

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

Adan de Carvalho Nunes

**EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE TOXICIDADE E NUTRIENTES
DE EFLUENTES URBANOS, UTILIZANDO PROCESSOS
ALTERNATIVOS**

Porto Alegre, 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

Adan de Carvalho Nunes

**EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE TOXICIDADE E NUTRIENTES
DE EFLUENTES URBANOS, UTILIZANDO PROCESSOS
ALTERNATIVOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Orientadora: Prof.^a. Dr.^a. Tânia Mara Pizzolato

Porto Alegre, 2012

Resumo

Os estudos realizados para avaliar a utilização de dois ensaios alternativos de toxicidade e a utilização da cromatografia de íons na realização de análises em efluentes domésticos e água de rio, estão baseados no monitoramento do eco sistema buscando encontrar possíveis fontes poluidoras e avaliar a eficiência dos processos de tratamento. Dessa forma realizaram-se análises de nutrientes através da cromatografia de íons com detecção por condutividade iônica e supressão química do eluente e análise ecotoxicológicas utilizando os bioindicadores *Artemia salina* e *Lactuca sativa* na determinação de toxicidade de efluentes líquidos domésticos com alta carga de matéria orgânica. Sendo possível a determinação de toxicidade utilizando métodos de mais simples execução e menor custo com bons resultados em relação à precisão para o microcrustáceo *Artemia salina* e cromatografia de íons.

Palavras chave: Efluentes; Ecotoxicidade; *Artemia salina*; *Lactuca sativa*; Cromatografia de íons.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do Funcionamento de um reator UASB.....	14
Figura 2 - Detalhes do interior do filtro UASB mostrando o separador de fases (sólidos, líquidos e gasosos).....	14
Figura 3 - Imagens de <i>Artemia salina</i> . (A) Larva náuplio com 48 horas após a eclosão. (B) Larva náuplio com 24 horas de vida.....	15
Figura 4 – <i>Artemias</i> em fase adulta.....	15
Figura 5 – Mecanismo de supressão eletrolítica do eluente na coluna supressora aniônica.....	21
Figura 6 – Indicação aproximada dos pontos de coleta das amostras no Arroio Dilúvio – Porto Alegre – RS.....	26
Figura 7 – Coleta de amostra de efluente no Arroio Dilúvio.....	26
Figura 8 – Ilustração da forma como é realizada a medição da raiz.....	28
Figura 9 - Concentração de cátions nos pontos de amostragem no Arroio Dilúvio.....	32
Figura 10 – Concentração de ânions nos pontos de amostragem do Arroio Dilúvio.....	32
Figura 11 – Concentração de cátions no efluente bruto e no efluente tratado.....	33
Figura 12 – Concentração de ânions no efluente bruto e no efluente tratado.....	33

Figura 13 – Controle de mortalidade de <i>Artemias salina</i> em soluções de dicromato de potássio.....	34
Figura 14 – Quantidade de sementes de <i>Lactuca sativa</i> germinadas em efluente bruto e tratado.....	35
Figura 15 – Comprimento médio das raízes de <i>Lactuca sativa</i> em efluente bruto e tratado.....	35
Figura 16 – Quantidade de sementes de <i>Lactuca sativa</i> germinadas das amostras coletadas no Arroio Dilúvio.....	36
Figura 17 – Comprimento das raízes de <i>Lactuca sativa</i> das amostras coletadas no Arroio Dilúvio.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões de substâncias aniônicas para água doce.....	23
Tabela 2 – Métodos utilizados para determinação de algumas espécies inorgânicas.....	23
Tabela 3 – Concentração de cátions em mg L ⁻¹ nas soluções padrão.....	29
Tabela 4 – Concentração dos ânions em mg L ⁻¹ nas soluções padrão.....	29
Tabela 5 – Equações da reta e coeficientes de correção linear (R ²) correspondentes as curvas de calibração.....	30
Tabela 6 – Valores de DPR (%) nas amostras para cátions e ânions.....	31
Tabela 7 – Relação dos materiais e de seus custos no bioensaio com <i>Artemia</i> <i>salina</i>	38
Tabela 8 – Relação de materiais e de seus custos no bioensaio com <i>Lactuca</i> <i>sativa</i>	39

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DPR	Desvio Padrão Relativo
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama
g L⁻¹	Grama por litro
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
mg L⁻¹	Miligrama por litro
mg	Miligrama
mL	Mililitro
mM	Milimolar
mmol L⁻¹	Mili mol por litro
pH	Potencial hidrogeniônico
POPs	Procedimentos Operacionais Padrão
UASB	Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente de Manta de Lodo
μL	Microlitro
μm	Micrometro
ppm	Parte por milhão

SUMÁRIO

1	APRESENTAÇÃO.....	10
2	ESTADO DA ARTE.....	12
2.1	EFLUENTES DOMÉSTICOS.....	12
2.2	EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	12
2.3	PROCESSOS BIOLÓGICOS.....	13
2.4	TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTES UTILIZANDO O BIO REATOR UASB.....	13
2.5	ENSAIOS DE TOXICIDADE.....	14
2.5.1	Teste de toxicidade aguda.....	14
2.5.1.1	Toxicidade aguda utilizando <i>Artemia salina</i>	15
2.5.1.2	Toxicidade aguda utilizando <i>Daphnia magna</i> e <i>Vibrio fischeri</i>	16
2.5.1.3	Toxicidade aguda utilizando sementes de <i>Lactuca sativa</i> (alface crespa).....	16
2.6	MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE ÂNIONS E CÁTIONS.....	16
2.6.1.	Espectrometria de absorção atômica com atomização por chama.....	16
2.6.2.	Fotometria de chama.....	17
2.6.3.	Titulação com EDTA.....	17
2.6.4.	Titulação com nitrato de prata e nitrato mercúrico.....	18
2.6.5.	Cromatografia de íons com detector de condutividade iônica e supressão química ou eletrolítica do eluente.....	18
2.6.6.	Método gravimétrico com ignição de resíduo.....	22
2.6.7.	Método colorimétrico com determinação espectrofotométrica.....	22
3.	SITUAÇÃO ATUAL.....	22
4.	OBJETIVOS.....	24
4.1.	OBJETIVO GERAL.....	24
4.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
5.	PROPOSTA TECNOLÓGICA.....	24
6.	METODOLOGIA.....	25
6.1.	TRATAMENTO DAS AMOSTRAS.....	26
6.2.	TESTE DE TOXICIDADE AGUDA COM <i>ARTEMIA SALINA</i>	27

