em concentração efetiva percentual da amostra que causou imobilidade a 50% dos organismos-teste (CE50; 48hs) e pelo fator de toxicidade (FT) da menor diluição da amostra que causou imobilidade a no máximo 10% dos organismos.

3.5.3. Ensaios de Toxicidade com Peixes

No nível trófico dos consumidores terciários, peixes da espécie *P. promelas* foram utilizados em ensaios de toxicidade aguda de 48 horas de duração. O método de ensaio foi executado conforme orientações descritas na NBR 15088 (ABNT, 2011b). A toxicidade dos efluentes foi avaliada pela letalidade observada nas diferentes diluições, para as quais os organismos foram expostos. O cultivo dos organismos e a execução dos ensaios de toxicidade foram realizados por laboratório externo prestador de serviço, certificado pela Rede Metrológica, de acordo com os requisitos da NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2005).

As vidrarias utilizadas para cultivo dos organismos e execução dos ensaios de toxicidade foram previamente lavadas pelos seguintes estágios: imersão em detergente neutro, enxágue com água de torneira, imersão em acetona, enxágue com água de torneira, imersão

em solução de ácido nítrico (10% v/v), enxágue com água de torneira e enxágue com água processada.

A água utilizada tanto para o cultivo como para o preparo das soluções-teste (água de diluição), foi previamente processada por deionização e apresentou uma condutividade máxima de 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$. De modo a atender as condições adequadas de sobrevivência dos organismos, a água processada foi reconstituída pela adição de sais, conforme concentrações estabelecidas na NBR 15088 (ABNT, 2011b). O pH da água reconstituída foi mantido no intervalo entre 7,0–7,5, tendo sido ajustado, quando necessário, pelo uso de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, ambos com normalidade de 1N. A temperatura foi controlada durante o cultivo e execução dos ensaios, sendo mantida entre 23–27°C. A dureza total da água reconstituída foi mantida entre 90–110 mg/L de CaCO_3 durante o cultivo e entre 40–48 mg/L de CaCO_3 durante os ensaios. Para solubilizar os reagentes adicionados, saturar o oxigênio dissolvido e estabilizar o pH foi realizada a aeração da água durante 12 horas. A concentração de oxigênio dissolvido foi mantida acima de 90% de saturação. O fotoperíodo diário utilizado durante o cultivo e execução dos ensaios foi de 16 horas de luz e 8 horas de escuro. Após reconstituição da água e ajuste dos referidos parâmetros, a água reconstituída foi utilizada para o preparo das soluções-teste.

A água reconstituída, utilizada durante o cultivo e preparo das soluções-teste, teve sua qualidade assegurada pelo uso de controles, aplicados em cada um dos ensaios de toxicidade, onde os organismos-teste foram divididos em 2 recipientes contendo 10 indivíduos cada e expostos durante 48 horas à solução-teste, composta apenas por água de diluição, tendo sido aceitos apenas os lotes que possibilitaram a sobrevivência de 90% ou mais dos organismos-teste.

Os organismos utilizados nos ensaios foram indivíduos jovens de *P. promelas*, entre 1 e 14 dias de idade, com uma diferença máxima de 24 horas entre os organismos utilizados no mesmo ensaio. Recipientes de vidro foram utilizados durante o cultivo e execução dos ensaios. Para determinar a dimensão do recipiente-teste e a quantidade de organismos por recipiente foi estabelecido como critério uma razão entre a massa total dos organismos pelo volume de solução-teste, sendo mantida uma relação máxima de 0,40 g/L.

Durante os períodos de cultivo, os peixes jovens com até 30 dias de idade foram alimentados com ração comercial para peixes e/ou artêmias em estágio larval, recém eclodidas e duas vezes ao dia. Os peixes adultos com mais de 30 dias de idade, utilizados para reprodução durante o cultivo, foram alimentados com artêmias adultas congeladas e/ou ração comercial, também duas vezes ao dia. Durante a execução dos ensaios de toxicidade os

organismos foram alimentados com 0,2 mL de artêmias concentradas em estágio larval (náuplios).

As soluções-teste foram geradas a partir de alíquotas dos efluentes, diluídas em água reconstituída, bem como por amostras de efluentes não diluídas. As diluições foram geradas em progressão geométrica, sendo realizado um mínimo de 5 diluições em cada ensaio. Antes da execução dos ensaios definitivos de toxicidade, foram conduzidos ensaios preliminares para identificar a faixa de variação de efeito nocivo, ou seja, a maior diluição com imobilidade observada a 100% dos organismos e a menor diluição onde não foi observada imobilidade a mais de 10% dos organismos-teste.

Todos os ensaios foram executados em sistema estático sem renovação de amostras, utilizando 2 réplicas para cada solução-teste e para o controle, com 10 indivíduos em cada réplica. Após a observação e registro da letalidade em cada recipiente-teste foram efetuadas as leituras de oxigênio dissolvido, pH e temperatura, do controle e da solução-teste não diluída, bem como a medição da condutividade de todas as soluções testadas e do controle.

A linhagem dos peixes utilizados durante os ensaios teve sua qualidade validada através de testes de sensibilidade, executados mensalmente nas mesmas condições dos ensaios definitivos de toxicidade. Para validação foi utilizada solução padrão de cloreto de sódio e gerada uma carta-controle. Os lotes utilizados mostraram-se sensíveis ao cloreto de sódio na concentração média de 6,58 g/L e nos limites de 5,65–7,51 g/l, estando estes valores compreendidos em um intervalo de dois desvios padrão em relação aos valores médios obtidos para os ensaios com a mesma espécie.

Os resultados dos ensaios de toxicidade foram expressos em concentração efetiva percentual da amostra que causou letalidade a 50% dos organismos-teste (CL50; 48hs) e pelo fator de toxicidade (FT) da menor diluição da amostra que causou imobilidade a no máximo 10% dos peixes.

3.6. Execução das Análises Físicas e Químicas

Para a medição dos parâmetros alumínio, boro, cobre, cromo, ferro, magnésio, níquel e zinco, as amostras foram previamente digeridas em solução de ácido nítrico. Após digestão, a concentração dos referidos parâmetros foi medida por espectrofotometria de absorção atômica.

A determinação da concentração de cloretos foi obtida pelo método argenométrico, no qual a inserção de cromato de potássio indicou o ponto final da titulação de nitrato de prata, em solução neutra, ou levemente alcalina. A concentração de nitratos foi obtida pelo uso do método do ácido cromotrópico e do ácido fenoldissulfônico, sendo posteriormente realizada a

medição de sua concentração por espectrometria de UV visível. O método para medição da concentração de sulfatos foi iniciado pela inserção na amostra de solução preparada contendo cloreto de magnésio, acetato de sódio, nitrato de potássio e ácido acético. Nesta solução cloreto de bário foi adicionado, o que permitiu a formação de cristais precipitados de sulfato de bário e uma turbidez aparente. Em seguida, a concentração de sulfatos foi medida por espectrometria de UV visível.

As análises da demanda química de oxigênio (DQO) foram desenvolvidas pela oxidação da fração orgânica da amostra com dicromato de potássio, em meio fortemente ácido e por refluxo fechado. Posterior à oxidação foi determinada a quantidade de potássio remanescente, por titulação com sulfato ferroso amoniacal. Considerando que a quantidade inicial de oxidante era conhecida foi possível calcular o consumo de oxigênio durante a oxidação da matéria orgânica presente na amostra.

A dureza foi determinada por titulação com EDTA e adição do corante negro de ericromo T, em presença de solução tampão (pH = 10). Os resultados de dureza foram expressos em concentração de carbonato de cálcio. O ponto final da titulação foi visualizado após a solução adquirir a cor azul.

Os sólidos suspensos corresponderam às frações retidas em filtros de celulose com porosidade de 1,2 μm . Primeiramente os filtros foram dessecados, pesados e filtrados. Após a filtragem os filtros foram mantidos em estufa na temperatura entre 103 e 105 $^{\circ}\text{C}$. Em seguida os filtros foram dessecados por 24 horas e finalmente pesados para verificação da concentração dos sólidos suspensos retidos.

Para medição da concentração de sólidos totais, inicialmente foi realizada dessecação e pesagem dos cadinhos vazios. Em seguida foi adicionada uma alíquota da amostra nos cadinhos e realizada a evaporação em chapa aquecida. Após ser visualmente constatada a evaporação de todo o líquido presente, os cadinhos foram mantidos em estufa, dessecados e finalmente pesados para determinação dos sólidos totais. A quantificação da concentração de sólidos dissolvidos foi determinada pela diferença entre as concentrações de sólidos totais e de sólidos suspensos.

O nitrogênio amoniacal foi medido por destilação em pH entre 9 e 10. Durante a medição, o destilado foi recolhido em solução contendo ácido bórico. Nesta solução foi desenvolvida a cor pela adição de reagente de Nessler. A intensidade da cor, proporcional à concentração de amônia presente, foi determinada por espectrometria de UV visível.

Para a medição de fenol foi utilizado o reagente 4-aminoantipirina em pH 8 ($\text{pH} = 8$) e na presença de ferricianeto de potássio, para formação de um complexo corado. Este complexo corado foi extraído de solução aquosa contendo clorofórmio e a absorbância foi medida por espectrometria de UV visível.

A presença de surfactantes nas amostras de efluentes foi verificada pelo método de medição de substâncias reativas ao azul de metileno. O método compreende três extrações sucessivas de meio ácido contendo excesso de azul de metileno em clorofórmio, seguida da medição de cor azul em espectrometria de UV visível.

Na análise de cianeto as amostras foram preliminarmente destiladas e convertidas em cloreto de cianogênio, através da reação com cloramina-T em pH maior que 8 ($\text{pH} > 8$). Depois de transcorrido o tempo de reação foi possível observar o desenvolvimento da cor vermelho-azulada na amostra. Em seguida, foi adicionado o ácido barbitúrico-piridina na amostra e realizada a leitura da absorbância por espectrometria de UV visível.

A concentração de carbono orgânico total (COT) foi determinada através da injeção da amostra em uma câmara à vácuo, de reação aquecida com um catalisador oxidativo à base de óxido de cobalto. Através deste procedimento a água foi evaporada. O carbono orgânico foi oxidado e transportado em corrente de gás, sendo posteriormente medido por titulometria.

A identificação da concentração de óleos e graxas totais foi iniciada pela filtragem da amostra em sistema à vácuo e constituído por filtro de celulose. Em seguida foi promovida a condensação do solvente hexano que havia sido acoplado a um extrator de gordura Soxhlet. Após a extração o solvente foi totalmente evaporado e o seu recipiente dessecado até atingir a temperatura ambiente. Por fim foi determinada a concentração de óleos e graxas por pesagem em balança analítica.

As análises de pH e condutividade foram realizadas instantaneamente logo após a coleta das amostras, através de medidor de pH e condutivímetro digital, respectivamente.

Além das análises das amostras de efluentes, durante os tratamentos foi utilizado equipamento multiparâmetro para medição do pH e do potencial redox das reações, o que propiciou um adequado controle operacional do sistema de tratamento dos efluentes não oleosos.

Durante os ensaios de toxicidade também foram utilizados medidores de pH e condutivímetros digitais para o controle do pH e da condutividade das soluções-teste. Somados a estes parâmetros, a concentração de oxigênio dissolvido foi monitorada através de oxímetro digital, por leitura direta na amostra. O controle da temperatura também foi efetuado por leitura direta na amostra, com o uso de termômetro de mercúrio.

Os métodos de análises dos parâmetros físicos e químicos contemplados neste estudo foram baseados nas orientações descritas pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012), exceto durante as análises de nitratos, nas quais foram seguidas as diretrizes da Associação Brasileira de Normas Técnicas, pela NBR 12620 (ABNT, 1992).

As análises físicas e químicas foram realizadas por laboratório externo prestador de serviço, certificado pela Rede Metrológica NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2005), exceto para os parâmetros pH e condutividade, os quais foram medidos instantaneamente, na própria ETE da Indústria, logo após a coleta das amostras.

Na Tabela 21 são apresentados os métodos de análise aplicados aos parâmetros avaliados nas amostras de efluentes, bem como os seus respectivos limites de detecção.

Tabela 21. Parâmetros avaliados para caracterização analítica dos efluentes

Parâmetros	Unid.	LD	Métodos de análises	Referências
Alumínio	mg/L	0,1	Espectrofotometria de absorção atômica	3030-F/3120-B (APHA, 2012)
Boro	mg/L	0,115	Espectrofotometria de absorção atômica	3030-F/3120-B (APHA, 2012)
Cianeto	mg/L	0,025	Espectrometria de UV visível	4500 CN-E (APHA, 2012)
Cloretos	mg/L	1,5	Titulometria	4500 CI-B (APHA, 2012)
Cobre	mg/L	0,002	Espectrofotometria de absorção atômica	3030-F/3120-B (APHA, 2012)
Condutividade	mS/cm	0,0001	Condutivimetria	2510-B (APHA, 2012)
COT	mg/L	1,5	Titulometria	5310-D (APHA, 2012)
Cromo	mg/L	0,015	Espectrofotometria de absorção atômica	3030-F/3120-B (APHA, 2012)
Cromo VI	mg/L	0,0005	Espectrometria de UV visível	3030-F/3120-B (APHA, 2012)
DQO	mg/L	2,0	Titulometria	5220-C (APHA, 2012)
Dureza	mg/L	1,0	Titulometria	2340-C (APHA, 2012)
Fenóis	mg/L	0,003	Espectrometria de UV visível	5530-C (APHA, 2012)
Ferro	mg/L	0,105	Espectrofotometria de absorção atômica	3030-F/3120-B (APHA, 2012)
Níquel	mg/L	0,008	Espectrofotometria de absorção atômica	3030-F/3120-B (APHA, 2012)
N Amoniacal	mg/L	0,40	Espectrometria de UV visível	4500 NH3-C (APHA, 2012)
Nitratos	mg/L	0,2	Espectrometria de UV visível	NBR 12690 (ABNT, 1992)
Óleos e Graxas	mg/L	10,0	Extração Soxhlet	5520-D (APHA, 2012)
pH	-	0,01	Eletrometria	4500H-B (APHA, 2012)
Potencial Redox	mV	0,1	Potenciometria	2580-B (APHA, 2012)
SDT	mg/L	1,0	Gravimetria	2540-C (APHA, 2012)
Sílica	mg/L	0,1	Espectrometria de UV visível	4500 -SIO2C (APHA, 2012)
SST	mg/L	1,0	Gravimetria	2540-D (APHA, 2012)
Sulfatos	mg/L	2,0	Espectrometria de UV visível	4500 SO4-C (APHA, 2012)
Surfactantes	mg/L	0,06	Espectrometria de UV visível	4500 SO42-E (APHA, 2012)
Zinco	mg/L	0,1	Espectrofotometria de absorção atômica	3030-F/3120-B (APHA, 2012)

LD: Limite de detecção; Unid.: Unidade de medida

3.7. Planejamento de Amostragem

A amostragem dos efluentes foi planejada para caracterizar os seus parâmetros analíticos e de toxicidade, bem como avaliar as suas reduções mediante a aplicação de tratamentos, de tal modo que: propiciasse a obtenção de uma base de dados abrangente e representativa aos cenários existentes na ETE da Indústria, atendessem aos critérios de avaliação estabelecidos em requisitos legais aplicados à Indústria, bem como favorecesse a uma distribuição equilibrada dos recursos técnicos e financeiros disponíveis para a elaboração do estudo.

Com este propósito foi elaborado um planejamento de amostragem que contemplou coletas dos efluentes industriais oleosos e não oleosos após a realização dos seus respectivos métodos convencionais de tratamento. Além da caracterização, foi também realizada a avaliação da redução da toxicidade dos efluentes tratados por processos do sistema avançado de tratamento dos efluentes não oleosos.

A execução de amostragens para avaliar a redução da toxicidade e dos parâmetros analíticos foi limitada às águas residuárias oriundas do sistema de efluentes não oleosos, considerando que: durante o estudo inexistiam padrões legais de enquadramento para emissão dos efluentes sanitários; tanto os efluentes oleosos como os sanitários eram integralmente reusados nos processos produtivos da Indústria; existiam limitações de recursos e necessidade de priorização das análises e ensaios.

3.7.1. Caracterização da Toxicidade dos Efluentes

O conjunto de dados da etapa de caracterização da toxicidade foi composto pelos resultados de alíquotas de efluentes coletados dos sistemas de tratamento convencional não oleoso e do sistema de tratamento convencional oleoso.

3.7.1.1. Sistema de Tratamento Convencional Não Oleoso

Durante a caracterização foram identificadas variabilidades do efeito tóxico nas correntes de efluentes industriais, distribuídas em alternados cenários e etapas de tratamento, o que permitiu avaliar o desempenho das montagens das bateladas de efluentes não oleosos e a evolução dos seus tratamentos, no que diz respeito às variações da toxicidade.

A caracterização da toxicidade dos efluentes não oleosos contemplou um total de 72 amostras, coletadas no decorrer de 36 tratamentos por processo físico-químico. As composições de montagem das bateladas representaram o cenário existente na rotina de operação de tratamento da ETE da Indústria.

Durante a caracterização da toxicidade foram coletadas amostras de bateladas de 4 origens distintas (Bateladas A, B, C e D). Para cada uma destas bateladas foram realizadas 3 variações na composição de efluentes brutos (CEB1, CEB2 e CEB3) adicionadas ao reator no início de cada tratamento, considerando que alterações na composição das bateladas podem ocorrer em função dos volumes de efluentes brutos disponíveis para executar o tratamento.

Na Tabela 22 é apresentada a distribuição das bateladas que foram montadas para obtenção dos dados de caracterização da toxicidade.

Tabela 22. Plano de amostragem dos efluentes não oleosos

Batelada	Corrente de Efluente Bruto	Tanque	CEB (%)		
			CEB1	CEB2	CEB3
A	Ácidos com Cromo Diluído	7	33	25	25
	Ácidos Concentrados	8	33	50	25
	Ácidos com Cromo Concentrado	18	33	25	50
B	Ácidos com Cromo Diluído	7	50	66	33
	Ácidos com Cromo Concentrado	18	50	33	66
C	Alcalinos com Cianeto Diluído	11	50	66	33
	Alcalinos com Cianeto Concentrado	10	50	33	66
D	Ácidos e Alcalinos Diluídos	9	75	85	65
	Alcalinos Concentrados	12	25	15	35

CEB (%): Composições percentuais de efluentes brutos nas bateladas dos tratamentos realizados.

Na CEB1 foi projetado um cenário teoricamente intermediário, no qual existe a mesma disponibilidade em volume de efluentes brutos para montar a batelada de tratamento. Nesta situação o mesmo volume de efluentes foi transferido ao reator, com exceção da batelada D, pois nesta situação ocorreria um elevado tamponamento do pH, caso fossem adicionados mais do que 35% em volume de efluentes alcalinos concentrados (Tanque 12).

Para a CEB2 o objetivo foi representar um cenário mais brando, com menor proporção de efluentes contendo propriedades e/ou constituintes concentrados. Apenas na Batelada A uma proporção maior de ácidos concentrados (Tanque 8) foi adicionada ao tratamento da CEB2, pois nesta batelada optou-se por avaliar tanto os tratamentos com uma maior parcela de ácidos concentrados (Tanque 8), como também de cromo concentrado (Tanque 18).

Nos tratamentos da CEB3 foram montadas bateladas com maior proporção de efluentes concentrados, seja cromo (Bateladas A e B), cianeto (Batelada C) ou alcalinos (Batelada D).

Considerando a sequência das etapas do tratamento físico-químico, foram realizadas coletas de amostras após a etapa de neutralização (P.N.E.) e após a etapa de coagulação e floculação (P.C.F.), o que favoreceu a observação do efeito resultante da adição do coagulante e do floculante aos tratamentos.

Na Figura 16 são apresentados os pontos de coleta dos efluentes não oleosos, estabelecidos para a caracterização da toxicidade.

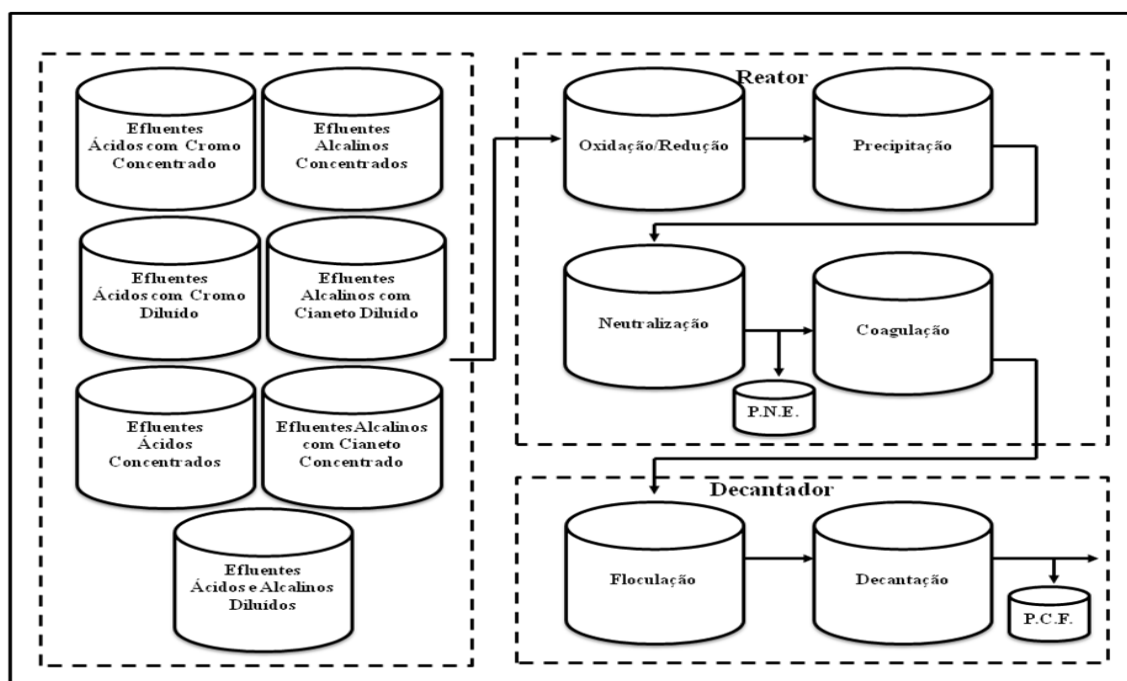


Figura 16. Pontos de coleta dos efluentes não oleosos para caracterização da toxicidade
P.N.E: Efluente coletado pós neutralização; P.C.F: Efluente coletado pós coagulação-floculação.

A mesma distribuição de coletas foi repetida em 3 períodos de produção definidos aleatoriamente (I, II, III), o que permitiu detectar variações na toxicidade, mesmo quando um cenário de tratamento era repetido, ou seja, mesma batelada, CEB e etapa do tratamento.

Todas as coletas foram realizadas por amostragem simples, pois se considerou mais importante à obtenção de dados pontuais de toxicidade, suas frequências e variações, do que estabelecer a média da toxicidade da amostra de um determinado período de produção.

Nesta etapa do estudo, direcionada à caracterização da toxicidade dos efluentes industriais, foram realizados ensaios de toxicidade com organismos-teste de apenas um grupo taxonômico, considerando o representativo volume de amostras coletadas e os elevados custos vinculados ao cultivo dos organismos e execução dos ensaios.

Crustáceos da espécie *D. magna* foram estabelecidos como organismo-teste para caracterização da toxicidade dos efluentes, em consideração a elevada representatividade das suas funções ecológicas e por ter sido identificado na literatura uma maior sensibilidade destes organismos a compostos contendo cromo, um assíduo constituinte químico dos efluentes da Indústria, do que em organismos de níveis complementares, como os peixes (CETESB 1980, Baral *et al.* 2006).

Além destes aspectos, os dafinídeos apresentam boa uniformidade de resultados, reconhecimento e aceitabilidade internacional do método de ensaio, custos de ensaio vantajosos, bem como práticas simplificadas de cultivo, manutenção e execução dos ensaios, (Frear & Boyd 1967, Knie & Lopes, 2004).

3.7.1.2. Sistema de Tratamento Convencional Oleoso

As amostras dos efluentes tratados oleosos foram coletadas na corrente destilada, oriunda do processo de evaporação, antes da sua mistura com os efluentes do sistema de tratamento sanitário.

A coleta dos efluentes oleosos antes do seu ingresso no sistema sanitário foi realizada como medida para reduzir a imprecisão que seria gerada em decorrência da sua mistura com outros efluentes presentes no reator do sistema sanitário. Neste contexto, caso a coleta fosse exercida após o tratamento por lodo ativado, não seria possível identificar se a alteração da toxicidade do efluente teria sido obtida pelo efeito do tratamento ou devido a sua diluição.

O ponto de coleta das amostras utilizadas para caracterização da toxicidade do efluente oleoso é apresentado na Figura 17.

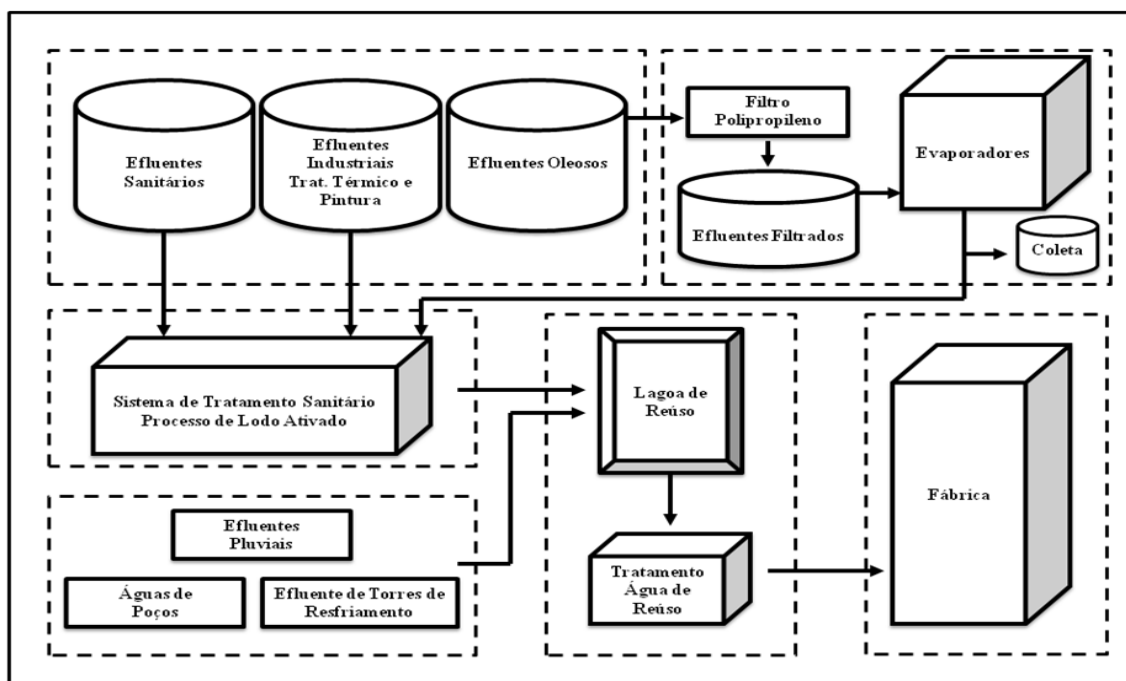


Figura 17. Ponto de coleta dos efluentes oleosos para caracterização analítica

A caracterização da toxicidade dos efluentes oleosos compreendeu 3 amostras, coletadas por amostragem simples e de modo aleatório durante a rotina de operação dos evaporadores.

Diferente do que foi exercido durante a caracterização dos efluentes isentos de óleo, onde apenas 1 nível trófico foi considerado, para os efluentes oleosos foram realizados ensaios de toxicidade com organismos-teste de 3 níveis distintos, a citar: algas (*Pseudokirchneriella subcapitata*), crustáceos (*Daphnia magna*) e peixes (*Pimephales promelas*). Esta providência foi adotada para possibilitar a obtenção de uma base representativa de dados de toxicidade, haja vista que a abordagem das correntes de efluentes oleosos foi limitada a etapa de caracterização.

3.7.2. Caracterização Analítica dos Efluentes

Os dados de caracterização analítica dos efluentes basearam-se em amostras de efluentes coletados dos sistemas de tratamento convencional não oleoso e do sistema de tratamento convencional oleoso.

3.7.2.1. Sistema de Tratamento Convencional Não Oleoso

A caracterização analítica dos efluentes não oleosos foi elaborada como base nos dados dos laudos de automonitoramento dos efluentes finais do processo convencional físico-químico da Indústria, somados aos resultados das análises conduzidas no mesmo ponto de amostragem, durante a elaboração do presente estudo.

O ponto de coleta das alíquotas dos efluentes tratados não oleosos, estabelecido para amostragem da etapa de caracterização analítica, é apresentado na Figura 18.

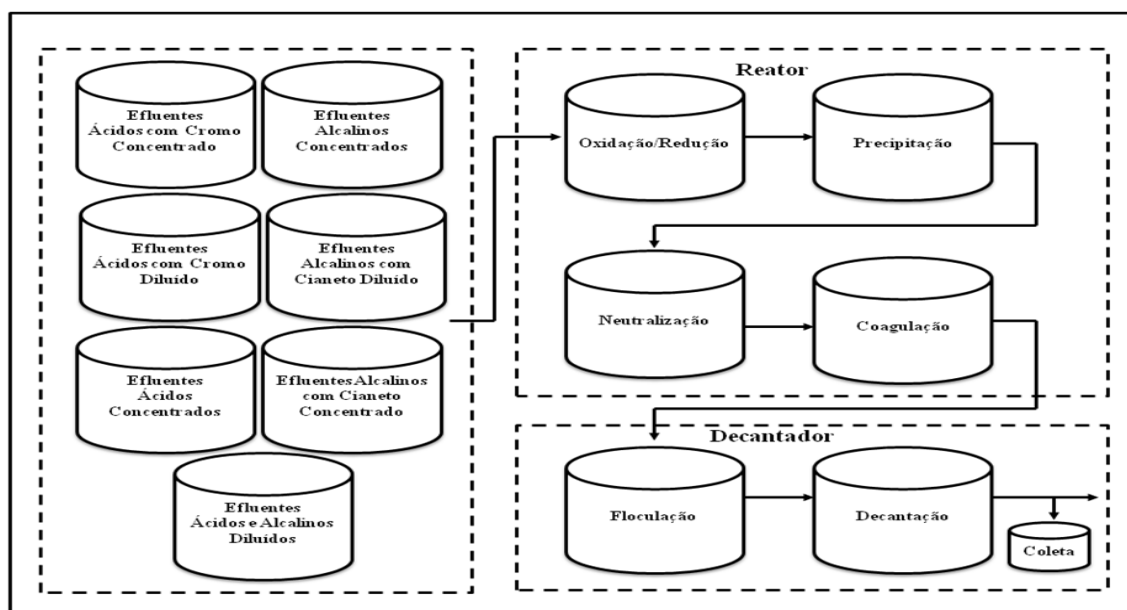


Figura 18. Ponto de coleta dos efluentes não oleosos para caracterização analítica

-Os resultados de caracterização analítica dos efluentes não oleosos são representativos aos tratamentos realizados em um intervalo de 24 horas de operação da ETE da Indústria. O período de amostragem dos efluentes foi exercido entre Janeiro de 2012 e Agosto de 2013. O momento de execução de cada coleta foi arbitrado aleatoriamente durante a operação da ETE da Indústria. Os parâmetros avaliados na etapa de caracterização analítica dos efluentes não oleosos foram apresentados na Tabela 21 (Capítulo 3.6) com exceção do potencial redox, haja vista que este parâmetro foi avaliado apenas durante a execução dos tratamentos físico-químicos.

3.7.2.2. Sistema de Tratamento Convencional Oleoso

A caracterização analítica dos efluentes oleosos foi obtida através dos dados de automonitoramento dos efluentes finais da Indústria, oriundos do seu sistema de tratamento convencional oleoso, após a etapa de destilação exercida pelo processo de evaporação à vácuo. O local de coleta das amostras de efluentes oleosos, obtidas para a caracterização da toxicidade, foi o mesmo estabelecido para a caracterização analítica, ilustrado pela Figura 17.

As coletas das alíquotas de efluentes foram geradas por amostragem composta, representativas ao período de 24 horas de operação dos evaporadores. O período de amostragem dos efluentes foi exercido entre Janeiro de 2012 e Dezembro de 2012. Os intervalos de realização das coletas foram estabelecidos de forma aleatória ao longo da jornada de operação dos evaporadores da Indústria.

A caracterização dos efluentes oleosos foi baseada nos resultados analíticos já existentes pelo histórico de monitoramento da Indústria. Por consequência, apenas o parâmetro óleos e graxas foi avaliado nesta etapa do estudo.

Baseado nas características físicas e químicas dos efluentes, assim como na formulação dos constituintes químicos das matérias primas e insumos utilizados pela Indústria foram identificados prováveis compostos químicos presentes nas correntes de efluentes, tanto do sistema de tratamento oleoso, como do sistema não oleoso.

Cabe salientar que, devido à formulação destas matérias primas e insumos serem de propriedade dos seus fabricantes, em muitos casos apenas informações genéricas foram obtidas. Especificamente para os compostos químicos identificados, foram pesquisados e obtidos dados de concentrações de efeito tóxico, referidas em literatura, e comparadas com os dados analíticos dos parâmetros de caracterização dos efluentes.

Entretanto, são reconhecidas as limitações inerentes à avaliação da toxicidade baseada na comparação de resultados de ensaios de toxicidade, realizados para um agente químico específico, com a real toxicidade exercida pelo mesmo agente químico em sinergia com todos os constituintes do efluente.

Apesar desta limitação, através deste método de avaliação da toxicidade é possível obter uma orientação razoável quanto aos potenciais agentes contribuidores da toxicidade de um efluente, baseada nos seus resultados de caracterização analítica. Além disso, uma avaliação com esta abordagem pode contribuir como critério para a gestão de aquisições de matérias primas e insumos utilizados em processos produtivos e de tratamento de efluentes, bem como estabelecer prioridades para o desenvolvimento de programas de prevenção e redução da sua poluição.

3.7.3. Avaliação da Redução da Toxicidade dos Efluentes

Os resultados da etapa de avaliação da redução da toxicidade foram obtidos em análises e ensaios realizados com amostras de efluentes tratados, coletadas do sistema convencional dos efluentes não oleosos (processo físico-químico) e das etapas do sistema avançado de tratamento (carvão ativado e troca iônica).

A avaliação da redução da toxicidade dos efluentes da Indústria contemplou um total de 36 amostras de efluentes não oleosos, coletas no decorrer de 12 tratamentos, realizados em campanha amostral durante 6 dias ininterruptos de tratamentos. Todas as alíquotas de efluentes foram coletadas por amostragem simples. A ordem de execução dos tratamentos foi definida aleatoriamente, em função da disponibilidade de efluentes existe no dia de execução dos tratamentos.

A Tabela 23 apresenta a distribuição dos tratamentos ao longo da campanha amostral.

Tabela 23. Distribuição dos tratamentos da campanha amostral de avaliação da redução da toxicidade e dos parâmetros analíticos

Tratamento	Ordem de execução dos tratamentos		¹ Condições de operação	
	Dia	Sequência	Tempo	Volume
C-I	1º dia	1º tratamento	1 hora	0 m ³
B-I		2º tratamento	3 horas	23 m ³
B-II	2º dia	3º tratamento	25 horas	185 m ³
B-III		4º tratamento	27 horas	203 m ³
A-I	3º dia	5º tratamento	50 horas	413 m ³
C-II		6º tratamento	52 horas	435 m ³
A-II	4º dia	7º tratamento	77 horas	617 m ³
A-III		8º tratamento	79 horas	633 m ³
C-III	5º dia	9º tratamento	103 horas	797 m ³
D-I		10º tratamento	106 horas	819 m ³
D-II	6º dia	11º tratamento	131 horas	957 m ³
D-III		12º tratamento	134 horas	981 m ³

¹As condições de operação representam o tempo transcorrido e volume de efluente tratado pelo sistema avançado após a reativação do carvão ativado e a regeneração da resina de troca iônica.

Os ensaios de toxicidade, realizados durante a etapa de avaliação da sua redução, contemplaram as espécies *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Daphnia magna* e *Pimephales promelas*, tendo sido, portanto, as mesmas espécies de organismos-teste utilizadas na etapa de caracterização da toxicidade dos efluentes oleosos.

Os efluentes coletados nesta etapa do estudo foram inicialmente tratados pelo processo físico-químico através de montagens de bateladas com as mesmas concentrações de efluentes brutos (CEB) que manifestaram, em média, os resultados de toxicidade (CE50) mais elevados, para *D. magna*, nas amostras coletadas após a etapa de coagulação e floculação (Etapa P.C.F), obtidas durante a caracterização da toxicidade dos efluentes, permitindo avaliar os cenários considerados mais críticos de tratamento.

Com o objetivo de avaliar o sistema avançado de tratamento dos efluentes da Indústria foi planejado um conjunto de amostragem contemplando alíquotas de efluentes tratados pelo processo físico-químico (P.F.Q.), por adsorção da coluna de carvão ativado (P.C.A.) e por troca iônica das colunas de resina catiônica (amostras P.T.C.). Através do planejamento de amostragem adotado, foi possível identificar o desempenho de cada um dos referidos processos avançados de tratamento, no que diz respeito à eficiência para redução de parâmetros analíticos e de toxicidade.

Os efluentes das amostras P.F.Q., referentes às alíquotas finais do processo físico-químico foram submetidas às mesmas etapas de tratamento das amostras P.C.F. (pós coagulação-floculação), obtidas na etapa de caracterização da toxicidade. Sendo assim, P.F.Q. e P.C.F. representam o mesmo ponto de amostragem.

Na Figura 19 são apresentados os pontos de coleta dos efluentes não oleosos durante os tratamentos executados pelo sistema avançado, disponível na ETE da Indústria.

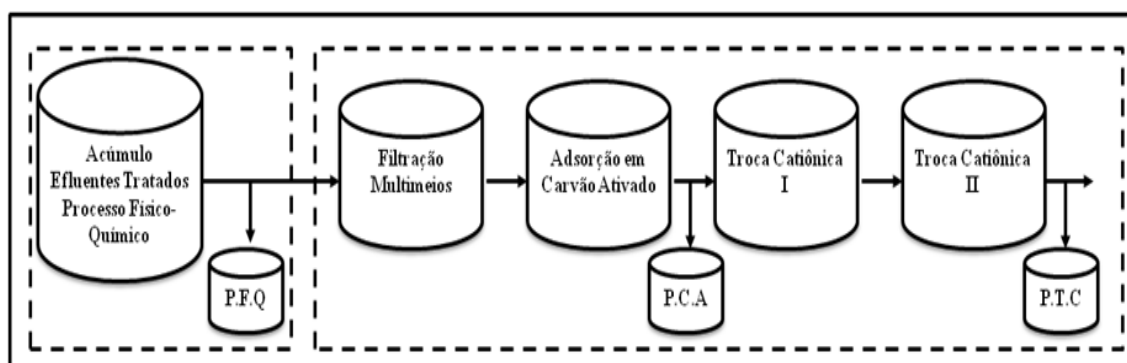


Figura 19. Pontos de coleta dos efluentes não oleosos para avaliação da redução da toxicidade

3.7.4. Avaliação da Redução dos Parâmetros Analíticos dos Efluentes

Os resultados das etapas de avaliação da redução da toxicidade e de avaliação da redução dos parâmetros analíticos foram obtidos das mesmas amostras de efluentes, tendo sido, portanto, coletados nos mesmos pontos de amostragem (Figura 19).

Os mesmos parâmetros analisados na etapa de caracterização (Tabela 21, Capítulo 3.6) foram utilizados para avaliar o desempenho dos processos avançados de tratamento.

3.8. Critérios Aplicados para Caracterização e Avaliação dos Efluentes

Para avaliar os níveis de variabilidade das concentrações tóxicas, em função das composições de efluentes brutos (CEB), bem como de aumento ou redução devido à aplicação das etapas e processos de tratamento, foram estabelecidos critérios de classificação. Os referidos critérios foram definidos com base na distribuição dos dados de toxicidade e analíticos dos efluentes da Indústria.

3.8.1. Caracterização da Toxicidade

Para caracterizar as variações da toxicidade entre as composições de efluentes brutos (CEB) foram considerados os valores mínimos e máximos dos limites de confiabilidade (95%) dos resultados de CE50.

Os seguintes critérios de classificação foram considerados:

- Variabilidade expressiva da toxicidade: Composição de efluente bruto (CEB) que ocasionou uma variação da concentração de efeito tóxico (CE50) igual ou superior a 60%, em comparação com os resultados obtidos na mesma CEB.
- Variabilidade moderada da toxicidade: Composição de efluente bruto (CEB) que ocasionou uma variação da concentração de efeito tóxico (CE50) maior que 30% e menor que 60%, em comparação com os resultados obtidos na mesma CEB.

- Variabilidade inexpressiva da toxicidade: Composição de efluente bruto (CEB) que ocasionou uma variação da concentração de efeito tóxico (CE50) inferior a 30%, em comparação com os resultados obtidos na mesma CEB.

3.8.2. Avaliação da Redução da Toxicidade

Para avaliar os níveis de alteração da toxicidade devido à aplicação das diferentes etapas e processos de tratamento foram considerados os limites de confiabilidade (95%) obtidos nos resultados de CE50. Neste sentido, a toxicidade foi classificada como alterada (elevação ou diminuição) nos tratamentos em que não foram constatados pontos de intersecção entre os intervalos de confiança da CE50, comparando as diferentes etapas de tratamento.

Os seguintes critérios foram estabelecidos para avaliar o desempenho das etapas e processos de tratamento na redução da toxicidade:

- Elevação da toxicidade: Etapa ou processo de tratamento de efluente que, em comparação com o resultado obtido em etapa ou processo anterior de tratamento, ocasionou aumento da concentração de efeito tóxico (CI50, CE50 ou CL50), considerando a inexistência de pontos de intersecção entre os resultados.
- Inalteração da toxicidade: Etapa ou processo de tratamento de efluente que, em comparação com o resultado obtido em etapa ou processo anterior de tratamento, não ocasionou alteração da concentração de efeito tóxico (CI50, CE50 ou CL50), considerando a existência de pontos de intersecção entre os resultados.
- Redução da toxicidade: Etapa ou processo de tratamento de efluente que, em comparação com o resultado obtido em etapa ou processo anterior de tratamento, ocasionou redução da concentração de efeito tóxico (CI50, CE50 ou CL50), considerando a inexistência de pontos de intersecção entre os resultados.

3.8.3. Caracterização dos Parâmetros Analíticos

A seguir são citados os critérios de classificação adotados para caracterização dos parâmetros analíticos dos efluentes:

- Variabilidade alta do parâmetro analítico: Coeficiente de variação (CV) do histórico de análises do parâmetro analítico igual ou superior a 0,8.
- Variabilidade moderada do parâmetro analítico: Coeficiente de variação (CV) do histórico de análises do parâmetro analítico menor que 0,8 e maior que 0,3.
- Variabilidade baixa do parâmetro analítico: Coeficiente de variação (CV) do histórico de análises do parâmetro analítico igual ou inferior a 0,3.

3.8.4. Avaliação da Redução dos Parâmetros Analíticos

- Elevação ou redução expressiva do parâmetro analítico: Etapa ou processo de tratamento de efluente que ocasionou aumento ou diminuição da concentração do parâmetro analítico igual ou superior a 50%, em comparação com o resultado obtido em etapa ou processo anterior de tratamento.
- Elevação ou redução moderada do parâmetro analítico: Etapa ou processo de tratamento de efluente que ocasionou aumento ou diminuição da concentração do parâmetro analítico menor 50% e maior que 25%, em comparação com o resultado obtido em etapa ou processo anterior de tratamento.
- Elevação ou redução inexpressiva do parâmetro analítico: Etapa ou processo de tratamento de efluente que ocasionou aumento ou redução da concentração do parâmetro analítico igual ou inferior a 25%, em comparação com o resultado obtido em etapa ou processo anterior de tratamento.

3.9. Métodos Estatísticos

A distribuição dos resultados analíticos dos parâmetros avaliados durante a etapa de caracterização foi representada pelos cálculos dos valores de média, mínimo e máximo dos conjuntos de dados obtidos. Para análise da variabilidade dos resultados analíticos foi aplicado o coeficiente de variação de Pearson. Os dados das análises químicas obtidos durante a etapa de avaliação da redução da toxicidade foram avaliados e discutidos de modo descritivo.

O cálculo da concentração de efeito tóxico, observada após a execução dos ensaios, bem como os seus limites de confiabilidade, foram obtidos por diferentes métodos estatísticos entre as espécies avaliadas. Nos ensaios com crustáceos e peixes a distribuição dos resultados se ajustou ao método estatístico de Trimmed Spearman-Kärber para os respectivos cálculos da CE50(%) e da CL50(%). Por outro lado, para os resultados dos ensaios com algas foi aplicado o método de interpolação gráfica no cálculo da CI50(%).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, inicialmente são apresentados os resultados de caracterização da toxicidade e analítica dos efluentes não oleosos e dos efluentes oleosos, tratados respectivamente pelo processo convencional físico-químico e de evaporação. Logo após são apresentados os resultados de avaliação do sistema avançado de tratamento dos efluentes industriais não oleosos, no que diz respeito ao desempenho dos processos para redução da toxicidade e dos parâmetros analíticos.

4.1. Resultados de Caracterização da Toxicidade dos Efluentes Não Oleosos

Os níveis de toxicidade dos efluentes industriais não oleosos demonstraram uma expressiva variabilidade na concentração de efeito agudo (CE50) manifestado por *D. magna*, levando em consideração que os ensaios indicaram desde valores de efeito não detectado para as soluções-teste não diluídas (FT = 1; CE50 = ND, ou CE50 > 100%), até eventos que ocasionaram a imobilidade dos crustáceos em níveis de diluição elevados (FT = 512; CE50 = 0,48%).

Ensaio de toxicidade, divulgados por Knie & Lopes (2004), com efluentes de uma indústria galvânica, tratados por processo físico-químico, apresentaram efeito agudo para *D. magna* em um intervalo de diluições entre FT = 8 e FT = 4.096.

Gartiser (2010) obteve fatores de toxicidade variando entre FT = 1 e 128, em ensaios com *D. magna*, aplicados para avaliação da toxicidade de 16 amostras de efluentes gerados por processos galvânicos, tratados por processo convencional físico-químico isolado, ou agregado com processo avançado de troca iônica.

A elevada variabilidade da concentração de efeito tóxico dos efluentes da Indústria, também observada por outros estudos com águas residuárias de origem e tratamentos similares aos aplicados no presente estudo, indica que variações expressivas da toxicidade podem ocorrer em uma mesma unidade industrial ao longo das jornadas de produção. Estas variações podem ocorrer por diferenças nas concentrações de constituintes tóxicos existentes nos efluentes, bem como por variações da quantidade de insumos utilizados durante os tratamentos.

Os resultados de caracterização da toxicidade dos efluentes não oleosos da Indústria são apresentados na Tabela 24 (Bateladas A e B) e na

Tabela 25 (Bateladas C e D) expressos em unidades de concentração efetiva causadora de imobilidade para 50% dos organismos-teste CE50(%), bem como em fator de toxicidade (FT).