6.3.	TESTE DE TOXICIDADE AGUDA UTILIZANDO SEMENTES DE <i>LACTUCA SATIVA</i>	27
6.4.	ANÁLISE DE ÂNIONS E CÁTIOS POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS COM DETECÇÃO POR CONDUTIVIDADE IÔNICA E SUPRESSÃO QUÍMICA DO ELUENTE	28
6.4.1.	Preparo de soluções estoque.....	28
6.4.2.	Preparo de soluções padrão.....	29
6.4.3.	Eluente.....	30
6.4.4.	Procedimento de análise das amostras.....	30
7.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
7.1.	ANÁLISE DE ÂNIOS E CÁTIOS POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS.....	31
7.2.	ANÁLISE DE TOXICIDADE FRENTE À <i>ARTEMIA SALINA</i>	34
7.3.	TESTE DE TOXICIDADE AGUDA COM SEMENTES DE <i>LACTUCA SATIVA</i>	34
7.4.	ANÁLISE DE CUSTOS.....	37
7.4.1.	<i>Artemia salina</i>	37
7.4.2.	<i>Lactuca sativa</i>	38
7.4.3.	Cromatografia de íons.....	39
7.4.4.	Comparação com preços de análises no mercado.....	40
7.5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	41
8.	CONCLUSÃO.....	43
9.	REFERÊNCIAS.....	44

1. APRESENTAÇÃO

A água é imprescindível para a sobrevivência do planeta como um todo, e é utilizada em diversos setores da sociedade, como geração de energia e produção de alimentos. Infelizmente o uso exacerbado e indevido está tornando cada vez mais escassa a água de boa qualidade.

Com o aumento da população e o desenvolvimento industrial gera-se maior quantidade de efluentes e conseqüentemente cresce a preocupação com o destino dos mesmos. Segundo dados da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico de 2008, realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), somente 55,2% dos municípios brasileiros possuem rede coletora de esgotos, ou seja, aproximadamente 18% da população (34,8 milhões de pessoas) não tem acesso a esse serviço, sendo que 6,3 milhões estão na região sul. Ainda outro dado alarmante é que apenas 28,5% dos municípios tratam seus efluentes, causando a degradação dos recursos hídricos, interferindo diretamente na qualidade de vida das pessoas que ficam expostas a diversas doenças e distúrbios causados por microrganismos e contaminantes (IBGE, 2008).

Portanto faz-se necessário o tratamento destes efluentes através de processos físicos, químicos e biológicos para reduzir o potencial nocivo provocado por diversos fatores. Nesse âmbito é necessário o controle de parâmetros como: DBO, DQO, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos, coliformes fecais, matéria orgânica, nutrientes, toxicidade, entre outros, para determinar a qualidade do afluente que chega a estação e do efluente tratado e assim avaliar a eficiência dos processos empregados no tratamento.

As espécies químicas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} estão entre as principais espécies iônicas a serem determinadas em águas e efluentes, em razão de sua abundância, serem nutrientes ou pelos seus efeitos adversos causados quando estão em concentrações elevadas.

Os nutrientes podem ser provenientes de fontes naturais, pela passagem da água através de depósitos de rochas que tem a espécie nutriente em sua constituição, ou antrópicas, pela descarga de efluentes domésticos e industriais. Algumas dessas espécies se estiverem presentes em quantidades muito elevadas podem causar a eutrofização de águas superficiais (NO_3^- , PO_4^{3-}) pelo aumento da população de espécies como algas. Outras contribuem para a dureza total da água

(Ca²⁺, Mg²⁺) causando inúmeros problemas como incrustações em tubulações e equipamentos. Provocar corrosão, alterar a pressão osmótica de células de microrganismos, apresentar efeitos laxativos, diuréticos, entre outros problemas.

Algumas dessas espécies são tóxicas. Nitrito diretamente e nitrato podem causar metahemoglobinemia infantil, doença muito grave conhecida pelo nome de Síndrome do Bebê Azul, que é letal para crianças (o nitrato reduz-se a nitrito no organismo e compete com o oxigênio livre).

A determinação de nutrientes é um parâmetro importante a ser avaliado, existindo diversos métodos que podem ser utilizados na determinação de certos ânions e cátions em efluentes urbanos. Métodos clássicos como métodos titulométricos utilizando EDTA, gravimétricos. Métodos instrumentais mais precisos como espectrometria de absorção atômica e espectroscopia de emissão com plasma indutivamente acoplado, cromatografia iônica, fotometria de chama, potenciometria, colorimetria com determinação espectrofotométrica.

Diversos organismos podem ser utilizados como bioindicadores em testes de ecotoxicidade como a bactéria *Vibrio fischeri* e os microcrustáceos *Daphnia magna* e *Artemia salina*.

Dessa forma faz-se necessário à busca por métodos alternativos para determinação de nutrientes e toxicidade.

Neste trabalho serão realizadas análises ecotoxicológicas utilizando *Artemia salina*, *Lactuca sativa* e determinação de ânions (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ e PO₄³⁻) e cátions (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺) através de cromatografia de íons com detecção por condutividade e com supressão química do eluente em amostras de efluentes coletadas em diferentes pontos do Arroio Dilúvio e na entrada da Estação de Tratamento Piloto, (ETE) São João / Navegantes - Porto Alegre, e saída do reator UASB desta mesma estação.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 EFLUENTES DOMÉSTICOS

Os efluentes domésticos ou sanitários constituem-se principalmente de água (99,9%) e sólidos (0,1 %) (VON SPERLING, 1995). Sendo que os sólidos suspensos e dissolvidos, matéria orgânica, nutrientes e organismos patogênicos constituem o lodo (PINHO, 1993).

Entre os efluentes urbanos lançados no meio ambiente destacam-se os esgotos domésticos, os quais são designados pelas águas alteradas após o uso pela população. Estes devem ser tratados para serem lançados aos corpos receptores que podem ser lagos, rios ou mar através de um emissário submarino.

O esgoto não tratado prejudica a saúde da comunidade e meio ambiente, pois os agentes patogênicos podem causar doenças como a difteria, cólera, hepatite, tifo e muitas outras. Por isso se faz necessário um sistema adequado de saneamento básico com a implantação de rede coletora de esgoto para facilitar o tratamento dos efluentes, que pode se resumir em estágios preliminar, primário e secundário, a fim de devolver a água menos poluída.

Além dos tratamentos primários e secundários, recomenda-se também o tratamento terciário seguido de desinfecção com a colocação de cloro nas águas residuais.