Tabela 24. Resultados de toxicidade da etapa caracterização dos efluentes não oleosos – Bateladas A e B

Ponto de Coleta	Tratamento	CEB	<i>Daphnia magna</i>		Ponto de Coleta	Tratamento	CEB	<i>Daphnia magna</i>	
			FT	CE50(%)				FT	CE50(%)
Pós Neutralização	A-I	CEB1	8	26,79% (22,77–31,52%)	Pós Neutralização	B-I	CEB1	4	32,99% (30,06–36,20%)
Pós Coagulação e Flocculação			2	70,71%	Pós Coagulação e Flocculação			4	35,36%
Pós Neutralização	A-II	CEB1	4	63,73% (57,05–71,19%)	Pós Neutralização	B-II	CEB1	4	35,36%
Pós Coagulação e Flocculação			16	17,08% (14,78–19,73%)	Pós Coagulação e Flocculação			4	35,36%
Pós Neutralização	A-III	CEB1	4	35,36%	Pós Neutralização	B-III	CEB1	4	42,04% (35,93–49,21%)
Pós Coagulação e Flocculação			4	46,65% (40,08–54,30%)	Pós Coagulação e Flocculação			4	53,59% (46,04–62,38%)
Pós Neutralização	A-I	CEB2	4	36,60% (34,21–39,16%)	Pós Neutralização	B-I	CEB2	8	30,78% (27,19–34,84%)
Pós Coagulação e Flocculação			4	37,89% (32,45–44,25%)	Pós Coagulação e Flocculação			256	0,90% (0,78–1,03%)
Pós Neutralização	A-II	CEB2	128	1,73% (1,48–2,03%)	Pós Neutralização	B-II	CEB2	2	70,71%
Pós Coagulação e Flocculação			32	19,61% (15,42–24,95%)	Pós Coagulação e Flocculação			2	70,71%
Pós Neutralização	A-III	CEB2	8	32,99% (28,98–37,56%)	Pós Neutralização	B-III	CEB2	8	17,68%
Pós Coagulação e Flocculação			32	18,30% (14,26–23,49%)	Pós Coagulação e Flocculação			16	13,87% (11,96–16,08%)
Pós Neutralização	A-I	CEB3	16	13,40% (11,51–15,59%)	Pós Neutralização	B-I	CEB3	128	1,62% (1,35–1,93%)
Pós Coagulação e Flocculação			16	13,87% (11,96–16,08%)	Pós Coagulação e Flocculação			16	9,47% (8,11–11,06%)
Pós Neutralização	A-II	CEB3	2	NC (>100%)	Pós Neutralização	B-II	CEB3	8	16,49% (15,03–18,10%)
Pós Coagulação e Flocculação			2	70,71%	Pós Coagulação e Flocculação			16	8,84%
Pós Neutralização	A-III	CEB3	2	70,71%	Pós Neutralização	B-III	CEB3	4	61,56% (54,38–69,68%)
Pós Coagulação e Flocculação			4	32,99% (30,06–36,20%)	Pós Coagulação e Flocculação			32	7,96% (6,26–10,13%)

NC: Concentração efetiva não calculável por não ter sido observado efeito agudo aos organismos igual ou maior do que 50% na solução-teste mais concentrada (100% de efluente); CEB: Composições percentuais de efluentes brutos inseridas durante a montagem das bateladas de tratamento (Tabela 22). Nota: Os valores entre parênteses representam os limites de confiabilidade (95%) dos resultados.

Tabela 25. Resultados de toxicidade da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos – Bateladas C e D

Ponto de Coleta	Tratamento	CEB	<i>Daphnia magna</i>		Ponto de Coleta	Tratamento	CEB	<i>Daphnia magna</i>	
			FT	CE50(%)				FT	CE50(%)
Pós Neutralização	C-I	CEB1	512	0,48% (0,42–0,54%)	Pós Neutralização	D-I	CEB1	16	21,02% (17,25–25,62%)
Pós Coagulação e Floculação			256	0,81% (0,67–0,98%)	Pós Coagulação e Floculação			8	21,02% (17,65–25,03%)
Pós Neutralização	C-II	CEB1	256	0,89% (0,74–1,08%)	Pós Neutralização	D-II	CEB1	16	17,08% (14,78–19,73%)
Pós Coagulação e Floculação			512	1,01% (0,66–1,55%)	Pós Coagulação e Floculação			16	10,51% (9,19–12,02%)
Pós Neutralização	C-III	CEB1	64	5,08% (3,95–6,52%)	Pós Neutralização	D-III	CEB1	16	17,68% (15,12–20,67%)
Pós Coagulação e Floculação			16	11,27% (9,72–13,06%)	Pós Coagulação e Floculação			16	13,40% (11,18–16,05%)
Pós Neutralização	C-I	CEB2	64	4,42% (3,65–5,34%)	Pós Neutralização	D-I	CEB2	8	18,30% (17,11–19,58%)
Pós Coagulação e Floculação			64	5,25% (4,26–6,48%)	Pós Coagulação e Floculação			4	52,86% (44,31–63,06%)
Pós Neutralização	C-II	CEB2	4	51,76% (44,37–60,39%)	Pós Neutralização	D-II	CEB2	4	61,56% (54,38–69,68%)
Pós Coagulação e Floculação			16	37,89% (30,02–47,84%)	Pós Coagulação e Floculação			4	55,48% (47,40–64,93%)
Pós Neutralização	C-III	CEB2	16	11,27% (9,72–13,06%)	Pós Neutralização	D-III	CEB2	2	85,22%
Pós Coagulação e Floculação			16	18,95% (15,07–23,82%)	Pós Coagulação e Floculação			4	37,89% (34,53–41,59%)
Pós Neutralização	C-I	CEB3	64	2,81% (2,42–3,26%)	Pós Neutralização	D-I	CEB3	1	ND (>100%)
Pós Coagulação e Floculação			64	3,59% (3,11–4,13%)	Pós Coagulação e Floculação			2	68,30% (63,77–73,16%)
Pós Neutralização	C-II	CEB3	128	1,99% (1,60–2,47%)	Pós Neutralização	D-II	CEB3	16	11,66% (10,02–13,58%)
Pós Coagulação e Floculação			128	2,54% (2,05–3,14%)	Pós Coagulação e Floculação			16	14,87% (13,00–17,00%)
Pós Neutralização	C-III	CEB3	64	3,23% (2,77–3,77%)	Pós Neutralização	D-III	CEB3	8	28,72% (24,91–33,10%)
Pós Coagulação e Floculação			64	3,59% (3,11–4,13%)	Pós Coagulação e Floculação			8	28,72% (24,71–33,37%)

ND: Concentração efetiva não detectável por não ter sido observado efeito agudo aos organismos igual ou superior a 10% na solução-teste mais concentrada (100% de efluente).

CEB: Composições percentuais de efluentes brutos inseridas durante a montagem das bateladas de tratamento (Tabela 22). Nota: Os valores entre parênteses representam os limites de confiabilidade (95%) dos resultados.

No gráfico da Figura 20 são ilustrados os resultados de toxicidade da Batelada A, em concentração efetiva causadora de imobilidade para 50% da população de organismos-teste expostos aos efluentes CE50(%).

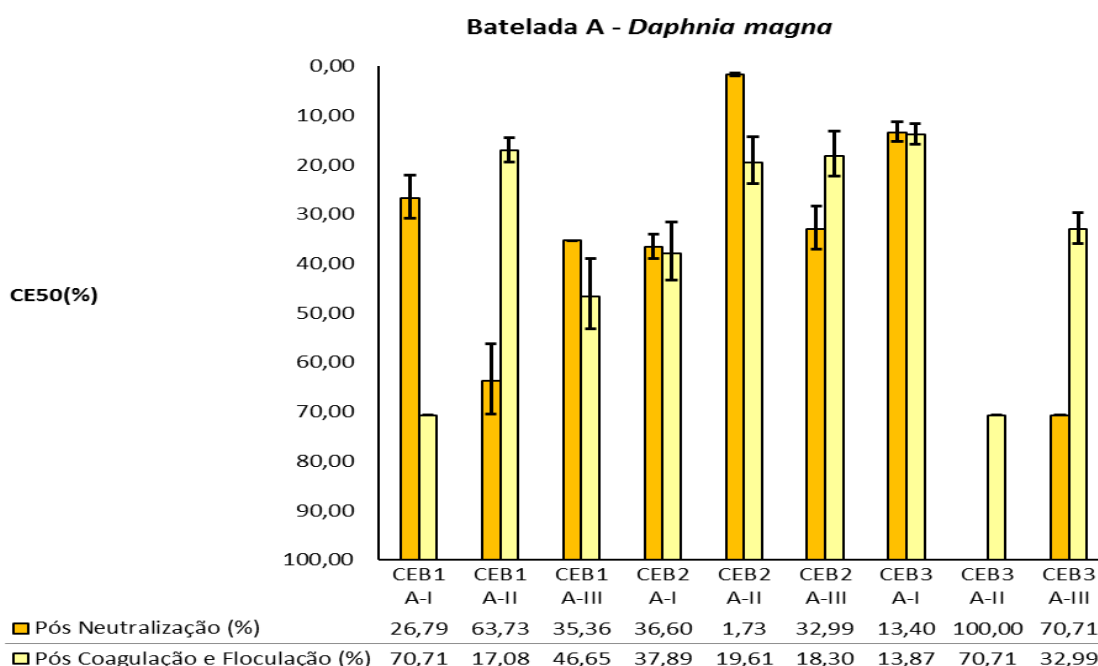


Figura 20. Resultados de toxicidade da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos – Batelada A

Nota¹: As barras representam os limites de confiabilidade (95%) dos resultados dos ensaios de toxicidade. Nota²: A amostra Pós Neutralização CEB3 A-II apresentou CE50 = NC ou CE50 > 100%.

NC: Concentração efetiva não calculável, por não ter sido observado efeito agudo aos organismos igual ou maior do que 50% na solução-teste mais concentrada (100% de efluente).

Ao avaliar os resultados da Figura 20 é possível observar que após a coagulação e floculação (Etapa P.C.F.) dos efluentes da Batelada A, em 3 tratamentos houve redução da toxicidade (CEB1A-I; CEB1-A-III; CEB2-A-II), em 2 a toxicidade não foi alterada (CEB2-A-I; CEB3-A-I) e em 4 tratamentos ocorreu elevação (CEB1-A-II; CEB2-A-III; CEB3-A-II; CEB3-A-III). Diante destes resultados, constata-se a ocorrência de alterações variadas da toxicidade após a adição do policloreto de alumínio e do polímero aniônico nos tratamentos da Batelada A.

Entre os tratamentos que permitiram reduzir a toxicidade, em CEB1-A-I esta redução foi mais expressiva ($\Delta CE50 = +43,92\%$). Nos tratamentos da Batelada A que agregaram toxicidade ao efluente após a coagulação e floculação, a diminuição da CE50 foi mais expressiva em CEB1-A-II ($\Delta CE50 = -46,65\%$) e CEB3-A-III II ($\Delta CE50 = -37,72\%$).

A amostra de menor toxicidade da Batelada A foi obtida do efluente neutralizado do tratamento CEB3-A-II, o qual resultou em $FT = 2$. Para este ensaio, não foi possível calcular a $CE50$ da amostra (NC), devido ao efeito deletério ter atingido apenas 40% dos organismos-teste no ambiente de exposição contendo apenas efluente, o que indica $CE50 > 100\%$. Entretanto, após o uso do coagulante e floculante a toxicidade de CEB3-A-II foi elevada em $\Delta CE50 = -29,29\%$.

Ao avaliar as variações da toxicidade da Batelada A, em composições de efluentes brutos idênticas (CEBs), é possível identificar uma predominância de eventos com variação moderada da toxicidade. Uma variabilidade expressiva da $CE50$ é observada apenas entre as amostras neutralizadas da CEB1 ($\Delta CE50 = 88,49\%$). Por outro lado, contata-se uma variação inexpressiva entre os efluentes coagulados-floculados da CEB2 ($\Delta CE50 = 29,99\%$).

Entre os tratamentos realizados na Batelada B foi possível identificar maior tendência de elevação (4 eventos) e/ou inalteração (4 eventos) da toxicidade após a adição do coagulante e do floculante. A elevação mais expressiva da toxicidade foi observada em CEB3-B-III ($\Delta CE50 = -53,60\%$). Somente em CEB3-B-I a toxicidade foi reduzida, porém de modo não expressivo ($\Delta CE50 = +7,85\%$), conforme apresentado na Figura 21.

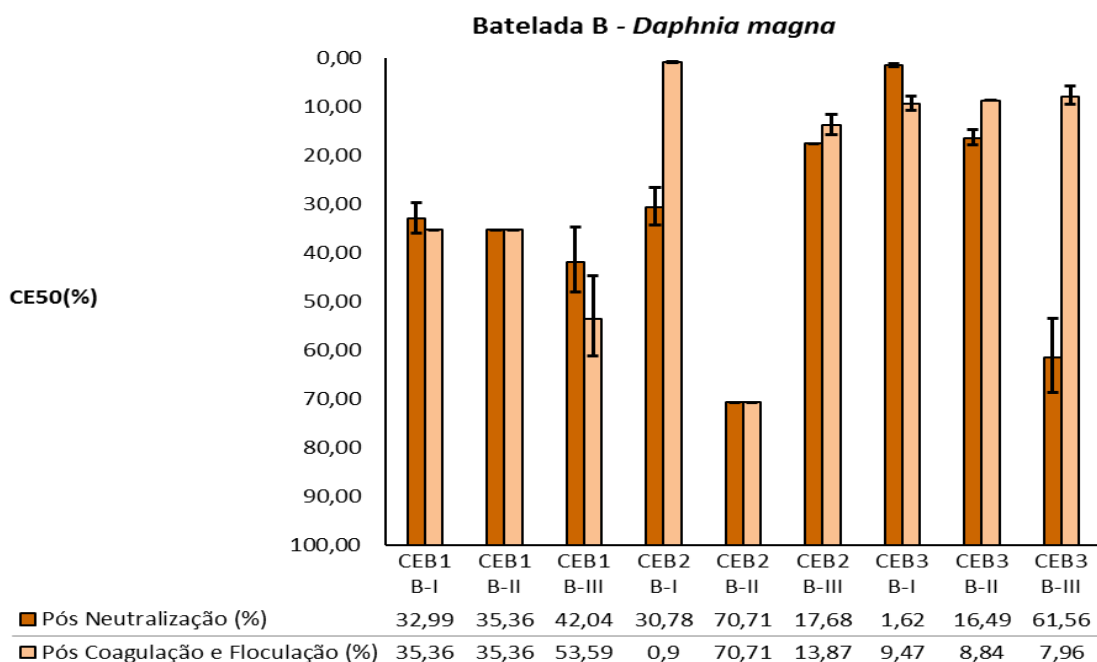


Figura 21. Resultados de toxicidade da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos – Batelada B

Nota: As barras representam os limites de confiabilidade (95%) dos resultados dos ensaios de toxicidade.

As amostras da Batelada B que apresentaram toxicidade em níveis mais reduzidos ($CE50 = 70,71\%$) pertencem ao tratamento (CEB2-B-II). Por outro lado, os níveis mais elevados de toxicidade foram identificados na amostra coagulada-floculada de CEB2-B-I e na

amostra neutralizada de CEB3-B-I, onde o efeito foi verificado nas CE50 = 0,90% e CE50 1,62%, respectivamente.

Quanto às variações da toxicidade entre as CEBs da Batelada B, constatarem-se níveis de variabilidade expressiva entre os efluentes neutralizados da CEB3 ($\Delta CE50 = 68,33\%$) e coagulados-floculados da CEB2 ($\Delta CE50 = 69,93\%$). Uma variabilidade inexpressiva foi verificada entre as amostras neutralizadas da CEB1 ($\Delta CE50 = 19,15\%$) e coaguladas-floculadas da CEB1 ($\Delta CE50 = 27,02\%$) e da CEB3 ($\Delta CE50 = 4,80\%$).

No que se refere aos resultados de toxicidade da Batelada C, verifica-se uma tendência de inalteração após a etapa de coagulação-floculação, haja vista que os intervalos de CE50 de 6 tratamentos apresentaram pontos de intersecção entre amostras neutralizadas e amostras coaguladas-floculadas. Nenhum tratamento da Batelada C agregou toxicidade após a coagulação-floculação. Entre os tratamentos que reduziram a toxicidade, este efeito foi mais expressivo na CEB2-C-III ($\Delta CE50 = +7,68\%$).

O gráfico da Figura 22 ilustra os resultados dos ensaios de toxicidade com as amostras de efluentes da Batelada C.

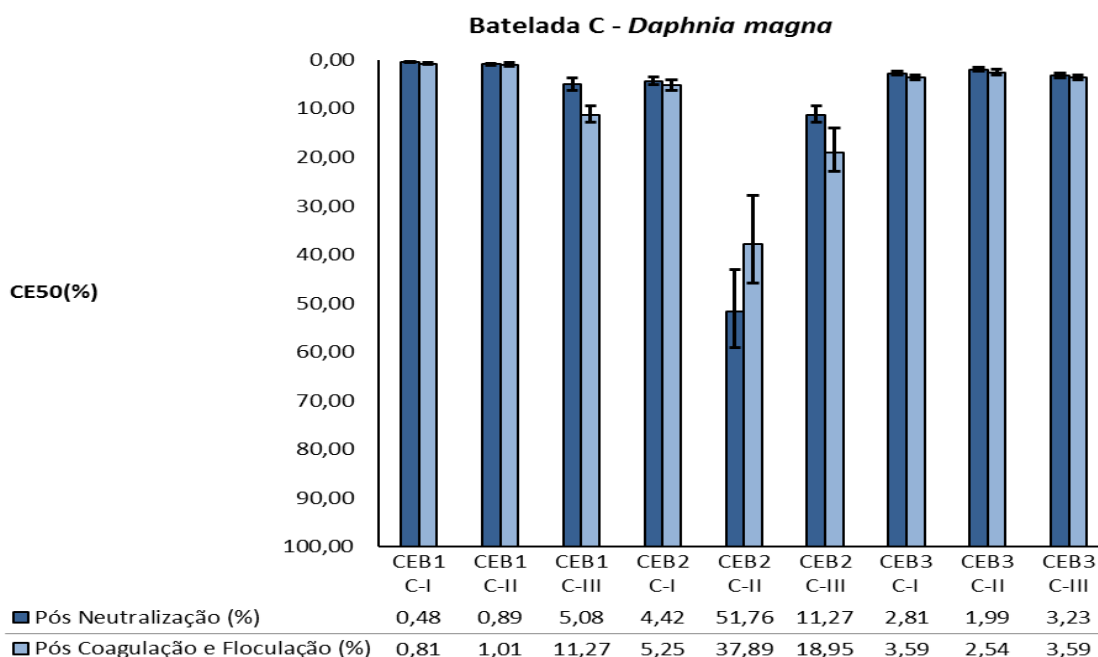


Figura 22. Resultados de toxicidade da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos – Batelada C

Nota: As barras representam os limites de confiabilidade (95%) dos resultados dos ensaios de toxicidade.

O conjunto de resultados da Batelada C apresenta as menores variações de toxicidade, ocorrendo predominantemente em uma variabilidade inexpressiva, tanto nas amostras neutralizadas como nas amostras coaguladas-floculadas. Em nenhuma CEB da Batelada C verifica-se variação expressiva da toxicidade.

Amostras da Batelada C ocasionaram os níveis mais expressivos de toxicidade dos efluentes não oleosos. Ao ordenar os resultados de CE50 de forma decrescente, é possível identificar que um percentual maior que 70% das amostras mais tóxicas pertencem aos tratamentos da Batelada C. Além disso, entre todos os resultados de CE50 obtidos pelo presente estudo, o valor mais elevado (CE50 = 0,48%) corresponde a uma amostra neutralizada da Batelada C (CEB1 C-I).

Ao analisar os resultados da Batelada D, identifica-se que, após a dosagem do policloreto de alumínio e do polímero aniônico, 5 tratamentos não repercutiram em alteração da toxicidade, 3 ocasionaram o aumento da concentração tóxica (CEB1-D-II; CEB2-D-III; CEB3-D-I) e apenas 1 tratamento permitiu a sua redução (CEB2-D-I).

A Figura 23 apresenta os resultados de caracterização da toxicidade da Batelada D.

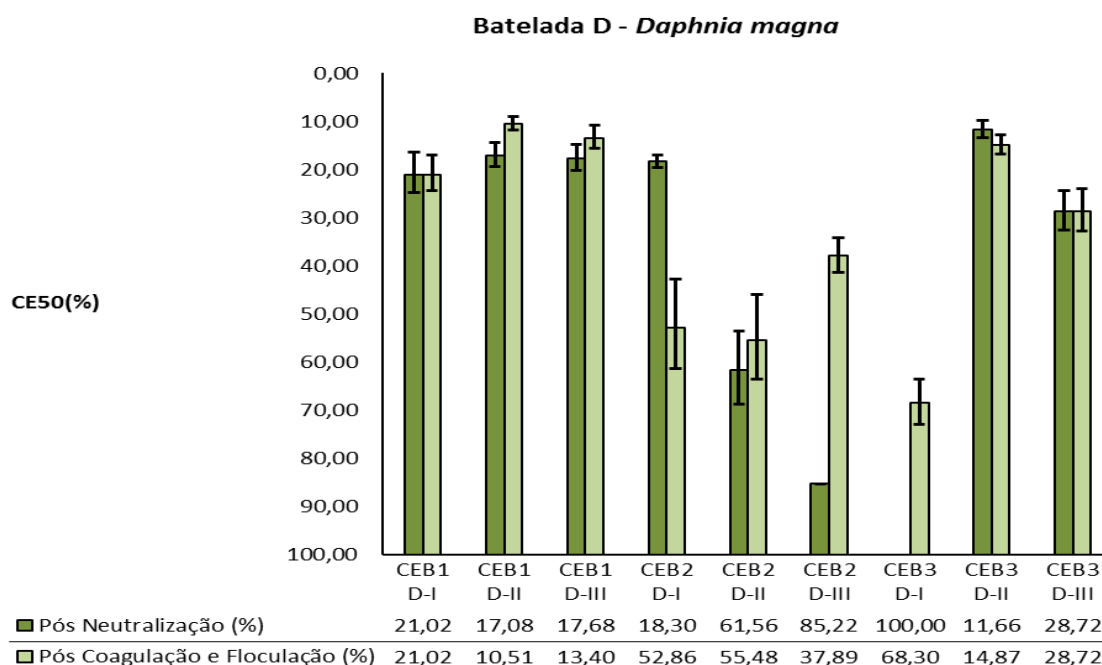


Figura 23. Resultados de toxicidade da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos – Batelada D

Nota¹: As barras representam os limites de confiabilidade (95%) dos resultados dos ensaios de toxicidade. Nota²: A amostra Pós Neutralização CEB3 D-I apresentou CE50 = ND ou CE50 > 100%.

ND: Concentração efetiva não detectável por não ter sido observado efeito agudo aos organismos igual ou superior a 10% na solução-teste mais concentrada (100% de efluente).

Ao analisar os resultados da Figura 23, observa-se que entre os 3 tratamentos que agregaram toxicidade após a coagulação e floculação, este aumento foi mais expressivo na CEB2-D-III (Δ CE50 = -47,33%). e na CEB3-D-I (Δ CE50 = -31,70%). Cabe ainda salientar que a toxicidade foi reduzida em (Δ CE50 = +34,56%) após a coagulação-floculação aplicada no tratamento CEB2-D-I.

A amostra neutralizada do tratamento CEB3-D-I apresentou o menor efeito tóxico ($CE50 > 100\%$; $FT = 1$) entre todas as amostras avaliadas na etapa de caracterização dos efluentes. No ambiente de exposição mais concentrado (100% de efluente) o efeito observado atingiu apenas 10% dos organismos-teste.

Com relação à variabilidade dos resultados de toxicidade entre as CEBs, constata-se maior tendência de variações expressivas, haja vista os resultados das amostras neutralizadas da CEB2 ($\Delta CE50 = 68,11\%$) e da CEB3 ($\Delta CE50 = 89,98\%$), bem como das amostras coaguladas-floculadas da CEB3 ($\Delta CE50 = 60,16\%$).

Conforme o planejamento de amostragem estabelecido na metodologia deste estudo (Capítulo 3.7.3), as composições de efluentes brutos (CEB) de cada batelada, que apresentaram as maiores médias de CE50 das amostras coaguladas e floculadas (P.C.F.) foram repetidas durante os tratamentos que antecederam a aplicação dos processos avançados, na etapa de avaliação da redução da toxicidade.

Neste contexto, a Figura 24 apresenta em gráfico os resultados médios, máximos e mínimos da toxicidade observada na etapa de caracterização dos efluentes não oleosos.

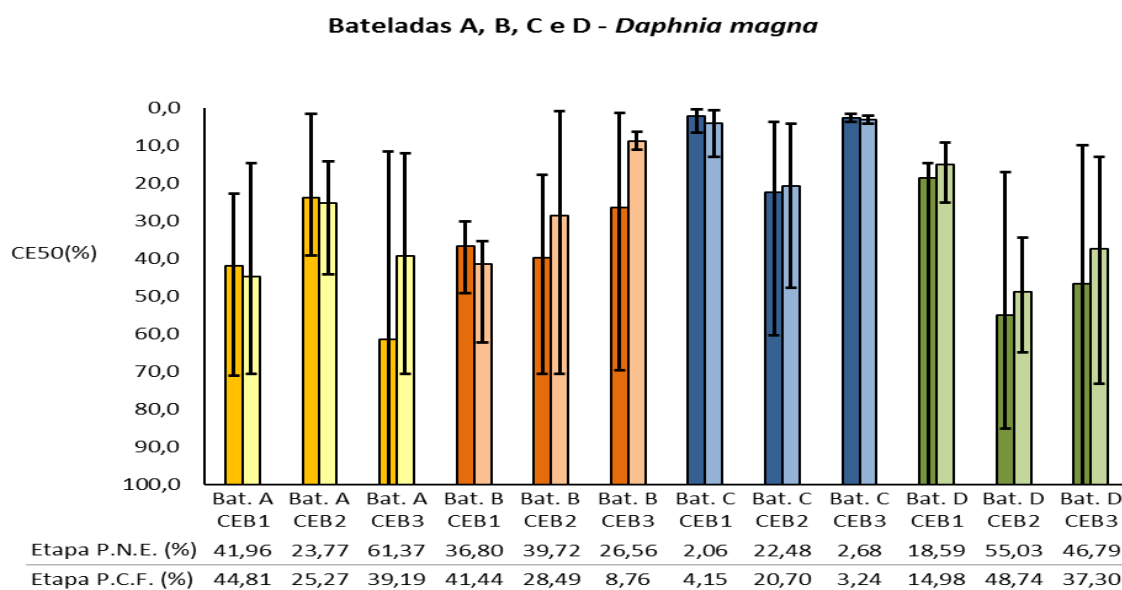


Figura 24. Resultados da etapa de caracterização da toxicidade dos efluentes não oleosos

Nota: As barras representam os limites máximos e mínimos dos resultados dos ensaios de toxicidade para cada uma das CEBs avaliadas nos tratamentos. Bateladas A (amarelo), B (laranja), C (azul) e D (verde).

Ao avaliar as variações da toxicidade (CE50) em CEBs similares, porém coletadas em períodos distintos (I, II, e III), constata-se que, entre as amostras neutralizadas, uma mesma proporção de 33,3% das CEBs apresenta variabilidade expressiva, moderada e inexpressiva. No entanto, ao avaliar as CEBs das amostras coaguladas-floculadas, verifica-se que em 25% a variabilidade foi expressiva, em 33% moderada e em 42% inexpressiva.

A existência de eventos de variabilidade expressiva da toxicidade, apresentadas pelos resultados de toxicidade dos efluentes da Indústria, indica que avaliações fundamentadas em dados pontuais podem sugerir conclusões precipitadas, considerando a baixa representatividade dos resultados. Neste contexto, torna-se evidente a necessidade de uma análise que contemple diferentes períodos de produção e condições de tratamento dos efluentes, permitindo um diagnóstico de maior precisão e representatividade aos eventos existentes.

A alteração da toxicidade devido à adição do coagulante e do floculante, esteve vinculada tanto a eventos de elevação (8 tratamentos; 22,2% dos tratamentos) como de redução (11 tratamentos; 30,6% dos tratamentos). Entretanto, uma maior incidência de inalteração da toxicidade (17 tratamentos; 47,2% dos tratamentos) foi observada.

Para as amostras coaguladas e floculadas, os resultados de toxicidade de médias mais expressivas ocorreram em: CEB2 da Batelada A (CE50 = 25,27%), CEB3 da Batelada B (CE50 = 8,76%), CEB3 da Batelada C (CE50 = 3,24%) e CEB1 da Batelada D (CE50 = 14,98%). Portanto, conforme a metodologia estabelecida, as montagens das bateladas destas CEBs foram repetidas para avaliação do sistema avançado de tratamento.

Em estudo publicado por Guida *et. al.* (2004), ensaios de toxicidade foram realizados com organismos das espécies *D. magna* e *P. subcapitata* (*Selenastrum capricornutum*), expondo-os a efluentes tratados por variadas dosagens de coagulante à base de alumínio e de polímero aniônico, bem como submetendo estes organismos às concentrações residuais destes insumos. Neste estudo, os resultados indicaram um efeito tóxico dependente da dose do coagulante e do floculante, para ambas as espécies avaliadas.

Portanto, considerando as maiores incidências de inalterações da toxicidade, seguidas por elevações, após a adição de coagulante e floculante, constata-se que o uso de coagulante e de floculante pode agregar efeito tóxico aos efluentes tratados, sendo necessário o controle das dosagens destes insumos durante os tratamentos.

4.2. Resultados Caracterização da Toxicidade dos Efluentes Oleosos

Neste capítulo são apresentados os resultados de caracterização da toxicidade dos efluentes oleosos após tratamento pelo processo de evaporação. Os resultados são expressos pelo efeito tóxico manifestado aos organismos-teste dos grupos taxonômicos das algas (*Pseudokirchneriella subcaptata*) crustáceos (*Daphnia magna*) e peixes (*Pimephales promelas*), conforme apresentado na Tabela 26.

Tabela 26. Resultados de toxicidade da etapa de caracterização dos efluentes oleosos

Ponto de Coleta	<i>Pseudokirchneriella Subcaptata</i>		<i>Daphnia magna</i>		<i>Pimephales promelas</i>	
	FT	CI50(%)	FT	CE50(%)	FT	CL50(%)
Destilado Oleoso	64	14,92% (14,13–15,44%)	16384	0,006%	8	14,36 (12,22–16,87%)
Destilado Oleoso	16	13,36% (10,98–15,65%)	512	0,40% (0,34–0,47%)	32	6,70% (5,65–7,94%)
Destilado Oleoso	128	1,26% (1,21–1,29%)	131072	0,003% (0,002–0,004%)	16	15,93% (14,26–17,80%)

Os ensaios de toxicidade com algas evidenciaram efeito deletério em níveis expressivos após exposição aos efluentes oleosos tratados por evaporação. Considerando os resultados de CI50 dos ensaios realizados com 3 amostras de efluentes destilados, identificou-se um efeito inibitório sobre o crescimento algal compreendido no intervalo ($1,26\% \leq CI50 \leq 14,92\%$).

Os ensaios de toxicidade com crustáceos indicaram efeito agudo sobre a imobilidade destes organismos em uma concentração efetiva variável no intervalo ($0,006\% \leq CE50 \leq 0,40\%$).

Ao avaliar os resultados de toxicidade aguda obtidos nos ensaios com *D. magna* foi possível constatar que entre os grupos taxonômicos avaliados, os crustáceos apresentaram uma maior sensibilidade aos efluentes oleosos. Os resultados dos ensaios de toxicidade com peixes indicaram variáveis níveis de efeito agudo letal no intervalo ($6,70\% \leq CL50 \leq 15,93\%$).

Portanto, a avaliação dos resultados dos ensaios de toxicidade realizados com amostras de efluentes oleosos tratados por processo de evaporação à vácuo indicaram níveis expressivos de toxicidade para todos os grupos taxonômicos avaliados (algas, crustáceos e peixes).

Cabe salientar que, devido as diluições com as correntes de efluentes que ingressam no sistema de tratamento sanitário, bem como pela biodegradação exercida pela biomassa ativa do lodo ativado, é possível supor que as concentrações de efeito tóxico dos efluentes destilados oleosos possam ser alteradas a partir do ingresso no sistema de tratamento sanitário.

4.3. Resultados de Caracterização Analítica dos Efluentes Não Oleosos

Neste capítulo são apresentados os resultados analíticos de caracterização dos efluentes não oleosos tratados pelo processo convencional físico-químico. Para apresentação dos resultados, os parâmetros avaliados são subdivididos nos seguintes grupos de caracterização: características físicas e químicas, constituintes inorgânicos não metálicos, constituintes metálicos e constituintes orgânicos.

4.3.1. Características Físicas e Químicas

Na Tabela 27 são apresentados os valores de concentração mínima, média e máxima, bem como os coeficientes de variação do histórico de dados de caracterização dos parâmetros: pH, condutividade, sólidos dissolvidos totais (SDT), sólidos suspensos totais (SST) e dureza. Os dados referem-se aos efluentes tratados, após aplicação do processo físico-químico.

Tabela 27. Resultados de caracterização de parâmetros físicos e químicos

Parâmetro	Unidade	LD	N	Mínimo	Média	Máximo	CV
pH	-	0,01	83	5,59	7,36	8,88	0,098
Condutividade	mS/cm	0,01	12	17,70	31,42	42,00	0,251
SDT	mg/L	1,0	12	13.806,0	27.198,1	36.695,0	0,307
SST	mg/L	1,0	28	2,0	65,4	238,5	1,001
Dureza	mg/L	1,0	12	3.972,0	9.986,5	17.051,0	0,423

LD: Limite de detecção do método de análise; N: Número de amostras medidas; CV: Coeficiente de variação = desvio padrão / média.

SDT: Sólidos dissolvidos totais; SST: Sólidos suspensos totais.

Na Figura 25 é apresentado o histórico dos resultados de medições de pH.

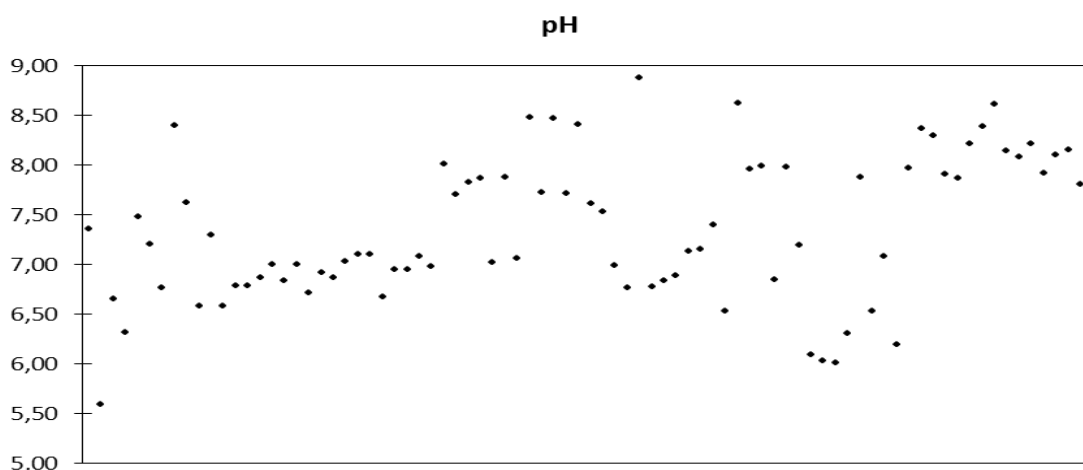


Figura 25. Resultados de pH da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos

As amostras de efluentes tratados por processo físico-químico se apresentaram em maior proporção próximas da faixa de neutralidade do pH, ou em valores levemente alcalinos, de forma a obter os níveis de solubilidade mínima dos metais.

Os pHs médio, mínimo e máximo, medidos nos efluentes da Indústria após a realização do tratamento físico-químico, foram de 7,36, 5,59 e 8,88, respectivamente. O coeficiente de variação obtido para o pH foi de 0,098, tendo sido um dos índices de menor variabilidade entre os parâmetros avaliados, o que indica uma boa precisão do resultado de média aos dados do conjunto amostral.

O gráfico da Figura 26 ilustra os resultados de condutividade obtidos para os efluentes tratados pelo processo físico-químico.

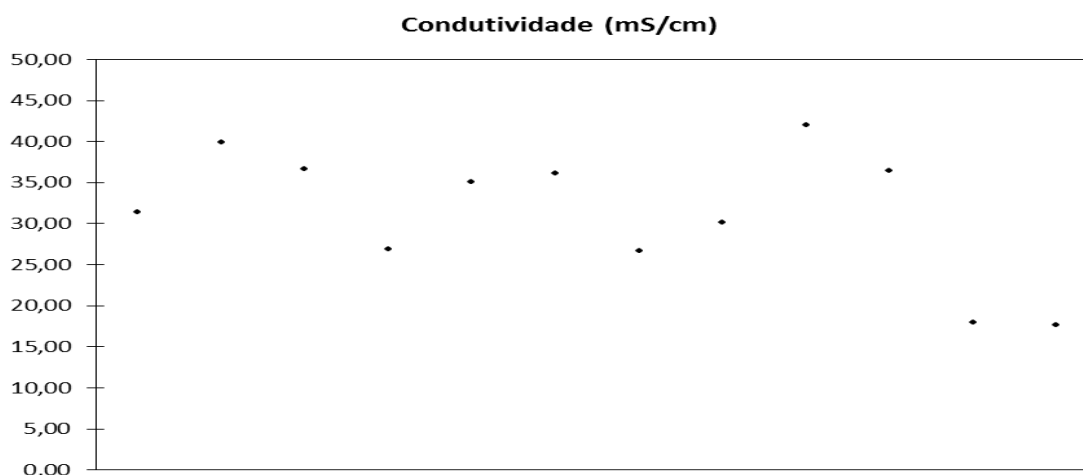


Figura 26. Resultados de condutividade da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos

A condutividade medida nos efluentes da Indústria foi caracterizada pelos seguintes valores: média de 31,42 mS/cm, 17,70 mS/cm e 42,00 mS/cm. O coeficiente de variação da condutividade dos efluentes foi classificado como baixo (0,251).

Os níveis de condutividade dos efluentes da Indústria se assemelham aos valores mais elevados apresentados por Gartiser *et al.* (2010), em estudo com efluentes tratados de galvanoplastia, os quais atingiram as condutividades máximas de 24,4 mS/cm, 28,8 mS/cm e de 39,4 mS/cm. Resultados significativamente inferiores também foram identificados no mesmo estudo com efluentes de outras indústrias galvânicas, nos quais os valores de condutividade se situaram em 1,5 mS/cm, 2,9 mS/cm e 3,7 mS/cm.

Conforme estudo de Gartiser *et al.* (2010), nos casos em que foi identificada a presença de condutividade em níveis elevados (maiores que 20,0 mS/cm) os fatores de toxicidade se situaram entre FT = 256 e 16.384 para algas, o organismo identificado pelo estudo como o mais sensível aos efluentes avaliados.

Segundo Gartiser *et al.* (2010), em alguns casos, mesmo em uma condutividade inferior foram verificados valores de FT expressivos para algas, como em uma amostra com condutividade de 2,7 mS/cm e FT = 48, assim como em outra amostra de 7,8 mS/cm e FT = 64. Entretanto, cabe salientar que nas duas únicas amostras que apresentaram FT = 1 para algas, a condutividade medida foi de apenas 1,9 mS/cm e 3,1 mS/cm.

O efeito tóxico observado para os crustáceos também foi possivelmente influenciado pela elevada condutividade do efluente. De acordo com a U.S. EPA (1992), a expressiva presença de íons dissolvidos pode contribuir para a toxicidade aguda de crustáceos quando a condutividade excede o valor de 3,0 mS/cm. Entretanto, em avaliação de toxicidade crônica, valores de condutividade de apenas 1,0 mS/cm já podem repercutir em efeito observado (CEO) para esta mesma espécie.

Em estudo de Gartiser *et al.* (2010), com efluentes tratados de galvanoplastia, os fatores de toxicidade (FT) mais elevados para *D. magna* foram identificados justamente nas amostras que apresentaram níveis expressivos de condutividade. Nestas amostras, os ensaios de toxicidade de efeito agudo para crustáceos indicaram FT de 16, 64 e 128, para condutividade situada no intervalo entre (24,4 e 39,4 mS/cm). Diante destes resultados, é possível constatar similaridade entre os valores obtidos pelo presente estudo e por Gartiser *et al.* (2010), no que se refere aos intervalos de dados de efeito tóxico agudo para *D. magna* e de condutividade. Cabe ainda salientar que apenas em efluentes com condutividade inferior a 11,0 mS/cm foram constatados resultados de $FT \leq 1$ para crustáceos (Gartiser *et al.*, 2010).

Elevados níveis de condutividade também podem influenciar na toxicidade durante ensaios realizados com peixes. Conforme estudo da U.S. EPA (1992), condutividades de 6 mS/cm e 3 mS/cm são capazes de gerar efeito deletério para *P. promelas* em níveis agudo (CL50) e crônico (CEO), respectivamente.

De acordo com dados do estudo de Gartiser *et al.* (2010) uma elevada toxicidade, exercida sobre peixes recém eclodidos, também esteve associada com amostras de maior condutividade, manifestada em FT de 32, 64 e 1.024. No entanto, uma expressiva toxicidade (FT = 96) também foi reportada em efluente de condutividade inferior (11,7 mS/cm). Cabe salientar que para estes ensaios com peixes, a maior parcela dos efluentes exerceu efeito tóxico no intervalo entre FT = 1 e 4.

A presença de expressiva concentração de sais dissolvidos, demonstrada pelos resultados de condutividade, também foi manifestada nas elevadas concentrações de SDT, conforme apresentado na Figura 27.

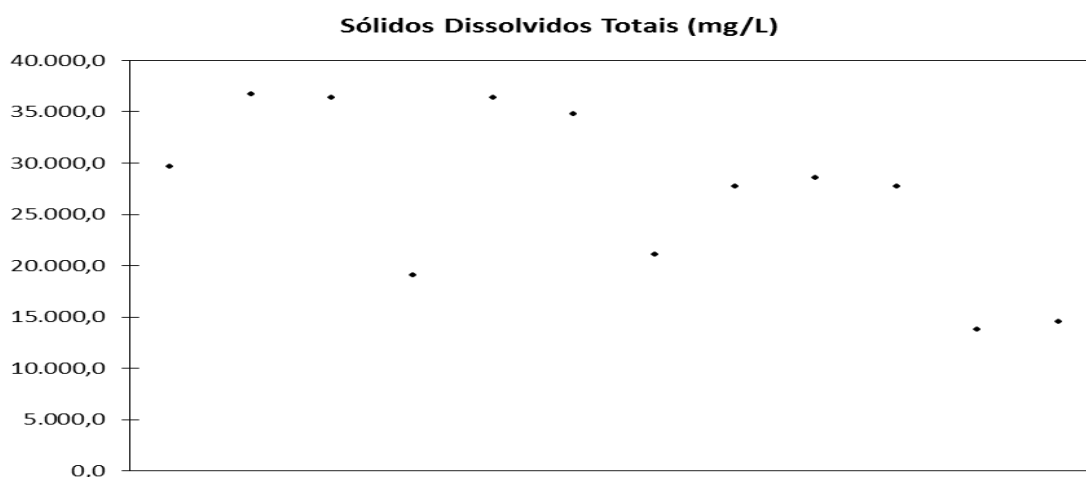


Figura 27. Resultados de SDT da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos

Os elevados valores de SDT, mantidos nos efluentes tratados pelo processo físico-químico, condizem com o aumento esperado da concentração de sais dissolvidos em virtude da inserção de insumos durante os tratamentos (Metcalf & Eddy, 2003).

Os valores de SDT obtidos durante a etapa de caracterização analítica dos efluentes indicaram uma concentração média de 27.198,1 mg/L, mínima de 13.806,1 mg/L e máxima de 36.695,0 mg/L. Com relação a variabilidade da presença de SDT, foi possível identificar um coeficiente de variação (CV) moderado (0,307).

Na Figura 28 são apresentados os resultados de caracterização das concentrações de SST nos efluentes tratados não oleosos.

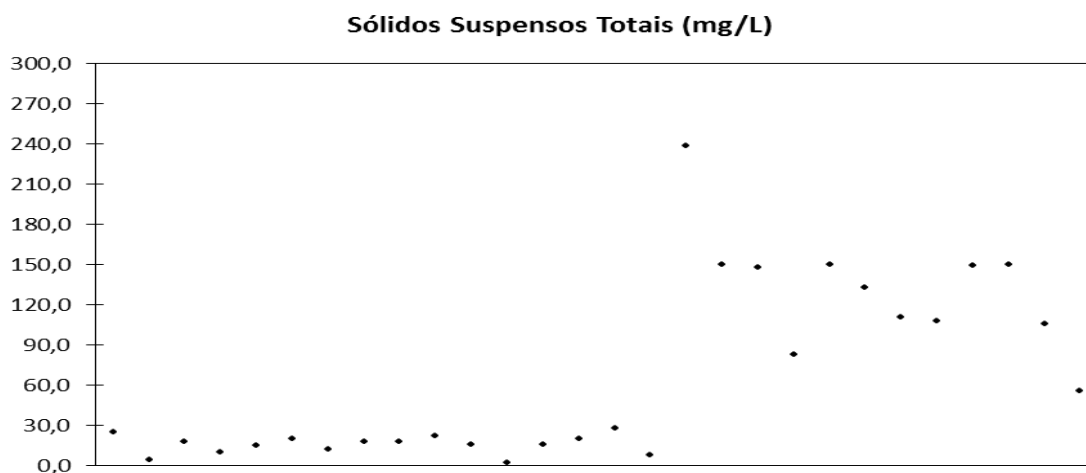


Figura 28. Resultados de SST da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos

A concentração de sólidos suspensos totais (SST), avaliada na etapa de caracterização analítica dos efluentes da Indústria, apresentou em média a concentração de 65,4 mg/L de SST e com valores de mínimo e de máximo de 2,0 mg/L e 238,5 mg/L, respectivamente. A concentração de SST do conjunto de dados amostrados apresentou uma alta variabilidade, haja vista o coeficiente de variação de 1,001.

Em documento da U.S EPA (2000) são divulgados dados analíticos de um conjunto de amostras de efluentes oriundos de indústrias de manufatura de metais, tratados em etapas similares às aplicadas pelo processo físico-químico da Indústria, sendo reportados valores de SST no intervalo entre 1 e 68 mg/L.

Apesar de a mesma metodologia analítica ter sido aplicada para todos os dados de SST obtidos durante a campanha amostral realizada no presente estudo, um aumento repentino da sua concentração foi identificado após a alteração do laboratório executor das análises. Neste sentido, recomenda-se a identificação das causas vinculadas com a expressiva diferença observada entre os valores de SST.

O gráfico da Figura 29 ilustra os resultados de dureza dos efluentes tratados pelo processo físico-químico.

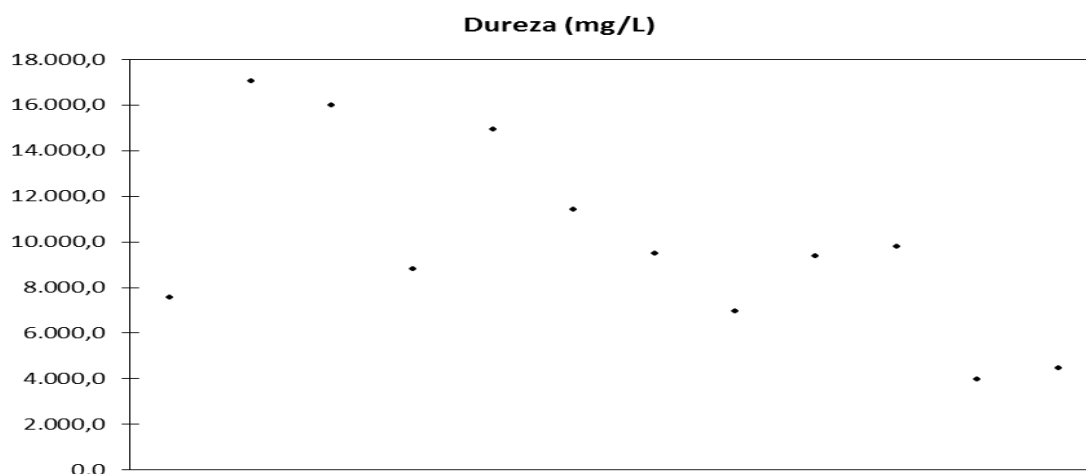


Figura 29. Resultados de dureza da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos

A caracterização da dureza dos efluentes tratados indicou valores de média em 9.986,5 mg/L, mínimo em 3.972,0 mg/L, máximo em 17.051,0 mg/L e CV de 0,423. Portanto, os efluentes da Indústria podem ser classificados como de moderada variabilidade e elevada dureza, considerando que o valor de mínimo atingiu um nível de dureza maior que dez vezes o valor de referência de águas consideradas muito duras (350 mg/L).

Conforme citações da U.S. EPA (1985) e de Rattner & Heath (1995), é desejável a inserção de carbonato de cálcio e consequente elevação da dureza durante o tratamento de efluentes, tendo em vista que o aumento da sua concentração está associado com a redução da toxicidade de diversos metais. No entanto, cabe ponderar que os níveis de concentração de dureza, característicos dos efluentes da Indústria, chegam a exceder em mais de 100 vezes as concentrações de carbonato de cálcio utilizadas em águas de diluição de ensaios de toxicidade, sendo estas águas de diluição próprias à manutenção de condições adequadas de vida aquática.

A elevada dureza apresentada pelos efluentes tratados foi atribuída principalmente a expressiva quantidade de cal hidratada adicionada aos tratamentos para alteração do pH.

4.3.2. Constituintes Inorgânicos Não Metálicos

A Tabela 28 apresenta as concentrações mínimas, médias e máximas, assim como os coeficientes de variação, dos parâmetros vinculados aos constituintes inorgânicos não metálicos, presentes nos efluentes tratados pelo processo físico-químico.

Tabela 28. Resultados de caracterização de constituintes inorgânicos não metálicos

Parâmetro	Unidade	LD	N	Mínimo	Média	Máximo	CV
Cianeto	mg/L	0,025	84	0,025	0,025	0,025	0,000
Cloretos	mg/L	1,5	12	2.019,0	4.444,6	7.901,0	0,493
Nitratos	mg/L	0,2	12	0,7	198,8	349,0	0,566
Sulfatos	mg/L	2,0	12	234,9	913,2	1.709,9	0,537
Nitrogênio Amoniacal	mg/L	0,40	34	0,40	2,77	18,30	1,704

LD: Limite de detecção do método de análise; N: Número de amostras medidas; CV: Coeficiente de variação = desvio padrão / média.

Cianeto não foi detectado em nenhum dos efluentes avaliados durante todo o período de amostragem da etapa de caracterização analítica, considerando o limite de detecção do método de análise (0,025 mg/L). A ausência de concentrações detectáveis de cianeto nos efluentes indicou que houve um favorável desempenho dos tratamentos durante a etapa de oxidação, promovida por hipoclorito de sódio, bem como um satisfatório controle operacional através da manutenção do potencial redox abaixo de 300 mV.

A concentração de cianeto dos efluentes tratados da Indústria são inferiores a maioria dos valores divulgados pela U.S. EPA (2000), em estudo direcionado para águas residuárias de constituição e tratamento similares aos aplicados neste estudo. Contudo, na referida publicação se constata uma expressiva variabilidade na concentração de cianeto entre as diferentes indústrias avaliadas, ocorrendo valores entre 0,49 – 0,99 mg/L em uma unidade fabril, bem como constantes e menores que 0,1 mg/L em outra fábrica.

Em estudo de Ewell *et al.* (1986), foi avaliada a toxicidade do cianeto de sódio, após exposição de *D. magna* por 96 horas, onde identificou-se uma CE50 na concentração de 0,170 mg/L.

Ensaio de toxicidade com peixes da espécie *P. promelas*, executados em sistema de fluxo contínuo, indicaram uma CL50 de 0,115 mg/L para cianeto de sódio (Broderius & Smith, 1977). Em ensaio de toxicidade de sistema estático, Henderson *et al.* (1961) obteve uma CL50 de 0,230 mg/L, para a mesma espécie de peixe e composto químico, enquanto Goode *et al.* (1977) constatou uma CL50 de 0,230 mg/L para cianeto de potássio.

Em ensaio com cianeto de potássio, Lee (1976) obteve para *D. magna* uma CE50 de 0,091 mg/L durante 24 horas de exposição, bem como uma CE50 de 0,081 mg/L para ensaio de 48 horas.

Com base nas referências citadas e no histórico dos resultados de cianeto obtidos pelo presente estudo é possível considerar que a execução dos tratamentos de efluentes possibilitou reduzir a concentração de cianeto, em níveis inferiores aos valores de efeito agudo reportados aos sais de cianeto, sobre espécies de crustáceos e peixes.

O gráfico da Figura 30 ilustra os resultados do histórico das concentrações de cloretos nos efluentes tratados pelo processo físico-químico.

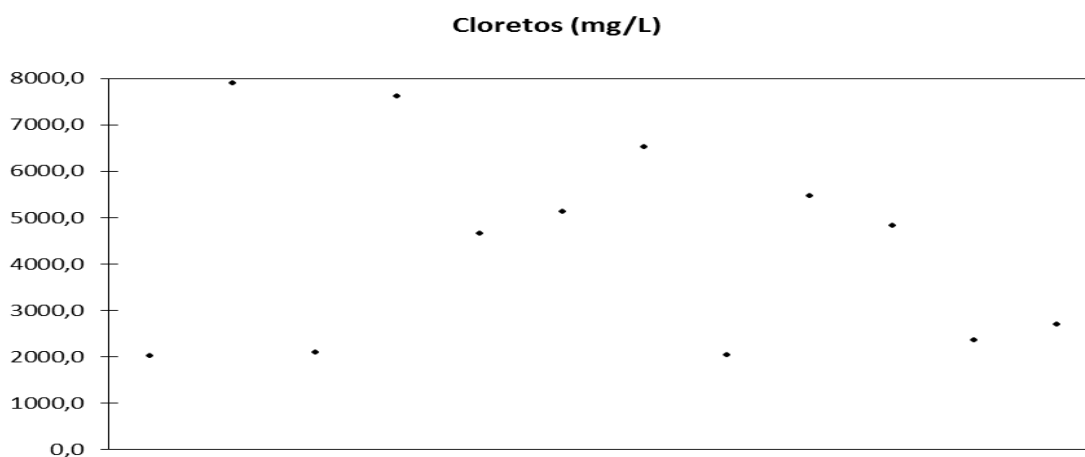


Figura 30. Resultados de cloretos da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos

A presença de cloretos nos efluentes da Indústria foi caracterizada pelas concentrações média de 4.444,6 mg/L, mínima de 2.019,0 mg/L e máxima de 7.901,0 mg/L. O histórico dos resultados de cloretos apresentou um coeficiente de variação moderado (0,493).

As concentrações de efeito tóxico, vinculadas à presença de sais metálicos contendo cloretos, nitratos e sulfatos, podem variar em função da natureza dos cátions aos quais estes ânions possam estar ligados. Por tal razão, os níveis de efeito tóxico relacionados aos compostos químicos que agregam estes ânions são discutidos no Capítulo 4.3.3, referente aos constituintes metálicos dos efluentes.

Apesar de a inserção de hipoclorito de sódio ter se mostrado efetiva para a oxidação do cianeto, uma eventual quantidade adicional inserida no tratamento pode contribuir para o efeito tóxico agregado aos efluentes. Conforme resultados obtidos por Manning *et al.* (1996), a imobilidade de crustáceos da espécie *C. dubia*, expostos ao hipoclorito de sódio, foi manifestada na CE50 de 0,120 mg/L, através de ensaio estático agudo de 24 horas de duração. Ademais, os referidos autores avaliaram a toxicidade do hipoclorito de sódio pela exposição da mesma espécie de crustáceos em ensaio crônico de 10 dias de duração, por sistema semi-

estático, no qual o efeito deletério foi avaliado com base na reprodução dos organismos, sendo identificada uma CEO de 0,066 mg/L e uma CENO de 0,048 mg/L. Em avaliação do efeito letal ocasionado pelo hipoclorito de sódio em peixes da espécie *P. promelas*, através de ensaio de toxicidade em fluxo-contínuo de 96 horas de exposição, Wilde *et al.* (1983a) e Wilde *et al.* (1983b) constataram CL50 de 0,180 mg/L e CL50 de 0,080 mg/L, respectivamente.

A Figura 31 apresenta os resultados de nitratos dos efluentes tratados pelo processo físico-químico.

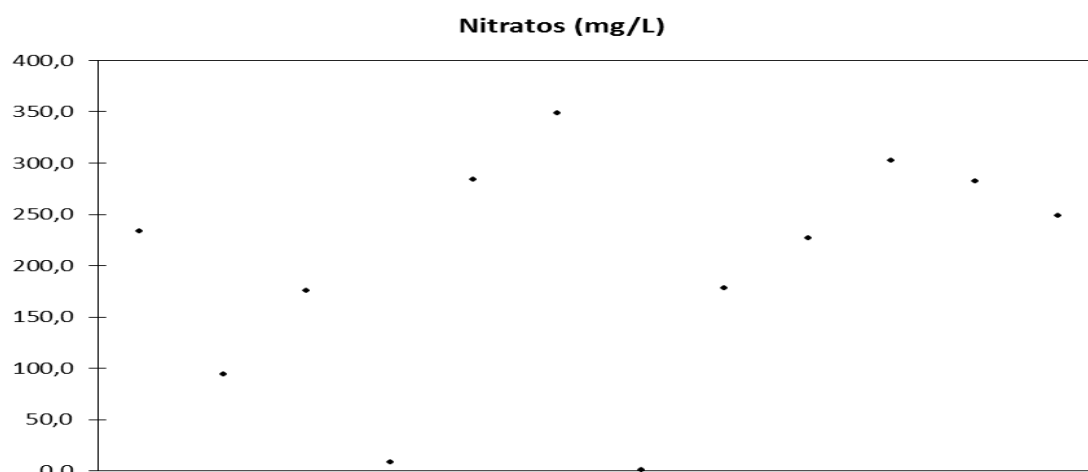


Figura 31. Resultados de nitratos da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos

A concentração de nitratos nos efluentes tratados da Indústria apresentou em média o resultado de 198,8 mg/L. Para os valores de mínimo e máximo foram identificadas as concentrações de 0,7 mg/L e 349,0 mg/L, respectivamente. O coeficiente de variação do histórico de resultados de nitratos foi de 0,566, sendo considerado moderado.

As concentrações de sulfatos nos efluentes tratados da Indústria são apresentadas na Figura 32.

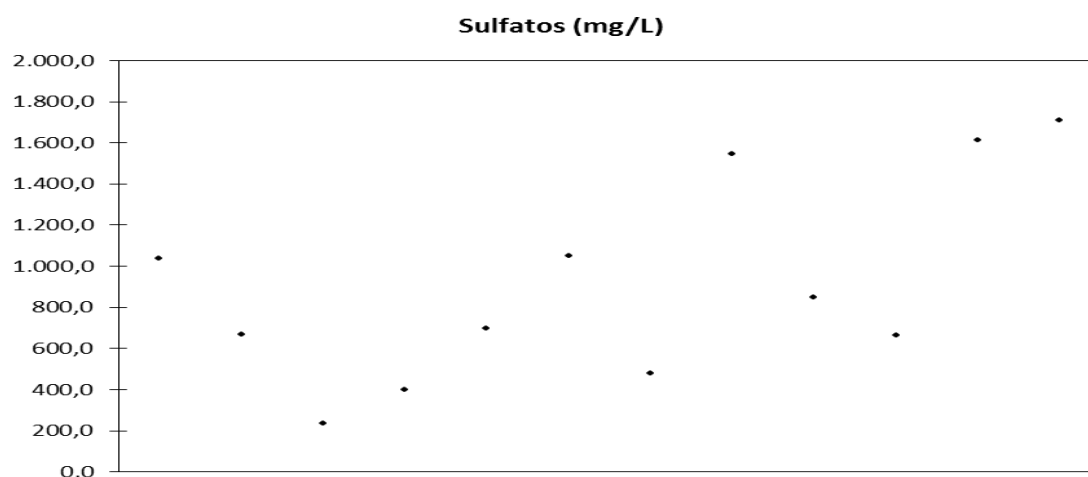


Figura 32. Resultados de sulfatos da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos

Pela análise do conjunto de dados das concentrações de sulfatos foram identificados valores de média de 913,2 mg/L, mínimo de 234,9 mg/L e máximo de 1.709,9 mg/L, em um coeficiente de variação moderado de 0,537.

Considerando as elevadas concentrações de cloretos, nitratos e sulfatos, observadas pelos seus históricos de resultados, é possível supor que uma representativa parcela dos sólidos dissolvidos identificados nos efluentes se apresenta sob a forma destes ânions.

O histórico das concentrações de nitrogênio amoniacal é apresentado na Figura 33.

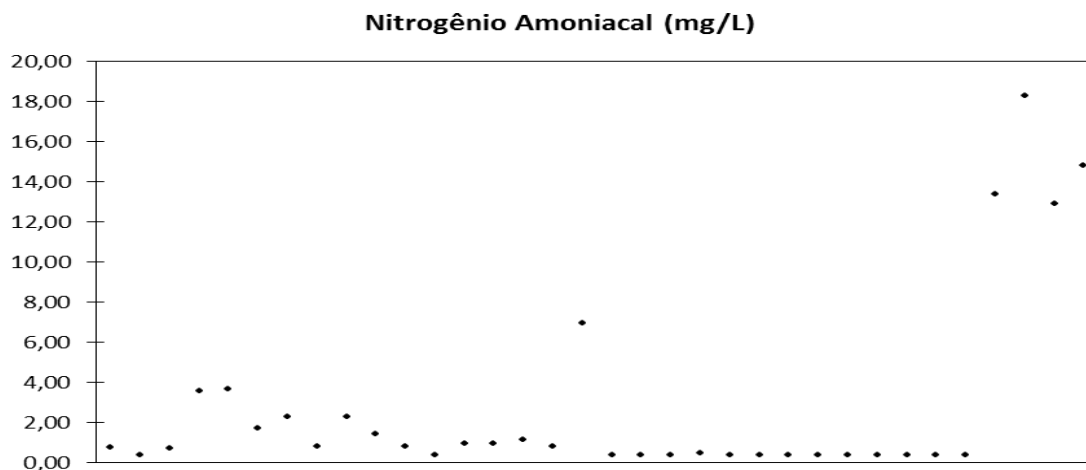
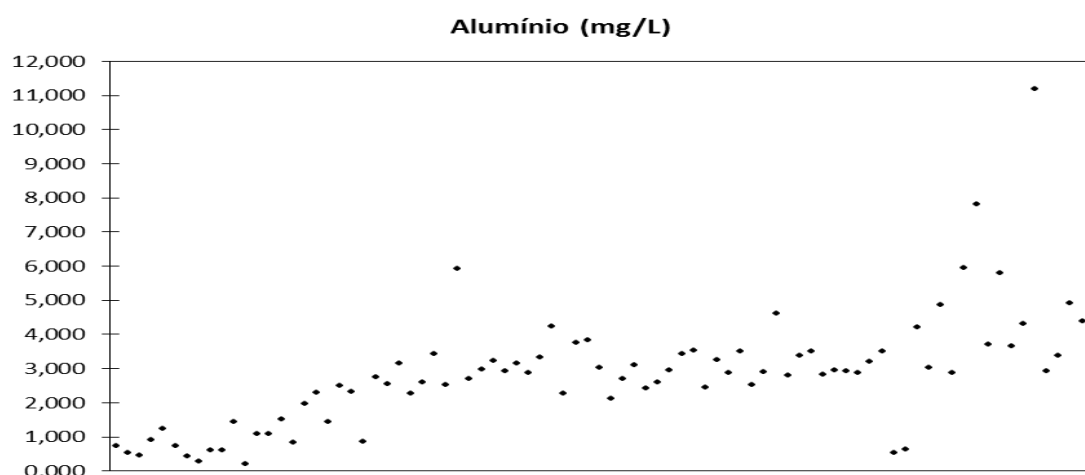


Tabela 29. Resultados de caracterização de constituintes metálicos

Parâmetro	Unidade	LD	N	Mínimo	Média	Máximo	CV
Alumínio	mg/L	0,100	84	0,207	2,827	11,190	0,599
Boro	mg/L	0,115	12	0,397	3,245	6,228	0,687
Cobre	mg/L	0,002	84	0,002	1,206	17,290	2,010
Cromo	mg/L	0,015	83	0,015	0,111	1,169	1,983
Cromo VI	mg/L	0,0005	12	0,0005	0,0005	0,0005	0,000
Ferro	mg/L	0,105	83	0,105	0,296	1,775	1,046
Magnésio	mg/L	0,006	12	10,24	25,54	37,80	0,344
Níquel	mg/L	0,008	34	0,008	0,911	9,515	2,521
Sílica	mg/L	0,10	12	8,27	20,38	42,16	0,527
Zinco	mg/L	0,100	84	0,100	0,273	3,840	1,579

LD: Limite de detecção do método de análise; N: Número de amostras medidas;
CV: Coeficiente de variação = desvio padrão / média.

Na Figura 34 são apresentados os resultados de caracterização da concentração de alumínio nos efluentes não oleosos tratados pelo processo físico-químico.

**Figura 34.** Resultados de alumínio da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos

As concentrações média, mínima e máxima, identificadas para o parâmetro alumínio, foram de 2,827 mg/L, 0,207 mg/L e 11,190 mg/L, respectivamente. A variabilidade da concentração de alumínio ($CV = 0,599$) foi considerada moderada.

Ensaio de toxicidade estáticos de 96 horas de duração com algas da espécie *P. subcapitata*, realizados por exposição ao policloreto de alumínio, indicaram uma CI_{50} em 91,4 mg/L do referido composto químico (Gregor *et al.*, 2008).

Durante ensaios de toxicidade de 96 horas de duração, em sistema de exposição estático ao cloreto de alumínio, Griffitt *et al.*, (2008) constatou efeito tóxico para *P. subcapitata* na concentração de 8,3 mg/L. Alguns estudos indicam a manifestação de efeito tóxico do cloreto de alumínio em crustáceos, mesmo em concentração inferior a indicada por Griffitt *et al.*,

(2008) para algas. Em ensaio estático de 48 horas de duração para a espécie *C. dubia*, Mc Cauley *et al.*, (1986) constatou efeito agudo (CE50) exercido por cloreto de alumínio na concentração de 1,50 mg/L. Para outro ensaio em condições similares, porém com a espécie *D. pulex*, Griffitt *et al.*, (2008) identificou uma CE50 em 3,60 mg/L de cloreto de alumínio.

Para o sal de alumínio na forma de sulfato, Belabed *et al.*, (1986) identificou uma CE50 em 8 mg/L de sulfato de alumínio. através de ensaio de 48 horas de duração com *D. magna*.

Ensaio de toxicidade realizados com peixes também indicaram efeito deletério pela exposição destes organismos a concentrações moderadas de sais de alumínio. Mayer & Ellersieck (1986) identificaram uma CL50 de 4,40 mg/L para sulfato de alumínio e de 4,25 mg/L para nitrato de alumínio, em ensaios estáticos de 96 horas de duração, realizados com peixes da espécie *P. promelas*. Griffitt *et al.*, (2008) constatou uma CL50 para *D. rerio* em 7,92 mg/L de cloreto de alumínio, em ensaio semi-estático de 48 horas de duração.

Diante dos resultados de alumínio obtidos no presente estudo, é possível constatar que o intervalo de valores medido nos efluentes se situa próximo de concentrações tóxicas citadas na literatura, para sais de alumínio possivelmente existentes nos efluentes. Neste contexto, o intervalo das concentrações de alumínio se apresenta em níveis de alerta, no que se refere a potencial contribuição destes compostos para toxicidade dos efluentes.

A Figura 35 apresenta o histórico das concentrações de boro nos efluentes tratados.

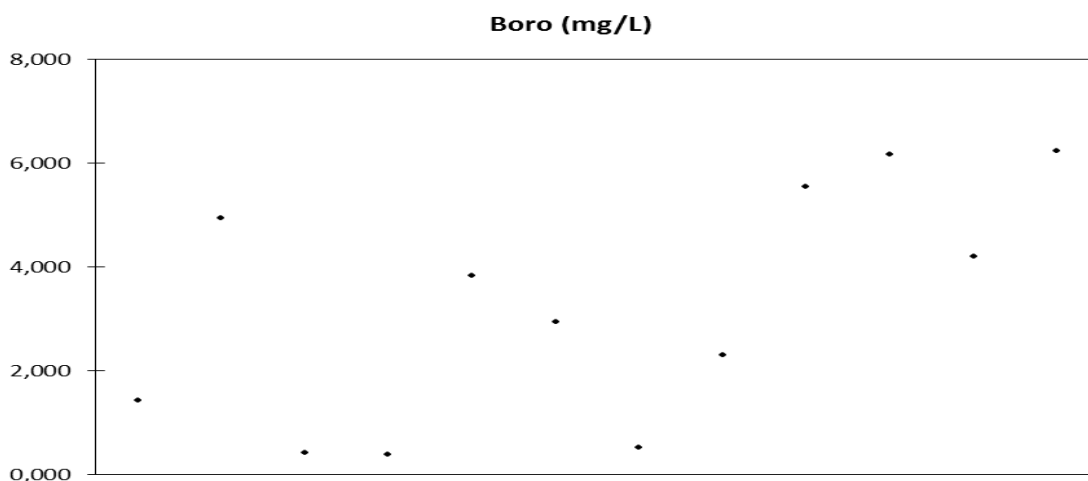


Figura 35. Resultados de boro da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos

A caracterização da presença de boro nos efluentes tratados não oleosos foi representada pela concentração média de 3,245 mg/L, mínima de 0,397 mg/L e máxima de 6,228 mg/L, e uma variabilidade moderada, haja visto o coeficiente de variação obtido de 0,687.

Ensaio de toxicidade estáticos de 96 horas de duração, realizados com algas da espécie *P. subcapitata*, indicaram uma toxicidade (CI50) de 15,4 mg/L para o composto químico tetraborato de sódio (Hickey *et al.*, 1991).

Para crustáceos da espécie *D. magna*, o tetraborato de sódio apresentou efeito tóxico somente em concentrações superiores, sendo identificada uma CE50 apenas com 141,0 mg/L do composto químico, em ensaio semi estático de 48 horas de duração (Maier, 1991). Para ensaio estático de 24 horas de duração com *D. magna*, o efeito (CE50) de tetraborato de sódio foi observado apenas em 340,0 mg/L (Bringmann & Kuhn, 1977).

Considerando os dados das referidas citações, observa-se que a toxicidade do boro, exercida através do tetraborato de sódio, ocorre em concentrações de efeito de inibição para algas (CI50) superiores aos valores de boro medidos nas análises dos efluentes da Indústria. Além disso, para *D. magna* a toxicidade de boro foi manifestada somente em concentração expressivamente acima dos indicadores de referência tóxica para alga *P. subcapitata*, o que sugere uma maior sensibilidade das algas pela exposição ao boro.

Os resultados de caracterização de cobre nos efluentes tratados pelo processo físico-químico são apresentados na Figura 36.

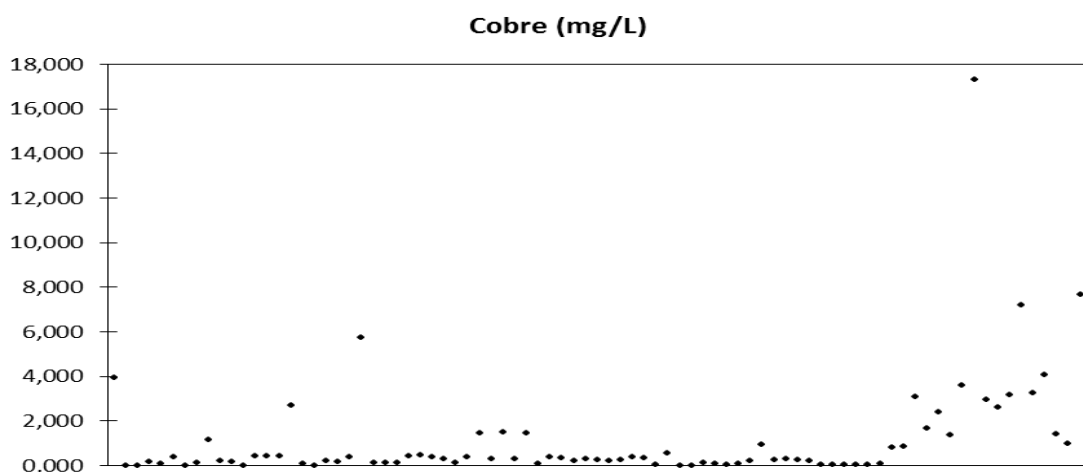


Figura 36. Resultados de cobre da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos

Os valores de concentração média, mínima e máxima de cobre foram de 1,206 mg/L, 0,002 mg/L e 17,290 mg/L, respectivamente. A presença de cobre nos efluentes da Indústria apresentou alta variabilidade, considerando o coeficiente de variação obtido de 2,010.

As concentrações mínima e média, obtidas para caracterização da presença de cobre nos efluentes da Indústria, estão compreendidas em intervalo de dados típicos, divulgados pela U.S. EPA (2000) para outras 45 amostras de efluentes, distribuídas entre 9 indústrias de cenários de geração e tratamento de efluentes semelhantes aos existentes na Indústria. No entanto, o valor máximo da concentração de cobre dos efluentes da Indústria (17,290 mg/L) superou substancialmente ao maior valor encontrado no conjunto amostral reportado na referida literatura (1,430 mg/L).

De Schamphelaere *et al.* (2005a) identificou através de ensaios de toxicidade estáticos com algas da espécie *P. subcapitata*, expostas a presença de cobre dissociado durante 72 horas, um valor de CI50 na concentração de 0,018 mg/L do referido metal. Através de ensaios de toxicidade com o mesmo composto químico, organismo-teste, sistema de exposição e duração, Yang *et al.* (2008) obteve valores de menor concentração de efeito observado (CEO) de 0,010 mg/L e de maior concentração de efeito não observado (CENO) de 0,003 mg/L. Para crustáceos da espécie *C. dubia*, Markich *et al.* (2005) constatou uma CE50 de 0,044 mg/L, em ensaio estático de 48 horas de exposição. Murray-Gulde *et al.* (2002) obteve uma CL50 de 0,201 mg/L de cobre, em ensaio estático de 96 horas de exposição de peixes da espécie *P. promelas*.

Para ensaio de toxicidade estático de 96 horas de duração, realizado com acetato de cobre, Curtis *et al.* (1978) identificou efeito letal (CL50) para peixes da espécie *P. promelas* na concentração de 0,140 mg/L.

Em avaliação da taxa de crescimento de população algal, Arouja *et al.* (2009) obteve concentração de efeito não observado (CENO) de 0,241 mg/L pela exposição da espécie *P. subcapitata* ao óxido de cobre, em ensaios estáticos de 72 horas de duração.

No que se refere ao composto químico cloreto de cobre, De Schamphelaere *et al.* (2003) obteve uma CI50 de 0,029 mg/L para *P. subcapitata*, em ensaio de sistema estático de 72 horas de duração, enquanto Sofyan (2004) identificou uma CI50 em 0,072 mg/L para a mesma espécie algal, sistema de exposição e duração de ensaio. Para o mesmo composto químico e sistema de exposição, porém em ensaios de 96 horas de duração com crustáceos da espécie *C. dubia*, Carlson *et al.* (1986) obteve uma CE50 na concentração de 0,018 mg/L, e uma CL50 de 0,055 mg/L para peixes da espécie *P. promelas*. Conforme estudo de Griffitt *et al.* (2008), ensaios de toxicidade realizados com crustáceos da espécie *Daphnia pulex*, expostos durante 48 horas ao cloreto de cobre em sistema estático, apresentaram uma CE50 de 0,009 mg/L. Em ensaios conduzidos com peixes da espécie *D. rerio*, Griffitt *et al.* (2008) obteve CL50 em 0,130 mg/L do mesmo composto químico, em ensaio semi-estático de 48 horas de duração.

Em ensaios de toxicidade de sistemas semi-estáticos, utilizando crustáceos da espécie *C. dubia*, Cowgill & Milazzo (1991) obtiveram valores de CE50, pela exposição ao nitrato de cobre, nas concentrações de 0,286 mg/L (48 horas de duração) e 0,138 mg/L (96 horas de duração). Em sistema estático, Spehar & Fiandt (1986) identificaram uma CE50 de 0,066 mg/L para *C. dubia*, após 48 horas de exposição. Para ensaios de fluxo contínuo de 96 horas,

com peixes da espécie *P. promelas*, Spehar & Fiandt (1986) obtiveram uma CL50 de 0,096 mg/L.

Para o composto químico sulfato de cobre, Murray-Gulde *et al.* (2002) obteve uma CI50 de 0,021 mg/L, em ensaio estático de 96 horas de duração com algas da espécie *P. subcapitata*. Barata *et al.* (2006) constatou através de ensaios estáticos de 48 horas de exposição de *D. magna*, uma CE50 de 0,042 mg/L. Para ensaios semi-estáticos de 72 horas de exposição de peixes *P. promelas*, Buhl (2002) identificou uma CL50 de 0,487 mg/L.

Considerando os resultados de cobre obtidos pelo histórico dos efluentes da Indústria e os dados de toxicidade identificados em literatura, referentes a compostos químicos contendo cobre, é possível considerar que os níveis de ocorrência de cobre podem contribuir para toxicidade observada nos efluentes.

Na Figura 37 são apresentados os resultados de concentração de cromo dos efluentes tratados pelo processo físico-químico.

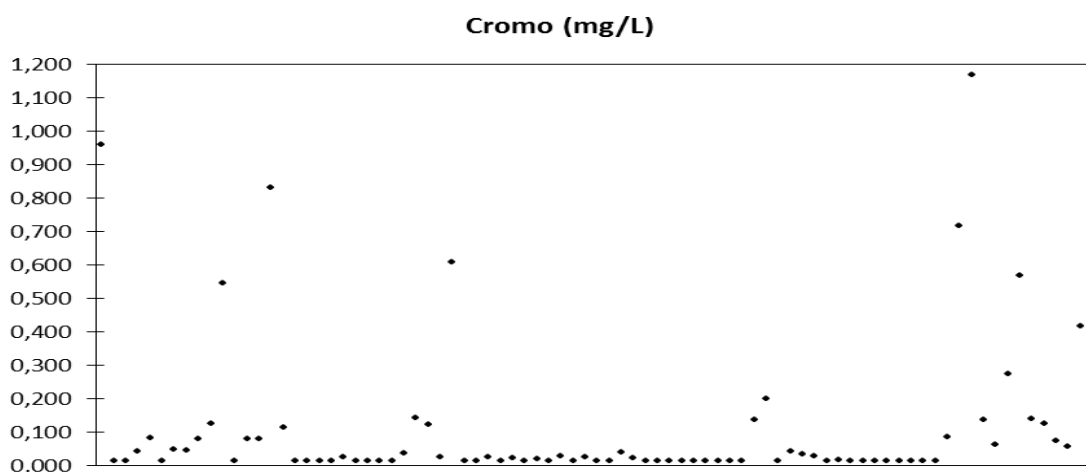


Figura 37. Resultados de cromo da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos

O cromo foi identificado nas concentrações média de 0,111 mg/L, mínima de 0,015 mg/L e máxima de 1,169 mg/L. Baseado no coeficiente de variação obtido para o cromo ($CV = 1,983$) é possível afirmar que os resultados apresentam uma alta variabilidade, comparados com os demais parâmetros avaliados.

Em comparação com os dados divulgados pela U.S. EPA (2000), é possível afirmar que as concentrações mínima, média e máxima de cromo, do histórico de caracterização dos efluentes da Indústria, se assemelham aos valores encontrados para efluentes de característica e tratamento similares. Conforme dados da referida literatura, as concentrações de cromo variam de modo representativo entre diferentes indústrias de manufatura de metais, sendo encontrados desde intervalos de valores entre 0,013 – 0,029 mg/L, até 0,395 – 4,65 mg/L.

A exposição de organismos aquáticos ao cromo na forma dissociada pode ocasionar efeitos deletérios mesmo em concentrações reduzidas. Em estudo de Mount & Norberg (1984), crustáceos da espécie *D. magna* foram expostos a cromo dissociado, em ensaio de toxicidade agudo de 48 horas de duração e sistema estático, sendo observada uma CE50 na concentração de 0,048 mg/L do referido metal. Em ensaio de toxicidade crônica de 7 dias de exposição em sistema semi-estático, onde foi avaliado o efeito da exposição de cromo no crescimento de peixes da espécie *P. promelas*, Pickering (1988) obteve valores de CEO = 6,000 mg/L e de CENO = 3,000 mg/L.

Ensaio de toxicidade realizados por Ritcher (1982) com cloreto de cromo indicaram uma inibição do crescimento algal para espécie *P. subcapitata* em uma CI50 de 0,397 mg/L, após exposição durante 96 horas em sistema estático. Guilhermino *et al.* (1997) obteve uma CE50 de 9,108 mg/L após exposição de *D. magna* ao cloreto de cromo durante 48 horas em sistema estático. No entanto, quando avaliado o efeito do cloreto de cromo sobre a reprodução de *D. magna*, em exposição durante 21 dias em sistema semi-estático, Biesinger & Christensen (1972) constataram uma CE50 em apenas 0,600 mg/L do referido composto químico.

Em ensaio de toxicidade de sistema estático, no qual *D. magna* foi exposta ao sulfato de cromo, Dowden & Bennett (1965), obtiveram uma CE50 de 0,030 mg/L em 48 horas de exposição e de 0,100 mg/L em 24 horas de exposição.

Sofyan (2004) identificou uma CI50 de 0,047 mg/L de nitrato de cromo, em avaliação da inibição do crescimento algal, após exposição de *P. subcapitata* durante 96 horas em sistema estático, enquanto para *D. magna* foi avaliado o efeito sobre a reprodução da população exposta durante 7 dias, em sistema semi-estático, sendo verificados os valores de menor concentração de efeito observado (CEO) de 0,040 mg/L e de maior concentração de efeito não observado (CENO) de 0,020 mg/L.

Baseado nas concentrações de cromo dos efluentes da Indústria e nos dados de toxicidade de literatura, é possível identificar concentrações de cromo em níveis de efeito potencialmente tóxico.

Não foi detectada a presença de cromo hexavalente em nenhuma das amostras de efluente tratado pelo processo físico-químico, considerando o limite de detecção do método de análise (0,0005 mg/L), o que indicou uma eficaz redução do cromo através da adição do sulfito de sódio ao tratamento.

O cromo VI pode exercer efeito deletério aos organismos aquáticos mesmo em níveis de concentração reduzida. Em estudo de toxicidade aguda conduzido por Baral *et al.* (2006) com trióxido de cromo, foi constatada a ocorrência de imobilidade para *C. dubia*, em exposição de sistema estático de 48 horas, nas concentrações CE50 = 0,145 mg/L e CENO = 0,111 mg/L. Através de ensaios semi-estáticos de efeito crônico, nos quais foi avaliado o efeito do trióxido de cromo sobre a reprodução de *C. dubia*, Baral *et al.* (2006) ainda constataram uma CE50 de 0,037 mg/L e CENO de 0,015 mg/L, após exposição de 7 dias. Em ensaios agudos com peixes da espécie *P. promelas*, Baral *et al.* (2006) obtiveram uma CL50 de 22,464 mg/L e CENO de 6,950 mg/L, após exposições de 48 horas em sistema semi-estático.

Para o cromo VI na forma de dicromato de potássio, Benhra *et al.* (1997) obteve uma CI50 de 0,139 mg/L para *P. subcapitata* após exposição de 72 horas em sistema estático. Ensaios com crustáceos da espécie *D. magna*, conduzidos por Mohammed (2007) indicaram uma CE50 de 0,250 mg/L após exposição de 48 horas em sistema estático. Contudo, conforme Jop *et al.* (1987) para peixes da espécie *P. promelas*, um efeito letal (CL50) foi observado apenas na concentração de 34,000 mg/L de dicromato de potássio, após exposição de 72 horas em sistema estático.

Os resultados de cromo VI dos efluentes da Indústria indicam que a sua presença, nos níveis obtidos para os efluentes tratados, é satisfatória a manutenção das condições de vida aquática, levando em consideração que os valores de toxicidade do cromo VI, obtidos pelas referências literárias, se apresentam em concentrações acima dos valores medidos nos efluentes.

O gráfico da Figura 38 apresenta os resultados das concentrações de ferro medidas nos efluentes da Indústria.

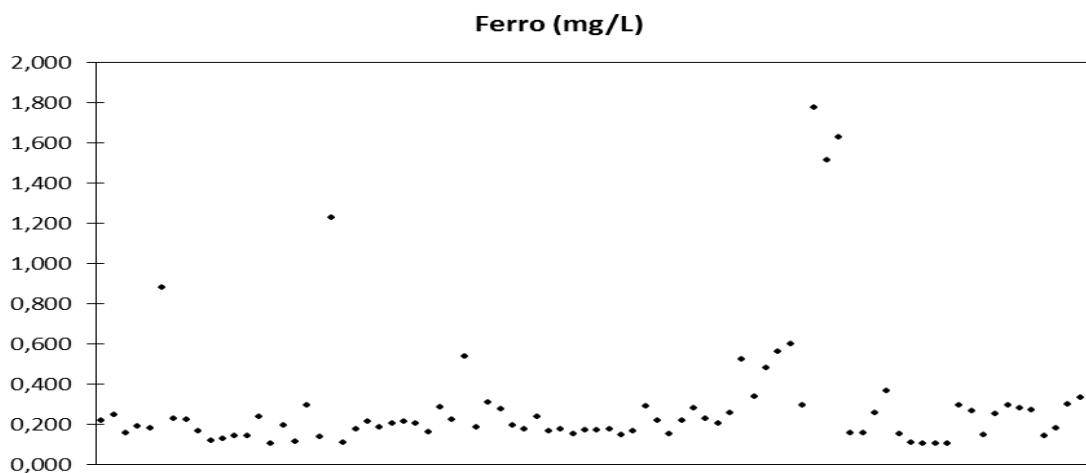


Figura 38. Resultados de ferro da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos

No que se refere à caracterização da presença de ferro nos efluentes da Indústria, foram identificados os valores médio de 0,296 mg/L, mínimo de 0,105 mg/L e máximo de 1,775 mg/L, em um alto coeficiente de variação (1,046).

Em estudo de toxicidade pela exposição de *D. magna* ao cloreto de ferro, Biesinger & Christensen (1972) identificaram efeito causador de imobilidade à população exposta (CE50) em uma concentração de 9,600 mg/L do referido composto químico, após exposição de 48 horas em sistema estático. Para peixes da espécie *P. promelas*, expostos durante 96 horas em sistema semi-estático, Birge *et al.* (1985b) identificou uma concentração letal (CL50) de 21,840 mg/L de cloreto de ferro.

Considerando os dados literários e os resultados de ferro dos efluentes da Indústria, observam-se concentrações de ferro nos efluentes tratados consideravelmente abaixo dos valores de toxicidade obtidos como referência.

Na Figura 39 são apresentados os resultados das concentrações de magnésio nos efluentes da Indústria.

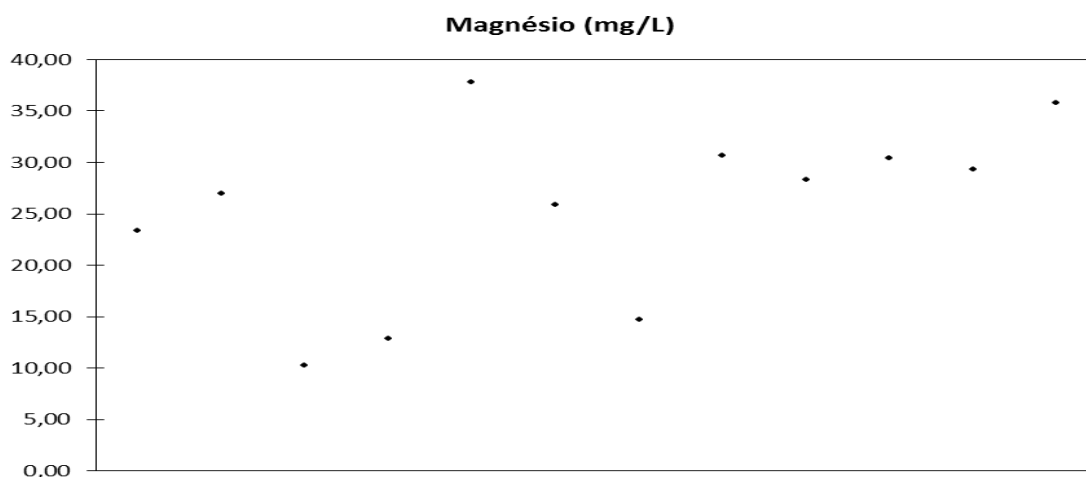


Figura 39. Resultados de magnésio da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos

A ocorrência de magnésio nos efluentes da Indústria foi caracterizada pelas concentrações média de 25,54 mg/L, mínima de 10,24 mg/L e máxima de 37,80 mg/L, bem como por um moderado coeficiente de variação, no valor de 0,344.

Em estudo de toxicidade crônica de 21 dias de duração em sistema semi-estático, Biesinger & Christensen (1972) identificaram para *D. magna* uma CE50 de 190,00 mg/L quando o efeito deletério avaliado foi a imobilidade, bem como uma CE50 de 125,00 mg/L quando a avaliação foi sobre a inibição da reprodução dos organismos-teste. Em ensaio estático de 48 horas com *C. dubia*, Mount *et al.* (1997) constatou efeito agudo sobre a imobilidade dos organismos na concentração de 880,00 mg/L. Para peixes da espécie *P.*

promelas, o efeito letal (CL50) foi identificado por Mount *et al.* (1997) na concentração de 2.840,00 mg/L.

Diante dos resultados de toxicidade obtidos pelas referências literárias citadas e das análises de magnésio dos efluentes da Indústria, é possível identificar que as concentrações de magnésio dos efluentes se apresentam em teores expressivamente inferiores aos indicados pela literatura como danosos aos organismos aquáticos.

Na Figura 40 são apresentadas as concentrações de níquel medidas nas amostras de efluentes da Indústria.

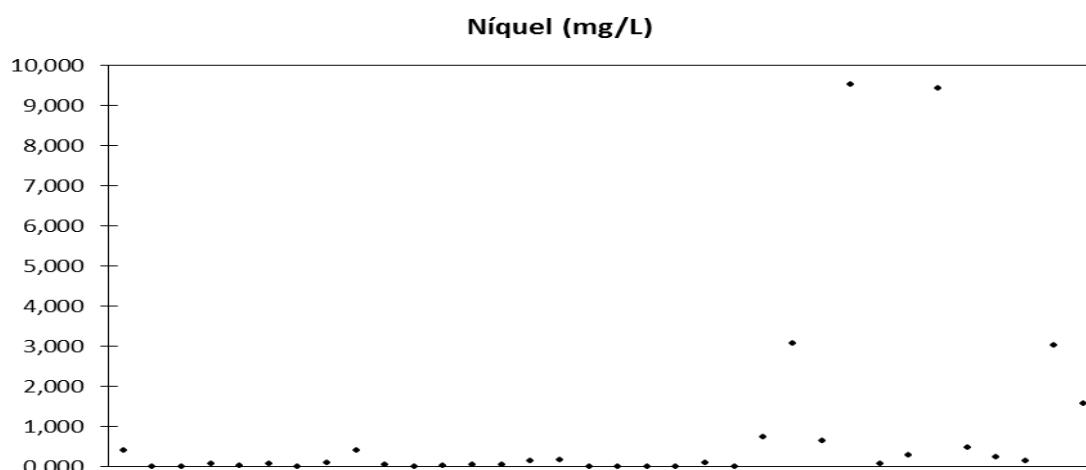


Figura 40. Resultados de níquel da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos

A presença do níquel no conjunto de amostras de efluentes analisados foi caracterizada pela concentração média de 0,911 mg/L, mínima de 0,008 mg/L e máxima de 9,515 mg/L, bem como por um alto coeficiente de variação, na ordem de 2,521.

Ensaio de toxicidade realizados com algas da espécie *P. subcapitata*, expostas ao níquel em sua forma dissociada, indicaram um efeito tóxico (CI50) na concentração de 0,233 mg/L do referido metal, através de um sistema semi-estático e exposição de 96 horas, enquanto que para um sistema de fluxo-contínuo e exposição de 24 horas a CI50 foi medida na concentração de 0,125 mg/L de níquel (Chen *et al.*, 1997). Em ensaios crônicos, realizados durante 21 dias, em sistemas semi-estáticos com o organismo-teste *D. magna*, Munzinger & Monicelli (1991) identificaram uma CE50 de 0,100 mg/L quando os efeitos analisados foram relacionados à prejuízos para o crescimento e reprodução da população exposta, e CE50 de 0,150 mg/L quando às taxas de mortalidade dos organismos foram avaliadas.

Para o composto químico acetato de níquel, Kuhn & Pattard (1990) obtiveram uma CI50 de 0,360 mg/L, após ensaio estático de 96 horas de duração com algas da espécie *S. subspicatus*. Para ensaio crônico de 21 dias de duração em sistema semi-estático, onde o

comportamento de crustáceos da espécie *D. magna* foi avaliado, Kuhn (1988) identificou uma concentração de efeito não observado (CENO) de 0,090 mg/L de acetato de níquel.

Em avaliação da toxicidade do cloreto de níquel, Deleebeeck *et al.* (2009) constatou inibição da taxa de crescimento de algas da espécie *P. subcapitata* em apenas 0,0063 mg/L do referido composto químico, em ensaio estático de 96 horas de duração. Keithly *et al.* (2004) obteve em ensaio semi-estático crônico de 7 dias de duração com *C. dubia*, uma CL20 de 0,0048 mg/L de cloreto de níquel, em avaliação do efeito sobre a mortalidade, e de 0,0040 mg/L de cloreto de níquel, quando as taxas de reprodução dos organismos foram avaliadas.

Call *et al.* (1983) obteve uma CE50 de 0,915 mg/L em ensaio estático de 48 horas de duração, onde crustáceos da espécie *D. magna* foram expostos ao composto químico nitrato de níquel.

Uma avaliação da toxicidade do sulfato de níquel foi conduzida em estudo de Kazlauskiene *et al.* (1994), no qual crustáceos da espécie *D. magna* foram expostos ao referido composto químico em sistema semi-estático, sendo identificada uma CE50 de 4,080 mg/L após 48 horas de exposição e de 2,580 após 96 horas de exposição. Em exposição de peixes da espécie *P. promelas* ao sulfato de níquel, conduzida durante 96 horas em sistema de fluxo contínuo, Lind *et al.* (1978) obteve uma CL50 na concentração de 17,678 de sulfato de níquel.

Os resultados de caracterização de níquel dos efluentes da Indústria indicam concentrações potencialmente causadoras de efeitos deletérios aos organismos aquáticos, quando comparadas com os dados de literatura referidos, indicando que os níveis de concentração de níquel nos efluentes possivelmente possam contribuir para a toxicidade observada.

As concentrações de sílica são apresentadas na Figura 41.

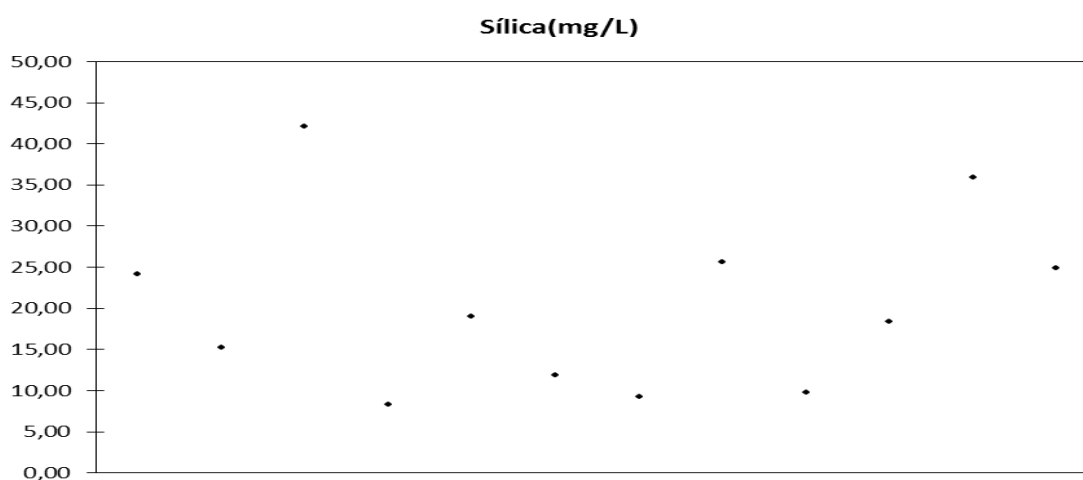


Figura 41. Resultados de sílica da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos

A existência de sílica nos efluentes da Indústria foi caracterizada pela concentração média de 20,38 mg/L, mínima de 8,27 mg/L e máxima de 42,16 mg/L, em um coeficiente de variação moderado (0,527).

Em estudo de avaliação da toxicidade de dióxido de silício, Van Hoecke *et al.* (2008) identificou através de ensaios em sistema estático de 72 horas de duração, uma inibição do crescimento populacional de algas da espécie *P. subcapitata* na menor concentração de efeito observado (CEO) de 10,00 mg/L e na maior concentração de efeito não observado (CENO) de 4,60 mg/L. Entretanto, em outro estudo, sobre as mesmas condições de ensaio, Van Hoecke *et al.* (2011) obteve os valores de CEO de 20,00 mg/L e de CENO de 10,00 mg/L para *P. subcapitata*. Em avaliação dos efeitos deletérios do dióxido de silício sobre crustáceos da espécie *D. magna*, Lee *et al.* (2009) obteve o valor de CENO = 1,00 mg/L, tanto em ensaio de 96 horas, onde a reprodução dos crustáceos foi observada, quanto em ensaio de 24 horas de duração, onde o critério de avaliação foi os danos genéticos aos organismos.