2.2 EFLUENTES INDUSTRIAIS

Os efluentes industriais podem afetar a rede coletora em virtude da alta agressividade e toxicidade dos poluentes presentes. Por isso utilizam-se indicadores para caracterizar esses esgotos urbanos, como: toxicidade, pH, temperatura, sólidos suspensos.

Efluente industrial é o despejo líquido proveniente de estabelecimentos industriais, compreendendo demanda de processo industrial e de refrigeração poluídas, e somam-se a águas pluviais poluídas e esgoto doméstico. Possuindo características físicas, químicas ou biológicas específicas.

2.3 PROCESSOS BIOLÓGICOS

Processos biológicos têm como método de tratamento a reprodução em escala menor de tempo e área dos fenômenos de autodepuração provenientes da natureza. O tratamento dos esgotos e efluentes industriais destina-se a retirar a matéria orgânica dissolvida e em suspensão através da modificação desta em gases ou sólidos sedimentáveis. O tratamento utiliza a matéria orgânica dissolvida ou em suspensão agindo de substrato a microrganismos como: bactérias, protozoários e fungos que a transformam formando gases (CO_2 , CH_4) e água dependendo do tratamento utilizado.

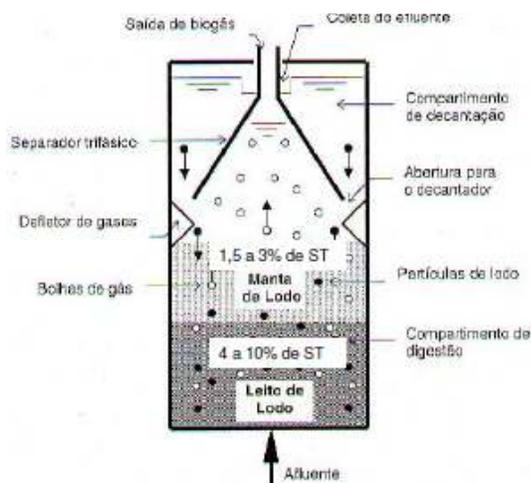
Há a divisão principal em tratamento aeróbio e anaeróbio, através de lagoas aeradas, lodos ativos e reatores.

2.4 TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTES UTILIZANDO O BIO REATOR UASB.

O funcionamento compreende a entrada do afluente na parte inferior do reator em um fluxo ascendente passando através do leito de lodo onde há presença em grande quantidade de biomassa ativa, seguida por uma região onde os microrganismos estão mais dispersos, chamada de manta de lodo. Esses estágios possibilitam a degradação de grande parte da matéria orgânica. Por fim, o efluente passa por um separador de três fases, no qual ocorre a separação dos sólidos em suspensão, líquidos e gases formados (CETESB, 2011). O esquema de funcionamento e um exemplo de separador de fases são mostrados nas figuras 1 e 2 respectivamente.

Os reatores UASB apresentam em relação a outros sistemas convencionais de tratamento biológico, facilidades operacionais e uma hidrodinâmica eficiente (RODRIGUES et al., 2010). O reator UASB possui vantagens em relação a outros processos biológicos, como: sistema compacto, custo baixo para implantação e operação, baixa produção de lodo, baixo consumo de energia e boa desidratabilidade do lodo. Porém não são eficientes na eliminação de patógenos, necessitando, portanto uma etapa de pós-tratamento de seus efluentes (CHERNICHARO, 1997).

Figura 1 – Esquema do funcionamento de um reator UASB



Fonte: Barbosa e Amorim

(www.ctec.ufal.br/professor/elca/Reatores%20UASB%20v2.pdf)

Figura 2 – Detalhes do interior do filtro UASB mostrando o separador de fases (sólidos, líquidos e gasosos)



Fonte: www.prp.unicamp.br/pibic/congressos/xvicongresso/paineis/043015.pdf

2.5. ENSAIOS DE TOXICIDADE

A ecotoxicologia é uma área da toxicologia que utiliza organismos bioindicadores, como microcrustáceos, algas, bactérias, para avaliar os efeitos tóxicos de uma amostra ambiental.

2.5.1. Teste de toxicidade aguda

Teste realizado durante um curto período de tempo para avaliar danos a organismos que vão desde efeitos fisiológicos até a morte.

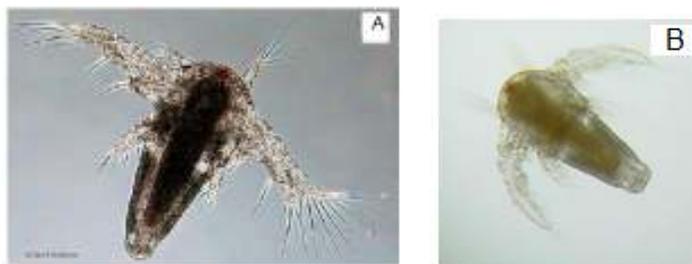
2.5.1.1. Toxicidade aguda utilizando *Artemia salina*

Artemia salina é um microcrustáceo braquiópoda que pertence ao filo Arthropoda, conhecido como camarão de salmoura. São filtradores, alimentando-se de material suspenso como microalgas, matéria orgânica e fungos (CUNHA, 2011).

A *Artemia salina* é encontrada em estabelecimentos que comercializam produtos para aquários como alimento para peixes a um preço acessível.

Para a realização do teste de toxicidade aguda é necessário o uso do organismo na primeira fase de vida, durante o período de larva náuplio até 48 horas após a eclosão (Figura 3). Toleram variações de temperatura e salinidade, mas as condições ótimas para crescimento, onde tem temperatura em torno de 25°C e 35 gL⁻¹ de concentração de sais. O microcrustáceo na fase adulta é mostrado na Figura 4.

Figura 3 – Imagens de *Artemia salina*. (A) Larva náuplio com 48 horas após a eclosão. (B) Larva náuplio com 24 horas de vida.



Fonte: CUNHA, 2011 e aquariofilia-mario.blogspot.com

Figura 4 – *Artemias* em fase adulta.



Fonte: www.peixesornamentais.info/index

2.5.1.2. Toxicidade aguda utilizando *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*

Daphnia magna e a bactéria *Vibrio fischeri* são utilizados por sua sensibilidade a agentes químicos, pelo seu curto ciclo de vida e pela possibilidade do uso de pequenos volumes de amostra.

A *Daphnia magna* é um crustáceo de água doce da ordem Cladocera, conhecida como pulga d'água. O teste é realizado em condições controladas de temperatura, analisando a sua capacidade natatória após 24 e 48 horas de exposição à amostra (ZANELLA, 2010).