Para o composto químico sílico aluminato de sódio, Canton & Slooff (1982) conduziram um estudo onde *D. magna* foi exposta durante 21 dias em sistema semi-estático, sendo constatadas as concentrações efetivas (CE50) de 320,00 mg/L em avaliação da mortalidade dos organismos-teste, e CE50 de 10,00 mg/L para o efeito deletério sobre a sua reprodução.

Em ensaios estáticos de 72 horas de duração, realizados com *P. subcapitata*, Van Hoecke *et al.* (2008) obteve valores de efeito tóxico, devido a exposição ao composto químico metassilicato de sódio, na ordem de CEO = 250,0 mg/L e CENO = 160,00 mg/L. Para ensaios estáticos de 48 horas com *C. dubia*, Van Hoecke *et al.* (2008) identificou uma CE50 em 33,53 mg/L de metassilicato de sódio.

Ao avaliar as concentrações de sílica nos efluentes da Indústria e as concentrações de efeito tóxico dos compostos químicos constituídos por sílica, referidas pelas literaturas citadas, identifica-se a potencialidade de sílica contribuir para a toxicidade dos efluentes da Indústria.

A Figura 42 apresenta os resultados de caracterização das concentrações zinco nos efluentes da Indústria.

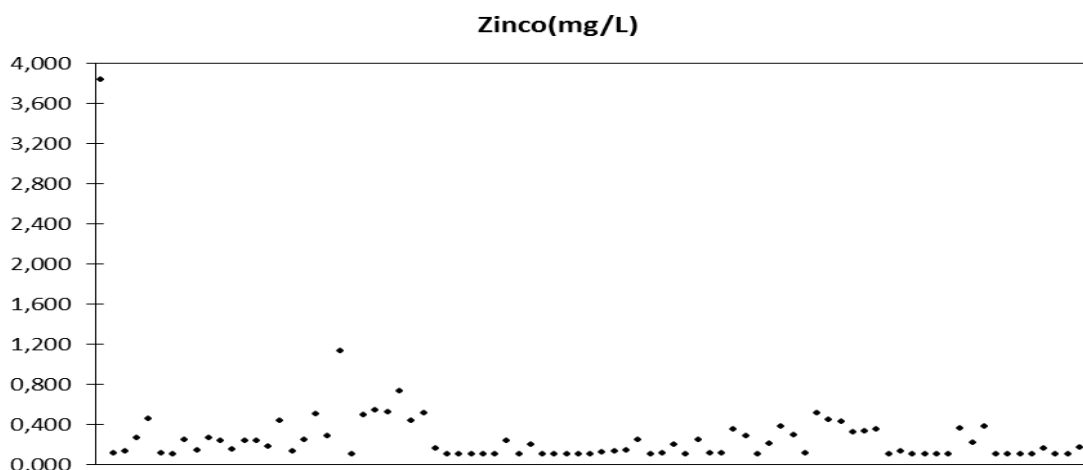


Figura 42. Resultados de zinco da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos

As concentrações média, mínima e máxima de zinco foram de 0,273 mg/L, 0,100 mg/L e de 3,840 mg/L, respectivamente. O coeficiente de variação do conjunto de dados das análises de zinco foi calculado em 1,579, sendo considerado elevado.

De acordo com os resultados de estudo conduzido por De Schamphelaere *et al.* (2005b), no qual organismos da espécie *P. subcapitata* foram utilizados em ensaios de toxicidade estáticos de 72 horas de duração, a inibição ocasionada pelo zinco em sua forma dissociada sobre a população de algas, foi manifestado em CE50 = 0,106 mg/L e CEO = 0,052 de mg/L. Chen *et al.* (1997) avaliou o efeito do zinco sobre alterações gerais na fisiologia destas algas, através de ensaio em sistema de fluxo contínuo de 24 horas de duração, no qual a CE50 foi exercida em 0,015 mg/L. Ao utilizar crustáceos da espécie *D. magna* como organismo-teste, durante ensaios crônicos semi-estáticos de 21 dias de duração, De Schamphelaere *et al.* (2005b) identificaram alterações na sua reprodução nas concentrações CE50 = 0,112 mg/L e CENO = 0,072 mg/L de zinco. Para peixes da espécie *D. rerio*, Meinelt & Stueber (1995) constataram efeito do zinco sobre a mortalidade da população exposta, em ensaios de 6 dias de duração, nas concentrações CEO = 2,000 mg/L e CENO = 1,500 mg/L.

Popken (1990) avaliou a letalidade do acetato de zinco em exposição de peixes da espécie *P. promelas*, durante 14 dias e em sistema semi-estático, obtendo uma CL50 de 0,140 mg/L e CENO de 0,100 mg/L.

No que se refere à toxicidade do cloreto de zinco, Muysen & Janssen (2007) conduziram estudo com *P. subcapitata*, no qual identificaram através de ensaio estático de 72 horas, uma CE50 de 0,138 mg/L de zinco, quando a taxa de crescimento populacional foi considerada como indicador do efeito, e de 0,039 mg/L, quando foi avaliada a redução da biomassa algal. Chao & Chen (2000) obtiveram uma CEO = 0,050 mg/L e CENO = 0,020 mg/L, em ensaios estáticos de 96 horas com algas *P. subcapitata*. Ao avaliar o efeito

inibitório sobre a reprodução de crustáceos da espécie *D. magna*, Muysen & Janssen (2007) obtiveram uma CE50 de 0,165 mg/L e CENO de 0,080 mg/L, em ensaios estáticos de 14 dias de duração. Oda *et al.*, (2006) constatou uma CE50 de 0,160 mg/L de cloreto de zinco, em avaliação do efeito sobre a imobilidade de *D. magna*, por ensaio agudo estático de 48 horas. Em ensaios de toxicidade estáticos com peixes *P. promelas*, Erten-Unal *et al.* (1998) identificaram efeito letal em uma CE50 de 2,580 mg/L durante exposição de 96 horas ao cloreto de zinco e Gillespie *et al.* (1999) uma CE50 de 0,500 mg/L em exposição de 7 dias ao referido composto químico.

Para avaliação da toxicidade do nitrato de zinco, Tomasik *et al.* (1995) utilizou crustáceos da espécie *D. magna* e avaliou a imobilidade ocasionada pela exposição ao referido composto químico, em ensaio de 24 horas de duração, no qual identificou uma CE50 de 0,750 mg/L.

Arouja *et al.* (2009) avaliaram a toxicidade do sulfato de zinco para *P. subcapitata* em ensaios estáticos de 72 horas, pelos quais identificaram inibição da taxa de crescimento das algas em uma CE50 de 0,042 mg/L, CE20 de 0,010 mg/L e CENO de 0,005 mg/L. Para crustáceos da espécie *C. dubia*, Cooper *et al.* (2009) constatou efeito sobre a reprodução da população de organismos-teste, expostos ao sulfato de zinco, nas concentrações CE50 = 0,021 mg/L e CENO = 0,013 mg/L, em ensaio semi-estático de 7 dias de duração. Em ensaio estático de 48 horas com sulfato de zinco, Lee *et al.* (1997) obteve CE50 de 0,081 mg/L para *C. dubia*. Com relação ao efeito tóxico letal do sulfato de zinco para peixes, Nguyen & Janssen (2001) utilizou *D. rerio* em ensaios semi-estáticos de 12 dias de duração, nos quais obteve uma CE50 de 2,100 mg/L e CEO de 1,400 mg/L. Ao avaliar o déficit do peso de organismos-teste da espécie *P. promelas*, durante ensaios semi-estáticos de 7 dias de duração, Lazorchak & Smith (2007) obtiveram uma CEO de 0,250 mg/L e CENO de 0,125 mg/L, bem como uma CL50 de 0,311 mg/L quando a letalidade foi considerada como indicador do efeito tóxico.

Quanto à toxicidade do composto químico óxido de zinco, em ensaios estáticos de 72 horas de duração, Franklin *et al.* (2007), verificaram inibição da taxa de crescimento da população de *P. subcapitata* em CI50 de 0,044 mg/L e Arouja *et al.* (2009) em CI50 de 0,042 mg/L, CI20 de 0,023 mg/L e CENO de 0,017 mg/L. Em ensaios de sistema estático, Gale *et al.* (1992) obteve concentração de imobilidade (CE50) de 0,098 mg/L de sulfato de zinco, após exposição durante 48 horas de crustáceos da espécie *D. magna* e Zhu *et al.* (2008) uma concentração letal (CL50) de 1,550 mg/L, para peixes da espécie *D. rerio*, a partir da sua exposição em ensaio de 96 horas de duração.

Comparando o histórico das concentrações de zinco nos efluentes da Indústria com os dados de toxicidade referidos pela literatura, identificam-se concentrações de zinco nos efluente em níveis superiores aos indicados como de efeito tóxico. Neste cenário, é prudente considerar a potencialidade do zinco de exercer toxicidade aos organismos aquáticos. Além disso, é possível identificar pelas citações literárias, indicações da manifestação de toxicidade em concentrações de zinco abaixo do limite de detecção do método de análise da sua concentração nos efluentes da Indústria, o que indica que o método de análise utilizado não é apropriado para uma avaliação precisa dos níveis de toxicidade do zinco.

4.3.3. Constituintes Orgânicos

A Tabela 30 indica os resultados de caracterização dos parâmetros vinculados aos constituintes orgânicos dos efluentes tratados pelo processo físico-químico, a citar: COT, DQO, óleos e graxas, fenóis e surfactantes.

Tabela 30. Resultados de caracterização de constituintes orgânicos

Parâmetro	Unidade	LD	N	Mínimo	Média	Máximo	CV
COT	mg/L	1,5	12	4,1	9,4	14,9	0,337
DQO	mg/L	2,0	84	3,4	370,2	1.930,8	1,243
Óleos e Graxas	mg/L	10,00	84	10,00	10,05	14,00	0,043
Fenóis	mg/L	0,003	12	0,003	0,003	0,003	0,000
Surfactantes	mg/L	0,06	84	0,06	0,52	2,59	1,156

LD: Limite de detecção do método de análise; N: Número de amostras medidas; CV: Coeficiente de variação = desvio padrão / média.

A Figura 43 apresenta o histórico das concentrações de COT nos efluentes tratados não oleosos da Indústria.

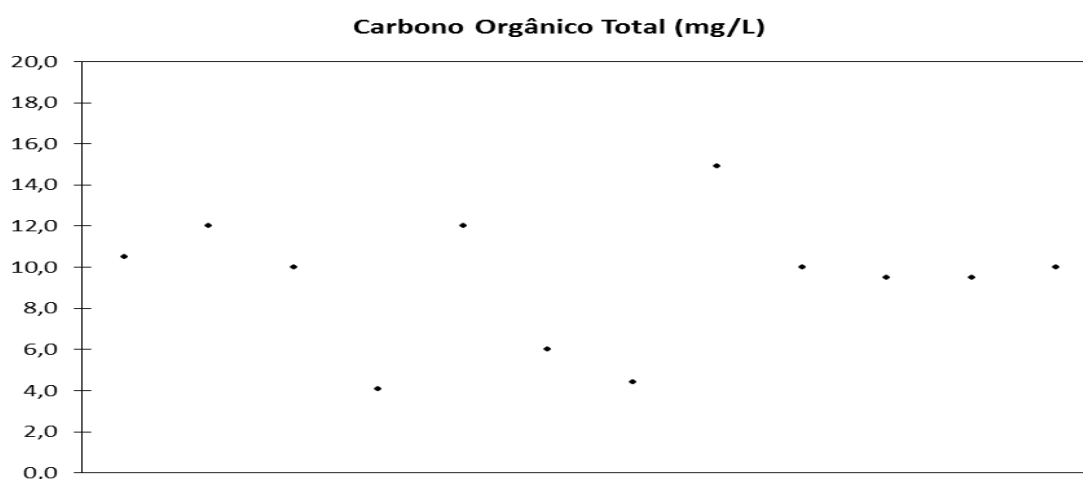


Figura 43. Resultados de COT da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos

O histórico de resultados de COT caracterizou a sua presença nos efluentes da Indústria na concentração média de 9,4 mg/L, mínima de 4,1 mg/L, máxima de 14,9 mg/L e coeficiente de variação moderado de 0,337.

Em análise de efluentes de indústrias galvânicas, tratados por processo físico-químico e por troca iônica, Gartiser *et al.*(2010) reporta os valores de COT no intervalo entre 2,0 e 614,0 mg/L, como tipicamente encontrados em efluentes oriundos deste processo produtivo.

Por ser um parâmetro indicativo da concentração de todos os constituintes orgânicos agregados ao efluente, os resultados da concentração de COT indicam de forma genérica a fração total de matéria orgânica existente no efluente, entre as diversas classes de compostos orgânicos possíveis, podendo estas classes de compostos diferenciarem-se em função das suas características, como: biodegradabilidade, polaridade e as suas interações em meio ácido ou alcalino (Metcalf & Eddy, 2003).

Neste contexto, uma adequada avaliação da toxicidade da fração orgânica existente nos efluentes deveria considerar a concentração individual de cada composto orgânico presente, tendo em vista que o efeito deletério exercido aos organismos aquáticos poderá variar em função da natureza do constituinte químico em específico.

Apesar de os dados do parâmetro COT subsidiarem apenas uma indicação global da composição orgânica do efluente, foi elaborada uma avaliação da toxicidade exercida pelos compostos orgânicos representativos a este parâmetro. Esta avaliação foi igualmente fundamentada na identificação dos constituintes das formulações de matérias primas e insumos utilizados nas operações industriais geradoras de efluentes não oleosos e nas citações literárias indicativas das concentrações de efeito tóxico destes constituintes orgânicos.

A toxicidade do composto orgânico 2-propanol, também conhecido como álcool isopropílico, foi avaliada por Bringmann & Kuhn (1977) em ensaio de toxicidade estático de 24 horas de duração, conduzido com crustáceos da espécie *D. magna*, no qual o efeito (CE50) sobre a imobilidade dos organismos-teste foi expresso apenas em concentrações superiores a 10.000,0 mg/L do referido composto. Para ensaios de toxicidade agudos de 96 horas com *P. promelas*, um efeito letal foi identificado por Mattson *et al.* (1976) na CL50 de 11.130,0 mg/L de álcool isopropílico, após exposição em sistema estático, bem como em uma CL50 de 9.640,0 mg/L, constatada por Brooke *et al.* (1984) em sistema de fluxo contínuo.

Entretanto, de acordo com referências literárias, o composto orgânico dioctilftalato, inserido na corrente de efluentes não oleosos, manifestou efeito tóxico em concentrações menores. Ritcher (1982) obteve uma CI50 de 0,960 mg/L de dioctilftalato, após exposição de algas *P. subcapitata* durante 120 horas em sistema estático. Em ensaio estático de 48 horas de exposição de *Daphnia pulex*, Passino & Smith (1987) constataram uma CE50 em 0,133 mg/L de dioctilftalato.

Na Figura 44 é apresentado o histórico das concentrações de DQO.

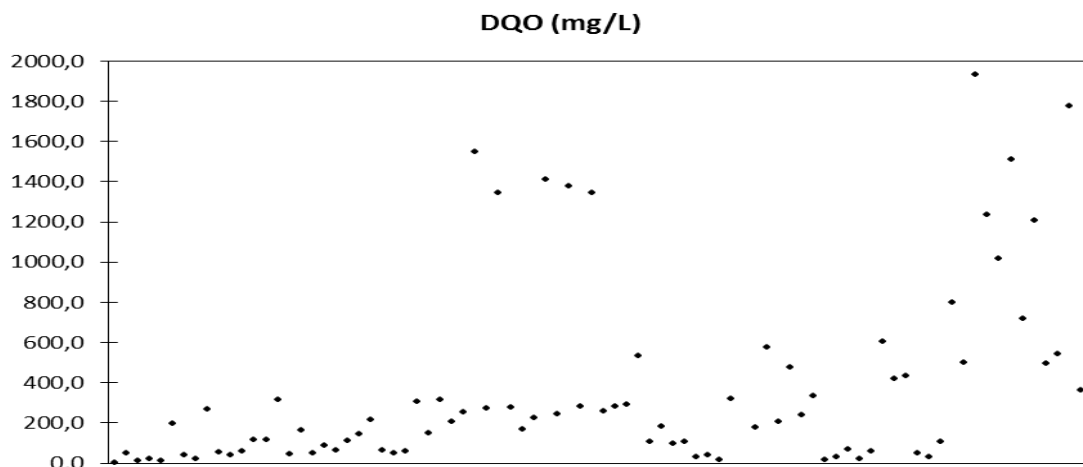


Figura 44. Resultados de DQO da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos

A DQO do histórico de dados dos efluentes da Indústria foi caracterizada pela concentração média de 370,2 mg/L, mínima de 3,4 mg/L e máxima de 1.930,8 mg/L, bem como por um alto coeficiente de variação de 1,243.

Gartiser *et al.*(2010) identificou valores de DQO entre 30,0 e 2.850,0 mg/L, em análise de efluentes industriais tratados, oriundos de processos galvanicos, bem como uma relação DQO/COT de até 15, e média de 4,8, para um conjunto de amostras de efluentes galvanicos tratados. O referido autor considerou elevada a relação DQO/COT dos efluentes e atribuiu a presença de compostos inorgânicos reduzidos, ou pela elevada concentração de cloretos (acima de 1.000 mg/L), considerando os distúrbios ocasionados por estes compostos químicos durante as análises de DQO. Ao analisar a relação DQO/COT dos efluentes da Indústria, identificam-se valores em uma razão superior a 600. Portanto, considerando a característica dos efluentes da Indústria, os resultados de DQO não são representativos ao nível de poluentes orgânicos existentes, devendo ser reavaliado o método de análise para correção das concentrações de cloretos.

Em apenas uma amostra de efluente foi detectada concentração de óleos e graxas (14 mg/L), o que indica a tendência destes constituintes se apresentarem em concentrações abaixo do limite de detecção do método de análise (10,0 mg/L).

Fenóis não foram detectados em nenhuma das amostras de efluentes, considerando o limite de detecção do método de análise (0,003 mg/L). Em ensaios de toxicidade com o composto químico fenol foi identificada uma CE50 (48h) para *D. magna* na concentração de 13 mg/L (Cowgill & Milazzo, 1991) e para *P. promelas* de 32 mg/L (Mayes *et al.*, 1983). Outros compostos orgânicos fenólicos podem exercer efeito deletério em concentrações menores, como é o caso do composto 2,4,6-Triclorofenol e do 2,4-Diclorofenol, os quais apresentam uma CE50 de 5,45 mg/L e 8,35 mg/L para *D. magna*, respectivamente. Para peixes da espécie *P. promelas*, o composto 2,4,6-Triclorofenol exerce efeito letal em uma CL50 de 5,91 mg/L e o composto 2,4-Diclorofenol em uma CL50 de 9,27 mg/L (Lankford, 1990).

Considerando os resultados obtidos pelas análises de fenol, realizadas no presente estudo, bem como os dados das referências literárias citadas, é possível supor que a potencial presença de concentrações residuais não detectadas (<0,003 mg/L) não tenha exercido efeito deletério aos organismos avaliados.

A Figura 45 apresenta os resultados de concentrações de surfactantes nos efluentes da Indústria.

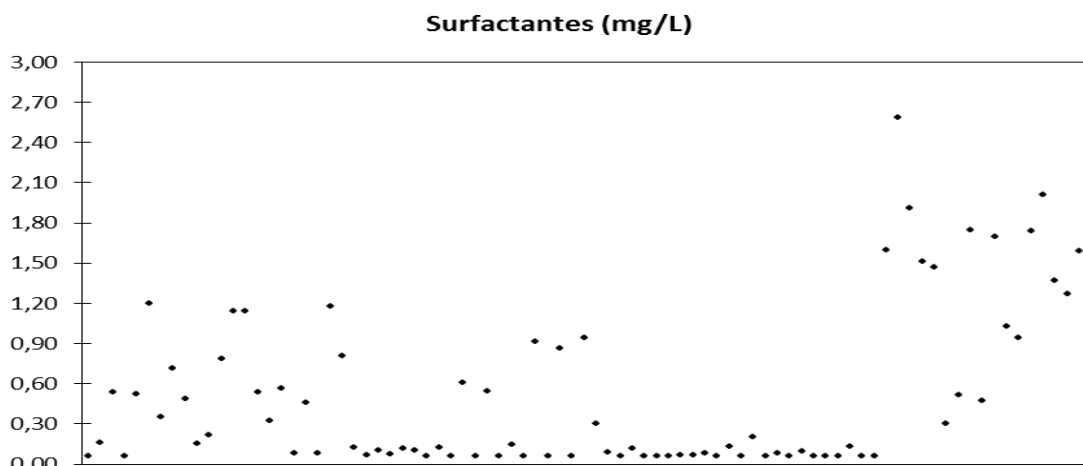


Figura 45. Resultados de surfactantes da etapa de caracterização dos efluentes não oleosos

As concentrações média, mínima e máxima de surfactantes foram de 0,52 mg/L, 0,06 mg/L e 2,59 mg/L, respectivamente. Um alto coeficiente de variação foi calculado para os resultados de surfactantes, sendo representado pelo valor de 1,156.

Nyberg (1988) identificou uma inibição de 49% da população algal de *P. subcapitata*, após exposição a 100,0 mg/L de um surfactante à base de monolaurato de sorbitan, presente na formulação de insumos utilizados nos processos produtivos da Indústria.

No entanto, cabe ponderar que, devido à inconsistência de informações obtidas a respeito da composição química dos surfactantes utilizados pela Indústria, é prudente considerar as concentrações tóxicas de outras composições químicas de surfactantes. Neste sentido, salientam-se os resultados obtidos por Nyberg (1988), os quais identificaram expressivas inibições de crescimento de populações de algas da espécie *P. subcapitata*, para todas as especiações iônicas de surfactantes (não-iônicos, catiônicos, aniônicos e anfotéricos), após exposição de apenas 20,0 mg/L ou menos destes surfactantes.

Entre os 26 tipos de surfactantes sintéticos avaliados por Nyberg (1988), os que ocasionaram efeito de inibição algal mais elevado ($CE_{50} < 5,0$ mg/L) foram os catiônicos formulados à base de cloreto de benzetônio e brometo de cetil trimetil amônio, seguidos dos não-iônicos ($CE_{50} < 10,0$ mg/L) de estrutura química à base de álcoois cetílico e laurílico etoxilados, óxido de dodecildimetilamina, bem dos anfotéricos à base de amidopropil betaína e amidoalquilo betaína.

4.4. Resultados de Caracterização Analítica dos Efluentes Oleosos

Na Tabela 31 são apresentados os valores de concentração mínima, média e máxima do parâmetro óleos e graxas, avaliado na etapa de caracterização analítica dos efluentes oleosos tratados, assim como o coeficiente de variação do conjunto de dados.

Tabela 31. Resultados analíticos da etapa de caracterização dos efluentes oleosos

Parâmetro	Unidade	LD	N	Mínimo	Média	Máximo	CV
Óleos e Graxas	mg/L	10,0	11	10,0	22,3	80,7	0,970

LD: Limite de detecção do método de análise; N: Número de amostras medidas;
CV: Coeficiente de variação = desvio padrão / média.

A presença de óleos e graxas nos efluentes destilados do processo de evaporação à vácuo foi caracterizada pelas concentrações mínima de 10,0 mg/L, média de 22,3 mg/L, máxima de 80,7 mg/L e por uma alta variabilidade, considerando o coeficiente de variação ($CV = 0,970$) do conjunto de resultados.

Em 54,5% do conjunto de amostras analisadas foi constatada a presença de alguma concentração de óleos e graxas no efluente, levando em consideração o limite de detecção do método analítico (10 mg/L).

Na Figura 46 é ilustrado através de gráfico o conjunto de resultados das concentrações de óleos e graxas nos efluentes tratados oleosos.

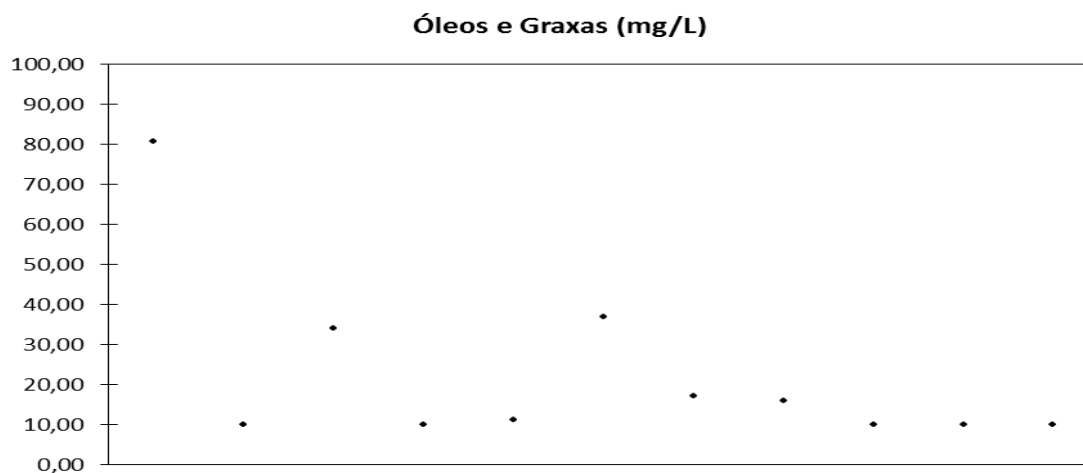


Figura 46. Resultados de óleos e graxas da etapa de caracterização dos efluentes oleosos

Considerando o reduzido número de parâmetros analíticos avaliados durante a caracterização dos efluentes tratados oleosos, sugere-se uma complementação de parâmetros para estabelecer com precisão as características dos constituintes destes efluentes.

4.5. Resultados de Avaliação da Redução da Toxicidade

Neste capítulo são apresentados os resultados de avaliação do desempenho dos processos avançados de tratamento por carvão ativado e por troca iônica, para redução da toxicidade dos efluentes industriais não oleosos.

Na Tabela 32 e na Tabela 33 são apresentados os resultados de toxicidade obtidos para algas (*Pseudokirchneriella subcaptata*), crustáceos (*Daphnia magna*) e peixes (*Pimephales promelas*) após exposição às amostras coletadas nas diferentes etapas de tratamento.

Entre os Capítulos 4.5.1 e 4.5.3 os resultados são detalhados em função do grupo taxonômico avaliado durante os ensaios de toxicidade, sendo subdivididos em algas, crustáceos e peixes.

Tabela 32. Resultados de toxicidade da etapa de avaliação da redução da toxicidade – Bateladas A e B.

Identificação da Amostra				Organismo-teste					
Ponto de Coleta	Etapa	Batelada	Amostra	<i>Pseudokirchneriella</i>		<i>Daphnia magna</i>		<i>Pimephales promelas</i>	
				FT	CI50(%)	FT	CE50(%)	FT	CL50(%)
Pós Físico Químico	P. F. Q.	A	I	128	1,189% (1,020–1,307%)	16	21,02% (16,53–26,74%)	8	17,68%
Pós Carvão Ativado	P. C. A.	A	I	128	1,227% (1,195–1,270%)	16	23,33% (19,29–28,20%)	4	35,36%
Pós Troca Catiônica	P. T. C.	A	I	64	3,642% (3,453–3,767%)	2	65,98% (60,12–72,41%)	4	35,36%
Pós Físico Químico	P. F. Q.	A	II	2048	0,170% (0,150–0,190%)	256	0,70% (0,59–0,84%)	16	9,81% (8,78–10,96%)
Pós Carvão Ativado	P. C. A.	A	II	1024	0,129% (0,127–0,131%)	32	9,47% (7,62–11,77%)	8	17,36%
Pós Troca Catiônica	P. T. C.	A	II	4096	0,030%	32	9,47% (7,56–11,86%)	8	17,68%
Pós Físico Químico	P. F. Q.	A	III	2048	0,229%	128	1,22% (1,04–1,44%)	8	21,02% (18,38–24,04%)
Pós Carvão Ativado	P. C. A.	A	III	4096	0,117% (0,113–0,120%)	16	9,15% (7,75–10,80%)	4	35,36%
Pós Troca Catiônica	P. T. C.	A	III	256	0,960% (0,942–0,977%)	32	7,18% (5,78–8,92%)	8	26,79% (23,02–31,19%)
Pós Físico Químico	P. F. Q.	B	I	1024	0,584% (0,565–0,602%)	64	3,35% (2,79–4,01%)	8	17,68%
Pós Carvão Ativado	P. C. A.	B	I	1024	0,654% (0,347–0,914%)	8	24,15% (20,70–28,17%)	4	35,36%
Pós Troca Catiônica	P. T. C.	B	I	4	37,27% (35,30–38,60%)	8	27,74% (23,56–32,66%)	4	35,36%
Pós Físico Químico	P. F. Q.	B	II	4096	0,078% (0,070–0,087%)	32	6,25% (5,23–7,47%)	8	17,08% (15,96–18,27%)
Pós Carvão Ativado	P. C. A.	B	II	1024	0,457% (0,393–0,504%)	16	12,07% (10,35–14,09%)	8	24,15% (20,70–28,17%)
Pós Troca Catiônica	P. T. C.	B	II	256	0,583% (0,576–0,585%)	16	14,87% (13,00–17,00%)	8	23,33% (20,04–27,15%)
Pós Físico Químico	P. F. Q.	B	III	1024	0,469% (0,443–0,485%)	256	1,86% (1,41–2,44%)	8	17,68%
Pós Carvão Ativado	P. C. A.	B	III	1024	0,982% (0,907–1,057%)	8	17,68%	4	32,99% (29,98–36,29%)
Pós Troca Catiônica	P. T. C.	B	III	4096	0,081% (0,063–0,138%)	8	16,49% (15,03–18,10%)	8	26,79% (23,02–31,19%)

P.F.Q.: Amostra de efluente coletada após o tratamento físico-químico; P.C.A.: Amostra de efluente coletada após adsorção em carvão ativado; P.T.C.: Amostra de efluente coletada após troca iônica. Nota: Os valores entre parênteses representam os limites de confiabilidade (95%) dos resultados.

Tabela 33. Resultados de toxicidade da Etapa de Avaliação da Redução da Toxicidade – Bateladas C e D.

Identificação da Amostra				Organismo-teste					
Ponto de Coleta	Etapa	Batelada	Amostra	<i>Pseudokirchneriella Subcapitata</i>		<i>Daphnia magna</i>		<i>Pimephales promelas</i>	
				FT	CI50(%)	FT	CE50(%)	FT	CL50(%)
Pós Físico Químico	P. F. Q.	C	I	512	0,353% (0,279–0,303%)	64	3,07% (2,57–3,66%)	8	17,68%
Pós Carvão Ativado	P. C. A.	C	I	64	34,46% (31,21–38,05%)	8	21,02% (17,96–24,60%)	4	35,36%
Pós Troca Catiônica	P. T. C.	C	I	4	46,56% (45,63–48,17%)	4	35,36%	2	70,71%
Pós Físico Químico	P. F. Q.	C	II	512	0,574% (0,509–0,633%)	128	4,90% (3,72–6,45%)	4	35,36%
Pós Carvão Ativado	P. C. A.	C	II	256	2,245% (1,474–2,929%)	8	14,36% (12,30–16,77%)	4	35,36%
Pós Troca Catiônica	P. T. C.	C	II	256	1,390% (1,218–3,291%)	4	32,99% (30,06–36,20%)	4	35,36%
Pós Físico Químico	P. F. Q.	C	III	2048	1,019% (0,755–1,271%)	32	13,87% (11,74–16,38%)	4	35,36%
Pós Carvão Ativado	P. C. A.	C	III	2048	0,244% (0,235–0,251%)	16	15,93% (14,26–17,80%)	4	35,36%
Pós Troca Catiônica	P. T. C.	C	III	512	2,625% (2,580–2,665%)	8	25,00% (21,41–29,19%)	4	35,36%
Pós Físico Químico	P. F. Q.	D	I	512	0,512% (0,411–0,567%)	8	17,68%	8	17,68%
Pós Carvão Ativado	P. C. A.	D	I	256	0,730% (0,664–0,820%)	8	16,49% (15,03–18,10%)	4	35,36%
Pós Troca Catiônica	P. T. C.	D	I	512	0,509% (0,479–0,537%)	8	27,74% (23,93–32,16%)	4	35,36%
Pós Físico Químico	P. F. Q.	D	II	512	0,496% (0,461–0,532%)	256	1,10% (0,93–1,31%)	8	28,72% (24,91–33,10%)
Pós Carvão Ativado	P. C. A.	D	II	128	1,170% (1,168–1,170%)	16	12,94% (10,58–15,83%)	2	70,71%
Pós Troca Catiônica	P. T. C.	D	II	64	3,727% (3,598–3,838%)	4	55,48% (47,85–64,82%)	2	65,98% (59,93–72,64%)
Pós Físico Químico	P. F. Q.	D	III	1024	0,448% (0,439–0,462%)	256	1,10% (0,91–1,33%)	8	21,02% (18,38–24,04%)
Pós Carvão Ativado	P. C. A.	D	III	128	1,124% (1,114–1,138%)	8	17,68% (16,07–19,45%)	2	70,71%
Pós Troca Catiônica	P. T. C.	D	III	2048	2,655%	4	39,23% (35,12–43,82%)	2	70,71%

P.F.Q.: Amostra de efluente coletada após o tratamento físico-químico; P.C.A.: Amostra de efluente coletada após adsorção em carvão ativado; P.T.C.: Amostra de efluente coletada após troca iônica. Nota: Os valores entre parênteses representam os limites de confiabilidade (95%) dos resultados.

4.5.1. Algas

Os resultados obtidos nos ensaios de toxicidade revelaram que, para a maioria das amostras avaliadas, os organismos do grupo taxonômico das algas manifestaram os níveis mais elevados de sensibilidade pela exposição aos efluentes da Indústria, em comparação aos resultados de toxicidade para crustáceos e peixes.

De modo semelhante, Gartiser *et al.* (2010) identificaram em efluentes de indústrias galvânicas uma maior parcela de amostras em que o grupo taxonômico das algas correspondia ao fator de toxicidade (FT) mais elevado, entre 6 níveis taxonômicos distintos avaliados.

A Figura 47 apresenta os resultados dos ensaios de toxicidade com algas *P. subcaptata*, obtidos para as amostras da Batelada A.

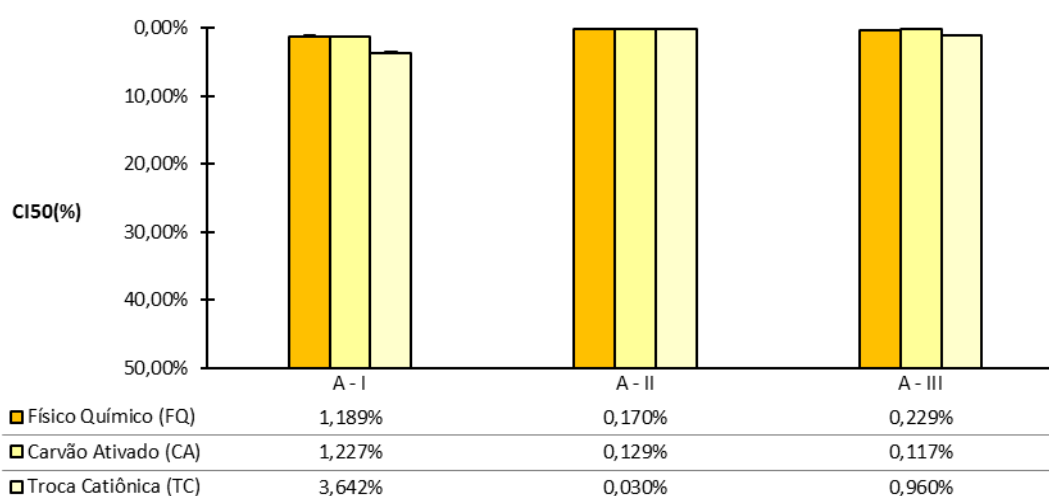


Figura 47. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para algas – Batelada A

Os resultados apresentados na Figura 47 indicam que o processo de carvão ativado exerceu desempenho desfavorável para reduzir a toxicidade das amostras da Batelada A, haja vista que nos tratamentos A-II ($\Delta CE_{50} = -0,041\%$) e A-III ($\Delta CE_{50} = -0,112\%$) ocorreu uma elevação sutil da toxicidade após aplicação do referido processo de tratamento, bem como inalteração da toxicidade no tratamento A-I.

No que se refere ao desempenho do processo de troca iônica nos tratamentos da Batelada A, identificou-se uma leve redução da toxicidade nos tratamentos A-I ($\Delta CE_{50} = +2,415\%$) e A-III ($\Delta CE_{50} = +0,843\%$), além de um aumento não expressivo da toxicidade no tratamento A-II ($\Delta CE_{50} = -0,041\%$). Estes resultados sugerem uma tendência de alteração não expressiva da toxicidade após a aplicação da troca iônica.

Na Figura 48 são apresentados os resultados de toxicidade dos efluentes da Batelada B, manifestados por algas.

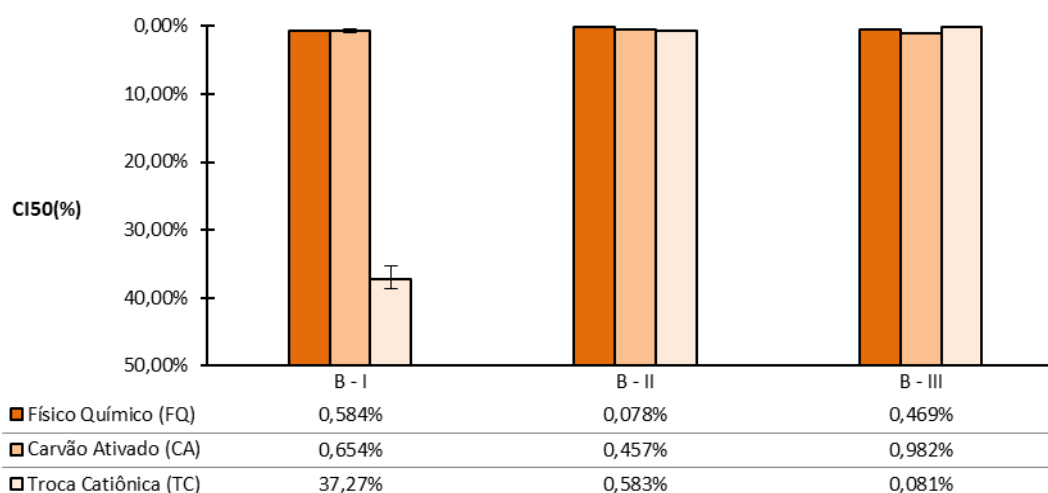


Figura 48. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para algas – Batelada B

Os resultados da Batelada B mostram que o processo de carvão ativado possibilitou uma redução branda da toxicidade nos tratamentos B-II ($\Delta\text{CE}_{50} = +0,379\%$), B-III ($\Delta\text{CE}_{50} = +0,513\%$) e a inalteração da toxicidade no tratamento B-I.

Com relação ao processo de troca iônica, observaram-se efeitos variados entre os tratamentos realizados da Batelada B, sendo constatada sutil elevação da toxicidade no tratamento B-III ($\Delta\text{CE}_{50} = -0,901\%$) e redução no tratamento B-II ($\Delta\text{CE}_{50} = +0,126\%$). Apenas no tratamento B-I ($\Delta\text{CE}_{50} = +36,61\%$) a redução da toxicidade para algas foi exercida de forma expressiva pelo processo de troca iônica.

O desempenho favorável e diferenciado do processo de troca iônica, para redução da toxicidade exercida sob algas no tratamento B-I, foi possivelmente influenciado pela regeneração da resina trocadora de íons em ocasião anterior ao início do tratamento, haja vista que este foi o segundo tratamento realizado durante a campanha amostral, no qual apenas 30 m³ de efluentes haviam sido tratados entre a regeneração da resina e a coleta das amostras B-I.

A Figura 49 apresenta os resultados dos ensaios de toxicidade para algas das amostras de efluentes coletados durante os tratamentos da Batelada C.

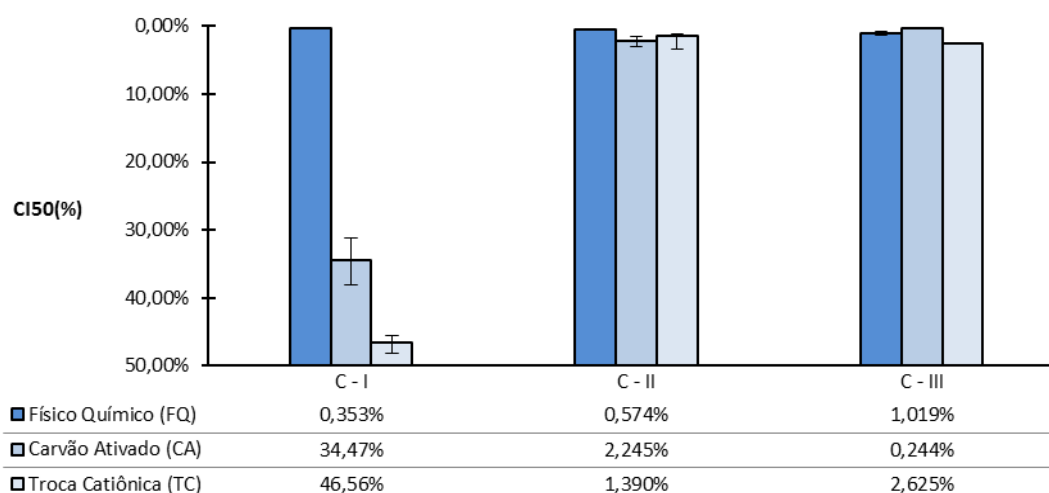


Figura 49. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para algas – Batelada C

Conforme ilustrado pela Figura 49, o desempenho do processo de carvão ativado ocasionou um aumento tênue da toxicidade do tratamento C-III ($\Delta CE_{50} = -0,775\%$) e uma redução no tratamento C-II ($\Delta CE_{50} = +1,671\%$). Por outro lado, uma maior redução da toxicidade foi verificada no tratamento C-I ($\Delta CE_{50} = +34,10\%$).

A destacada redução do efeito tóxico da amostra C-I, coletada após a aplicação do carvão ativado, indica que a reativação do carvão possa ter influenciado no desempenho do tratamento, considerando que, entre as amostras da campanha amostral, apenas em C-I o carvão foi reativado imediatamente antes do início da operação do sistema (primeiro tratamento da campanha amostral).

Quanto ao desempenho do processo de troca iônica, constatou-se uma pequena redução da toxicidade no tratamento C-III ($\Delta CE_{50} = +2,381\%$) e a sua inalteração no tratamento C-II. No tratamento C-I foi possível obter uma maior redução da toxicidade ($\Delta CE_{50} = +12,10\%$) pelo uso da troca iônica. Levando em consideração que o tratamento C-I foi executado em operação imediatamente posterior a regeneração da resina de troca iônica, é reforçada a hipótese de que a regeneração da resina tenha favorecido para o melhor desempenho do processo de tratamento.

Os resultados de toxicidade para algas, ocasionado pela exposição aos efluentes tratados da Batelada D, são apresentados na Figura 50.

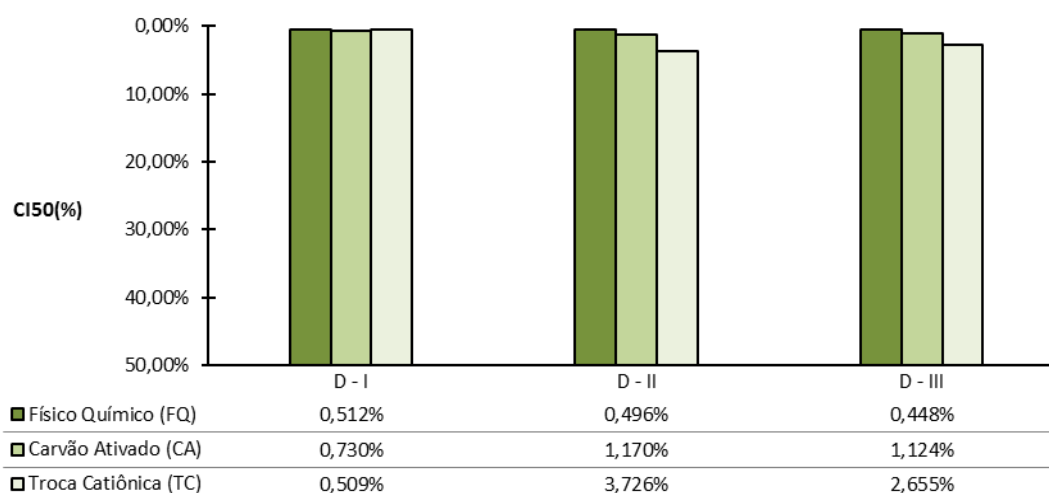


Figura 50. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para algas – Batelada D

Ao avaliar os resultados da Figura 50 é possível identificar que a aplicação do processo de carvão ativado ocasionou uma sutil redução da toxicidade nos tratamentos D-I ($\Delta\text{CE}_{50} = +0,218\%$), D-III ($\Delta\text{CE}_{50} = +1,531\%$) e uma elevação, em proporção similar, no tratamento D-II ($\Delta\text{CE}_{50} = -0,674\%$).

Com relação ao desempenho do processo de troca iônica durante os tratamentos da Batelada D, identificaram-se baixas reduções da toxicidade para algas nos tratamentos D-II ($\Delta\text{CE}_{50} = +2,557\%$), D-III ($\Delta\text{CE}_{50} = +1,531\%$) e elevação no tratamento D-I ($\Delta\text{CE}_{50} = -0,221\%$).

Considerando os resultados apresentados de toxicidade para algas após aplicação do sistema avançado de tratamento, constata-se que em 25% dos tratamentos realizados, tanto por carvão ativado como por troca iônica, houve aumento da toxicidade. A toxicidade não foi alterada em 16,6% dos tratamentos por carvão ativado e em 8,3% por troca iônica. No entanto, em 58,3% dos tratamentos por carvão ativado e em 66,7% por troca iônica a toxicidade foi reduzida.

4.5.2. Crustáceos

A Figura 51 apresenta os resultados de toxicidade obtidos para crustáceos (*D. magna*) após exposição aos efluentes da Batelada A.

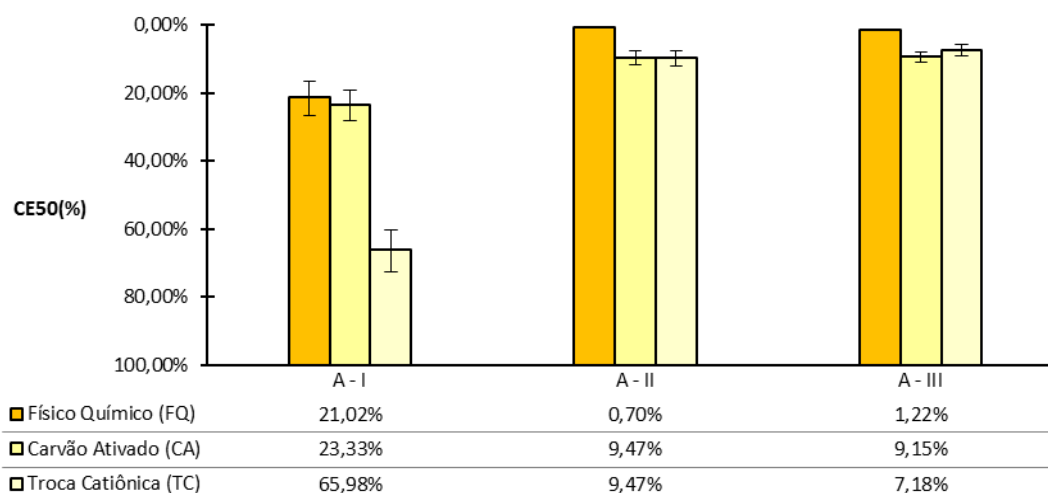


Figura 51. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para crustáceos – Batelada A

Pelo gráfico da Figura 51 observa-se que aplicação do carvão ativado acarretou em redução da toxicidade nos tratamentos A-II ($\Delta\text{CE50} = +8,77\%$) e A-III ($\Delta\text{CE50} = +7,93\%$). No tratamento A-I a toxicidade não foi alterada após o uso do carvão ativado.

Quanto a aplicação do processo de troca iônica, observou-se uma redução mais expressiva da toxicidade em A-I ($\Delta\text{CE50} = +42,65\%$) e a sua inalteração nos tratamento A-II e A-III.

O resultados de toxicidade para crustáceos dos efluentes da Batelada B são apresentados na Figura 52.