A bactéria *Vibrio fischeri* tem sua luminescência reduzida proporcionalmente à toxicidade da amostra que é exposta. Assim o teste envolve o contato do organismo com as amostras por um período a partir de 15 minutos até 2 horas, seguido pela determinação da concentração de agente teste causador da inibição da luz pela bactéria através da comparação com um controle branco (sem amostra), utilizando equipamento apropriado para a mensuração da intensidade da luz emitida.

2.5.1.3. Toxicidade aguda utilizando sementes de *Lactuca sativa* (alface crespa)

Essas sementes são utilizadas por serem organismos muito sensíveis a distúrbios do meio ambiente, são componentes imprescindíveis de sistemas aquáticos e terrestres sendo indicadores do funcionamento do ecossistema que fazem parte.

O teste é realizado através da avaliação do efeito tóxico sobre a germinação e o crescimento da raiz causado pelas substâncias presentes em amostra líquidas ou sólidas.

2.6. MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE ÂNIONS E CÁTIONS

2.6.1. Espectrometria de absorção atômica com atomização por chama

Este método tem aplicação na determinação de diversos íons em solução, tendo como tratamento das amostras, apenas a filtração com a utilização de filtro com 0,45 micrômetros de diâmetro de poro e acidificação a pH 2 (APHA, 1989).

O método baseia-se na vaporização e atomização dos analitos através da introdução da amostra em uma chama de ar-acetileno. Uma fonte (lâmpada de cátodo oco) constituída do elemento a ser analisado é utilizada para emitir radiação de energia específica para o analito. A absorvância é medida, e a concentração é determinada através da equação da curva de calibração realizada preparando soluções padrão das espécies a serem analisadas nas concentrações ótimas recomendadas.

Interferências podem ocorrer em consequência da temperatura da chama. Uma temperatura muito elevada pode ocasionar a ionização de elementos como Na e K, levando a uma redução na absorção. Para reduzir esse efeito é necessária a adição de um excesso de um elemento que se ionize mais facilmente. Temperatura insuficiente pode levar a formação de óxidos refratários com Ca e Mg por exemplo, interferindo na determinação destes elementos, assim para solucionar esse problema é necessária a adição de uma substância que impeça a formação desse composto com o analito (APHA, 1989).

2.6.2. Fotometria de chama

A Fotometria de chama é utilizada na determinação de quantidades traço dos metais Na, K, Li e Ca, que não necessitam de temperaturas extremamente elevadas para serem excitados, em análises clínicas, controle de qualidade de alimentos, entre outras aplicações (ORKUMURA et al., 2004). Compreende atomização e excitação dos analitos ao introduzir a amostra na forma de spray em uma chama capaz de atomizar e excitar alguns elementos, sendo a energia emitida de comprimento de onda específico isolada pelo uso de filtros de interferência ou uma fenda disposta em dispositivos como prismas. A intensidade da energia emitida é medida por um circuito apropriado. (APHA, 1989)

2.6.3. Titulação com EDTA

Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) se combina com Ca^{2+} ao ser adicionado a amostra. Uma importante aplicação está na determinação de Ca^{2+} ,

assim como a dureza total em águas naturais e de abastecimento e efluentes domésticos e industriais (CETESB - normas técnicas vigentes - L5. 173, 1992). A titulação transcorre até a observação da mudança de cor da solução em um pH entre 12 e 13, causada pela presença de um indicador quando da complexação completa do cálcio presente. Através da obtenção da dureza total pode-se determinar Mg^{2+} indiretamente pelo cálculo da diferença.

2.6.4. Titulações com nitrato de prata e nitrato mercúrico

A titulação com nitrato de prata é aplicada na determinação de haletos, como cloreto que está presente em águas poluídas, e outros ânions, através da precipitação de sais de prata pouco solúveis, em pH entre 6,0 e 7,5, antes da formação de cromato de prata de cor vermelha na presença de indicador cromato de potássio (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

A titulação com nitrato mercúrico tem aplicação na análise de cloreto, brometo e iodeto em águas naturais e de abastecimento, principalmente, e baseia-se na reação dos analitos com íons Hg^{2+} formando um sal mercúrico solúvel, pouco dissociado, e o ponto final da titulação pode ser observado através do aparecimento de uma cor roxa resultante da formação de um complexo, em uma estreita faixa de pH ácido, dos íons Hg^{2+} em excesso no sistema com a substância indicadora difenilcarbazona (APHA, 1989).

2.6.5. Cromatografia de íons com detector de condutividade iônica e supressão química ou eletrolítica do eluente

A cromatografia é baseada na separação físico-química de substâncias em uma mistura, que se distribuem, conforme suas propriedades, entre duas fases imiscíveis (a fase estacionária e a fase móvel), havendo a subdivisão em cromatografia planar e em coluna, sendo que esta última pode ser classificada com relação à fase móvel em gasosa, líquida ou supercrítica.

A cromatografia de íons (CI) com detecção por condutividade e supressão química ou eletrolítica do eluente está incluída na cromatografia líquida de alta eficiência. A sua maior aplicação está na análise de rotina de água potável para determinação de diversas espécies iônicas (EIHT et al., 2001).

São discutidos abaixo os principais componentes do equipamento cromatógrafo de íons utilizado neste método e outros aspectos importantes.

A fase móvel transporta a amostra através da coluna analítica. A força de eluição, a eficiência de separação, a resolução dos sinais dos analitos investigados, são critérios importantes para a escolha da fase móvel e sua concentração. Em detecção por condutividade com supressão química ou eletrolítica do eluente, são utilizadas soluções com pKa acima de 6 em separações isocráticas de ânions, como bases fortes ou sais de ácidos fracos (por exemplo, NaOH ou mistura NaHCO_3 – Na_2CO_3) diluídos a uma concentração da ordem de milimolar (mM), pois apresentam baixa condutividade de fundo após passarem pela coluna supressora, e para a separação de cátions, são utilizados ácidos fortes (por exemplo, H_2SO_4) diluídos a uma concentração da ordem de mM (DIONEX, 1998). Constitui o componente do sistema mais fácil de ser alterado, a fim de melhorar a separação dos analitos.

A bomba tem papel fundamental em cromatografia líquida, impulsionando a fase móvel através da coluna com grande precisão para manter um fluxo constante durante as análises, sem a presença de pulsos, fato que acarretaria em ruído e flutuações no tempo de retenção.

A amostra injetada pelo operador fica em uma alça de amostragem para posteriormente ser injetada, pelo injetor do equipamento, na corrente de fase móvel.