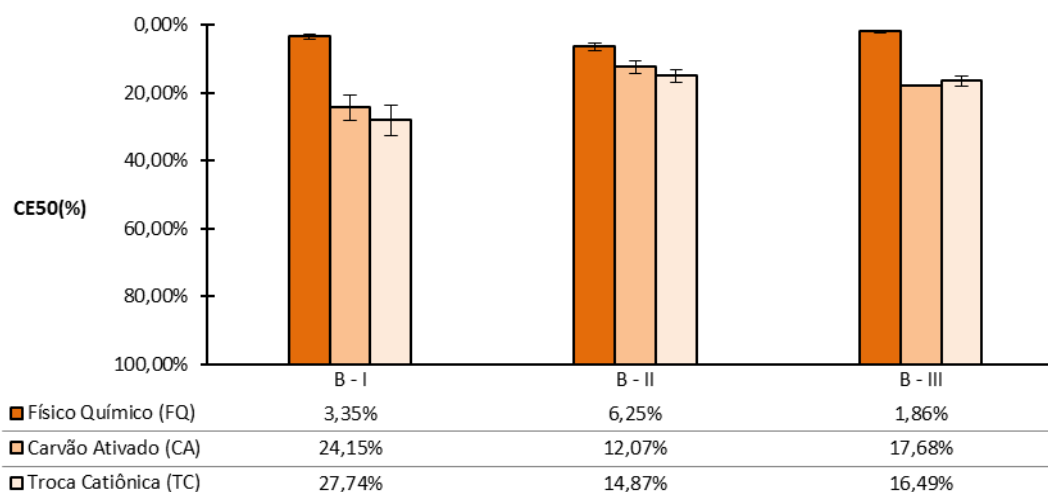


Figura 52. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para crustáceos – Batelada B

Os resultados de toxicidade obtidos pela exposição de crustáceos aos efluentes da Batelada B (Figura 52) mostram que em todos os tratamentos ocorreu redução da toxicidade após a aplicação do processo de carvão ativado: B-I ($\Delta\text{CE50} = +20,8\%$), B-II ($\Delta\text{CE50} = +5,82\%$) e B-III ($\Delta\text{CE50} = +15,82\%$).

Quanto ao desempenho do processo de troca iônica para tratamento dos efluentes da Batelada B, verificou-se um ineficaz efeito para redução da toxicidade, visto que em nenhum dos tratamentos a toxicidade foi alterada.

Na Figura 53 são apresentados os resultados de toxicidade para crustáceos das amostras de efluentes da Batelada C.

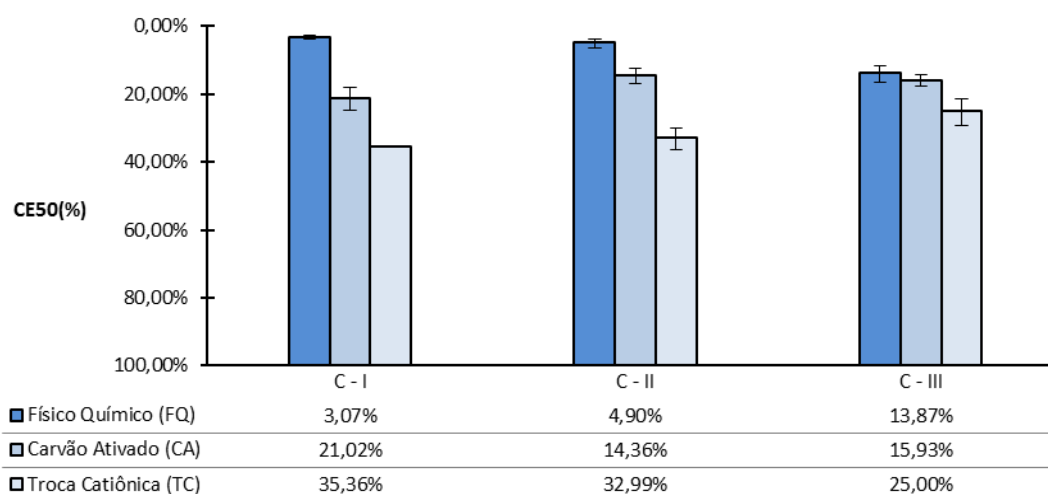


Figura 53. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para crustáceos – Batelada C

Os tratamentos da Batelada C indicam que o processo de carvão ativado ocasionou redução da toxicidade para crustáceos nos tratamentos C-I ($\Delta\text{CE50} = +17,95\%$) e C-II ($\Delta\text{CE50} = +9,46\%$), bem como inalteração da toxicidade no tratamento C-III.

Todas as aplicações de troca iônica nos tratamentos da Batelada C propiciaram redução da toxicidade dos efluentes. C-I ($\Delta\text{CE50} = +14,34\%$), C-II ($\Delta\text{CE50} = +18,83\%$) e C-III ($\Delta\text{CE50} = +9,07\%$).

A toxicidade para crustáceos, ocasionada pela exposição aos efluentes tratados da Batelada D é apresentada na Figura 54.

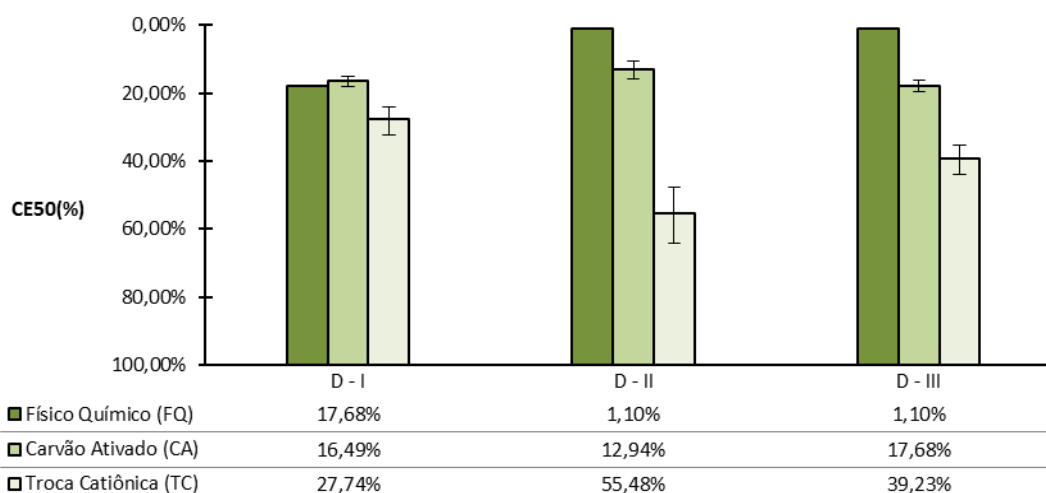


Figura 54. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para crustáceos – Batelada D

Os resultados dos tratamentos por carvão ativado indicaram inalteração da toxicidade em D-I, porém a sua redução em D-II ($\Delta\text{CE50} = +11,84\%$) e D-III($\Delta\text{CE50} = +16,58\%$).

A aplicação do processo de troca iônica ocasionou a redução da toxicidade em todos os tratamentos avaliados na Batelada D. Esta redução foi destacadamente superior no tratamento D-II ($\Delta\text{CE50} = +42,54\%$), apesar de também ter atingido níveis razoáveis em D-III ($\Delta\text{CE50} = +21,55\%$) e menores em D-I ($\Delta\text{CE50} = +11,25\%$).

Os resultados de toxicidade para crustáceos mostram que, após o uso de ambos os processos do sistema avançado (carvão ativado e troca iônica), em nenhum dos tratamentos houve aumento da toxicidade. Apesar da inexistência de eventos de efeito tóxico agregado, houve inalteração da toxicidade em 25% dos tratamentos por carvão ativado e em 41,6% dos tratamentos por troca iônica. As ocorrências mais frequentes foram de redução da toxicidade para crustáceos, tendo sido ocasionada em 75% dos tratamentos por carvão ativado e em 58,3% por troca iônica.

4.5.3. Peixes

A Figura 55 apresenta em gráficos os resultados de toxicidade obtidos para peixes (*P. promelas*) após exposição aos efluentes da Batelada A.

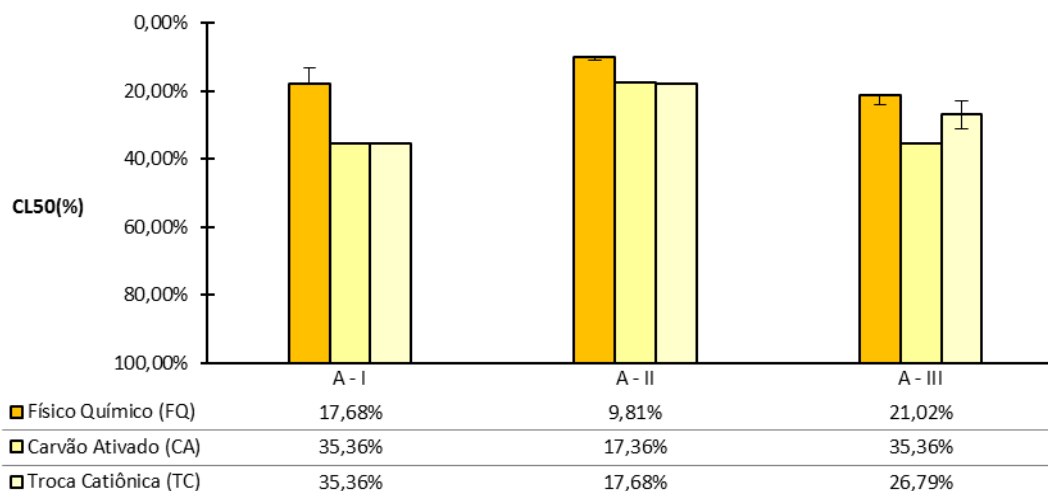


Figura 55. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para peixes – Batelada A

Conforme identificado na Figura 55, em todos os tratamentos da Batelada A foi possível reduzir a toxicidade dos efluentes pela aplicação do processo de carvão ativado: A-I ($\Delta\text{CE}_{50} = +17,68\%$), A-II ($\Delta\text{CE}_{50} = +7,55\%$) e A-III ($\Delta\text{CE}_{50} = +14,34\%$).

No entanto, o processo de troca iônica acarretou em elevação da toxicidade no tratamento A-III ($\Delta\text{CE}_{50} = -8,57\%$) e inalteração nos tratamentos A-I e A-II.

Na Figura 56 são apresentados os resultados de toxicidade para peixes após exposição aos efluentes da Batelada B.

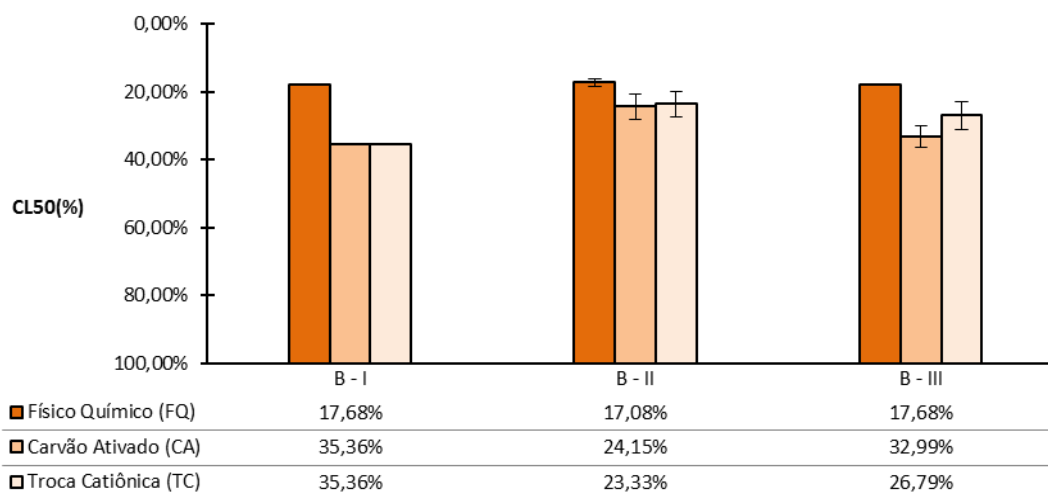


Figura 56. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para peixes – Batelada B

Os resultados de toxicidade da Batelada B indicaram redução das concentrações de efeito deletério sobre peixes em todos os tratamentos, após ter sido aplicado o processo de carvão ativado: B-I ($\Delta CE_{50} = +17,68\%$), B-II ($\Delta CE_{50} = +7,07\%$) e B-III ($\Delta CE_{50} = +15,31\%$).

O desempenho do processo de troca iônica não foi favorável à redução da toxicidade para peixes nos efluentes da Batelada B, haja vista que não houve alteração da concentração de efeito em todos os tratamentos.

A toxicidade para peixes, oriunda das amostras de efluentes da Batelada C, é apresentada na Figura 57.

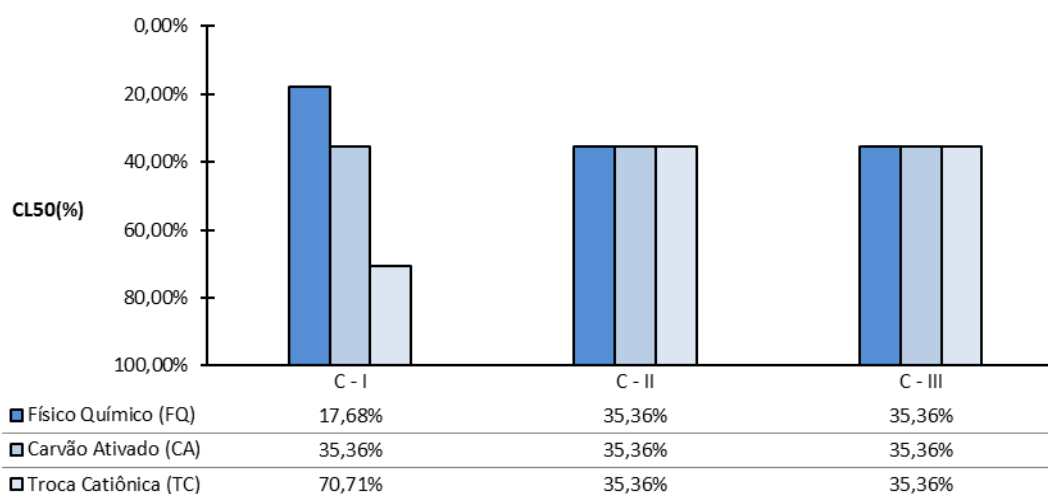


Figura 57. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para peixes – Batelada C

Os resultados apresentados na Figura 57 indicam que o processo de carvão ativado possibilitou a redução da toxicidade apenas no tratamento C-I ($\Delta CE_{50} = +17,68\%$). Nos tratamentos C-II e C-III a toxicidade não foi alterada após a aplicação do carvão ativado.

O processo de troca iônica propiciou uma redução expressiva da toxicidade no tratamento C-I ($\Delta CE_{50} = +35,35\%$), não havendo alteração nos demais tratamentos da Batelada C. Neste contexto, verifica-se que, entre todas as amostras avaliadas, apenas no tratamento C-I foi obtida redução da toxicidade para peixes pela aplicação da troca iônica. Considerando que C-I foi o primeiro tratamento executado na campanha amostral, é destacada a hipótese de que a operação de regeneração da resina tenha influenciado no melhor desempenho deste processo de tratamento, assim como havia sido observado nos resultados de avaliação da toxicidade para algas.

A Figura 58 apresenta os resultados de toxicidade para peixes nos tratamentos da Batelada D.

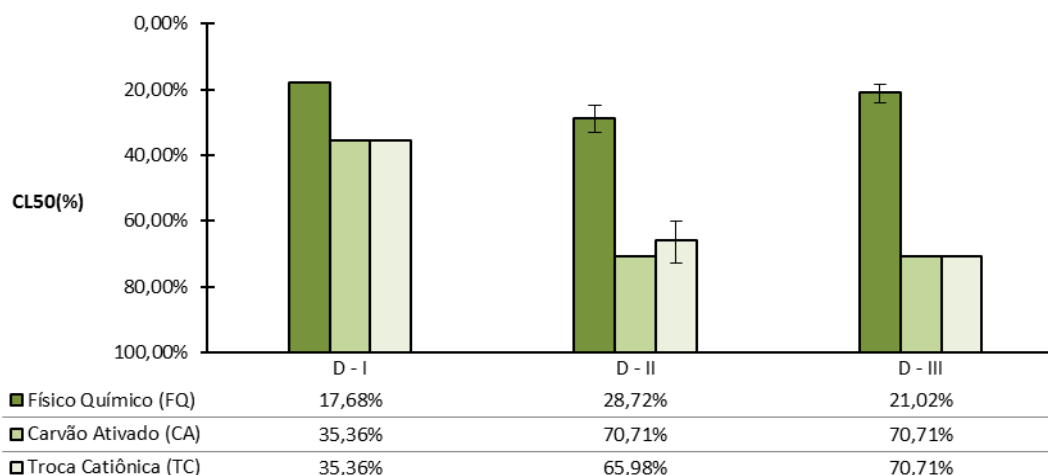


Figura 58. Resultados de avaliação da redução da toxicidade para peixes – Batelada D

Conforme verificado na Figura 58, em todos os tratamentos da Batelada D foram constatadas reduções da toxicidade após a aplicação do processo de carvão ativado, sendo mais expressivas em D-II ($\Delta CE_{50} = +41,99\%$), em D-III ($\Delta CE_{50} = +49,69\%$) e em menor desempenho em D-I ($\Delta CE_{50} = +17,68\%$).

Entretanto, o processo de troca iônica não repercutiu em alteração da toxicidade em nenhum dos tratamentos.

A distribuição dos resultados de toxicidade para peixes indicou desempenhos distintos entre os processos avançados aplicados. Os tratamentos por carvão ativado ocasionaram uma maior incidência de redução da toxicidade (83,3% dos tratamentos), enquanto por troca iônica os eventos mais frequentes foram de inalteração da CE_{50} (83,3% dos tratamentos). Além destes resultados, em 16,6% dos tratamentos por carvão ativado a toxicidade foi inalterada. Em uma mesma proporção das aplicações de troca iônica (8,3% dos tratamentos) a toxicidade foi elevada e reduzida.

4.6. Resultados de Avaliação da Redução dos Parâmetros Analíticos

Este capítulo apresenta os resultados de avaliação dos processos avançados de tratamento (carvão ativado e troca iônica) dos efluentes não oleosos, no que se refere aos seus desempenhos para redução dos parâmetros analíticos avaliados. Para apresentação dos resultados, os parâmetros analíticos são subdivididos em: características físicas e químicas, constituintes inorgânicos não metálicos, constituintes metálicos e constituintes orgânicos.

4.6.1. Características Físicas e Químicas

Na Figura 59 é apresentada a distribuição dos resultados de pH durante as etapas de tratamento físico-químico, carvão ativado e troca iônica.

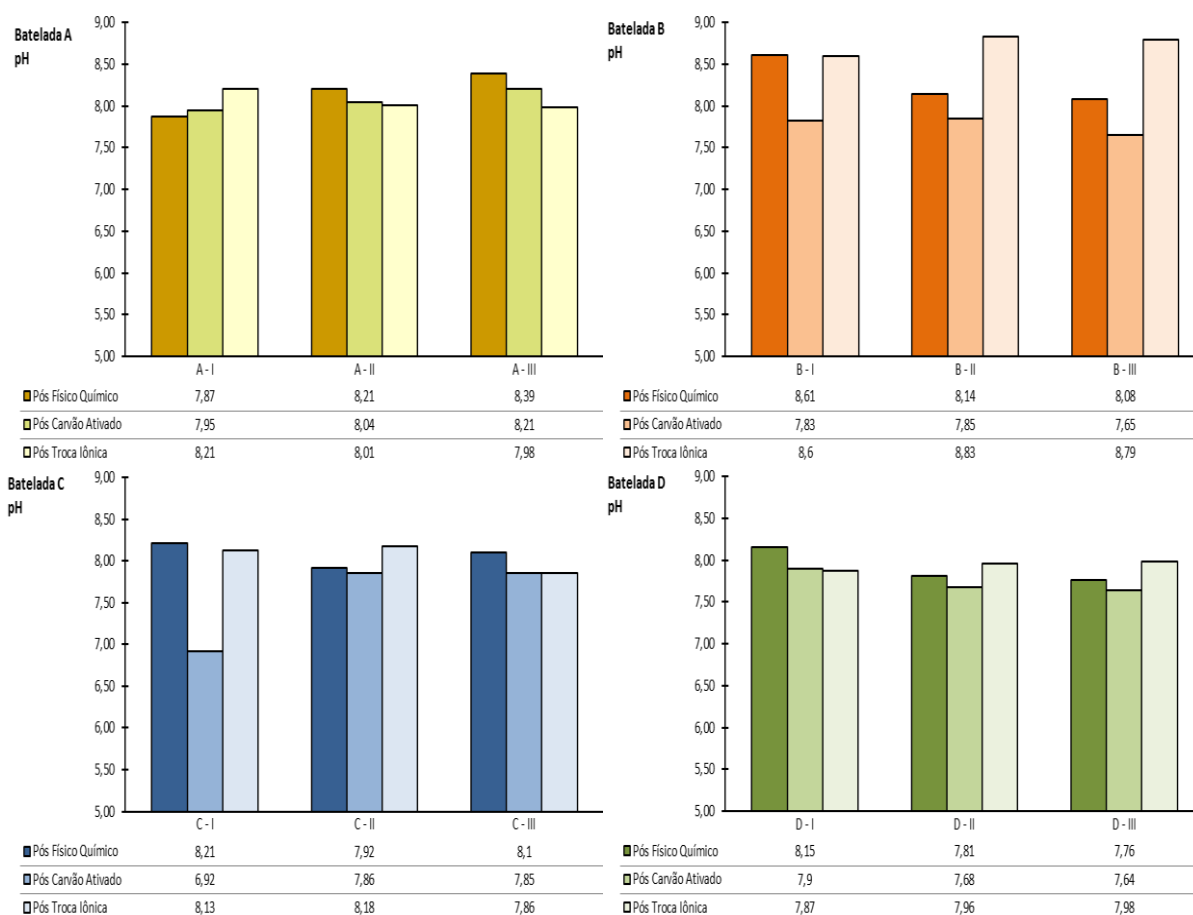


Figura 59. Resultados de pH da etapa de avaliação da redução da toxicidade

Conforme apresentado na Figura 59, com exceção da amostra C-I, coletada após tratamento por carvão ativado (P.C.A.), a qual apresentou um pH sutilmente ácido (6,92), todas as outras amostras mantiveram o pH acima da faixa neutralidade, em intervalo de valores levemente alcalinos. Os resultados de pH das amostras coletadas após os tratamentos por processos avançados se mostraram similares aos valores identificados na etapa de caracterização dos efluentes tratados por processo convencional (Capítulo 4.3.1).

Os resultados da Batelada A indicaram elevação do pH no decorrer das etapas do tratamento A-I. De forma contrária, nos tratamentos A-II e A-III o pH decresceu ao longo dos tratamentos. Quanto aos tratamentos da Batelada B, Batelada C e Batelada D, observou-se a redução do pH após o uso do carvão ativado e elevação após a troca iônica, exceto o tratamento D-I, onde o pH decresceu com a evolução do tratamento. Todas as alterações do pH ocorreram em níveis não expressivos. O comportamento diferenciado do pH nos

tratamentos da Batelada A pode ter sido influenciado pela alta concentração de efluentes ácidos, inseridos durante a montagem desta batelada.

As alterações do pH foram maiores nos tratamentos da Batelada B (B-I, B-II e B-III) e no tratamento C-I, apesar de também terem ocorrido em níveis não expressivos. Considerando que o carvão e a resina dos tratamentos citados apresentavam um menor tempo de operação (Tabela 23, Capítulo 3.7.3) após suas respectivas reativação e regeneração, é possível considerar a hipótese do comportamento do pH ter sido influenciado pelo tempo de uso e pelas suas condições de saturação.

De modo geral, a aplicação dos processos avançados de tratamento repercutiu em resultados de SDT e de condutividade em uma tendência similar, o que era previsto pelo fato de ambos os parâmetros serem influenciados pela concentração existente de sais dissolvidos.

Os gráficos da Figura 60 e da Figura 61 apresentam respectivamente os resultados de avaliação da redução da condutividade e da concentração de SDT, em função da aplicação dos processos avançados de tratamento.

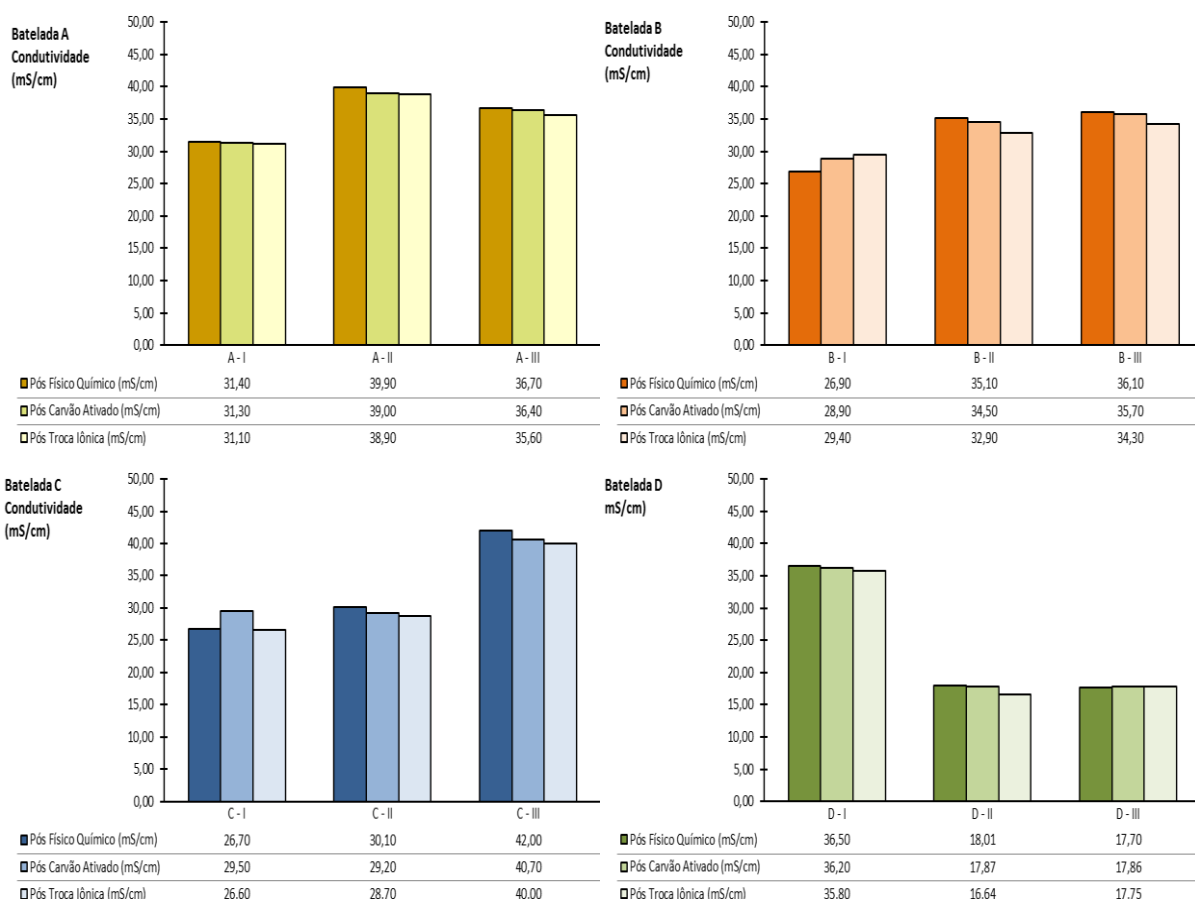


Figura 60. Resultados de condutividade da etapa de avaliação da redução da toxicidade

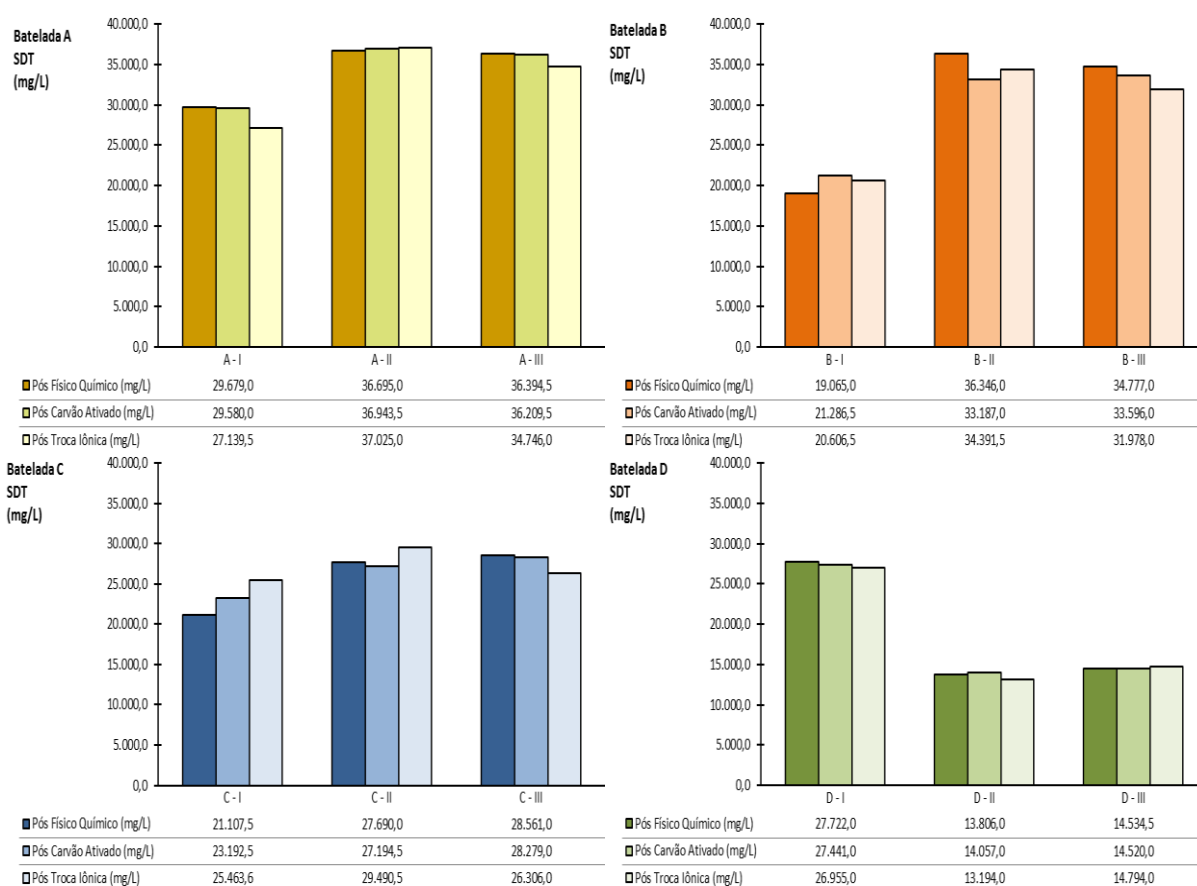


Figura 61. Resultados de SDT da etapa de avaliação da redução da toxicidade

Os resultados apresentados na Figura 60 e na Figura 61 indicam a permanência de elevados níveis de condutividade e de concentração de SDT nos efluentes, mesmo após a aplicação dos processos de carvão ativado e de troca iônica.

Ao considerar o desempenho dos processos avançados de tratamento, baseado na média dos resultados de condutividade, verifica-se uma elevação de 0,01% após adsorção em carvão ativado e uma redução de apenas 2,50% após troca iônica. Quanto à concentração de SDT, verificou-se uma redução de apenas 0,27% após carvão ativado e de 1,04% após troca iônica. Considerando os níveis não expressivos de alteração da condutividade e de SDT mediante os tratamentos por sistema avançado, constata-se a ineficácia dos processos aplicados para remoção das elevadas concentrações de sais dissolvidos dos efluentes.

De acordo com a U.S. EPA (2000) e Metcalf & Eddy (2003), os sistemas combinados de troca catiônica e aniônica apresentam-se como uma alternativa para redução da concentração de SDT em efluentes. A U.S. EPA (2000) salienta que para manter um sistema de troca iônica com satisfatórios níveis de remoção de SDT, possibilitando ainda uma frequência de regenerações operacionalmente viável, a concentração de SDT dos afluentes de entrada no sistema deve ser mantida em níveis inferiores a 500 mg/L, o que não foi atendido em nenhum dos tratamentos realizados. Nas ocasiões em que tais critérios são atendidos, os

valores de SDT dos efluentes tratados por sistema combinado de troca catiônica e aniônica situam-se tipicamente em concentrações menores que 2 mg/L U.S. EPA (2000).

Metcalf & Eddy (2003) afirmam que elevadas concentrações de SDT nos afluentes podem obstruir os leitos de troca iônica, causando elevada perda de carga e operação ineficiente. Neste contexto, algumas formas de tratamento químico e clarificação podem ser requeridas antes do uso da troca iônica. Em alguns casos, estes problemas também podem ser solucionados por pré-filtrações do efluente ou pelo uso de limpadores por varredura da resina.

A expressiva concentração de SDT nos afluentes de alimentação do sistema de troca iônica possivelmente ocasionou a rápida saturação dos sítios ativos de troca iônica, contribuindo para a redução da eficiência do sistema. Diante deste cenário, a simples realização de um ciclo de regeneração da resina, anterior ao início da campanha amostral, se mostrou inadequada para a manutenção das condições ideais de operação da troca iônica ao longo de todos os tratamentos da campanha amostral.

Levando em consideração que a aplicação de resinas quelantes de troca iônica é específica para remoção de cátions metálicos solubilizados, a permanência de elevadas concentrações de ânions pode ser observada em efluentes tratados por sistemas contendo apenas este tipo de resina, haja vista serem realizadas apenas as substituições de cátions durante o tratamento.

Neste contexto, considerando o cenário de tratamento aplicado, uma expressiva condutividade e concentração de SDT foram mantidas nos efluentes, devido: a simples aplicação de troca catiônica em resina seletiva para metais pesados, a simples execução de um ciclo de regeneração da resina de troca iônica, bem como as elevadas concentrações de SDT nos afluentes da coluna de troca iônica, inapropriadas para o sistema de tratamento aplicado.

Com relação ao desempenho dos processos avançados de tratamento, para alteração da concentração média de sólidos suspensos totais (SST), foram observadas reduções médias não expressivas de 16,83% após a aplicação do carvão ativado e de 7,30% após o processo de troca iônica. Apesar destes resultados de média, destaca-se a redução expressiva de SST no tratamento A-I por carvão ativado e a redução moderada em C-III mediante o uso da troca iônica.

Contudo, verificaram-se elevações não expressivas de SST ao longo dos tratamentos B-I e C-II, bem como após a troca iônica no tratamento A-III e carvão ativado no tratamento C-III. Apesar de a maior parcela dos resultados de SST ter indicado a sua redução com a evolução das etapas de tratamento avançado, foi constatada a permanência de SST nos

efluentes tratados, o que sugere a necessidade de adequações no sistema de filtração, aplicado entre os processos físico-químico e carvão ativado.

A Figura 62 apresenta os resultados de concentração de SST, obtidos em avaliação ao desempenho do processo avançado de tratamento.

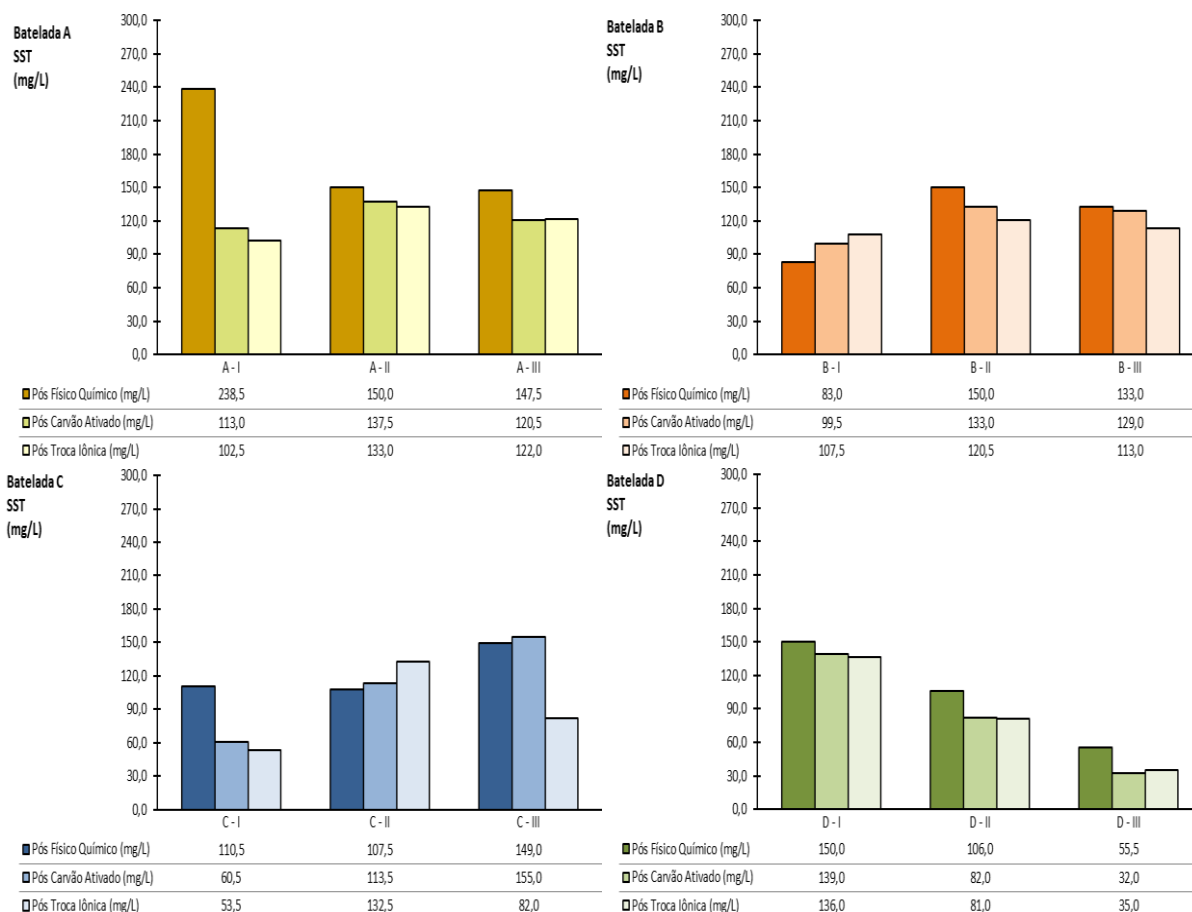


Figura 62. Resultados de SST da etapa de avaliação da redução da toxicidade

No que se refere ao desempenho dos processos avançados de tratamento na alteração das concentrações da dureza dos efluentes, constatou-se uma elevação média de 2,18% após tratamento em carvão ativado e uma redução média de 9,57% após tratamento por troca iônica. Contudo, mesmo os tratamentos que possibilitaram uma redução da dureza dos efluentes, a sua presença permaneceu em níveis de concentração elevados durante todas as etapas dos tratamentos avançados realizados.

As elevadas concentrações de carbonato de cálcio foram principalmente promovidas pela inserção de cal hidratada durante as etapas de precipitação e neutralização do processo físico-químico.

Na Figura 63 são apresentadas as concentrações de dureza obtidas para avaliação do desempenho dos processos avançados de tratamento.

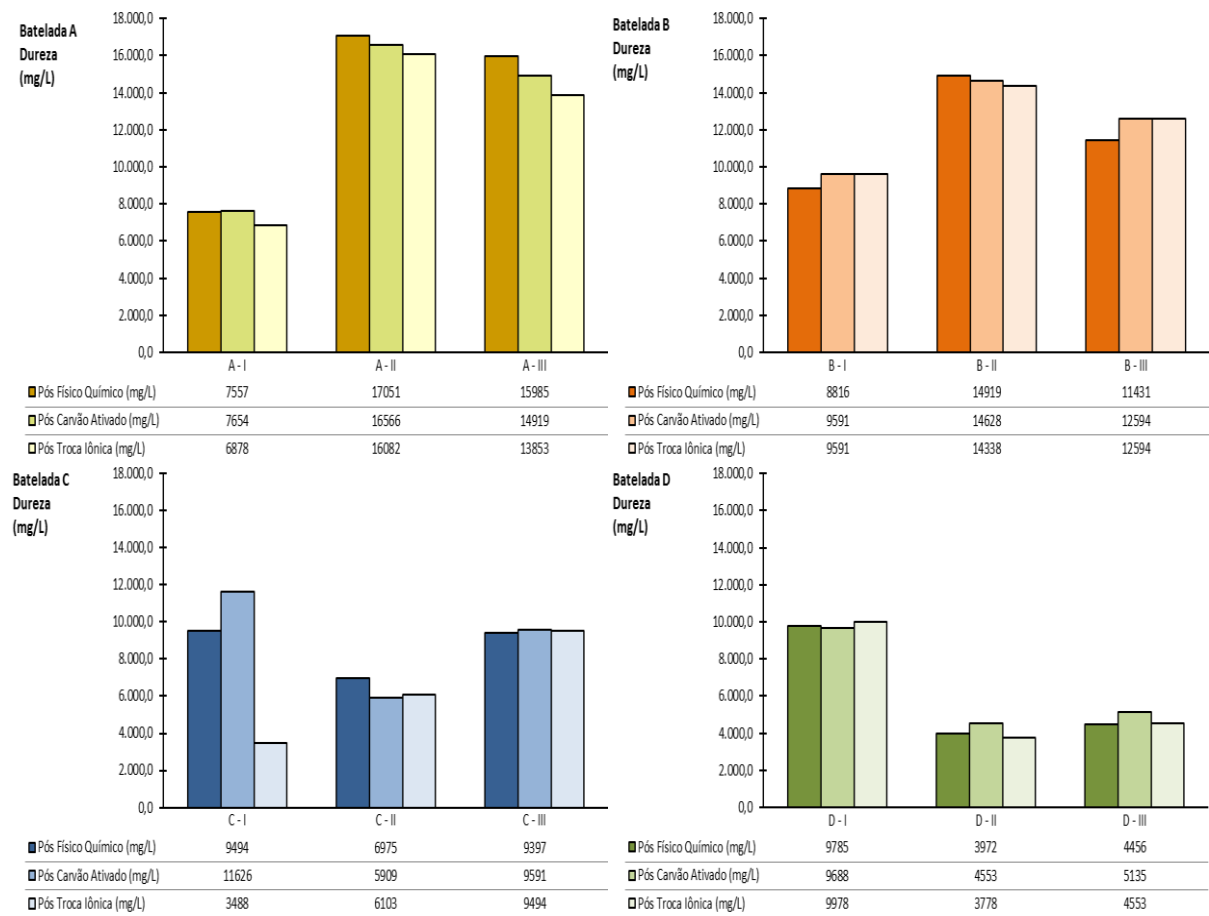


Figura 63. Resultados de condutividade da etapa de avaliação da redução da toxicidade

Os resultados de dureza demonstraram que, na maioria dos tratamentos, não houve alteração expressiva da sua concentração após aplicação dos processos avançados de tratamento. A amostra C-I, indicou uma remoção moderada de 29,64% da dureza após o tratamento por troca iônica, exercendo uma redução de dureza maior do que 3 vezes o desempenho médio desta etapa de tratamento. A regeneração da resina de troca iônica possivelmente exerceu influência na maior retenção do cálcio dissolvido no primeiro tratamento realizado (C-I).

4.6.2. Constituintes Inorgânicos Não Metálicos

Conforme verificado na Figura 64, tanto o processo de carvão ativado, como o de troca iônica mantiveram em todos os tratamentos a concentração de cianeto, obtida anteriormente pelo processo convencional fisico-químico, em níveis mínimos de detecção do método de análise.

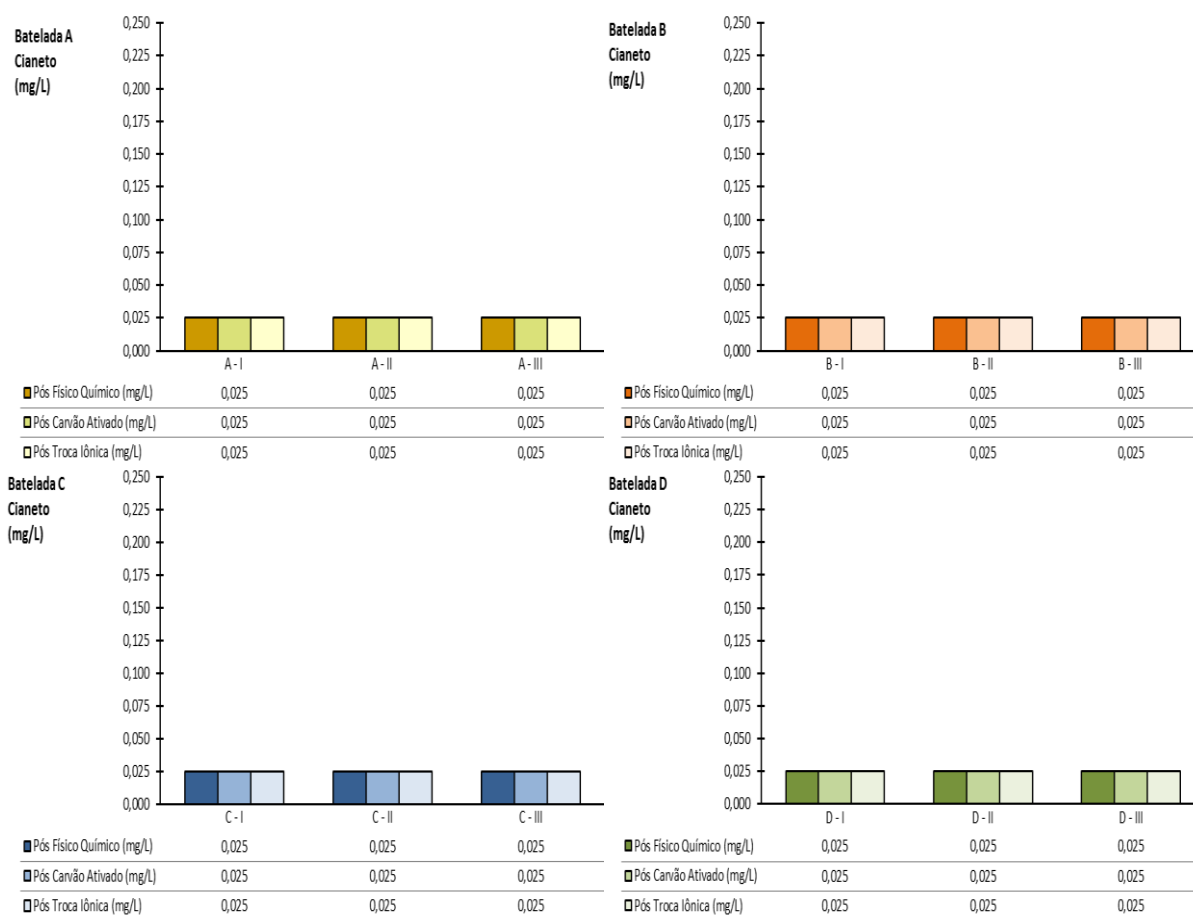


Figura 64. Resultados de cianeto da etapa de avaliação da redução da toxicidade

Com relação aos resultados das análises de cloretos, foi observada uma elevação moderada de 16,97% da sua concentração média após a aplicação do carvão ativado, bem como uma redução moderada de apenas 1,86% após a troca iônica.

Neste contexto, as amostras obtidas após o tratamento por carvão ativado demonstraram, na maioria dos tratamentos, uma elevação da concentração de cloretos, a destacar o aumento expressivo no tratamento A-III. Apenas as amostras B-II e C-III divergiram desta tendência, embora a remoção de cloretos tenha ocorrido em níveis não expressivos nestes tratamentos.

As alterações da concentração de cloretos pela aplicação do processo de troca iônica se distribuíram de forma variada entre os tratamentos. Contudo, seja pelo aumento ou pela redução, a concentração de cloretos foi alterada de modo não expressivo mediante aplicação da troca iônica, conforme apresentado na Figura 65.

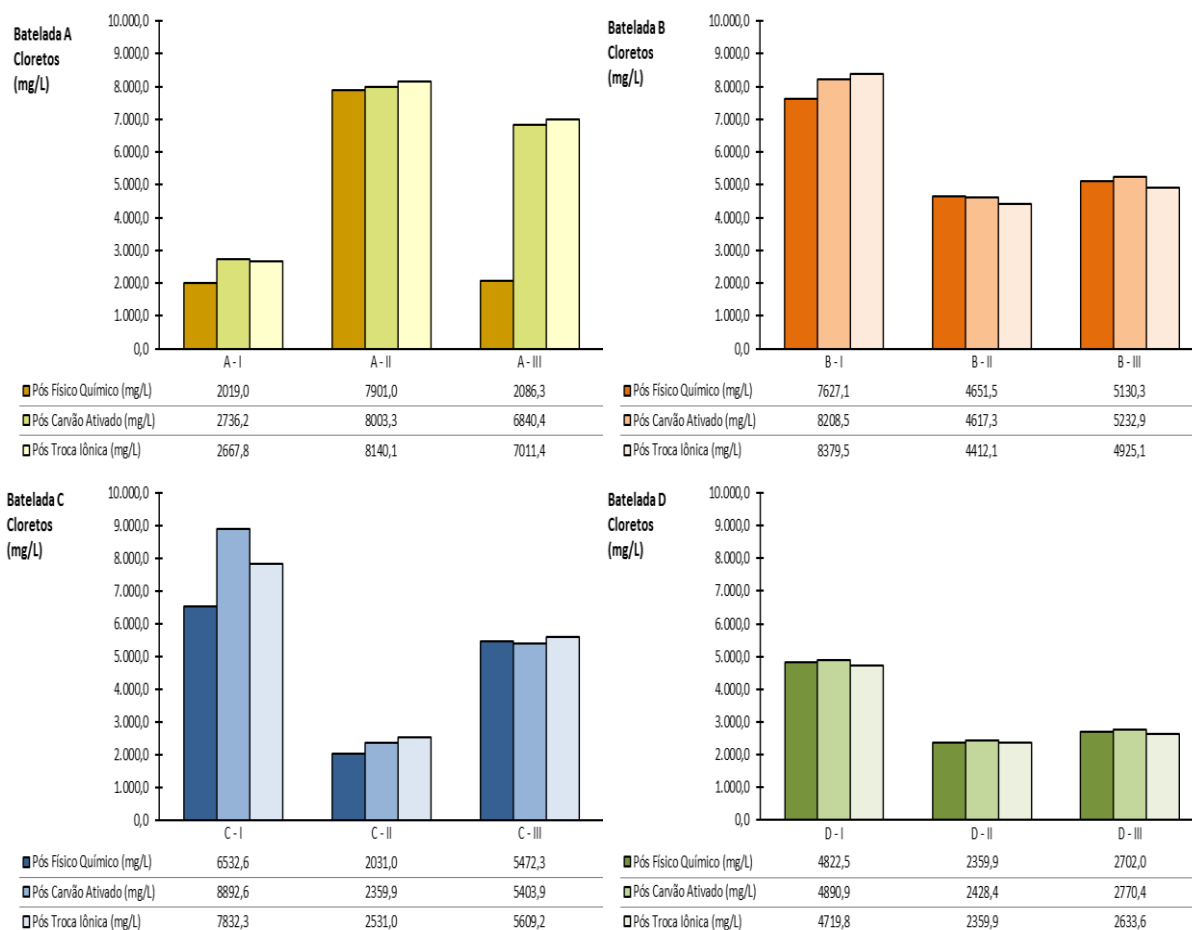


Figura 65. Resultados de cloretos da etapa de avaliação da redução da toxicidade

De modo geral não foi possível estabelecer uma tendência para os resultados de nitratos, haja vista terem sido identificadas elevações e reduções expressivas da sua concentração, tanto para as amostras coletadas após o uso do carvão ativado, como após a aplicação da troca iônica.

Contudo, os dados obtidos demonstraram um ineficaz desempenho de ambos os processos avançados de tratamento para remoção de nitratos, visto que os seus resultados de média foram elevados em 2,31% e em 12,51%, mediante as respectivas aplicações do carvão ativado e da troca iônica.

A Figura 66 apresenta os resultados das análises de nitratos, obtidas após aplicação dos processos de tratamento.

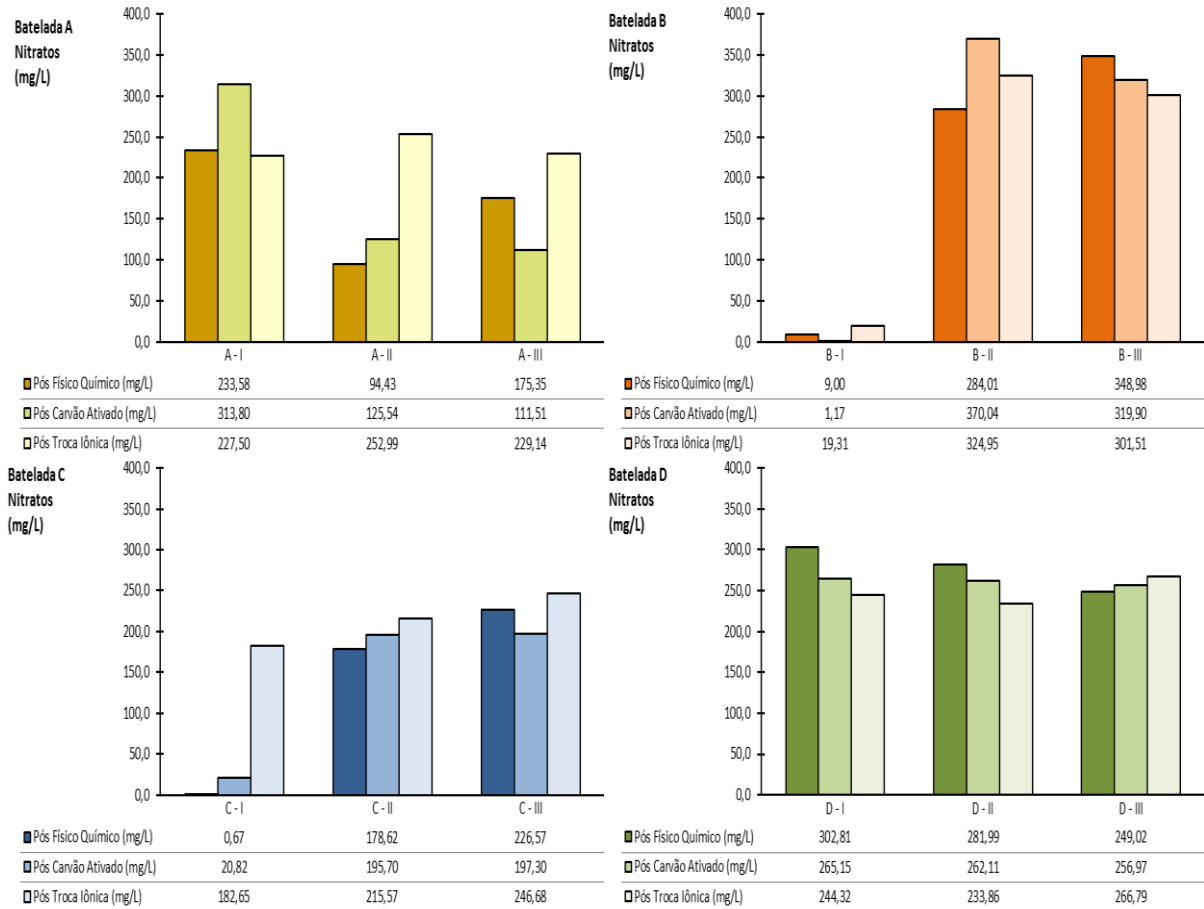


Figura 66. Resultados de nitratos da etapa de avaliação da redução da toxicidade

No que se refere aos resultados das análises de sulfatos, verificou-se um desempenho desfavorável após aplicação do processo de carvão ativado, haja vista que a sua concentração média foi moderadamente elevada em 31,89%. Neste contexto, apenas nas amostras dos tratamentos A-II e D-I, coletadas após o uso do carvão ativado, ocorreram reduções de sulfatos, porém em níveis não expressivos.

Por outro lado, o processo de troca iônica ocasionou uma redução média não expressiva de 12,45% da concentração de sulfatos. O desempenho mais favorável de redução da concentração de sulfatos foi observado no tratamento B-I, o qual foi exercido em níveis expressivos. As amostras A-I, A-II, C-II e C-III divergiram desta tendência, agregando maior concentração de sulfatos após a etapa de troca iônica, porém em níveis não expressivos.

O desempenho dos processos avançados de tratamento com relação à alteração das concentrações de sulfatos é apresentado na Figura 67.

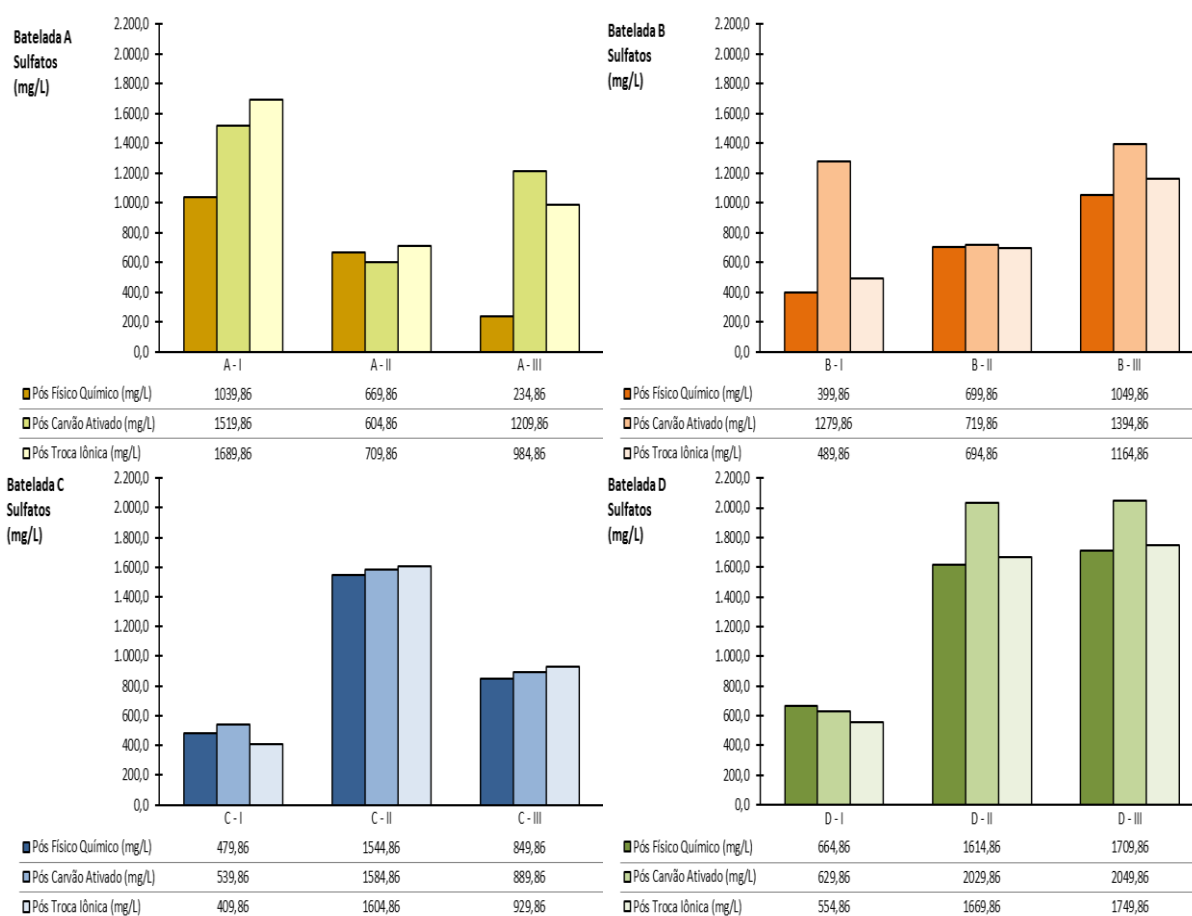


Figura 67. Resultados de sulfatos da etapa de avaliação da redução da toxicidade

Os resultados de nitrogênio amoniacal indicaram a sua ausência na maioria das amostras da Batelada A, Batelada B e Batelada C, levando em consideração o limite de detecção do método de análise (0,4 mg/L).

Exceções a esta tendência foram verificadas na amostra coletada após a troca iônica do tratamento A-I, que apresentou uma baixa concentração (0,6 mg/L) de nitrogênio amoniacal, bem como nas amostras do tratamento C-III, as quais demonstraram a sua presença em concentrações elevadas. Além do tratamento C-III, em todas as amostras da Batelada D foram obtidos níveis consideráveis de nitrogênio amoniacal nos efluentes.

Com relação ao desempenho dos processos avançados para redução da concentração de nitrogênio amoniacal, entre os tratamentos em que a sua presença foi detectada, nenhum propiciou redução em níveis expressivos. Neste cenário, foi calculado um acréscimo médio inexpressivo de 0,32% de nitrogênio amoniacal após a aplicação do processo de carvão ativado e uma redução de apenas 2,62% após o processo de troca iônica.

Na Figura 68 são apresentados os resultados das análises de concentração de nitrogênio amoniacal nas amostras de efluentes avaliadas.

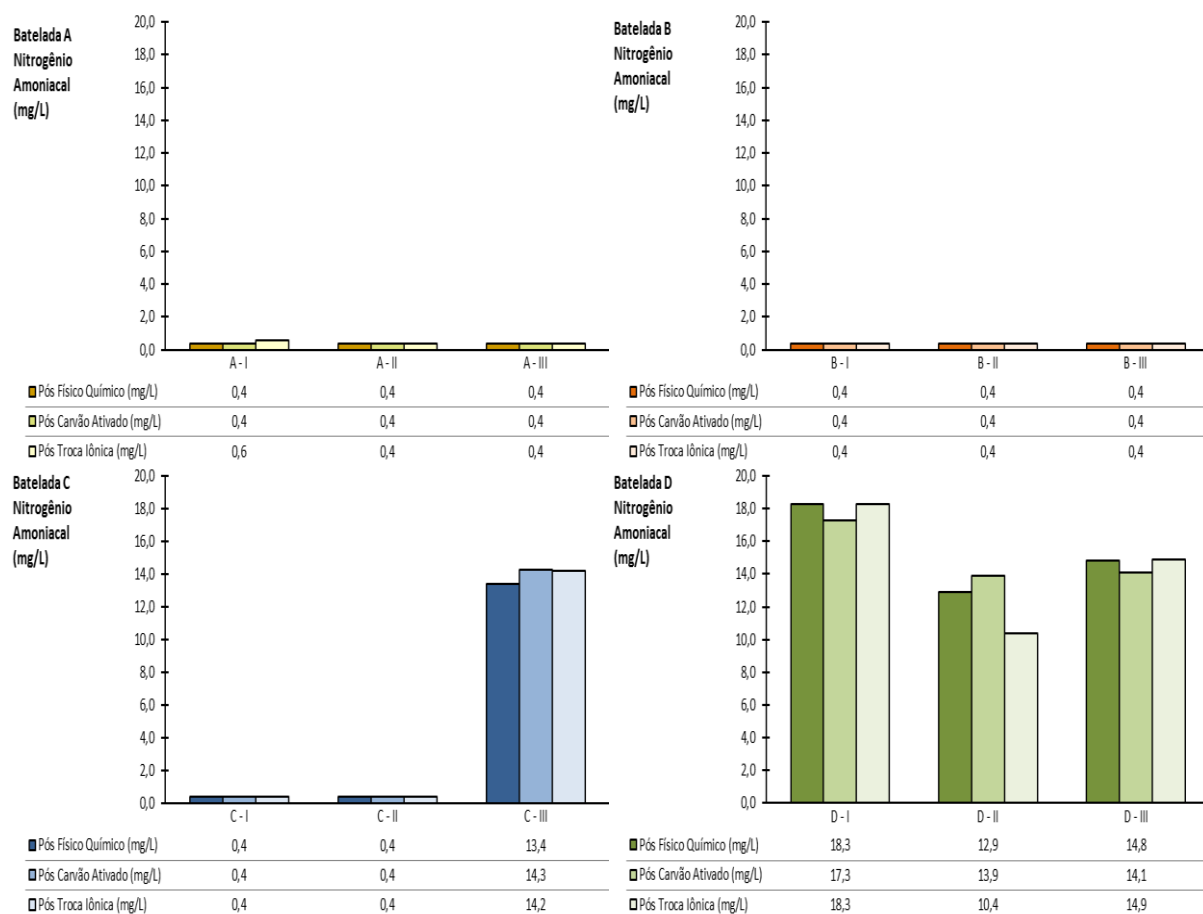


Figura 68. Resultados de nitrogênio amoniacal da etapa de avaliação da redução da toxicidade

4.6.3. Constituintes Metálicos

Após a execução do processo de carvão ativado, os resultados de concentração de alumínio indicaram um desempenho favorável do tratamento, considerando que em todas as aplicações foram constatadas reduções da concentração deste metal. Além disso, o uso do carvão ativado repercutiu em uma redução média expressiva de 52,74% da concentração de alumínio nos efluentes tratados por carvão ativado.

Com relação ao processo de troca iônica, um efeito variado na alteração das concentrações de alumínio foi observado, tendo ocorrido tratamentos que possibilitaram a sua redução, bem como outros que ocasionaram a sua elevação. Destaca-se um único aumento expressivo da concentração de alumínio no tratamento C-I, após aplicação da troca iônica. Contudo, ao considerar os resultados de desempenho do conjunto de tratamentos realizados por troca iônica, verifica-se uma elevação não expressiva de 10,86% da sua concentração média.

A Figura 69 apresenta os resultados de desempenho dos processos avançados de tratamento para redução das concentrações de alumínio dos efluentes.

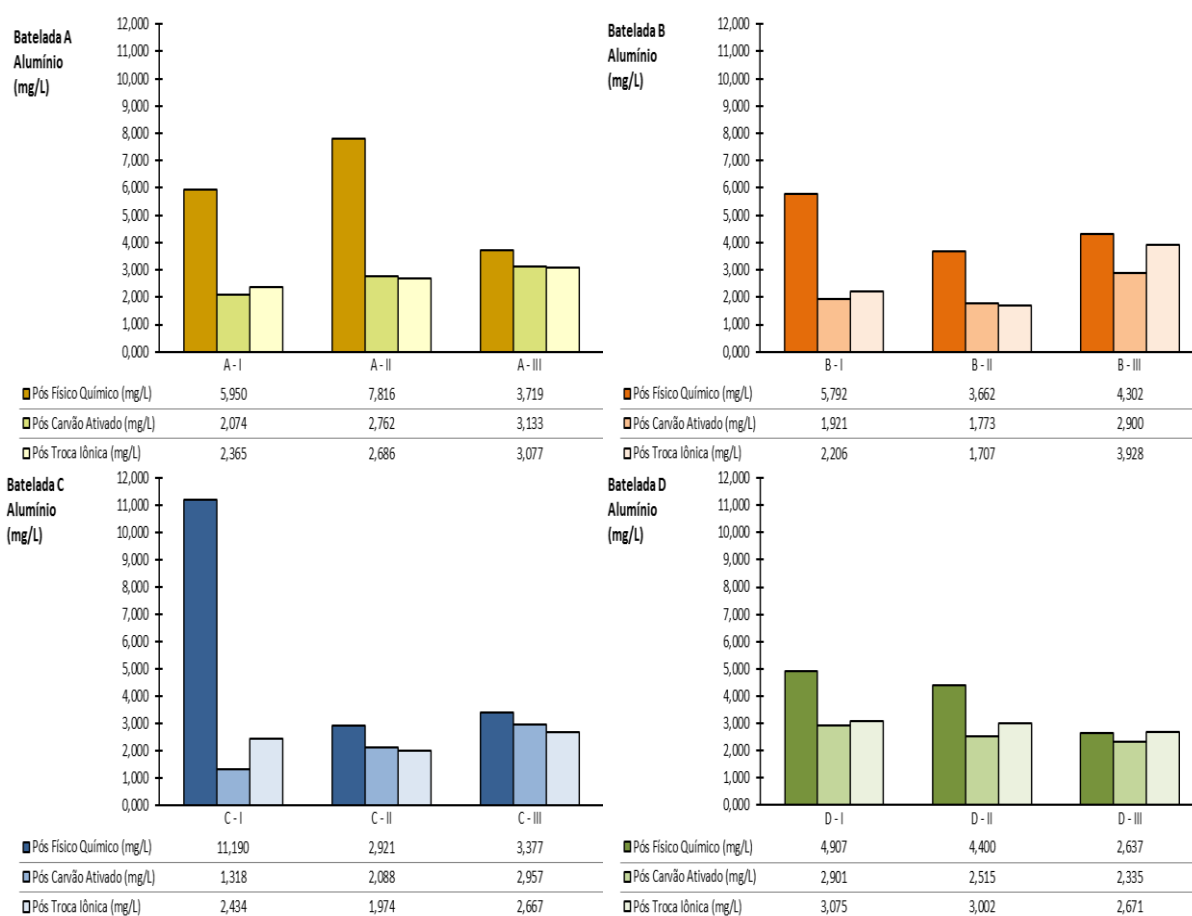


Figura 69. Resultados de alumínio da etapa de avaliação da redução da toxicidade

Com relação as análises de boro, identificou-se um desempenho desfavorável de ambos os processos de tratamento avançado para redução deste parâmetro, tendo em vista que as suas aplicações ocasionaram a elevação média não expressiva da concentração de boro em 13,50% para o carvão ativado e em 6,61% para a troca iônica

Salienta-se a expressiva elevação da concentração de boro nos tratamentos A-I, A-III, B-I e C-I após o uso do carvão ativado, bem como nos tratamentos B-I e B-III, após aplicação da troca iônica. Por consequência, o desempenho do processo de carvão ativado nos tratamentos da Batelada A repercutiu em uma expressiva elevação de 71,61% da concentração média de boro para esta batelada. De modo similar, os efluentes tratados pelo processo de troca iônica ocasionaram uma elevação da concentração média de boro da Batelada B em 127,20%.

O desempenho dos processos avançados de tratamento na redução da concentração de boro é ilustrado pelos gráficos da Figura 70.

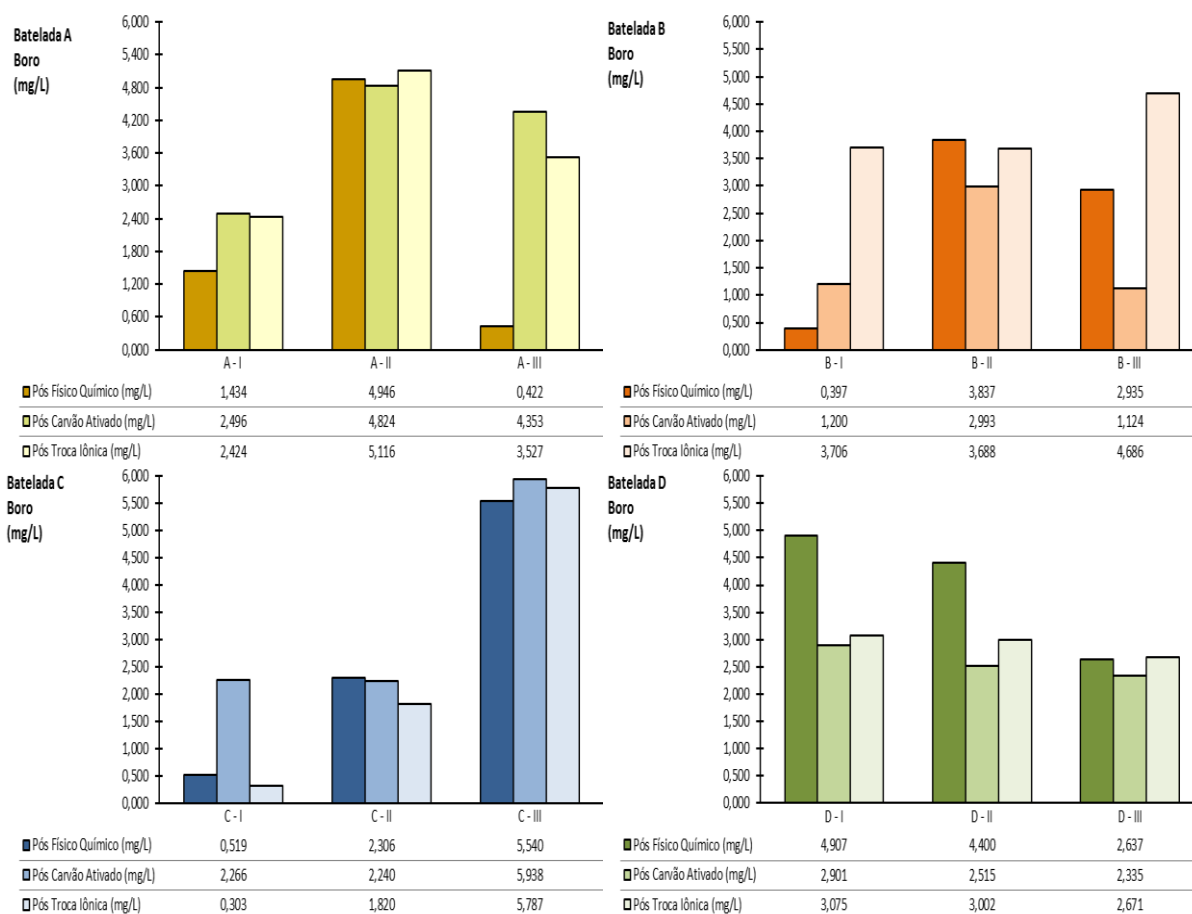


Figura 70. Resultados de boro da etapa de avaliação da redução da toxicidade

No que se refere a presença de cobre nos efluentes foi possível verificar que a maior parcela dos tratamentos avaliados ocasionou a redução de suas concentrações em ambas aplicações de carvão ativado e troca iônica. Os resultados da média de cobre nos efluentes indicam que houve um favorável desempenho dos processos avançados de tratamento para redução da concentração deste metal, haja vista as expressivas reduções médias de 77,69% e de 65,58%, obtidas respectivamente pela aplicação do carvão ativado e da troca iônica.

O tratamento por adsorção em carvão ativado desempenhou as maiores taxas de remoção de cobre dos efluentes. Cabe considerar que os afluentes do tratamento por adsorção, oriundos do processo físico-químico, apresentavam concentrações mais elevadas de cobre, a serem removidas. No entanto, um eficaz desempenho do processo de troca iônica permitiu expressivas reduções das concentrações residuais de cobre em uma parcela dos tratamentos, a citar como exemplos A-I, B-II e C-II.

Considerando os limites de detecção do método de análise do cobre (0,005 mg/L), identificou-se a sua remoção completa através do carvão ativado nos tratamentos B-I e C-I. Cabe destacar que as amostras tratadas por troca iônica, respectivas a estes tratamentos (B-I e C-I), mantiveram os resultados de concentração mínima obtidos pela adsorção em carvão ativado.

No entanto, uma elevação expressiva da concentração de cobre foi identificada no tratamento B-III, após aplicação do processo de troca iônica.

Na Figura 71 são apresentadas as concentrações de cobre obtidas durante a etapa de avaliação da redução da toxicidade dos efluentes.

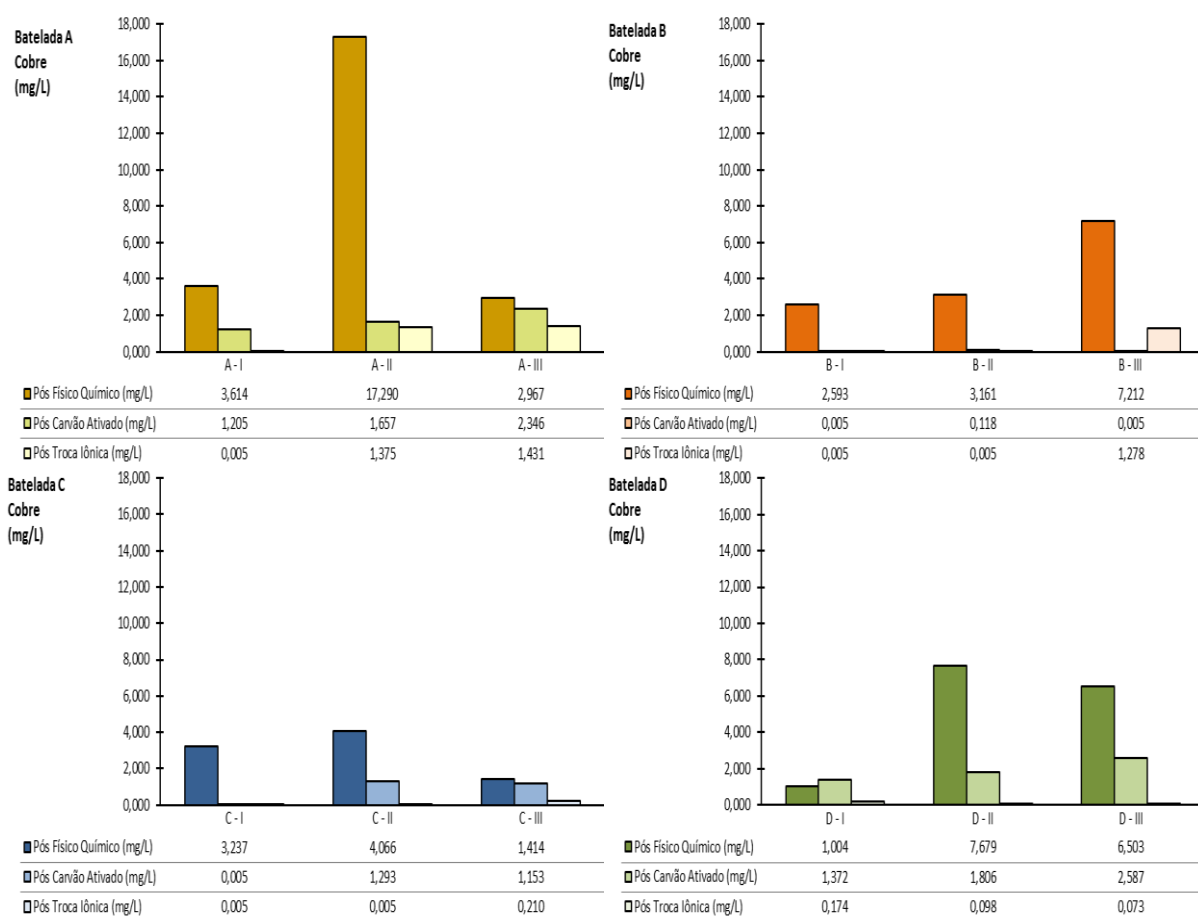


Figura 71. Resultados de cobre da etapa de avaliação da redução da toxicidade

Os resultados de cromo também indicaram maior tendência de redução da sua concentração em ambas as etapas dos processos avançados de tratamento, ocorrendo em maior magnitude pela aplicação do carvão ativado, tendo em vista a maior disponibilidade de cromo a ser removido em seus afluentes. Sendo assim, a concentração média de cromo foi reduzida em expressivos 87,86% após aplicação do processo de carvão ativado e em moderados 25,26% após tratamento por troca iônica.

Após a adsorção em carvão ativado, uma remoção da concentração de cromo em níveis do limite de detecção do método de análise (0,015 mg/L) foram atingidas nos tratamentos A-I e C-II, sendo mantidas estas concentrações, em ambos os tratamentos, após a execução do processo de troca iônica. Além das referidas amostras, também foi obtida na amostra B-I uma remoção de cromo aos níveis mínimos de detecção após o uso da troca iônica.

O desempenho dos processos avançados de tratamento para redução das concentrações de cromo é apresentado na Figura 72.

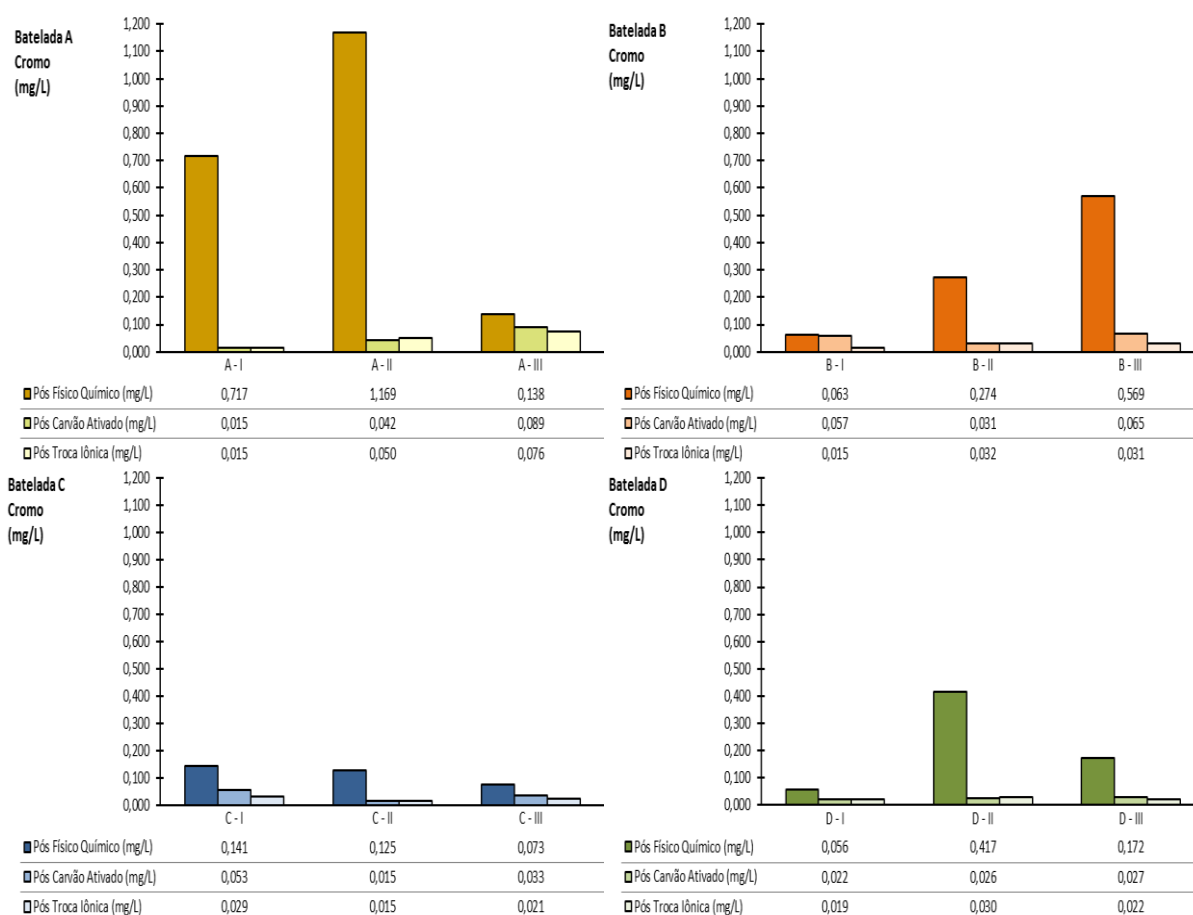


Figura 72. Resultados de cromo da etapa de avaliação da redução da toxicidade

Uma elevação não expressiva da concentração de cromo foi observada na etapa de troca iônica dos tratamentos A-II, B-II e D-II, sendo que entre estes tratamentos, a maior quantidade de cromo agregado foi de apenas 0,008 mg/L. Em nenhum dos tratamentos realizados por adsorção em carvão ativado foram verificados aumentos na concentração de cromo.

Os resultados das análises de cromo (VI), indicaram a sua ausência, ou presença em concentrações mínimas, em todas as amostras dos tratamentos avaliados, levando em conta os limites de detecção do método de análise do cromo (VI) (0,0005 mg/L).

A ausência de concentrações detectáveis de cromo (VI) nos efluentes é ilustrada nos gráficos apresentados pela Figura 73.

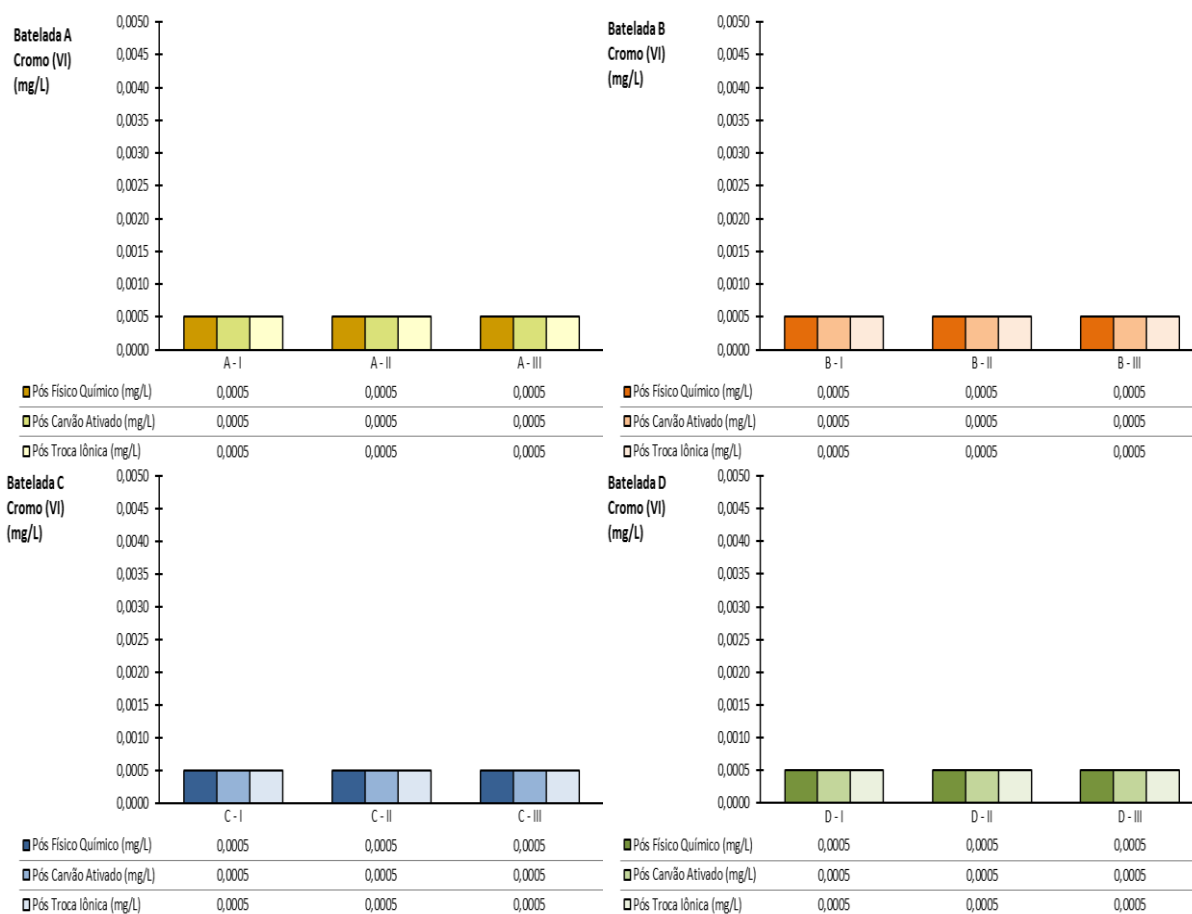


Figura 73. Resultados de cromo (VI) da etapa de avaliação da redução da toxicidade

Através das análises de ferro, foi possível verificar que o processo de carvão ativado desempenhou uma redução média não expressiva de apenas 2,85% na concentração deste metal. O desempenho limitado do carvão ativado na redução de ferro foi principalmente motivado pela sua expressiva elevação no tratamento C-I. Além deste tratamento, foram verificados acréscimos na concentração de ferro em A-II, A-III e D-III, porém em níveis inexpressivos. Todos os outros tratamentos realizados por adsorção em carvão ativado permitiram reduções da concentração de ferro, sendo que apenas o tratamento A-I propiciou uma redução ao nível do limite de detecção do método de análise (0,105 mg/L).

Quanto ao desempenho do processo de troca iônica foi obtida uma redução média moderada de 25,33% da concentração de ferro após a aplicação deste processo. Entretanto, também foram verificadas elevações não expressivas da concentração de ferro após o tratamento por troca iônica, conforme identificado em B-I e B-III, assim como elevações moderadas em C-III. Todos os demais tratamentos propiciaram redução das concentrações de

ferro após a troca iônica, exceto o tratamento A-I, que manteve o mesmo valor de concentração de ferro anteriormente obtido pelo tratamento em carvão ativado.

Para os tratamentos por troca iônica, tanto a amostra A-I, como também as amostras A-III e C-II indicaram concentrações de ferro em valores mínimos, similares ao limite de detecção do método de análise.

A Figura 74 apresenta os resultados de avaliação do desempenho dos processos avançados de tratamento na redução das concentrações de ferro.

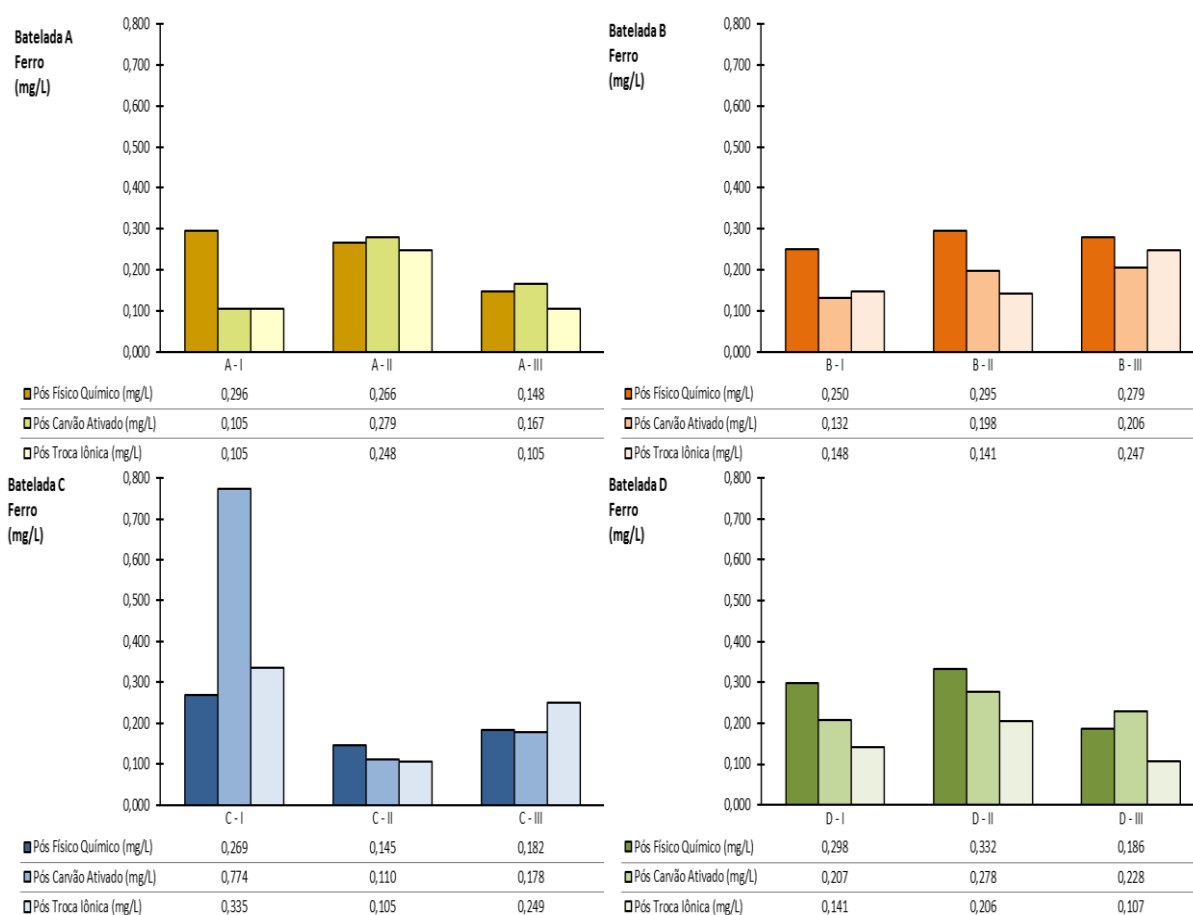


Figura 74. Resultados de ferro da etapa de avaliação da redução da toxicidade

Um desempenho desfavorável dos processos avançados de tratamento foi verificado para redução das concentrações de magnésio, levando em consideração as elevações médias não expressivas da sua concentração em 4,68% após aplicação do processo de carvão ativado e em 9,48% após o processo de troca iônica.

Ao longo dos tratamentos avançados, acréscimos expressivos de magnésio foram observados em A-III após o processo de carvão ativado, assim como em B-I e B-III, após o processo de troca iônica. Por outro lado, níveis expressivos de redução da concentração de magnésio também foram observados, no tratamento C-I após a troca iônica.

O desempenho dos processos avançados de tratamento na redução da concentração de magnésio é ilustrado pela Figura 75.

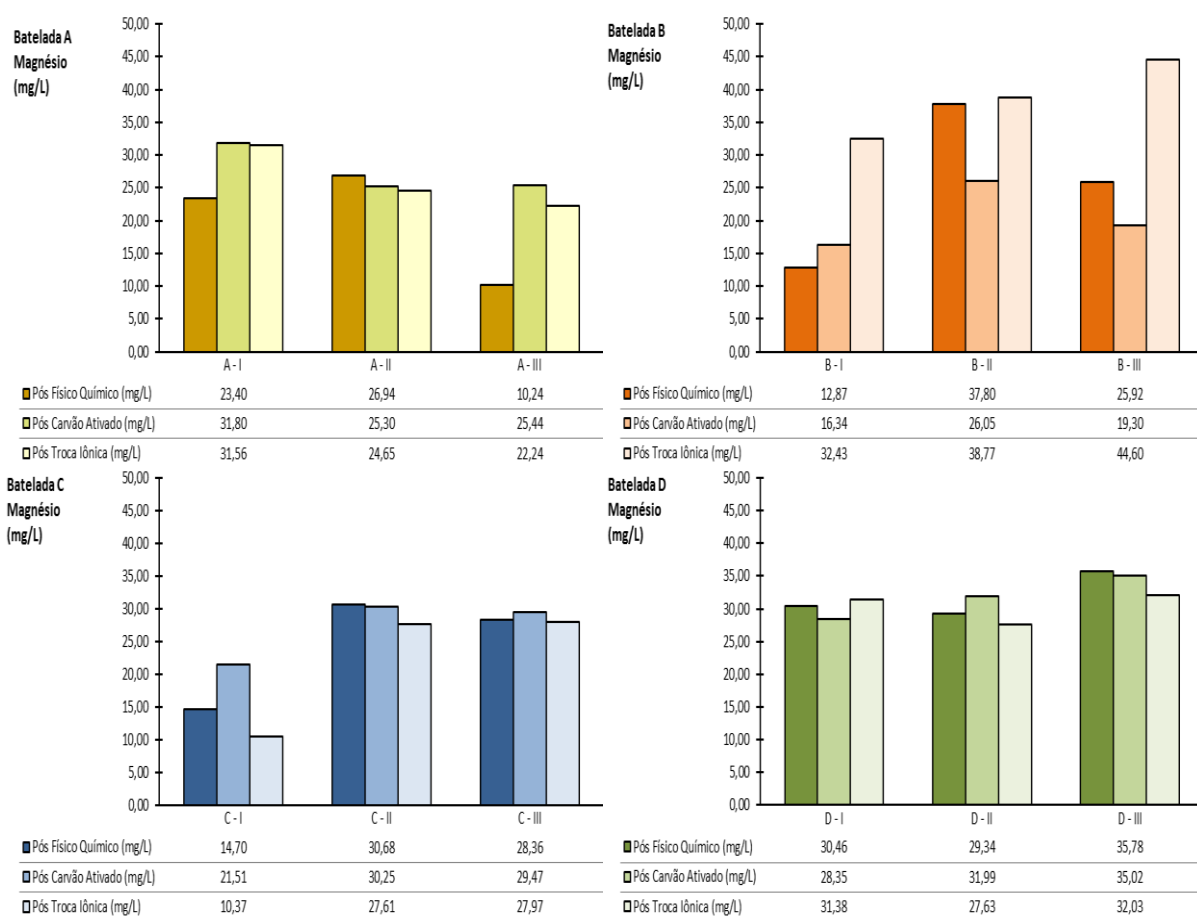


Figura 75. Resultados de magnésio da etapa de avaliação da redução da toxicidade

Com relação a influência dos processos avançados de tratamento na remoção de níquel, identificou-se uma expressiva redução média da concentração deste metal em 63,93% após o tratamento em carvão ativado e de 58,95% após a troca iônica.

Coincidentemente, em cada uma das bateladas avaliadas foi identificado após a etapa de carvão ativado um tratamento em que houve aumento da concentração de níquel (A-III, B-II, C-III e D-I) e dois tratamentos em que houve redução.