As fases estacionárias presentes nas colunas analíticas são constituídas por pequenas partículas esféricas entre 2 e 10 μm de tamanho. Grande parte é constituída principalmente de resinas poliméricas modificadas, com grupos funcionais trocadores ligados à sua superfície, sendo empregadas amplamente resinas poliméricas de estireno-divinilbenzeno. Os grupos funcionais utilizados são principalmente amínicos em colunas para a separação de ânions e ácidos sulfônicos em colunas para a separação de cátions (EITH et al, 2001).

Durante o processo de separação é estabelecido um equilíbrio de troca iônica, onde os íons se distribuem nas fases estacionária e móvel conforme a afinidade pelo grupo funcional presente na superfície da fase estacionária, tendo uma retenção maior ou menor através da ação de forças eletrostáticas. O coeficiente de distribuição associado a constante de equilíbrio é calculado como a razão entre a concentração da espécie iônica na fase estacionária e na fase móvel, conforme apresentado na equação 1.

$$D = \frac{[I]_e}{[I]_m} \quad (1)$$

Onde:

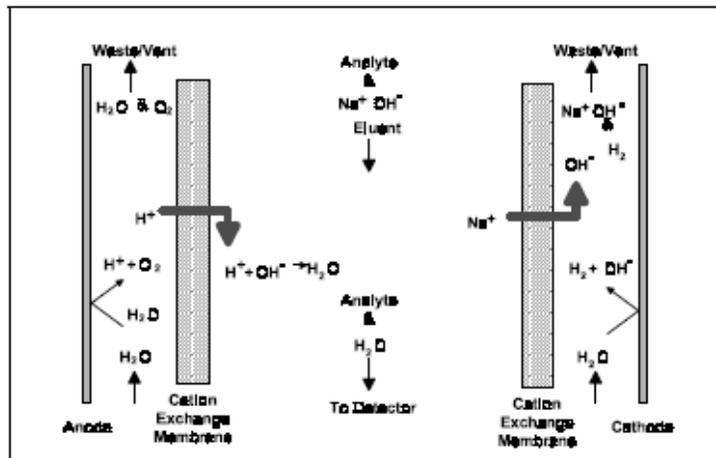
- $[I]_e$: concentração da espécie I na fase estacionária
- $[I]_m$: concentração da espécie I na fase móvel

Se o valor do coeficiente de distribuição é alto, a espécie é fortemente retida pela fase estacionária.

Através do fluxo constante da fase móvel os íons presentes na amostra são separados ao longo da coluna analítica, sendo eluídos com determinados tempos de retenção.

Após separação na coluna analítica, as espécies passam por coluna supressora (catiônica ou aniônica), na qual os íons do eluente (fase móvel) são convertidos em substâncias moleculares de baixa condutividade ou removidos e os analitos têm sua condutividade aumentada pela troca por um contra-íon de maior condutividade que o presente no eluente. Na Figura 5 é mostrado o mecanismo de supressão eletrolítica para solução eluente de NaOH na coluna. Dois eletrodos dispostos atrás das membranas trocadoras de cátions hidrolisam a água ultra pura que passa em fluxo contrário ao do eluente, formando os íons hidrogênio (H^+) e hidróxido (OH^-) e os gases O_2 e H_2 . Íons H^+ difundem através da membrana reagindo com os íons OH^- do eluente para formar água, ao mesmo tempo em que os íons Na^+ do eluente migram em direção ao cátodo atravessando a membrana para reagir com OH^- e serem levados para o resíduo. A água, substância molecular de baixa condutividade, e os analitos com a presença de contra-íons (H^+) de maior condutividade, são encaminhados para o detector, diminuindo ruído e aumentando o sinal referente aos analitos, proporcionando dessa forma menores limites de detecção.

Figura 5 – Mecanismo de supressão eletrolítica do eluente na coluna supressora aniônica



Fonte: Dionex corporation, 1998.

Conforme a lei de Kohlraush da migração independente, a condutividade é diretamente proporcional à concentração para soluções diluídas.

Neste contexto os analitos têm suas condutividades medidas no detector e registradas em um gráfico (cromatograma) que apresenta a intensidade do sinal em função do tempo de retenção.

A identificação é realizada por comparação entre os tempos de retenção da amostra e de soluções padrão dos analitos previamente preparadas e analisadas. A quantificação pode ser realizada através da medida da área ou altura do pico de condutividade e a concentração é determinada através da equação da reta obtida de curva de calibração realizada com soluções padrão dos analitos.

Detecores de condutividade são universais para espécies carregadas, são de simples operação, baixo custo de construção e manutenção, e geralmente muito sensíveis (WEST et al, 2005).

Interferências na determinação ocorrem devido à presença de substâncias com tempos de retenção semelhantes aos analitos na matriz da amostra. As altas concentrações das espécies a serem determinadas podem dificultar as suas resoluções. Esses efeitos podem ser amenizados diluindo as amostras (APHA, 1989).

2.6.6. Método gravimétrico com ignição de resíduo

Tem como princípio a precipitação do sulfato como sulfato de bário em solução de ácido clorídrico através da adição de cloreto de bário, sendo que após a digestão o precipitado é filtrado, lavado com água para a retirada de cloreto, levado a ignição e pesando-se ao final.

2.6.7. Método colorimétrico por determinação espectrofotométrica

Utilizado para a determinação de uma substância em solução que apresentam cor ou pode ser convertida à um composto que apresenta coloração, cuja a intensidade de absorvância de luz de comprimento de onda específico é medida em um espectrofotômetro para a quantificação da substância analisada. Tem aplicação, por exemplo, na determinação de nitrito em amostras de água e efluentes, através da formação de cor vermelho-púrpura em pH de 2,0 a 2,5 em consequência da diazotação da sulfanilamida com dihidrocloreto de N-(1-naftil) etilenodiamina, e após realizando medições fotométricas para a quantificação através da comparação com soluções padrão de concentração conhecida (APHA, 1989).

3. SITUAÇÃO ATUAL

A legislação ambiental estabelece valores limites para diversas espécies inorgânicas e orgânicas em diversos tipos de água. Na tabela 1, são apresentadas concentrações máximas permitidas para algumas espécies aniônicas em água doce.

Tabela 1 - Padrões de substâncias aniônicas para água doce.

Parâmetro	Valor máximo
Cloreto total	250 mg L ⁻¹
Nitrito	1,0 mg L ⁻¹
Sulfato total	250 mg L ⁻¹
Nitrato	10,0 mg L ⁻¹

Fonte: CONAMA (Resolução, 357 de 17 de março 2005)

Hoje ainda são muito utilizadas análises por via úmida na determinação de espécies químicas, principalmente na avaliação da qualidade da água em estações de tratamento de água e efluentes urbanos, sendo que alguns métodos utilizados são listados na tabela 2. Estas análises trazem alguns problemas como a necessidade de uma extensa etapa de tratamento da amostra para retirada de uma grande quantidade de substâncias interferentes, resultando em considerável gasto de tempo e reagentes.