Com exceção do tratamento B-III, em todos os demais tratamentos avaliados foram verificadas reduções da concentração de níquel após a aplicação do processo de troca iônica. Contudo, apenas no tratamento C-I o processo de troca iônica foi capaz de reduzir a concentração de níquel aos níveis do limite de detecção do método de análise (0,008 mg/L).

Na Figura 76 são apresentados os resultados das concentrações de níquel, obtidos após aplicação dos processos de tratamento.

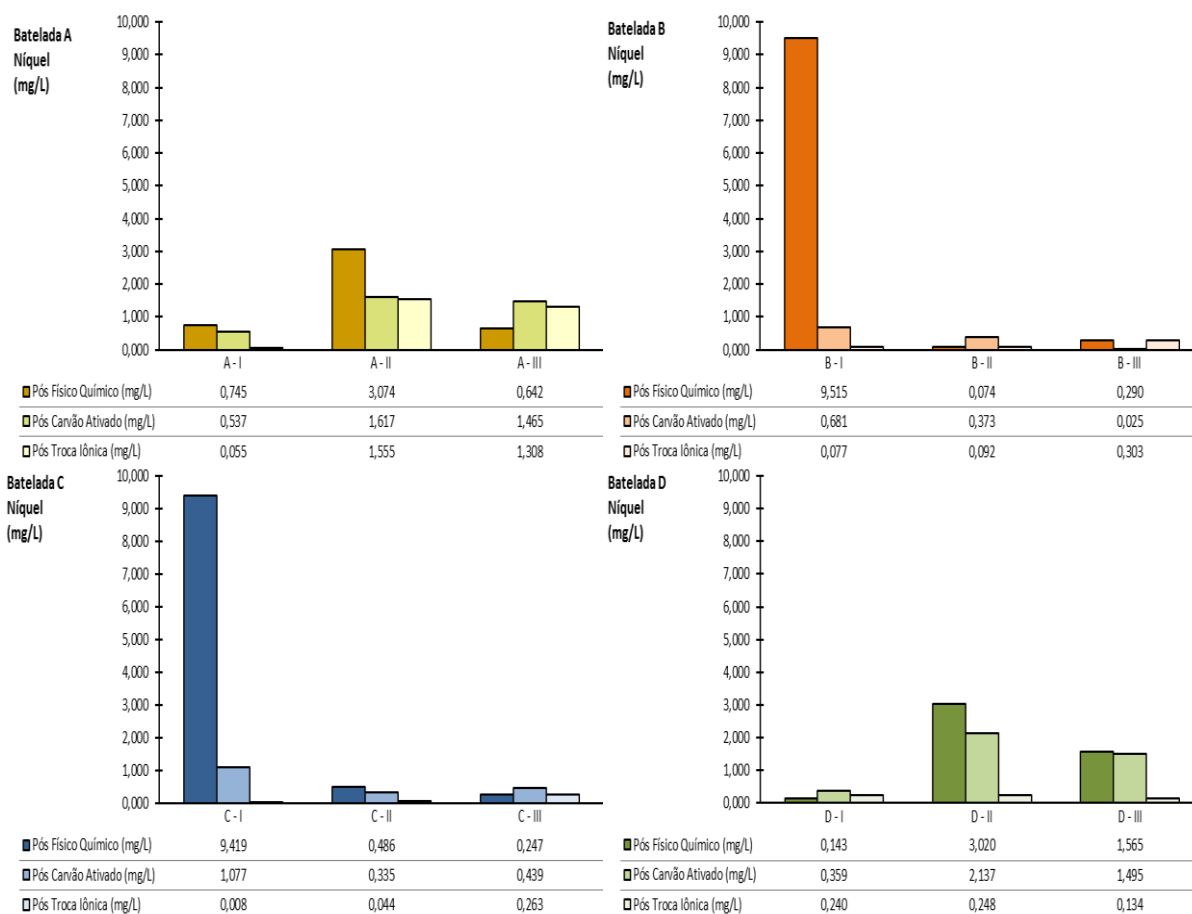


Figura 76. Resultados de níquel da etapa de avaliação da redução da toxicidade

Os resultados das análises de sílica indicaram que tanto o processo de adsorção em carvão ativado, como de troca iônica, possibilitaram a sua redução nos efluentes, haja vista as diminuições não expressivas das concentrações médias de sílica em 16,77% após o uso do carvão ativado e de 21,65% após a troca iônica.

No entanto, alguns tratamentos ocasionaram um aumento expressivo da concentração de sílica, conforme observado em C-III após a aplicação do carvão ativado, bem como em B-I após a troca iônica. Nos demais tratamentos a aplicação de ambos os processos avançados possibilitou reduzir a concentração de sílica dos efluentes.

O desempenho dos processos avançados de tratamento na redução da concentração de sílica é apresentado na Figura 77.

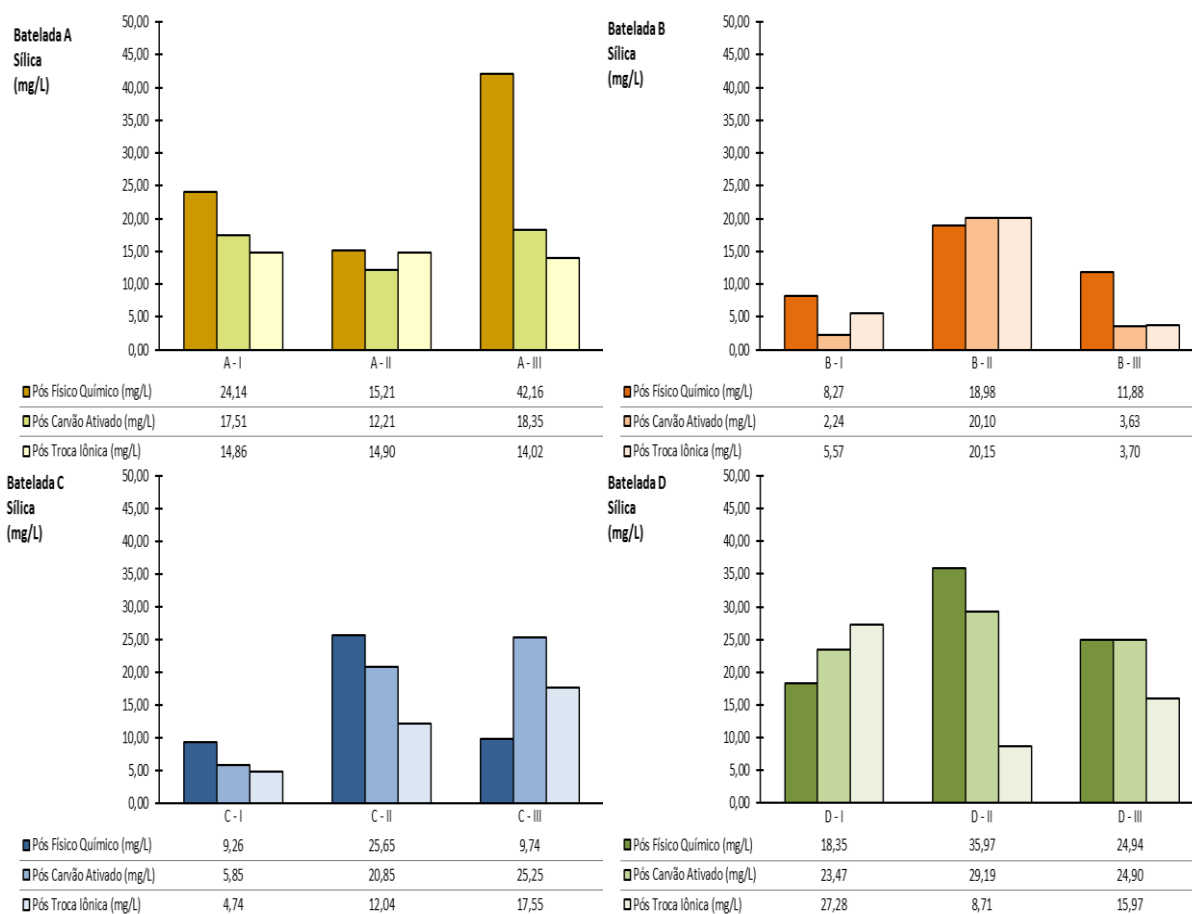


Figura 77. Resultados de sílica da etapa de avaliação da redução da toxicidade

Os resultados das análises de zinco indicaram uma moderada redução média de 30,11% da sua concentração após a aplicação do carvão ativado. No entanto não foi observada uma tendência similar após o tratamento por troca iônica, haja vista a elevação não expressiva de 1,15% da sua concentração média após a aplicação deste processo.

Após a etapa de adsorção em carvão ativado a concentração de zinco foi reduzida de forma expressiva em todos os tratamentos da Batelada A, bem como de forma moderada em C-II e D-II. Cabe salientar que apenas em D-II esta redução não ocasionou a remoção de zinco em níveis mínimos de detecção do método de análise aplicado (0,100 mg/L). Em contrapartida, nos tratamentos C-I e D-III verificou-se um aumento da concentração de zinco após a etapa de carvão ativado.

Com relação a eficiência da troca iônica na remoção de zinco, constatou-se que os tratamentos C-I, D-II e D-III propiciaram redução da sua concentração, sendo que em todos os tratamentos a remoção do zinco resultou em níveis mínimos de detecção deste metal. Por outro lado, nos tratamentos A-I, A-II e D-I ocorreu o aumento da concentração de zinco após a aplicação da troca iônica.

A Figura 78 apresenta os resultados de desempenho dos processos avançados de tratamento na redução da concentração de zinco.

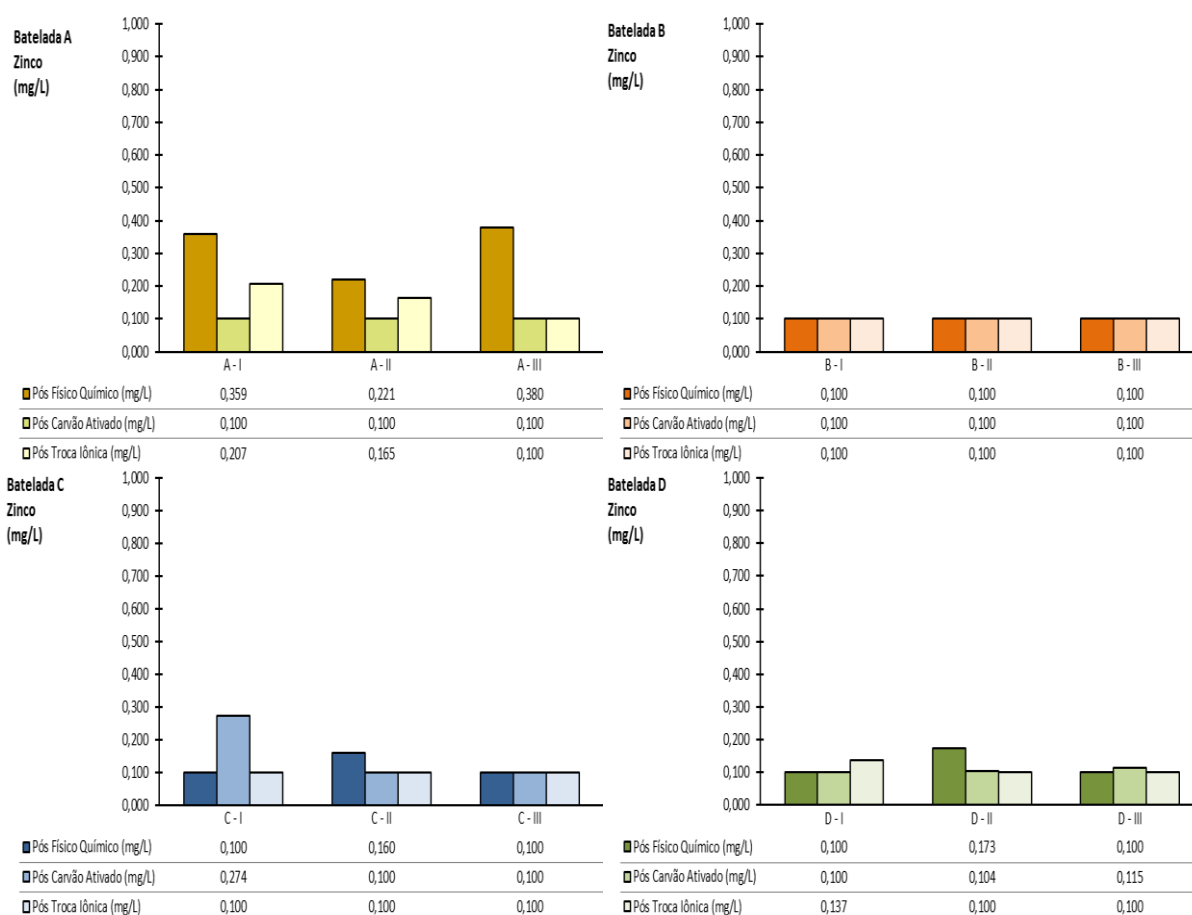


Figura 78. Resultados de zinco da etapa de avaliação da redução da toxicidade

Em todos os tratamentos da Batelada B, bem como em C-III, o processo físico-químico garantiu a remoção do zinco ao nível mínimo detectável nas etapas posteriores de tratamento avançado estes níveis mínimos foram mantidos após aplicação de ambos os processos (carvão ativado e troca iônica).

4.6.4. Constituintes Orgânicos

Os resultados de carbono orgânico total (COT) indicaram uma redução não expressiva de 22,50% da sua concentração média após a aplicação do tratamento por carvão ativado e de apenas 1,94% após o tratamento por troca iônica.

Apenas no tratamento A-III, D-I e D-II, não foram observadas reduções da concentração de COT após a adsorção em carvão ativado. Nos tratamentos A-I, A-II e em todos da Batelada B foram observadas reduções expressivas de COT após o uso do carvão ativado. No tratamento D-I ocorreu elevação moderada da concentração de COT e no tratamento D-II um aumento não expressivo.

Em contrapartida um aumento não expressivo da concentração de COT foi observado após aplicação do processo de troca iônica nos tratamentos A-I, B-III, moderado em C-III, e expressivo em C-I e D-III.

Na Figura 79 são apresentadas as concentrações de COT, obtidas das amostras de efluentes coletados durante a etapa de avaliação do desempenho dos processos avançados de tratamento.

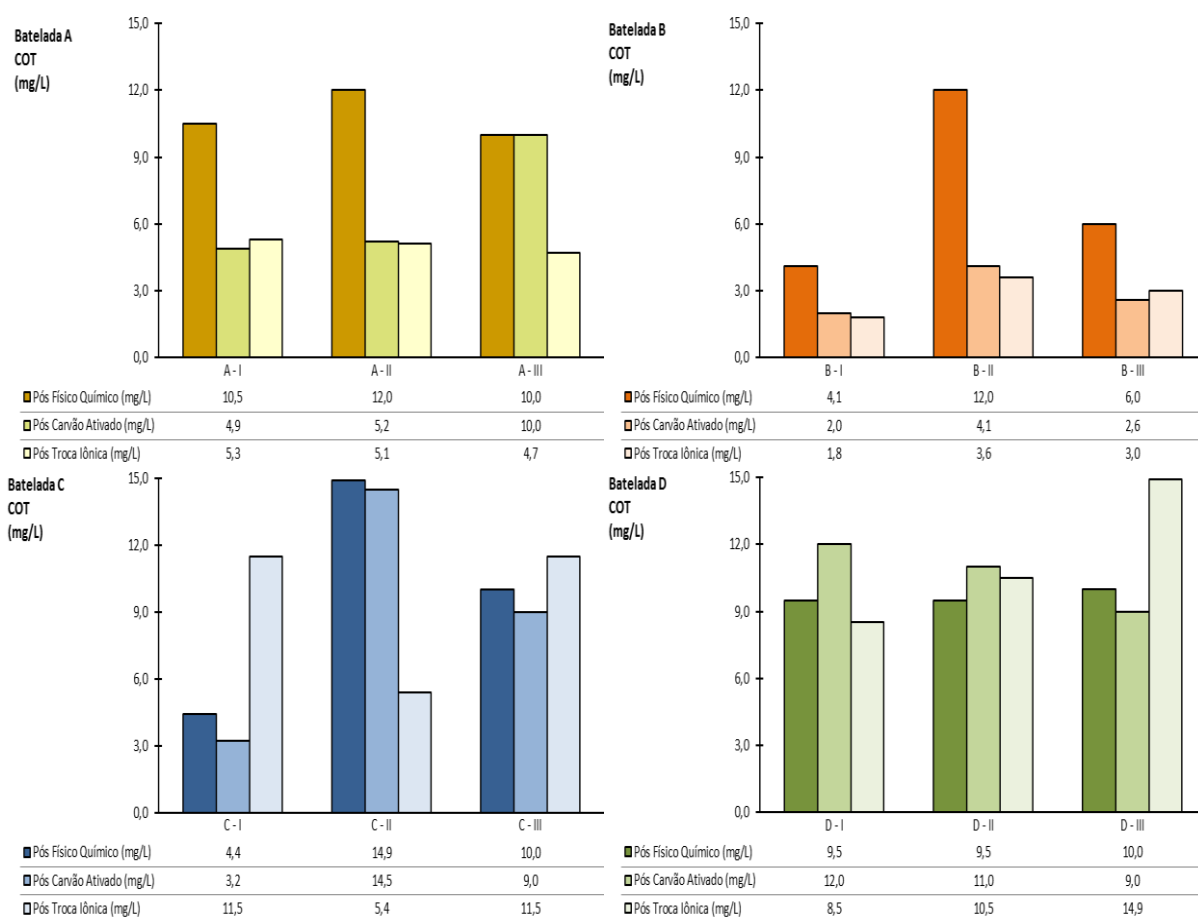


Figura 79. Resultados de COT da etapa de avaliação da redução da toxicidade

Com relação às análises de DQO foi possível identificar reduções médias não expressivas de 3,10% após o tratamento por carvão ativado e de 20,21% após o tratamento por troca iônica.

Um desempenho similar de alteração das concentrações de COT e DQO era esperado após a aplicação dos processos avançados de tratamento, haja vista que ambos os parâmetros representam a fração da concentração de matéria orgânica existente nos efluentes. No entanto, comportamentos distintos foram verificados após a aplicação dos processos avançados de tratamento, o que sugere a presença de interferentes durante a obtenção destes dados analíticos. As elevadas concentrações de cloretos, apresentadas anteriormente na Figura 65, sugerem que a sua presença possa ter interferido nos resultados de DQO dos efluentes.

Na Figura 80 são apresentados os resultados de DQO, obtidos durante avaliação do desempenho dos processos avançados de tratamento.

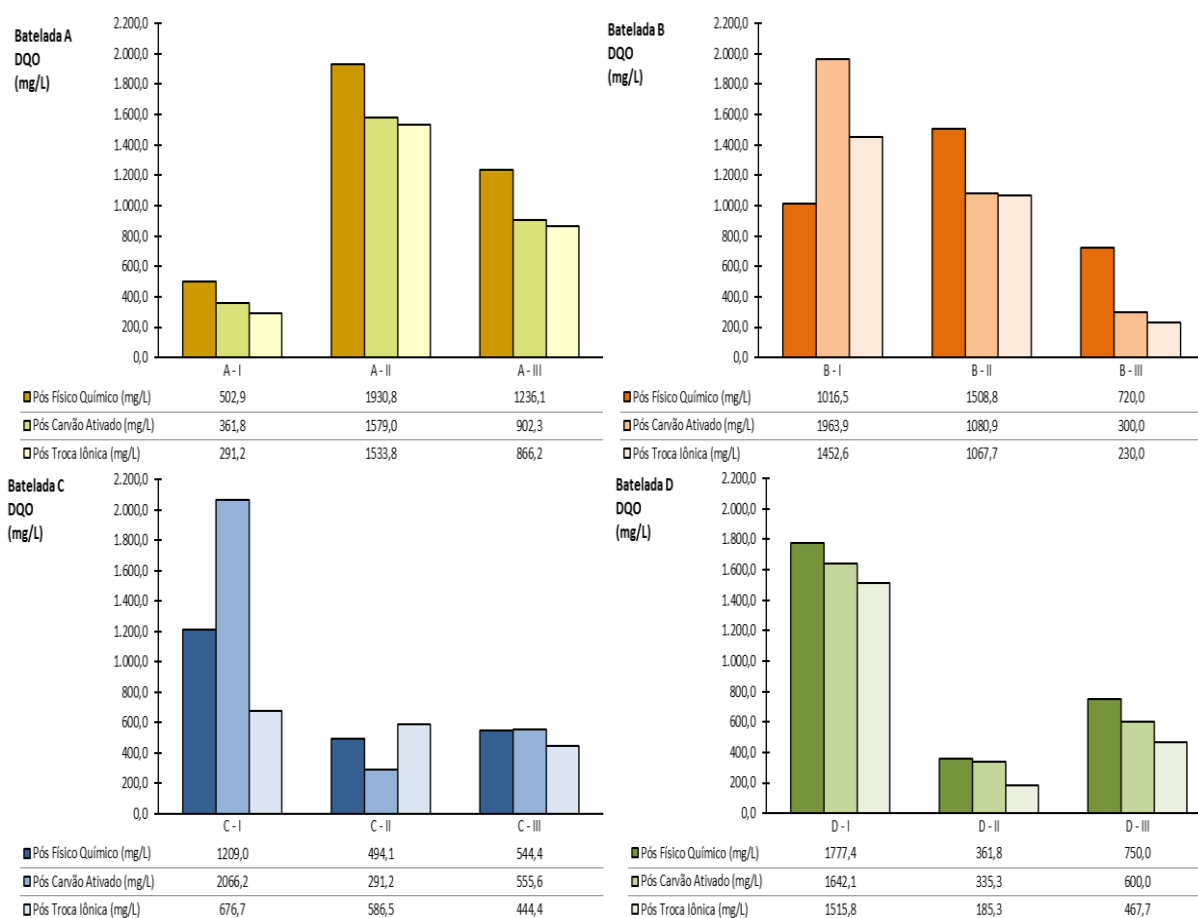


Figura 80. Resultados de DQO da etapa de avaliação da redução da toxicidade

De acordo com Metcalf & Eddy (2003), em condições adequadas de operação, após o uso de carvão ativado a DQO geralmente se situa no intervalo entre 10 a 20 mg/L. Contudo, em condições ideais de operação, o valor da DQO pode ser reduzido a menos de 10 mg/L, o que não foi observado em nenhuma das amostras dos efluentes avaliados.

Os resultados do parâmetro óleos e graxas indicaram a inexistência destes constituintes na maioria dos efluentes tratados pelos processos avaliados, considerando o limite de detecção (10 mg/L) do método analítico. No entanto, exceções foram identificadas nas amostras dos tratamentos B-II e B-III, ambas coletadas após o tratamento por carvão ativado, onde foram observadas concentrações reduzidas de óleos e graxas.

Na Figura 81 são apresentados os resultados de óleos e graxas, analisados durante a avaliação do desempenho dos processos avançados de tratamento.

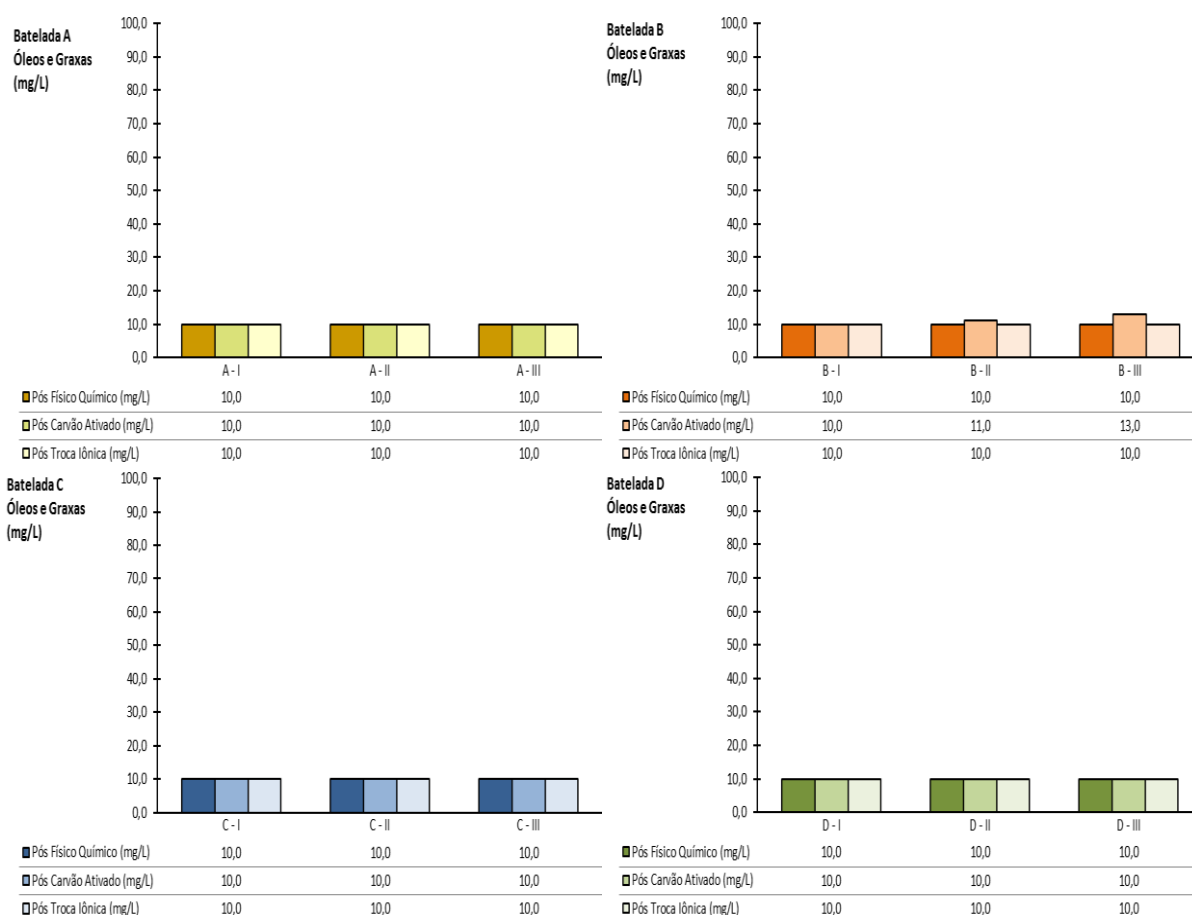


Figura 81. Resultados de óleos e graxas da etapa de avaliação da redução da toxicidade

A ausência de níveis detectáveis de óleos e graxas nos efluentes também foi verificada nos resultados obtidos durante a caracterização analítica dos efluentes, onde a presença destes constituintes orgânicos foi identificada apenas em situações eventuais.

No que se refere à presença de fenóis, não foi detectada concentração alguma deste composto nos efluentes avaliados, seguindo, portanto, o mesmo comportamento identificado durante a caracterização analítica dos efluentes não oleosos.

Na Figura 82 são apresentados os resultados de fenóis analisados durante a avaliação do desempenho dos processos de tratamento por carvão ativado e troca iônica.

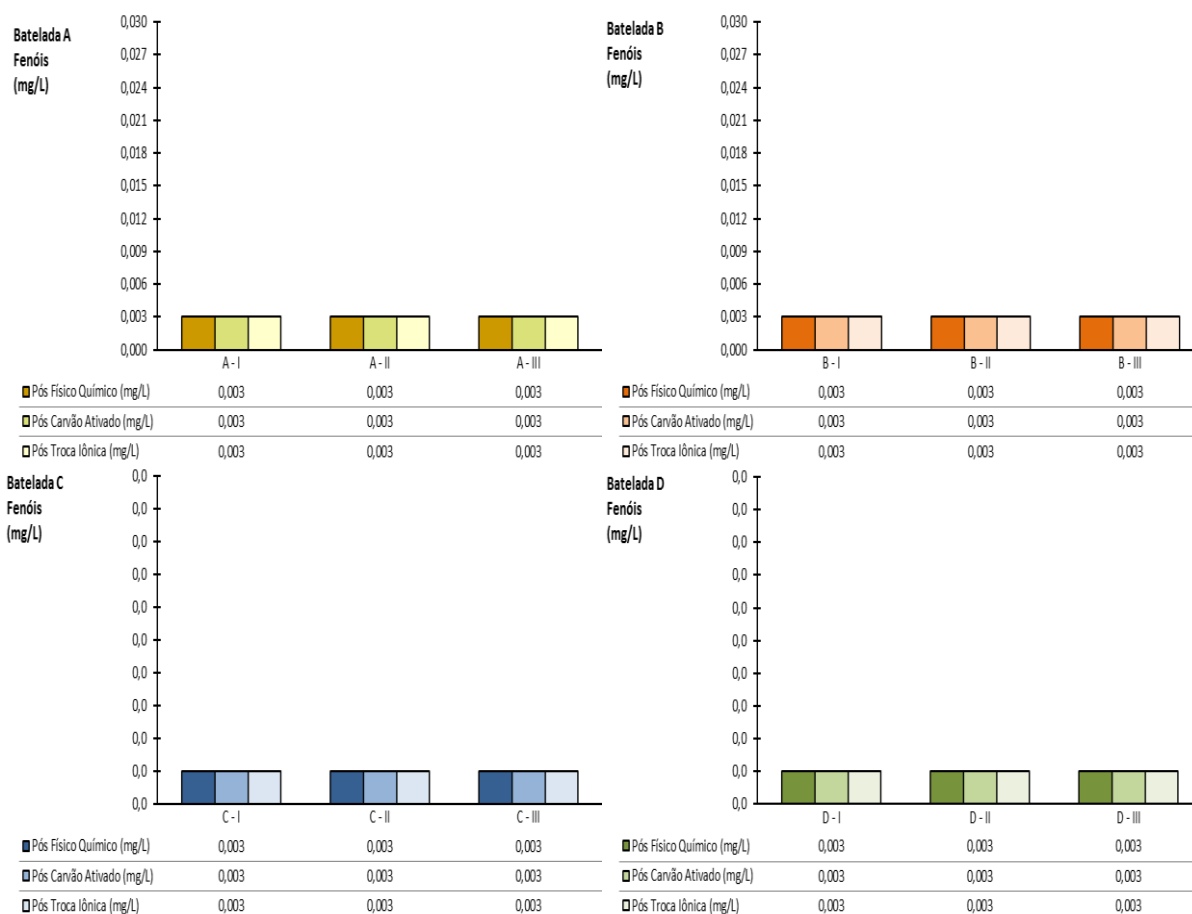


Figura 82. Resultados de fenóis da etapa de avaliação da redução da toxicidade

Com relação aos resultados das análises de surfactantes, constatou-se um favorável desempenho dos processos avançados de tratamento dos efluentes, haja vista as moderadas reduções das concentrações médias em 33,29% pela aplicação do carvão ativado e de 26,57% pela troca iônica.

Entre as amostras coletadas após tratamento por carvão ativado, em A-I, A-III e B-III foram verificadas elevações expressivas na concentração de surfactantes, enquanto em B-I, C-I, C-II e D-III foram identificadas reduções expressivas. Os demais tratamentos ocasionaram alterações moderadas ou não expressivas da concentração de surfactantes.

O processo de troca iônica favoreceu a redução da concentração de surfactantes na maioria dos tratamentos, sendo exercida de forma expressiva nos tratamentos B-III e C-I. Entretanto, exceções foram observadas nas amostras B-I e C-II, onde houve elevação da concentração de surfactantes após troca iônica.

A Figura 83 ilustra em gráficos os resultados das análises de surfactantes nos efluentes tratados pelos processos convencionais e avançados.

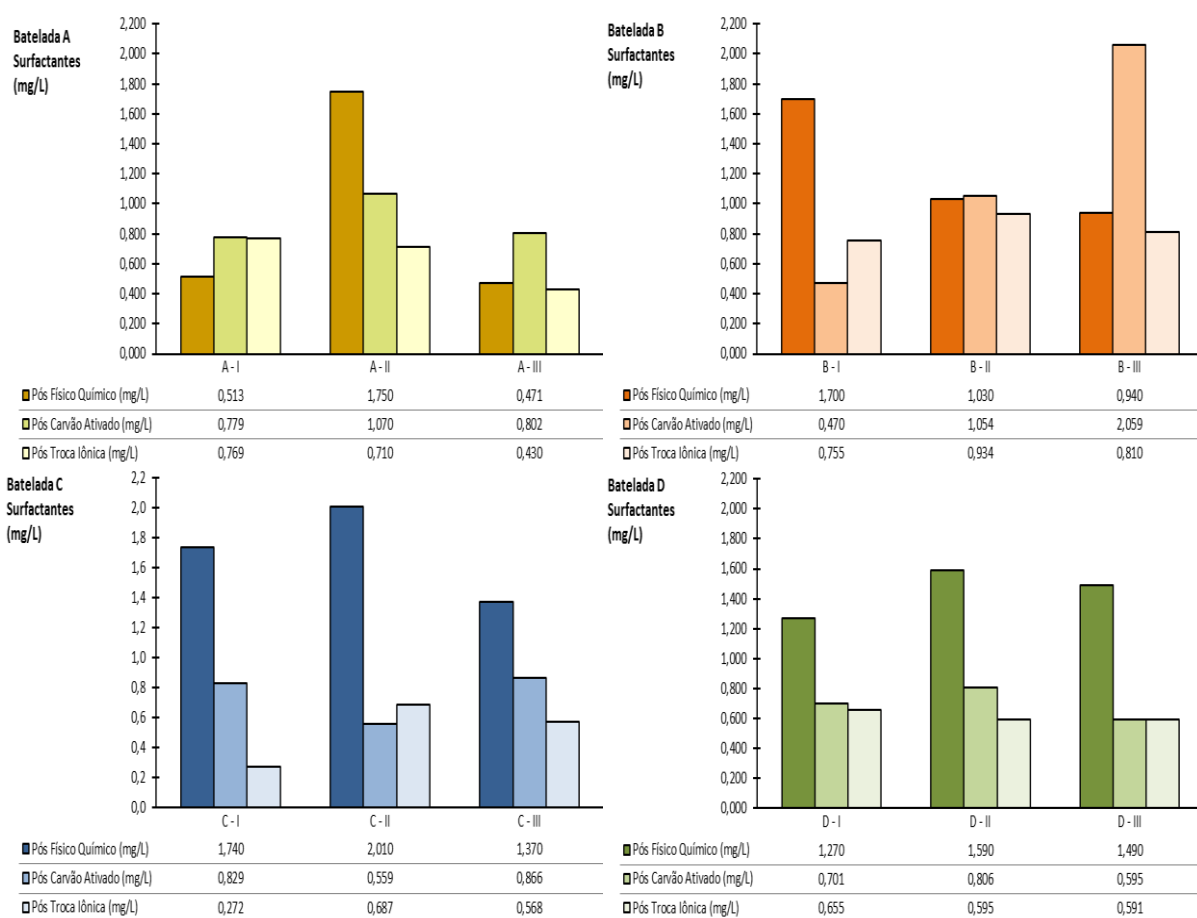


Figura 83. Resultados de surfactantes da etapa de avaliação da redução da toxicidade

5. CONCLUSÕES

Os efluentes não oleosos, tratados pelo processo físico-químico, caracterizam-se por:

- Entre as amostras neutralizadas, uma distribuição equilibrada da variação da toxicidade aguda para crustáceos foi observada quando as CEBs dos tratamentos foram repetidas, tendo ocorrido em uma mesma proporção eventos de variabilidade expressiva, moderada e inexpressiva (33,3% cada). Para as amostras coaguladas-floculadas foi constatada uma maior ocorrência de variabilidade inexpressiva da toxicidade (42%).
- Após a aplicação das etapas de coagulação e floculação a concentração tóxica não foi alterada em 47,2% dos tratamentos, tendo ocorrido em maior proporção quando comparado aos eventos de redução (30,6%) e de aumento (22,2%) da toxicidade.
- Baixa variabilidade do pH, em valor médio próximo ao nível de neutralidade (7,36). Presença de sais dissolvidos em elevadas concentrações, representadas pelos resultados de média da condutividade (31,42 mS/cm) e SDT (27.198,1 mg/L). O coeficiente de variação da condutividade foi reduzido e de SDT moderado. A presença de elevadas concentrações de sais dissolvidos nos efluentes possivelmente contribuiu para a toxicidade observada. Dureza também foi calculada em expressiva concentração média (9.986,5 mg/L) e variabilidade moderada. Os resultados de SST nos efluentes indicaram alta variabilidade, em concentração média de 65,4 mg/L.
- Ausência de cianeto em todas as amostras ($< 0,025$ mg/L), o que indicou uma eficaz aplicação do hipoclorito de sódio para oxidação do cianeto. Concentrações expressivas de ânions, representadas pelos resultados de média de nitratos (198,8 mg/L), sulfatos (913,2 mg/L) e principalmente cloretos (4.444,6 mg/L), bem como uma variabilidade moderada destes constituintes inorgânicos. Nitrogênio amoniacal foi identificado na concentração média de 2,77 mg/L e em uma alta variabilidade.
- Ausência de cromo VI em todas as amostras ($< 0,0005$ mg/L), sugerindo uma adequada aplicação de sulfato de sódio para redução do cromo VI. Presença de constituintes metálicos, representados pelos resultados de média de alumínio (2,827 mg/L), boro (3,245 mg/L), cobre (1,206 mg/L), cromo (0,111 mg/L), ferro (0,296 mg/L), magnésio (25,54 mg/L), níquel (0,911 mg/L), sílica (20,38 mg/L) e zinco (0,273 mg/L). Considerando os prováveis constituintes metálicos existentes nos efluentes, identificou-se uma potencial contribuição dos metais alumínio, cobre, cromo, níquel, sílica e zinco à toxicidade observada. Entre os metais identificados nos efluentes, apenas alumínio, boro, magnésio e sílica apresentaram concentrações em variabilidade moderada. As concentrações dos demais metais avaliados indicaram alta variabilidade.

- Presença de constituintes orgânicos, representados pelas concentrações médias de COT (9,4 mg/L), DQO (370,2 mg/L) e surfactantes (0,52 mg/L). Ausência de fenóis em todas as amostras de efluentes (< 0,003 mg/L). Ausência de óleos e graxas (< 10,0 mg/L), exceto em uma amostra que apresentou baixa concentração. Os resultados das análises dos constituintes orgânicos indicaram variabilidade baixa para óleos e graxas, moderada para COT e alta para DQO e surfactantes.

Os efluentes oleosos, tratados pelo processo de evaporação, caracterizaram-se por:

- Exercer efeito tóxico crônico para algas no intervalo entre (1,26% ≤ CI50 ≤ 14,92%), para crustáceos entre (0,003% ≤ CE50 ≤ 0,40%), bem como para peixes entre (6,70% ≤ CE50 ≤ 15,93%). A toxicidade dos efluentes oleosos para crustáceos mostrou-se a mais elevada entre todas as amostras avaliadas neste estudo.

- Presença de óleos e graxas em uma concentração média de 22,3 mg/L e uma alta variabilidade dos resultados.

A avaliação dos processos avançados de tratamento, no que se refere ao desempenho para redução da toxicidade dos efluentes, permitiu estabelecer as seguintes conclusões:

- Após a aplicação do processo físico-químico, os efluentes exerceram toxicidade crônica para algas no intervalo entre (0,078% ≤ CI50 ≤ 1,189%), enquanto através do tratamento por carvão ativado a concentração tóxica ocorreu entre (0,117% ≤ CI50 ≤ 34,46%) e por troca iônica entre (0,030% ≤ CI50 ≤ 46,56%).

- Em 58,3% dos tratamentos por carvão ativado houve redução da toxicidade para algas, em 25% foi ocasionada elevação e em 16,6% a toxicidade não foi alterada. A troca iônica permitiu reduzir a toxicidade para algas em 66,7% dos tratamentos. No entanto, em 25% dos tratamentos a toxicidade foi elevada e em 8,3% dos tratamentos não houve alteração.

- Os efluentes obtidos do tratamento físico-químico ocasionaram efeito tóxico agudo para crustáceos no intervalo entre (0,70% ≤ CE50 ≤ 21,02%), bem como entre (9,15% ≤ CE50 ≤ 24,15%) após tratamento por carvão ativado e entre (7,18% ≤ CE50 ≤ 65,98%) após tratamento por troca iônica.

- Em 75% dos tratamentos por carvão ativado houve redução da toxicidade para crustáceos e em 25% não houve alteração. A troca iônica propiciou redução da toxicidade aguda para crustáceos em 58,3% dos tratamentos e inalteração em 41,6%. Nenhum dos tratamentos, tanto por carvão ativado, como por troca iônica, acarretou em aumento da toxicidade para crustáceos.

- A toxicidade aguda para peixes foi exercida no intervalo entre ($9,81\% \leq CL50 \leq 35,36\%$) após tratamento por processo físico-químico, entre ($17,36\% \leq CL50 \leq 70,71\%$) após carvão ativado e entre ($17,68\% \leq CL50 \leq 70,71\%$) após troca iônica.

- Em 83,3% dos tratamentos por carvão ativado ocorreu redução da toxicidade aguda para peixes e em 16,7% dos tratamentos a toxicidade foi inalterada. O processo de troca iônica ocasionou redução da toxicidade para peixes em apenas 8,3% dos tratamentos, bem como a elevação da toxicidade nesta mesma proporção de tratamentos. A maior parcela dos tratamentos (83,3%) por troca iônica não repercutiu em alteração da concentração de efeito tóxico para peixes.

A avaliação dos processos avançados de tratamento, no que se refere ao desempenho para redução dos parâmetros analíticos dos efluentes, possibilitou as seguintes conclusões:

- As análises de pH indicaram a tendência da sua sutil redução após o uso do carvão ativado, enquanto para troca iônica a tendência foi de sutil elevação. Contudo, os resultados se mantiveram próximos da faixa de neutralidade do pH. Os resultados de média da condutividade indicaram uma elevação não expressiva após o carvão ativado e uma redução não expressiva após a troca iônica. A concentração média de SDT foi reduzida de forma não expressiva após aplicação de ambos os processos avançados. Nenhum dos tratamentos realizados propiciou uma redução expressiva da condutividade, ou da concentração de SDT. A média de SST foi reduzida de forma não expressiva tanto pelo uso do carvão ativado como da troca iônica. Em níveis não expressivos, a média da dureza foi elevada após o carvão ativado e reduzida após a troca iônica.

- Os resultados da concentração de cianeto indicaram a sua ausência e inalteração em todos os tratamentos. Cloretos e nitratos apresentaram uma elevação média não expressiva após o carvão ativado e sulfatos uma elevação moderada. Após a troca iônica, cloretos e sulfatos tiveram suas concentrações médias reduzidas de modo não expressivo e nitratos apresentou elevação não expressiva. A concentração média de nitrogênio amoniacal foi elevada após o carvão ativado e reduzida após a troca iônica, ambas de forma não expressiva.

- Alumínio, cobre, cromo e níquel apresentaram redução expressiva de suas concentrações médias após aplicação do carvão ativado. A concentração média de zinco foi reduzida em nível moderado e de ferro e sílica em nível não expressivo. No que se refere ao processo de troca iônica, as concentrações médias de cobre e de níquel apresentaram redução expressiva, de cromo e de ferro redução moderada, de sílica redução não expressiva e de alumínio e zinco uma elevação não expressiva. As concentrações médias de boro e de magnésio foram elevadas de forma não expressiva em ambos os processos avançados de tratamento. Cromo VI não foi detectado em nenhuma das amostras de efluente.
- Ambos os processos de carvão ativado e troca iônica ocasionaram redução moderada para concentração média de surfactantes, redução não expressiva para COT e DQO. Óleos e graxas apresentaram alterações não expressivas, após os respectivos tratamentos por carvão ativado e troca iônica. Em todas as amostras não foi detectada a presença de fenóis.
- Os parâmetros boro, cobre, COT, cromo, DQO, ferro, níquel, surfactantes, sílica e zinco foram reduzidos de forma expressiva, tanto por carvão ativado, como por troca iônica, em ao menos um dos tratamentos executados. Alumínio, nitratos e SST foram reduzidos de forma expressiva somente em tratamentos por carvão ativado, enquanto dureza, magnésio e sulfatos apenas em troca iônica. Entre os parâmetros detectados nos efluentes, cloretos, condutividade, nitrogênio amoniacal e SDT não foram reduzidos de forma expressiva em nenhum dos tratamentos por carvão ativado e/ou por troca iônica.
- A elevada concentração de sólidos dissolvidos nos afluentes dos processos avançados de tratamento, comprovada pelas análises de SDT e de condutividade, foi determinante para a rápida saturação e conseqüente desempenho limitado dos processos avançados, quanto à redução da toxicidade e dos parâmetros analíticos.
- A aplicação do sistema de troca iônica, composto unicamente por resina catiônica quelante não foi adequada para remoção de sais dissolvidos dos efluentes. Neste contexto, para efluentes caracterizados por uma expressiva presença de cátions e de ânions, representados pela elevada concentração de SDT, a redução da toxicidade para níveis expressivos necessitaria da aplicação combinada de troca catiônica e aniônica.

6. RECOMENDAÇÕES

Em consideração aos dados obtidos durante o presente estudo é recomendada a continuidade do Programa de Avaliação e Redução da Toxicidade (ART), com a possibilidade de desenvolvimento das seguintes ações:

- Avaliação das práticas operacionais e dos critérios de aquisição de matérias primas e insumos dos processos produtivos;
- Avaliação de insumos alternativos ao tratamento convencional físico-químico;
- Execução de reativações do carvão ativado e de regenerações da resina de troca iônica em maior frequência. Preferencialmente antes de cada tratamento por sistema avançado;
- Alteração da configuração do processo de troca iônica para um sistema com a capacidade de troca catiônica e aniônica;
- Avaliação de técnicas de pré-tratamento para redução da concentração de sais dissolvidos nos afluentes dos leitos de carvão ativado e da resina de troca iônica;
- Avaliação de outras técnicas consolidadas para remoção de sais dissolvidos dos efluentes, tais como a osmose inversa e a eletrodialise.
- Avaliação da necessidade e da viabilidade de implantação de estudo de identificação da toxicidade, através do Protocolo de TIE (*Toxicity Identification Evaluation*).

7. REFERÊNCIAS

ABNT (1987) Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 9898, Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores*. São Paulo.

ABNT (1992) Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 12620, Águas – Determinação de nitrato – Métodos do ácido cromotrópico e do ácido fenoldissulfônico – Método de ensaio*. São Paulo.

ABNT (2005) Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR ISO/IEC 17025, Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração*. São Paulo.

ABNT (2007) Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 15469, Ecotoxicologia aquática – preservação e preparo de amostras*. São Paulo.

ABNT (2009) Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 12713, Ecotoxicologia aquática: toxicidade aguda – método de ensaio com Daphnia spp. (Cladocera, Crustacea)*. São Paulo.

ABNT (2011a) Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 12648, Ecotoxicologia aquática - Toxicidade crônica - Método de ensaio com algas (Chlorophyceae)*. São Paulo.

ABNT (2011b) Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 15088, Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com peixes*. São Paulo.

ABNT (2012) Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 15411-3, Ecotoxicologia aquática - Determinação do efeito inibitório de amostras aquosas sobre a emissão da bioluminescência de Vibrio fischeri (ensaio de bactéria luminescente, parte 3: método utilizando bactérias liofilizadas)*. São Paulo.

ADAMS, W. J. (1995) *Aquatic toxicology testing methods*. Em: Hoffmann D. J., Rattner, B. A., Burton, G. A. Jr. & Cairns, J. Jr. (ed.). *Handbook of Ecotoxicology*. Lewis Publishers, p. 755.

AMIRTHARAJAH, A. & MILLS, K. M. (1982) *Rapid Mix Design for Mechanisms of Alum Coagulation*. Journal American Water Association, vol. 74. p. 210.

AL-MUTAIRI N. Z. (2006) *Coagulant toxicity and effectiveness in a slaughterhouse wastewater treatment plant*. Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 65, pp. 74–83.

ANKLEY G. T., BERRY W. J., DI TORO D. M., HANSEN D. J., HOKE R. A., MOUNT D. R., REILEY M. C., SWARTZ R. C. & ZARBA C. S. (1996) *Use of equilibrium partitioning to establish sediment quality criteria for nonionic chemicals. A reply to Iannuzzi*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 15, n. 7, pp. 1019-1024.

APHA (2012) American Public Health Association. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, ed. 20. Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., Eaton, A. D. (eds.). Washington, DC.