As metodologias mais empregadas na avaliação de toxicidade aguda são as que envolvem o micro crustáceo *Daphnia magna* e a bactéria *Vibrio fischeri*, que são principalmente em relação ao micro crustáceo de difícil procedimento e custo elevado.

Tabela 2 – Métodos utilizados para determinação de algumas espécies inorgânicas.

Espécies	Métodos	Norma
Fosfato	Ácido ascórbico	CETESB - L5. 128
Nitrato	Ácido fenoldissulfônico	CETESB - L5. 137
Nitrito	Sulfanilamida e N-(1 - Naftil) Etilenodiamina	CETESB - L5. 138
Cálcio, Magnésio	Titulométrico (EDTA)	CETESB - L5. 173
Cloretos	Nitrato mercúrico	CETESB - L5. 113
Dureza total em água	Titulométrico (EDTA)	CETESB - L5. 124
Sódio e Potássio	Fotometria de chama	Instituto Adolfo Lutz
Sulfato	Método gravimétrico	Instituto Adolfo Lutz

Fonte: Normas Técnicas CETESB e Instituto Adolfo Lutz

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo Geral

Avaliar a utilização de dois ensaios alternativos de toxicidade e a utilização da cromatografia de íons para a determinação de íons em efluente doméstico e água de rio.

4.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a possibilidade de utilização da cromatografia de íons em amostra de efluente urbano bruto e tratado por cromatografia de íons.
- Avaliar a eficácia dos ensaios do micro crustáceo *Artemia salina* e sementes de *Lactuca sativa* para determinar a toxicidade de amostra de efluente urbano bruto e tratado.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

O controle dos parâmetros analíticos das características de efluentes urbanos antes e após o tratamento a fim de avaliar a eficiência dos processos utilizados para isso, são um desafio analítico dado a grande complexidade da matriz.

A mesma dificuldade analítica é encontrada quando o objetivo é determinar as características de um manancial com alta carga de poluição, como é o caso do Arroio Dilúvio, localizado em Porto Alegre - RS - Brasil. Este arroio tem a nascente localizada na zona leste da cidade de Porto Alegre, no entorno da represa da Lomba do Sabão, e deságua no Lago Guaíba na zona oeste entre os parques Marinha do Brasil e Harmonia, recebendo durante seu curso, diversos afluentes, entre eles, os arroios dos Marianos, Moinho, São Vicente e Cascatinha. Anualmente, recebe cerca de 50 mil m³ de terra e lixo, além dos efluentes domésticos de aproximadamente 446

mil pessoas, efluentes hospitalares e águas pluviais que trazem consigo material suspenso e diversas substâncias presentes nas vias públicas que são arrastadas. A carga de contaminantes recebida é constituída principalmente de matéria orgânica de esgotos domésticos, detergentes e surfactantes, óleos e resíduos sólidos diversos (Programa de revitalização da bacia do Arroio Dilúvio, 2011).

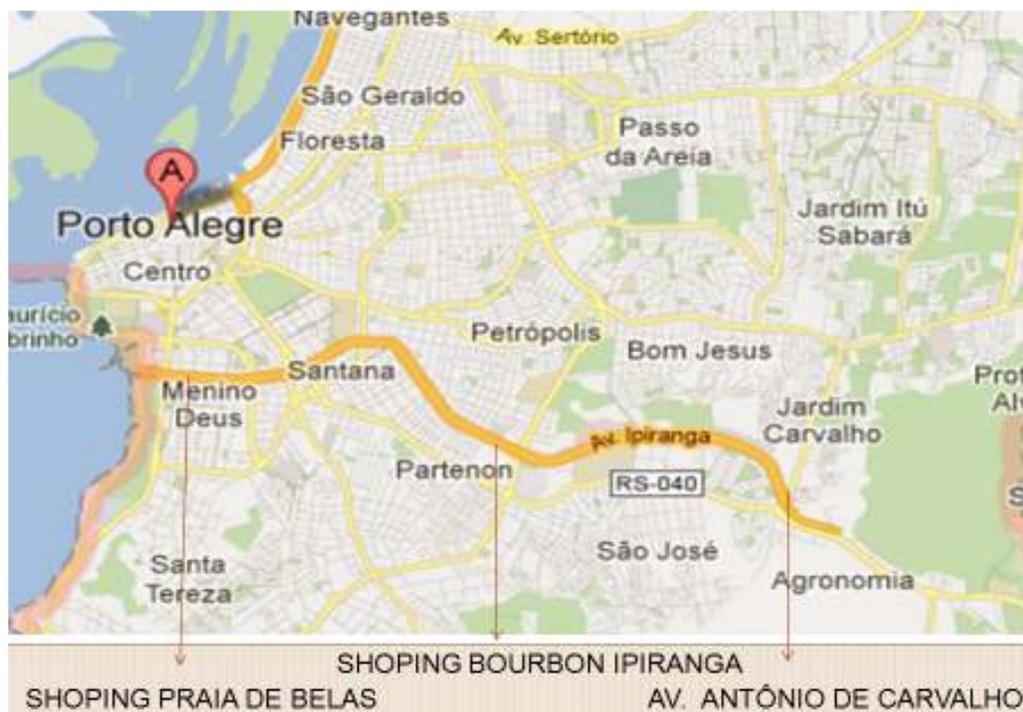
Neste contexto, esta proposta tecnológica, objetiva avaliar uma técnica extensivamente utilizada em análises de água para consumo humano, a cromatografia de íons, na determinação de ânions e cátions em efluentes líquidos urbanos e água de rio, em substituição as metodologias por via úmida, normalmente utilizadas, bem como a utilização de bioensaios economicamente mais viáveis (*Lactuca sativa* e *Artemia salina*) para avaliar a toxicidade, em substituição aos ensaios geralmente realizados, que são *Vibrio fischeri* e *Daphnia magna*.

6. METODOLOGIA

A metodologia foi baseada no livro Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, POP's, teses, dissertações e artigos científicos.

As amostras foram coletadas em pontos distintos do Arroio Dilúvio, localizado em Porto Alegre – RS, cuja maior parte do seu curso está localizada entre as vias da Avenida Ipiranga, sendo que os pontos de referência associados: Avenida Antônio de Carvalho, Shopping Bourbon Ipiranga e Shopping Praia de Belas (ponto de coleta mais próximo ao Lago Guaíba) são apresentados na Figura 6. Amostras foram coletadas também, na Nascente do Arroio Dilúvio, na entrada e saída do reator (UASB) da Estação Piloto de Tratamento de efluentes São João, situada no bairro Navegantes em Porto Alegre. As imagens das coletas de amostra de efluentes em um ponto do Arroio e na Estação são mostradas na Figura 7.

Figura 6 – Indicação aproximada dos pontos de coleta das amostras no Arroio Dilúvio – Porto Alegre – RS



Fonte: Google maps

Figura 7 – Coleta de amostra de efluente no arroio dilúvio e na estação piloto.



6.1. TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

As amostras coletadas passaram por processos de filtração utilizando papel-filtro quantitativo, sistema de filtração a vácuo utilizando filtros de 3,0 μm e 1,2 μm de

diâmetro de poro, após isto as amostras foram colocadas em frascos de polietileno de 100 ml. Para análise de ânions e cátions por cromatografia de íons foi realizada outra filtração com filtro de 0,45 μm .

6.2. TESTE DE TOXICIDADE AGUDA COM *ARTEMIA SALINA*

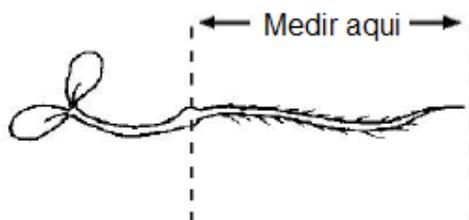
O teste é realizado pesando-se aproximadamente 100 mg de cistos de *Artemia salina* que são colocados em um funil de separação com 250 mL de solução de água do mar artificial (35 g L^{-1}) previamente preparada, após o funil é coberto com papel alumínio para impedir a incidência de luz e colocada uma lâmpada próxima para manutenção da temperatura. Permanece nesta condição por 48 horas para propiciar a eclosão dos cistos. Após esse período são separados recipientes para amostras, solução salina (controle positivo) e solução de dicromato de potássio nas concentrações de 0,01, 0,1, 1, 10 e 100 mg L^{-1} . São colocados 5 mL de cada amostra e soluções em seus respectivos recipientes, adiciona-se 10 larvas a cada recipiente e armazena-se em local escuro. Após 48 horas é verificada a quantidade de Artemias vivas e mortas em cada recipiente através da avaliação da mobilidade, considerando mortas aquelas que permanecem estáticas durante 10 segundos de observação. As soluções de dicromato de potássio foram preparadas utilizando a solução salina, e foi adicionado sal marinho as amostras em quantidade que resultasse em uma concentração em torno de 3,5%. O teste somente é válido se a mortalidade não exceder a 10 % no controle positivo e se pelo menos 80 % das larvas morrerem na concentração de 100 mg L^{-1} de dicromato de potássio. Realiza-se o ensaio em triplicata.

6.3. TESTE DE TOXICIDADE AGUDA UTILIZANDO SEMENTES DE *LACTUCA SATIVA*

Os ensaios são realizados em placas de Petri utilizando-se papel-filtro para cobrir o fundo de cada placa, e pequenos chumaços de algodão são distribuídos no interior da placa em pontos próximos a borda embebendo com água deionizada a fim de conservar a umidade. Soluções de NaCl nas concentrações de 0,2 M, 0,1 M, 0,075 M, 0,05 M e 0,025 M são preparadas para teste. Espalha-se 10 sementes sobre o interior de cada placa. Adiciona-se de 5 a 7 mL de cada amostra, solução

teste ou água deionizada (controle) sobre a respectiva placa. Cobrem-se as placas com filme plástico e guarda-se em local escuro por 5 dias. Após esse período contam-se as sementes germinadas e mede-se o tamanho da raiz (Figura 8). Para considerar o ensaio válido ao menos 80% das sementes devem germinar na placa controle.

Figura 8 – Ilustração da forma como é realizada a medição da raiz.



Fonte: CUNHA, 2011

6.4. ANÁLISE DE ÂNIONS E CÁTIONS POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS COM DETECÇÃO POR CONDUTIVIDADE IÔNICA E SUPRESSÃO QUÍMICA DO ELUENTE

Para a análise de ânions e cátions foi utilizado o equipamento cromatógrafo de íons DIONEX DX-120 com sistema supressor auto-regenerante, detector de condutividade, integrador e alça de amostragem de 500 μL , colunas cromatográficas IonPac AS11 e IonPac CS14 para a separação de ânions e cátions respectivamente; sistema de purificação de água Milli-Q Millipore; vidrarias como pipetas e balões volumétricos, pipetas graduadas, barcas para pesagem, Beckers, e sistema de filtração à vácuo.

6.4.1. Preparo de soluções estoque

As soluções estoque dos cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} foram preparadas a partir da pesagem e dissolução com água ultrapura dos sais NaCl (P. A.), KNO_3 (P. A.), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (P. A.) e $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (P. A.), afim de obter soluções com concentrações aproximadas de 1000 mg L^{-1} .

As soluções estoque dos ânions Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} foram preparadas a partir da pesagem e dissolução com água ultra pura dos sais NaCl (P.

A.), NaNO_2 (P. A.), NaNO_3 (P. A.), Na_2SO_4 (P. A.), KH_2PO_4 (P. A.), afim de obter soluções com concentrações aproximadas de 1000 mg L^{-1} .

6.4.2. Preparo de soluções padrão

Soluções mistas dos cátions e dos ânions foram preparadas utilizando as soluções estoque e realizando as diluições necessárias para obter quatro soluções dos cátions nas concentrações de 1, 3, 5 e 7 mg L^{-1} e três soluções dos ânions, sendo a primeira nas concentrações de 4 mg L^{-1} (cloreto, nitrito e nitrato), 8 mg L^{-1} (fosfato) e 40 mg L^{-1} (sulfato), a segunda 2 mg L^{-1} (cloreto, nitrito e nitrato), 4 mg L^{-1} (fosfato) e 20 mg L^{-1} (sulfato), e a terceira 1 mg L^{-1} (cloreto, nitrito e nitrato), 2 mg L^{-1} (fosfato) e 10 mg L^{-1} (sulfato) para a construção da curva de calibração. As concentrações reais são mostradas nas tabelas 3 e 4. Na Tabela 5 são apresentadas as equações da reta e os respectivos coeficientes de correlação linear (R^2) referentes às curvas de calibração.

Tabela 3 - Concentrações dos cátions em mg L^{-1} nas soluções padrão.