- ARAGÃO, M. A. & ARAÚJO, R. P. A. (2008) *Métodos de Ensaio de Toxicidade com Organismos Aquáticos*. Em: Zagatto, P. A., & Bertoletti, E. (eds.) *Ecotoxicologia Aquática, Princípios e Aplicações*, segunda edição, pp. 117-152. Editora Rima, São Carlos, São Paulo.
- ARENZON, A., PEREIRA NETO, T. P., & GERBER, W. (2011) *Manual sobre toxicidade em efluentes industriais*, Federação das Indústrias do Estado do Rio Grande do Sul – Conselho de Meio Ambiente, Porto Alegre, RS.
- ARUOJA, V., HENRI-CHARLES DUBOURGUIER, H. C., KASEMETS, K. & KAHRU, A. (2009) *Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO₂ to microalgae Pseudokirchneriella subcapitata*. *Science of the Total Environment*, vol. 407(4), pp. 1461-1468.
- BARAL, A., ENGELKEN, R., STEPHENS, W., FARRIS, J. & HANNIGAN, R. (2006) *Evaluation of Aquatic Toxicities of Chromium and Chromium-Containing Effluents in Reference to Chromium Electroplating Industries*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 50(4), pp. 496-502.
- BARATA, C., BAIRD, D. J., NOGUEIRA, A. J. A., SOARES, A. M. V. M. & RIVA, M. C. (2006) *Toxicity of Binary Mixtures of Metals and Pyrethroid Insecticides to Daphnia magna Straus. Implications for Multi-Substance Risks Assessment*. *Aquatic Toxicology*, vol. 78(1), pp. 1-14.
- BARBER, M. C., SUAREZ, L. A. & LASSITER, R. R. (1988) *Modeling bioconcentration of nonpolar organic pollutants in fish*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 7, p. 545.
- BARRON, M. G. (1990) *Bioconcentration*. *Environmental Science and Technology*, vol. 24, 1612
- BARRON, M. G., TARR, B. D. & HAYTON, W. L. (1990) *Pharmacokinetic modeling in aquatic animals. I. Models and concepts*, *Aquatic Toxicology*, 18, 61.
- BARRON, M. G. (1995). *Bioaccumulation and Bioconcentration in Aquatic Organisms*. Em: Hoffmann D. J., Rattner, B. A., Burton, G. A. Jr. & Cairns, J. Jr. (ed.). *Handbook of Ecotoxicology*. Lewis Publishers. pp. 652-662.
- BELABED, W., KESTALI, N. SEMSARI, S. & GAID, A. (1986) *Toxicity Study of Some Heavy Metals with Daphnia Test (Evaluation de la Toxicite de Quelques Metaux Lourds a l'aide du test Daphnie)*. *Technique, Sciences and Methodes*, vol. 6, pp.331-336.
- BENHRA, A., RADETSKI, C. M. & FERARD, J. F. (1997) *Cryoalgotox: Use of Cryopreserved Alga in a Semistatic Microplate Test*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 16(3), pp. 505-508.
- BERGMAN, L. & PUGH, D. M. (1994) *Environmental toxicology, economics and institutions: the atrazine case study*. Kluwer Academic Publishers, vol. 8, pp. 1-189.
- BERTOLETTI, E. (1990) *Toxicidade e concentração de agentes tóxicos em efluentes industriais na grande São Paulo*. *Ciência e Cultura*, 42 (3/4): 271-277.
- BERTOLETTI, E. (2000) *Estimativa de efeitos tóxicos crônicos com Danio rerio (Pisces, Cyprinidae)*, tese de doutorado, Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo.

- BERTOLETTI, E., GHERARD-GOLDSTEIN, E., NIPPER, M. G. (1989) *Toxicidade de efluentes industriais na Grande São Paulo*. Revista DAE, 49 (155): 63-70.
- BICKEL, M. H. (1984) *The role of adipose tissue in the distribution and storage of drugs*. Progress in Drug Research, vol. 28, p. 273.
- BIERMAN, V. J. (1990) *Equilibrium partitioning and biomagnification of organic chemicals in benthic animals*. Environmental Science and Technology, vol. 24, p. 1407.
- BIESINGER, K. E. & CHRISTENSEN, G. M. (1972) *Effects of Various Metals on Survival, Growth, Reproduction and Metabolism of Daphnia magna*. Journal of the Fisheries Research Board of Canada, vol. 29(12), pp. 1691-1700.
- BIRGE, W. J., BLACK, J. A., BALLARD, S. T. & MCDONNELL, W. E. (1982) *Acute Toxicity Testing with Freshwater Fish*. In: Horne, J. D. Swirsky, M. A. Hollister, T. A. Oblad, B. R. & Kennedy, J. H. (eds.), *Aquatic Toxicity Studies of Five Priority Pollutants*. NUS Corporation, p. 47. Houston, Texas.
- BIRGE, W. J., BLACK, J. A. & WESTERMAN, A. G. (1985a) *Short-term fish and amphibian tests for determining the effects of toxicant stress on early life stages and estimating chronic values for single compounds and complex effluents*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 49, pp. 807-821.
- BIRGE, W. J., BLACK, J. A., WESTERMAN, A. G., SHORT, T. M., TAYLOR, S. B., BRUSER, D. M. & WALLINGFORD, E. D. (1985b) *Recommendations on Numerical Values for Regulating Iron and Chloride Concentrations for the Purpose of Protecting Warmwater Species of Aquatic Life in the Commonwealth of Kentucky*. University of Kentucky, Lexington, KY, p. 73.
- BLAISE, C. (1984) *Introduction to ecotoxicological concepts*. Proceedings of Biological Testing and Hazard Assessment. Environmental Canada, vol. 20, pp. 11-47.
- BRADLEY, R. W. & SPRAGUE J. B. (1985) *Accumulation of zinc by rainbow trout as influenced by pH, water hardness and fish size*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 4, p. 685.
- BRINGMANN, G. & KUHN, R. (1977) *Results of the Damaging Effect of Water Pollutants on Daphnia magna (Befunde der Schadwirkung Wassergefährdender Stoffe Gegen Daphnia magna)*. Z. Wasser-Abwasser-Forsch, vol. 10(5), pp. 161-166.
- BRODERIUS, S. J. & SMITH, L. L. JR. (1977) *Relationship Between pH and Acute Toxicity of Free Cyanide and Dissolved Sulfide Forms to the Fathead Minnow*. Em: Tubb, R. A. (Ed.), EPA 600/3-77-085, Recent Advances in Fish Toxicology, U.S.EPA, Corvallis, OR:88-117.
- BROOKE, L. T., CALL, D. J., GEIGER, D. L. & NORTHCOTT, C. E. (1984) *Acute Toxicities of Organic Chemicals to Fathead Minnows (Pimephales promelas), Vol. 1*. Center for Lake Superior Environmental Studies, University of Wisconsin-Superior, Superior, WI:414 p.

- BRYAN, G. W. & LANGSTON W. J. (1992) *Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: A review*. Environmental Pollution, vol. 76, p. 89.
- BUHL, K. J. (2002) *The Relative Toxicity of Waterborne Inorganic Contaminants to the Rio Grande Silvery Minnow (Hybognathus amarus) and Fathead Minnow (Pimephales promelas) in a Water Quality Simulating that in the Rio Grande, New Mexico*. Final Report to U.S. Fish and Wildlife Service, Study n.º. 2F33-9620003, U. S. Geological Survey, Columbia Environmental Research Center, Yankton Field Research Station., Yankton, SD, p.75.
- BURATINI, S. V. & BERTOLETTI, E. (2008) *Análise Estatística*. Em: Zagatto, P. A., & Bertoletti, E. (eds.) *Ecotoxicologia Aquática, Princípios e Aplicações*, ed. 2, pp. 221-249. Editora Rima, São Carlos, São Paulo.
- BURATINI, S. V., BERTOLETTI, E. & ZAGATTO, P. A. (2004) *Evaluation of Daphnia similis as a test species in ecotoxicological assays*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 73, pp. 878-882.
- BURATINI, S. V. & BRANDELLI, A. (2008) *Bioacumulação* Em: Zagatto, P. A., & Bertoletti, E. (eds.) *Ecotoxicologia Aquática, Princípios e Aplicações*, ed. 2, pp. 55-88. Editora Rima, São Carlos, São Paulo.
- CAIRNS, J. JR., MC CORMICK, P. V. & BELANGER, S. E. (1992) *Ecotoxicological Testing: small in reliable*. Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology, vol. 11, pp. 247-263.
- CALL, D. J., BROOKE, L. T., AHMAD, N. & RICHTER, J. E. (1983) *Toxicity and Metabolism Studies with EPA (Environmental Protection Agency) Priority Pollutants and Related Chemicals in Freshwater Organisms*. EPA 600/3-83-095, U. S. EPA, Duluth, MN: 120 p.
- CANTON, J. H. & SLOOFF, W. (1982) *Substitutes for Phosphate Containing Washing Products: Their Toxicity and Biodegradability in the Aquatic Environment*. Chemosphere, vol. 12(1), pp. 891-907.
- CARLSON, A. R., NELSON, H. & HAMMERMEISTER, D. (1986) *Development and Validation of Site-Specific Water Quality Criteria for Copper*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 5, pp. 997-1012.
- CAVALCANTI, J. E. W. A. (2012) *Manual de Tratamento de Efluentes Industriais.*, ed. 2. Engenho Editora Técnica. São Paulo.
- CEMA (2010) *Resolução n.º 081. Dispõe sobre Critérios e Padrões de ecotoxicidade para o Controle de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais no Estado do Paraná*. Conselho Estadual do Meio Ambiente. Curitiba.
- CETESB (1980) Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Programa Bioensaios. Relatório de Atividades 1980*. São Paulo.

CETESB (2002) *Compilação de técnicas de prevenção à poluição para a indústria de galvanoplastia: projeto piloto de prevenção à poluição em indústrias de bijuterias no município de Limeira*. Manuais Ambientais, ed. 4. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. São Paulo.

CHAO, M. R. & CHEN, C. Y. (2000) *No-Observed-Effect Concentrations in Batch and Continuous Algal Toxicity Tests*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 19(6), pp. 1589-1596.

CHAPMAN, G. A. (1996) *Methods and appropriate endpoints*. Em: Grothe, D. R., Dickson, K. L. & Reed-Judkins, D. K. (eds.) *Whole effluent toxicity testing*, cap. 3, pp. 51-82 Pensacola, Florida.

CHAPMAN, P. M. (2000) *Whole effluent toxicity testing-usefulness, level of protection, and risk assessment*. Environmental Toxicology Chemistry, vol. 19, pp. 3-13.

CHEN, C.Y., LIN, K. C. & YANG, D.T. (1997) *Comparison of the Relative Toxicity Relationships Based on Batch and Continuous Algal Toxicity Tests*. Chemosphere, vol. 35(9), pp. 1959-1965.

CLEMENTS, W. H. & KIFFNEY, P. M. (1996) *Validation of whole effluent toxicity tet: integrated tudie uing field assessments, microcosms, and mesocosms*. Em: Grothe, D. R., Dickson, K. L., Reed-Judkins, D. K. (eds.). *Whole effluent toxicity testing: an evaluation of methods and prediction of receiving systems impacts*. SETAC, Pensacola, Florida.

CNAE (2013) Centro Nacional de Classificação. Ministério do Planejamento Orçamento e Gestão. Disponível em: <http://www.cnae.ibge.gov.br/>

CONAMA (2011) *Resolução Conama n.º 430. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n.º 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA*. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Brasília.

CONNEL, D. W. & MILLER, G. J. (1984) *Chemistry and Ecotoxicology of Pollution*. John Willey & Sons, p. 444.

CONSEMA (2006) *Resolução Consema n.º 129. Dispõe sobre a definição de Critérios e Padrões de Emissão para Toxicidade de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul.*, Conselho Estadual de Meio Ambiente. Porto Alegre.

CONSEMA (2010) *Resolução Consema n.º 251 Dispõe sobre prorrogação de prazo para cumprimento do Art. 9º da Resolução CONSEMA 129/2006 que define Critérios e Padrões de Emissão para Toxicidade de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul*. Conselho Estadual de Meio Ambiente. Porto Alegre

COOPER, N. L., BIDWELL, J. R. & KUMAR, A. (2009) *Toxicity of Copper, Lead, and Zinc Mixtures to Ceriodaphnia dubia and Daphnia carinata*. Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 72(5), pp. 1523-1528.

COPAM/CERH (2008) *Deliberação Normativa Conjunta n.º 01. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece*

as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Conselho Estadual de Política Ambiental e Conselho Estadual de Recursos Hídricos. Belo Horizonte.

COSTA, C. R., OLIVI, P., BOTTA, C. M. R. & ESPÍNDOLA, E. L. G. (2008) *A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação*. Química Nova, vol. 31, n. 7, pp. 1820-1830.

COSTAN, G., BERMINGHAM, N., BLAISE, G., & FERARD, J. F (1993) *Potencial ecotoxic effects probe (PEEP): a novel index to assess and compare the toxic potencial of industrial effluents*, Environmental toxicology and water quality: an international journal, vol. 8, pp. 115-140.

COWGILL, U. M., MILAZZO D. E. & LANDENBERGER, B. D. (1989) *Toxicity of nine benchmark chemicals to Skeletonema costatum, a marine diatom*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 8, pp.451-455.

COWGILL, U. M. & MILAZZO D. E. (1991) *The Sensitivity of Ceriodaphnia dubia and Daphnia magna to Seven Chemicals Utilizing the Three-Brood Test*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 20, pp.211-217.

CRITTENDEN, J. C. (1999) *Class Notes*. Michigan Technological University, Houghton.

CURIA, A. C. (2010) *Banhados construídos como sistema terciário para reúso da água industrial em uma empresa metal-mecânica*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Porto Alegre.

CURTIS, M. W., COPELAND, T. L. & WARD, C. H. (1978) *Aquatic Toxicity of Substances Proposed for Spill Prevention Regulation*. Em: Proceedings National Conference Control on Hazardous of Material Spills, Miami Beach, FL:99-103.

DE SCHAMPHELAERE, K. A. C., VASCONCELOS, F. M., HEIJERICK, D. G., TACK, F. M. G., DELBEKE, K., ALLEN, H. E. & JANSSEN, C. R. (2003) *Development and Field Validation of a Predictive Copper Toxicity Model for the Green Alga Pseudokirchneriella subcapitata*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 22(10), pp. 2454-2465.

DE SCHAMPHELAERE, K. A. C., STAUBER, J. L., WILDE, K. L., MARKICH, S. J., BROWN, P. L., FRANKLIN, N. M., CREIGHTON, N. M. & JAN, C. R. (2005a) *Toward a Biotic Ligand Model for Freshwater Green Algae: Surface-Bound and Internal Copper are Better Predictors of Toxicity than Free Cu²⁺-Ion Activity when pH is Varied*. Environmental Science and Technology, vol. 39(7), pp. 2067-2072.

DE SCHAMPHELAERE, K. A. C., LOFTS, S. & JANSSEN, C. R. (2005b) *Bioavailability Models for Predicting Acute and Chronic Toxicity of Zinc to Algae, Daphnids, and Fish in Natural Surface Waters*. Environmental Toxicology & Chemistry, vol. 24(5), pp. 1190-1197.

DELEEBEECK, N. M. E., DE SCHAMPHELAERE, K.A.C. & JANSSEN, C. R. (2009) *Effects of Mg²⁺ and H⁺ on the Toxicity of Ni²⁺ to the Unicellular Green Alga Pseudokirchneriella subcapitata: Model Development and Validation with Surface Waters*. Science Total Environment, vol. 407(6), pp. 1901-1914.

DI TORO, D. M., ZARBA, C. S., HANSEN D. J., BERRY, W. J., SWARTZ, R. C., COWAN, C. E., PAVLOU, S. P., ALLEN, H. E., THOMAS, N. A. & PAQUIN, P. R. (1990). *Technical basis for establishing sediment water quality criteria for nonionic chemicals using equilibrium partitioning*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 10, p. 1541.

DOMINGUES, D. F. & BERTOLETTI, E. (2008) *Seleção, Manutenção e Cultivo de Organismos Aquáticos*. Em: Zagatto, P. A., & Bertolotti, E. (eds.) *Ecotoxicologia Aquática, Princípios e Aplicações*, ed. 2, pp. 153-184. Editora Rima, São Carlos, São Paulo.

DORN, P. B. & VAN COMPERNOLLE, R. (1995) *Effluents*. Em: Rand, G. M. (ed.), *Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate and Risk Assessment*. Taylor & Francis, pp. 903-937. Washington DC.

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

DOWDEN, B. F. & BENNETT, H. J. (1965) *Toxicity of Selected Chemicals to Certain Animals*. Journal Water Pollution Control Federation, vol. 37(9), pp. 1308-1316.

ECKENFELDER, W. W. Jr. (2000) *Industrial Water Pollution Control*, ed. 3. McGraw Hill. Boston.

EISLER, R. (1995) *Electroplating Wastes in Marine Environments: A Case History at Quonset Point, Rhode Island*. In: Hoffmann D. J., Rattner, B. A., Burton, G. A. Jr. & Cairns, J. Jr. (ed.). *Handbook of Ecotoxicology*. Lewis Publishers, pp. 539-546.

ERICKSON, R. J. & MCKIM, J. M. (1990) *A model for exchange of organic chemicals at fish gills: Flow and diffusion limitations*. Aquatic Toxicology, vol. 18, p. 175.

ERTEN-UNAL, M., WIXSON, B. G., GALE, N. & PITT, J. L. (1998) *Evaluation of Toxicity, Bioavailability and Speciation of Lead, Zinc and Cadmium in Mine/Mill Wastewaters*. Chemical Speciation and Bioavailability, vol. 10(2), pp. 37-46.

EWELL, W. S., GORSUCH, J. W., KRINGLE, R. O., ROBILLARD, K. A. & SPIEGEL, R. C. (1986) *Simultaneous Evaluation of the Acute Effects of Chemicals on Seven Aquatic Species*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 5(9), pp. 831-840.

FARRINGTON, J. W. (1991) *Biogeochemical process governing exposure and uptake of organic pollutant compounds in aquatic organisms*. Environmental Health Perspectives, pp.75-90.

FATMA (2002) *Estabelece os Limites Máximos de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências*. Fundação do Meio Ambiente. Florianópolis
FEPAM (2012a) *Portaria FEPAM n.º 003. Estabelece os critérios e prazos para as fontes poluidoras atenderem ao que estabelece a Resolução CONSEMA n.º 251/2010*. Fundação Estadual de Proteção Ambiental. Porto Alegre.

FEPAM (2012b) *Qualidade Ambiental – Região Hidrográfica do Guaíba. Qualidade das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos*. Disponível no site: http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/qualidade_sinos/sinos.asp. Acesso em 02 de outubro de 2012.

FIERGS (2011) *Caderno Setorial Metal Mecânico*. Federação das Indústrias do Estado do Rio Grande do Sul – Unidade de Estudos Econômicos. Porto Alegre.

FORD, D. L. (1992) *Toxicity Reduction: Evaluation and Control*, vol. 3. Water Quality Management Library. Lancaster, Pennsylvania.

FRANKLIN, N. M., ROGERS, N. J., APTE, S. C., BATLEY, G. E., GADD, G. E. & CASEY, P. S. (2007) *Comparative Toxicity of Nanoparticulate ZnO, Bulk ZnO, and ZnCl₂ to a Freshwater Microalga (Pseudokirchneriella subcapitata): The Importance of Particle Solubility*. Environmental Science and Technology, vol. 41(24), pp. 8484-8490.

FREAR, D. E. H. & BOYD, J. E. (1967) *Use of Daphnia magna for the microbiassay of pesticides. Development of standardized techniques for rearing Daphnia and preparation of dosage mortality curves for pesticides*. Journal of Economic Entomology, vol. 50, pp. 1228-1236.

GALE, N. L., WIXSON, B. G. & ERTEN, M. (1992) *An Evaluation of the Acute Toxicity of Lead, Zinc, and Cadmium in Missouri Ozark Groundwater*. Trace Substances in Environmental Health, vol. 25, pp.169-183.

GARTISER S., HAFNER C., HERCHER C., KRONENBERGER-SHAFER K. & PASCHKE A. (2010) *Whole effluente assessment of industrial wastewater for determination of BAT compliance. Part 2: metal surface treatment industry*. Environmental Science and Pollution Research, vol. 17(5), pp. 1149–1157.

GHERARD-GOLDSTEIN, E., BERTOLETTI, E., ZAGATTO, P. A., ARAÚJO, R. P. A. & RAMOS, M. L. L. C. (1990) *Procedimentos para Utilização de Testes de Toxicidade no Controle de Efluentes Líquidos*. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). São Paulo.

GILLESPIE, W. B. J., HAWKINS, W. B., RODGERS JR, J. H., CANO, M. L. & DORN, P. B. (1999) *Transfers and Transformations of Zinc in Flow-Through Wetland Microcosms*. Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 43(2), pp. 126-132.

GOODE, J. W., RAUSINA, G., KEPLINGER, M. L. & CALANDRA, J. C. (1977) *Acute Static and Subacute Dynamic Toxicity Studies Conducted with Free and Combined Cyanide in Rainbow Trout and Fathead Minnows*. Toxicology and Applied Pharmacology, vol. 37(1), pp. 118-128.

GRANEY, R. L., GIESY, J. P. & CLARK J. R. (1995) *Field Studies*. Em: Rand, G.M. (eds.). *Fundamentals of aquatic toxicology*, ed. 2, p. 1125.

GREGOR, J., JANCULA, D. & MARSALEK, B. (2008) *Growth Assays with Mixed Cultures of Cyanobacteria and Algae Assessed by In Vivo Fluorescence: One Step Closer to Real Ecosystems?* Chemosphere vol. 70(10), pp. 1873-1878.

- GRIFFITT, R. J., LUO, J., GAO, J., BONZONGO, J. C. & BARBER, D. S. (2008) *Effects of Particle Composition and Species on Toxicity of Metallic Nanomaterials in Aquatic Organisms*. Environmental Toxicology & Chemistry, vol. 27(9), pp. 1972-1978.
- GUIDA, M., MATTEI, M., MELLUSO, G., PAGANO, G. & MERIC, S. (2004) *Daphnia magna and Selenastrum capricornutum in evaluating the toxicity of alum and polymer used in coagulation-flocculation*. Fresenius Environmental Bulletin, vol. 13 (11b), pp. 1244-1247.
- GUILHERMINO, L., DIAMANTINO, T.C., RIBEIRO, R., GONCALVES, F. & SOARES A. M. V. M. (1997) *Suitability of Test Media Containing EDTA for the Evaluation of Acute Metal Toxicity to Daphnia magna Straus*. Ecotoxicology and Environmental Safety, vol.38(3), pp. 292-295.
- HARMEL, V. C. (2004) *Padronização de um teste de toxicidade crônica com a bactéria luminescente Vibrio fischeri para análises da qualidade de águas superficiais*. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Regional de Blumenau, Santa Catarina.
- HAYTON, W. L. & BARRON M. G. (1990) *Rate limiting barriers to xenobiotic uptake by the gill*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 9, p. 151.
- HENDERSON, C., PICKERING, Q. H. & LEMKE, A. E. (1961) *The Effect of Some Organic Cyanides (Nitriles) on Fish*. Em: Proc. 15th Ind. Waste Conf., Eng. Bull. Purdue Univ. , Ser. No. 106, vol. 65(2), pp. 120-130
- HICKEY, C.W., C. BLAISE, AND G. COSTAN (1991) *Microtesting Appraisal of ATP and Cell Recovery Toxicity End Points After Acute Exposure of Selenastrum capricornutum to Selected Chemicals* Environmental. Toxicology and Water Quality, vol 6(4): pp. 383-403.
- HODSON, P. V. (1988) *The effect of metal metabolism on uptake, disposition and toxicity in fish*. Aquatic Toxicology, vol. 11 (1-2), pp. 3-18.
- IBGE (2009) Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Pesquisa Industrial Anual Empresa*. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/industria/pia/empresas/2009/defaultempresa.shtm>
- ISO 5667 (1998) International Standardization for Organization. *Water quality: sampling: Part 16: guidance on biotests of samples*, ed. 5, p. 32.
- JOP, K. M., PARKERTON, T. F., RODGERS, J. H. ,JR., DICKSON, K. L. & DORN, P. B. (1987) *Comparative Toxicity and Speciation of Two Hexavalent Chromium Salts in Acute Toxicity Tests*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 6(9), pp. 697-703.
- KARARA, A. H. & HAYTON, W. L. (1989) *A pharmacokinetic analysis of the effect of temperature on the accumulation of di-2-ethylhexyl phthalate (DEPH) in sheepshead minnow* Aquatic Toxicology, vol. 15 (1), pp. 27-36.
- KAZLAUSKIENE, N., BURBA, A. & SVECEVICIUS, G. (1994) *Acute Toxicity of Five Galvanic Heavy Metals to Hydrobionts*. Ekologija, vol. 1, pp. 33-36.

- KEITHLY, J., J.A. BROOKER, D.K. DEFOREST, B.K. WU, AND K.V. BRIX (2004) *Acute and Chronic Toxicity of Nickel to a Cladoceran (Ceriodaphnia dubia) and an Amphipod (Hyalella azteca)*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 23(3), pp. 691-696.
- KNIE, J. L. W. & LOPES, E. W. B. (2004) *Testes ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações*. Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina (FATMA) & Cooperação Técnica Alemã (GTZ) p. 288. Florianópolis, Santa Catarina.
- KUHN, R. (1988) *Schadstoffwirkungen von Umweltchemikalien im Daphnien-Reproduktions-Test als Grundlage für die Bewertung der Umweltgefahrlichkeit in Aquatischen Sys.* Forschungsbericht 10603052, Mrz.
- KUHN, R. & PATTARD, M. (1990) *Results of the Harmful Effects of Water Pollutants to Green Algae (Scenedesmus subspicatus) in the Cell Multiplication Inhibition Test*. Water Research, vol. 24(1), pp. 31-38.
- LA POINT, T. W. & WALLER W.T. (2000) *Field assessments in conjunction with whole effluent toxicity testing*. Environmental Toxicology Chemistry, vol. 19, pp. 14-24
- LA ROCCA, C. A., FRANCISCO, D. E. & DI GIANO, F. A. (1994) *Effects of diet on survival, reproduction, and sensitivity of Ceriodaphnia dubia*. Water Environmental Research, vol. 66, pp. 905-911.
- LANKFORD, P. W. (1990) *Toxicity in Industrial Wastewater*. In: Lankford, P. W. & Eckenfelder W. W. J. (eds.) *Toxicity reduction in industrial effluents*, pp. 1-17. Van Nostrand Reinhold, New York.
- LAZORCHAK, J. M., & SMITH, M. E. (2007) *Rainbow Trout (Oncorhynchus mykiss) and Brook Trout (Salvelinus fontinalis) 7-Day Survival and Growth Test Method*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 53(3), pp. 397-405.
- LEE, D. R. (1976) *Development of an Invertebrate Bioassay to Screen Petroleum Refinery Effluents Discharged into Freshwater*. Ph.D.Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA:108 p.
- LEE, H. II (1991) *A clam's eye view of the bioavailability of sediment-associated contaminants*. In: Baker, R. (ed.). *Organic Substances and Sediments in Water*, vol. 3, Biological. Lewis Publishers. pp. 73-93.
- LEE, S. I., NA, E. J., CHO, Y. O., KOOPMAN, B. & BITTON, G. (1997) *Short-Term Toxicity Test Based on the Algal Uptake by Ceriodaphnia dubia*. Water Environment Research, vol. 69(7), pp. 1207-1210.
- LEE, S. W., KIM, S. M. & CHOI, J. (2009) *Genotoxicity and Ecotoxicity Assays Using the Freshwater Crustacean Daphnia magna and the Larva of the Aquatic Midge Chironomus riparius to Screen the Ecological Risks of Nanoparticle Exposure*. Environmental Toxicology and Pharmacology, vol. 28(1), pp. 86-91.
- LETTERMAN, R. D., AMIRTHARAJAH, A. & O'MELIA, C. R. (1999) "Coagulation and Flocculation" in R. D. Letterman (ed.), *Water Quality and Treatment: A Handbook of*

Community Water Supplies, ed. 5. American Water Works Association. McGraw-Hill. New York.

LIND, D., ALTO, K. & CHATTERTON, S. (1978) *Regional copper-nickel study: Aquatic Toxicology Study*. Minnesota Environmental Quality Board. Minnesota.

LLOYD, R. (1992). *Pollution and freshwater fish*. The Buckland Foundation, p. 176. Oxford, Cambridge, Massachusetts.

LO, I. H. & HAYTON, W. L. (1981) *Effects of pH on the accumulation of sulfonamides by fish*. Journal of Pharmacokinetics and Biopharmaceutics, vol. 9(4), 443-459.

LOBEL, P. B. (1987) *Short-term and Long-term uptake of zinc by the mussel, Mytilus edulis: A study in individual variability*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 16, p. 723.

MACEK, J. K. (1980) *Aquatic toxicology: Fact ou Fiction? Environmental Health Perspectives*, vol. 35, pp. 159-163.

MAIER, K. J., & KNIGHT, A. W. (1991) *The Toxicity of Waterborne Boron to Daphnia magna and Chironomus decorus and the Effects of Water Hardness and Sulfate on Boron Toxicity*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 20(2), pp. 282-287.

MANNING, T. M., WILSON, S. P. & CHAPMAN, J. C. (1996) *Toxicity of Chlorine and Other Chlorinated Compounds to Some Australian Aquatic Organisms*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 56(6), pp. 971-976.

MARKICH, S. J., BATLEY, G. E., STAUBER, J. L., ROGERS, N. J., APTE, S.C. HYNE, R. V., BOWLES, K. C., WILDE, K. L. & CREIGHTON, N. M. (2005) *Hardness Corrections for Copper are Inappropriate for Protecting Sensitive Freshwater Biota*. Chemosphere, vol. 60, pp. 1-8.

MATTSON, V. R., ARTHUR, J. W. & WALBRIDGE, C. T. (1976) *Acute Toxicity of Selected Organic Compounds to Fathead Minnows*. EPA-600/3-76-097, U.S.EPA, Duluth, MN:12 p.

MAYER, F. L. JR. & ELLERSIECK, M.R. (1986) *Manual of Acute Toxicity: Interpretation and Data Base for 410 Chemicals and 66 Species of Freshwater Animals*. Resource Publication n.°160, U. S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service, Washington, DC.

MAYES, M. A., ALEXANDER, H. C. & DILL D. C. (1983) *A study to assess the influence of age on the response of fathead minnow in static acute toxicity tests*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, vol.31, pp.139-147.

MC CAULEY, D. J., BROOKE, L. T., CALL D. J. & LINDBERG, C. A. (1986) *Acute and Chronic Toxicity of Aluminum to Ceriodaphnia dubia at Various pH's*. Center for Lake Superior Environmental Studies, University of Wisconsin-Superior, Superior, WI:15 p.

MC KIM, J. M. (1977) *Evaluation of tests with early life stages of fish for predicting long-term toxicity*. Journal Fish Research Board Canada, vol. 34, pp. 1148-1154.

- MEINELT, T. & STUEBER, E. (1995) *Subchronic Fish Toxicity of Copper and Zinc Dependent upon Water Hardness*. Fortschr. Fisch. Wiss., vol. 12, pp. 129-136.
- METCALF & EDDY (2003) *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, ed. 4. McGraw-Hill, 1830 p. New York.
- MOHAMMED, A. (2007) *Comparative Sensitivities of the Tropical Cladoceran, Ceriodaphnia rigaudii and the Temperate Species Daphnia magna to Seven Toxicants*. Toxicology Environmental and Chemistry, vol. 89(2): 347-352.
- MOHAN, D. & SINGH, K. P. (2002) *Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse - an agricultural waste*. Water Research, vol. 36, pp. 2304-2318.
- MONTEIRO, M. I. (2006) *Tratamento de efluentes oleosos provenientes da indústria metal mecânica e seu reúso*. Universidade de São Paulo, tese de doutorado, Escola de Engenharia. Lorena
- MOUNT, D. I. & NORBERG T. J. (1984) *A seven-day life cycle cladoceran test*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 3, pp. 425-434.
- MOUNT, D. R., GULLEY, D. D., HOCKETT, J. R., GARRISON, T. D. & EVANS, J. M. (1997) *Statistical models to predict the toxicity of major ions to Ceriodaphnia dubia, Daphnia magna, and fathead minnows (Pimephales promelas)*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 16, pp. 2009-2019.
- MOUNT, D. R. & HOCKETT, R. (2000) *Use of toxicity identification evaluation methods to characterize, identify, and confirm hexavalent chromium toxicity in an industrial effluent*. U.S. Environmental Protection Agency. Water Research, vol. 34, pp. 1379-1385. Duluth, Minnesota.
- MOZZETO, A. M. & ZAGATTO, P. A. (2008) *Introdução de Agentes Químicos no Ambiente*. Em: Zagatto, P. A., & Bertolotti, E. (eds.) *Ecotoxicologia Aquática, Princípios e Aplicações*. ed. 2, pp. 15-38. Editora Rima, São Carlos, São Paulo.
- MTE (2010) *Relação Anual de Informações Sociais*. Ministério do Trabalho e Emprego. Disponível em: <http://portal.mte.gov.br/rais/>.
- MURRAY-GULDE, C. L., HEATLEY, J. E., SCHWARTZMAN, A. L. & RODGERS, J. H. JR. (2002) *Algicidal Effectiveness of Clearigate, Cutrine-Plus, and Copper Sulfate and Margins of Safety Associated with Their Use*. Archives Environmental Contamination Toxicology, vol. 43(1), pp. 19-27.
- MUYSSSEN, B. T. A. & JANSSEN, C. R. (2001) *Zinc Acclimation and Its Effect on the Zinc Tolerance of Raphidocelis subcapitata and Chlorella vulgaris in Laboratory Experiments*. Chemosphere, vol. 45(4-5), pp. 507-514.
- MUYSSSEN, B. T. A. & JANSSEN, C. R. (2007) *Age and Exposure Duration as a Factor Influencing Cu and Zn Toxicity Toward Daphnia magna*. Ecotoxicology Environmental Safety, vol. 68(3), pp. 436-442.

MUNZINGER, A. & MONICELLI, F. (1991) *A Comparison of the Sensitivity of Three Daphnia magna Populations Under Chronic Heavy Metal Stress*. *Ecotoxicology Environmental Safety*, vol. 22, pp. 24-31.

NASCIMENTO, E. (2008) *Mecanismos Bioquímicos dos Agentes Químicos: Biotransformação*. Em: Zagatto, P. A., & Bertoletti, E. (eds.) *Ecotoxicologia Aquática, Princípios e Aplicações*, ed. 2, pp. 39-54. Editora Rima, São Carlos, São Paulo.

NASCIMENTO, L. F., LEMOS, A. D. C. & HIWATASHI, E. (1997) *Avaliação do Perfil Ambiental das Empresas do Setor Metal-Mecânico com Certificação ISO 9000 no Rio Grande do Sul*. Programa de Pós-Graduação em Administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

NGUYEN, L. T. H. & JANSSEN, C. R. (2001) *Comparative Sensitivity of Embryo-Larval Toxicity Assays with African Catfish (Clarias gariepinus) and Zebra Fish (Danio rerio)*. *Environmental Toxicology*, vol. 16(6), pp. 566-571.

NYBERG, H. (1988) *Growth of Selenastrum capricornutum in the Presence of Synthetic Surfactants*. *Water Research*, vol. 22(2), pp. 217-223.

ODA, S., TATARAZAKO, N., WATANABE, H., MORITA, M. & IGUCHI, T. (2006) *Genetic Differences in the Production of Male Neonates in Daphnia magna Exposed to Juvenile Hormone Analogs*. *Chemosphere*, vol. 63(9), pp. 1477-1484.

PASSINO, D. R. M. & SMITH, S. B. (1987) *Acute Bioassays and Hazard Evaluation of Representative Contaminants Detected in Great Lakes Fish*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 6(11), pp. 901-907.

PHILLIPI, J. R. A., ROMÉRIO, M. A., & BRUNA, G. C. (2004) *Curso de gestão ambiental*, Universidade de São Paulo, Manole, Barueri, SP.

PICKERING, Q. H. (1988) *Evaluation and Comparison of Two Short-Term Fathead Minnow Tests for Estimating Chronic Toxicity*. *Water Research*, vol. 22(7), pp. 883-893.

PONTE, H. A. (2012) *Tratamento de efluentes líquidos de galvanoplastia*. Apostila da Disciplina de Eletroquímica Aplicada e Corrosão, Setor de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná.

POPKEN, G. J. (1990) *Effects of Calcium on the Toxicity of Zinc to Embryos and Larvae of the Fathead Minnow (Pimephales promelas)*. M. S. Thesis, Eastern Kentucky University, Richmond, KY:64 p.

PRITCHARD, J. B. & BEND, J. R. (1991) *Relative roles of metabolism and renal excretory mechanisms in xenobiotic elimination by fish*. *Environmental Health Perspective*, vol. 90, p. 85.

RADIX, P., LÉONARD, M., PAPANTONIOU, C., ROMAN, G., SAOUTER, E. & GALLOTTI-SCHMITT, S. (2000) *Comparison of four chronic toxicity tests using algae, bacteria, and invertebrates assessed with sixteen chemicals*. *Ecotoxicological and Environmental Safety*, vol. 47(2), pp. 186-194.

- RAND, G. M. (1995) *Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate and Risk Assessment*, 2ed . Taylor & Francis, p. 1125. Washington, DC.
- RAND, G. M., WELLS, P. G. & MCCARTY, L. S. (1995) *Introduction to Aquatic Toxicology*, Chapter 1. Em: Rand, G. M (ed.). *Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate and Risk Assessment*, ed. 2. Taylor and Francis, 1125p.
- RATTNER, B. A. & HEATH, A. G. (1995) *Environmental factors affecting contaminant toxicity in aquatic and terrestrial vertebrates*. In: Hoffmann D. J., Rattner, B. A., Burton, G. A. Jr. & Cairns, J. Jr. (eds.). *Handbook of Ecotoxicology*. Lewis Publishers, pp. 519-535.
- REEVE, R. N. (1994) *Environmental Analysis*. John Wiley & Sons, pp. 263.
- RENZ, R. P. (2000) *A Cost-Competitive Functional Trivalent Chromium Plating Process To Replace Hexavalent Chromium Plating*. Faraday Technology Inc.
- RIBO, J. M. (1997) *Interlaboratory comparison studies of the luminescent bacteria toxicity bioassay*. *Environmental Toxicology and Water Quality*, vol. 12(4), pp. 283-294.
- RITCHER, J. E. (1982) *Results of Algal Toxicity Tests with Priority Pollutants*. Center for Lake Superior Environmental Studies, University of Wisconsin-Superior, Superior, WI, p. 12.
- SCHINDLER, D. W., BAYLEY, S. E.E, CURTIS, P. J., PARKER, B. R., STAITON, M. P., & KELLY, C. A. (1992) *Natural and man-caused factors affecting the abundance and cycling of dissolved organic substances in Precambrian shield lakes*. *Hydrobiologia*.
- SETAC (1999) Society of Environmental Toxicology and Chemistry & Foundation for Environmental Toxicology and Chemistry. *Whole effluent toxicity training course*. Pensacola, Florida.
- SHAW, D. J. (1966) *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. Butterworth, Londres.
- SHAW, I. C. & CHADWICK, J. (1998) *Principles of Environmental Toxicology*. Taylor & Francis.
- SILVA, A. P. (2005) *Estudos de avaliação de risco por resíduos perigosos no Bairro Mansões Santo Antônio, Município de Campinas*. Organização Panamericana da Saúde. pp. 269-297.
- SILVÉRIO, P. F. & MOZETO, A. A. (1998) *Partição de metais pesados em sedimentos de ambientes lacustres de diferentes níveis tróficos do Estado de São Paulo*. XXXVIII Congresso Brasileiro de Química da ABQ. São Luís, Maranhão.
- SMA (2000) *Resolução n.º 003. Implementa o controle ecotoxicológico de efluentes líquidos no Estado de São Paulo*. Secretaria do Meio Ambiente. São Paulo.
- SNOEYINK, V. L. & SUMMERS, R. S. (1999) *Adsorption of Organic Compounds*. Em: Lettermann R. D. (ed.) *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*, ed. 5, American Water Works Association. McGraw-Hill, New York.

SOFYAN, A. (2004) *Toxicity of Metals to Green Algae and Ceriodaphnia dubia: The Importance of Water Column and Dietary Exposures*. Ph.D.Thesis, University of Kentucky, Lexington, KY, p. 161.

SPEHAR, R. L. & FIANDT, J. T. (1986) *Acute and Chronic Effects of Water Quality Criteria-Based Metal Mixtures on Three Aquatic Species*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 5(10), pp. 917-931.

SPRAGUE, J. B. (1985) *Factors that modify toxicity*. Em: Rand G. M. & Petrocelli, S. R. (eds.) *Fundamentals of aquatic toxicology*, p. 666.

STUMM, W. & MORGAN, J. J. (1981) *Aquatic Chemistry: an Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. John Wiley & Sons, 2 ed.

THOMANN, R. V., CONNOLLY, J. P. & PARKERTON, J. S. (1992) *An equilibrium model of organic chemical accumulation in aquatic food webs with sediment interaction*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 11, p. 615.

TOMASIK, P., MAGADZA, C. H. D., MHIZHA, S. & CHIRUME, A. (1995) *The Metal-Metal Interactions in Biological Systems. Part III. Daphnia magna*. Water Air and Soil Pollution, vol. 82 (3-4), pp. 695-711

TONKES, M., POLS, H., WARMER, H. & BAKKER, V. (1998) *Whole effluent assessment*. RIZA Report 98.034. Institute for Inland Water Management and Waste Water Treatment, Lelystad, Netherlands.

TSUI, M. T. K., WANG, W. X. & CHU, L. M. (2005) *Influence of Glyphosate and Its Formulation (Roundup) on the Toxicity and Bioavailability of Metals to Ceriodaphnia dubia*. Environmental Pollution, vol. 138(1), pp. 59-68.

UMBUZEIRO, G. A. & ROUBICEK, D. A. (2008) *Genotoxicidade Ambiental*. Em: Zagatto, P. A., & Bertoletti, E. (eds.) *Ecotoxicologia Aquática, Princípios e Aplicações*, ed. 2, pp. 327-346. Editora Rima, São Carlos, São Paulo.

U.S. ARMY (1989a) *Engineer Waterways Experiment Station. Environmental Effects of Dredging*. Technical Notes: Factors Influencing Bioaccumulation of Sediment-Associated Contaminants by Aquatic Organisms: factor related to contaminants. p. 5.

U.S. ARMY (1989b) *Engineer Waterways Experiment Station. Environmental Effects of Dredging*, Technical Notes: Factors Influencing Bioaccumulation of Sediment-Associated Contaminants by Aquatic Organisms: factor related to sediments and water p. 9.

U.S. EPA (1982) *Development Document for Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Metal Molding and Casting (Foundries) Point Source Category*, Volume 2. U.S. Environmental Protection Agency, United States Federal Register, EPA/440/1-82/070b, Washington, DC.

U.S. EPA (1983) *Development Document for Effluent Limitations Guidelines New Source Performance Standards for the Metal Finishing Point Source Category*. Effluent Guidelines Division Office of Water Regulations and Standards U. S. Environmental Protection Agency, United States Federal Register, Washington, D.C.

U.S. EPA (1984a) U.S. Environmental Protection Agency. *Health assessment document for chromium*. Environmental Criteria and Assessment, EPA/600/8-83-014F. Washington, DC.

U.S. EPA (1985) U.S. Environmental Protection Agency. *Ambient water quality criteria for chromium*, Environmental Criteria and Assessment, EPA/440/5-84-029. Cincinnati.

U.S. EPA (1989) *Generalized methodology for conducting industrial toxicity reduction evaluations*. U.S. Environmental Protection Agency, United States Federal Register, EPA/600/2-88/070, Washington, DC.

U.S. EPA (1991a) U.S. Environmental Protection Agency. *Development of water quality-based permit limitations for toxic pollutants: national policy*, United States Federal Register, EPA 49:9016-9019. Washington, DC.

U.S. EPA (1991b) U.S. Environmental Protection Agency. *Office of Pesticides and Toxic Substances – Environmental Concerns of Polymers*. United States Federal Register, Memorandum 2-1-91. Washington, DC

U.S. EPA (1992) U.S. Environmental Protection Agency. *Toxicity Identification Evaluations: Characterization of Chronically Toxic Effluents, Phase I*. National Effluent Toxicity Assessment Center, EPA/600/6-91-005F Duluth.

U.S. EPA (2000) U.S. Environmental Protection Agency. *Development Document for the Proposed Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Metal Products and Machinery Point Source Category*. Office of Water (4303), United States Federal Register, Washington, D.C.

U.S. EPA (2002a) U.S. Environmental Protection Agency. *Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms*, ed. 5. United States Federal Register, EPA-821-R-02-012. Washington, DC.

U.S. EPA (2002b) U.S. Environmental Protection Agency. *Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving water to freshwater organisms*, ed. 5, United States Federal Register, EPA 821-R-02-012. Washington, DC.

VAN HOECKE, K., DE SCHAMPHELAERE, K. A. C., VAN DER MEEREN, P., LUCAS, S. & JANSSEN, C. R. (2008) *Ecotoxicity of Silica Nanoparticles to the Green Alga Pseudokirchneriella subcapitata: Importance of Surface Area*. Environmental Toxicology & Chemistry, vol. 27(9), pp. 1948-1957.

VAN HOECKE, K., DE SCHAMPHELAERE, K. A. C., RAMIREZ-GARCIA, S., VAN DER MEEREN, P., SMAGGHE, G. & JANSSEN, C. R. (2011) *Influence of Alumina Coating on Characteristics and Effects of SiO₂ Nanoparticles in Algal Growth Inhibition Assays at Various pH and Organic Matter Contents*. Environmental International, vol. 37(6), pp. 1118-1125.

VAN LEEUWEN, C.J. (1988) *Short-term toxicity testing*. Ed: Kruijf, H. A. M., Zwart, D., Viswanathan, P. N. & Ray, P. K. (eds.) *Manual on Aquatic Ecotoxicology*, p. 332.

- VAN VELD, P. A. (1990) *Absorption and metabolism of dietary xenobiotics by the intestine of fish*. Reviews in Aquatic Science, vol. 2, p. 185.
- VARANASI, U. & STEIN, J. E. (1991) *Disposition of xenobiotic chemicals and metabolites in marine organisms*. Environmental Health Perspective, vol. 90, p. 93.
- VEITH, G. D., DEFOE, D. L. & BERGSTEDT, B. V. (1979) *Measuring and estimating the bioconcentration factor of chemicals in fish*. Journal of Fisheries Research Board of Canada, vol. 36(9), pp. 1040-1048.
- WATLING, L. (1991) *The sedimentary milieu and its consequences for resident organisms*. American Society of Zoologists. Integrative and Comparative Biology. Oxford Journals, vol. 31, pp. 789-796.
- WEBER, L. J. (1982) *Aquatic Toxicology*, vol. 2. Marine Science Center, Oregon State University. Newport, Oregon.
- WILDE, E.W., SORACCO, R. J., MAYACK, L. A., SHEALY, R. L. & BROADWELL, T. L. (1983a) *Acute Toxicity of Chlorine and Bromine to Fathead Minnows and Bluegills*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 31(3), pp. 309-314.
- WILDE, E.W., SORACCO, R. J., MAYACK, L. A., SHEALY, R. L., BROADWELL, T. L. & STEFFEN, R. F. (1983b) *Comparison of Chlorine and Chlorine Dioxide Toxicity to Fathead Minnows and Bluegill*. Water Research, vol. 17(10) 1327-1331.
- WHO (1967) World Health Organization, *International Digest*. Health Legislation. Geneva. vol. 17, pp. 629-834.
- YANG, L. H., YING, G. G., SU, H. C., STAUBER, J. L., ADAMS, M. S. & BINET, M. T. (2008) *Growth-Inhibiting Effects of 12 Antibacterial Agents and Their Mixtures on the Freshwater Microalga Pseudokirchneriella subcapitata*. Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 27(5), pp. 1201-1208.
- ZAGATTO, P. A. (2008) Ecotoxicologia. Em: Zagatto, P. A., & Bertoletti, E. (eds.) *Ecotoxicologia Aquática, Princípios e Aplicações*, segunda edição, pp. 1-13. Editora Rima, São Carlos, São Paulo.
- ZHU, X., ZHU, L., DUAN, Z., QI, R., LI, Y. & LANG Y. (2008) *Comparative Toxicity of Several Metal Oxide Nanoparticle Aqueous Suspensions to Zebrafish (Danio rerio) Early Developmental Stage*. Journal of Environmental Science and Health Part A: Toxic Hazardous Substances and Environmental Engineering, vol. 43(3), pp. 278-284.