Cátion	Solução 1	Solução 2	Solução 3	Solução 4
Na^+	0,9978	2,9934	4,9890	6,9846
K^+	1,0032	3,0096	5,0160	7,0224
Mg^{2+}	1,0002	3,0006	5,0010	7,0014
Ca^{2+}	1,0003	3,0009	5,0015	7,0021

Tabela 4 - Concentrações dos ânions em mg L^{-1} nas soluções padrão.

Ânion	Solução 1	Solução 2	Solução 3
Cl^-	1,0096	2,0192	4,0384
NO_2^-	1,0008	2,0016	4,0032
NO_3^-	1,0016	2,0032	4,0064
SO_4^{2-}	10,048	20,096	40,192
PO_4^{3-}	2,0016	4,0032	8,0064

Tabela 5 - Equações da reta e coeficientes de correlação linear (R^2), correspondentes às curvas de calibração

Cátions e Ânions	Equação da reta	R^2
Na ⁺	$y = 374057x + 95743$	0,9835
K ⁺	$y = 258851x + 23786$	0,9991
Mg ²⁺	$y = 758927x - 33232$	0,9980
Ca ²⁺	$y = 463194x - 71903$	0,9970
Cl ⁻	$y = 542327x + 290702$	0,9964
NO ₃ ⁻	$y = 372422x + 207807$	0,9825
SO ₄ ²⁻	$y = 415233x + 2000000$	0,9877
PO ₄ ³⁻	$y = 225961x - 32062$	0,9958
*NO ₂ ⁻	$y = 445684x + 382975$	0,9723

y - área do pico referente ao íon detectado

x - concentração correspondente do íon

*NO₂⁻ - não foi detectado nas amostras

As soluções assim como as amostras foram colocadas em frascos de polietileno e guardadas em refrigerador.

6.4.3. Eluente

Para a determinação de ânions preparou-se soluções eluentes de NaOH 10 mM e na determinação de cátions preparou-se soluções eluentes de H₂SO₄ 25 mM. Utilizou-se vazão em torno de 1,10 mL de eluente/min e 1,00 mL de eluente/min para a determinação de ânions e cátions respectivamente.

6.4.4. Procedimento de análise das amostras

Executou-se procedimento de análise realizando diluição das amostras, filtradas com filtro de 0,45 µm de porosidade, com água ultra pura. Pegou-se, com a utilização de pipeta, 2 mL da amostra e diluiu-se à 10 mL com água ultra pura, para a análise de ânions, porém verificou-se a necessidade de uma diluição maior. Para a análise de cátions foi utilizado o mesmo procedimento anteriormente mencionado para a amostra da nascente do Arroio Dilúvio, no entanto, para as outras amostras

pegou-se 1 mL da amostra e diluiu-se à 100 mL com água ultra pura. Realizou-se três injeções manuais, com a utilização de seringa de material plástico, de 1mL para cada amostra, intercalando-se entre as diferentes amostras a injeção de uma solução padrão de concentração intermediária e água ultra pura, tanto para a determinação dos ânions quanto para a dos cátions.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. ANÁLISE DE ÂNIONS E CÁTIOS POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS

As análises das amostras apresentaram boa reprodutibilidade, sendo mostrados na tabela 6 os valores de DPR.

Tabela 6 – Valores de DPR (%) nas amostras para cátions e ânions

Cátions e Ânions	Nascente	Antônio	Bourbon	Praia de Belas	*EREP	°SREP
Na ⁺	3,08	17,22	1,84	6,93	0,52	4,11
K ⁺	4,44	31,82	11,30	17,66	14,94	12,90
Mg ²⁺	0,67	0,19	4,38	2,03	2,68	6,93
Ca ²⁺	4,96	7,65	3,09	1,61	2,11	2,85
Cl ⁻	7,56	6,94	0,35	0,51	0,89	3,03
NO ₃ ⁻	7,21	0,03	0,23	2,75	0,10	2,33
SO ₄ ²⁻	-	1,45	4,47	0,19	2,78	3,18
PO ₄ ³⁻	-	8,78	8,34	0,01	2,95	5,44

*EREP - Entrada do reator UASB da estação piloto

°SREP - Saída do reator UASB da estação piloto

Nitrito não foi detectado em nenhuma amostra, assim como não foram detectados sulfato e fosfato na nascente do arroio Dilúvio.

Os resultados apresentados nas Figuras 9 e 10 para as amostras coletadas no arroio Dilúvio mostram uma predominância de Cl⁻ e Ca²⁺ tendo a maior concentração nos pontos próximos a Avenida Antônio de Carvalho e shopping Bourbon Ipiranga respectivamente. De maneira geral um elevado aumento na concentração das espécies é constatado já no primeiro ponto de coleta em relação a nascente, provocado pela descarga de efluentes. Seguindo a direção do fluxo do arroio percebe-se um aumento gradual de SO₄²⁻ e Na⁺.

Figura 9 – Concentração de cátions nos pontos de amostragem no Arroio Dilúvio.

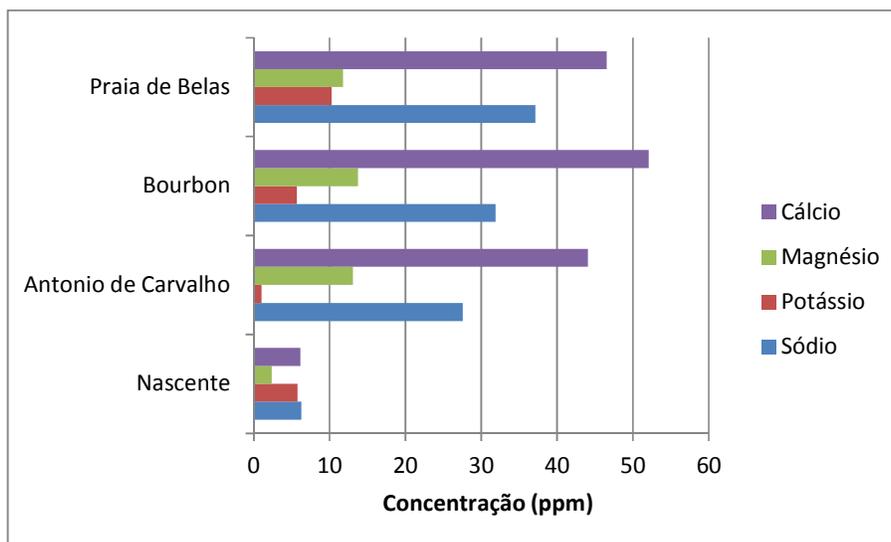
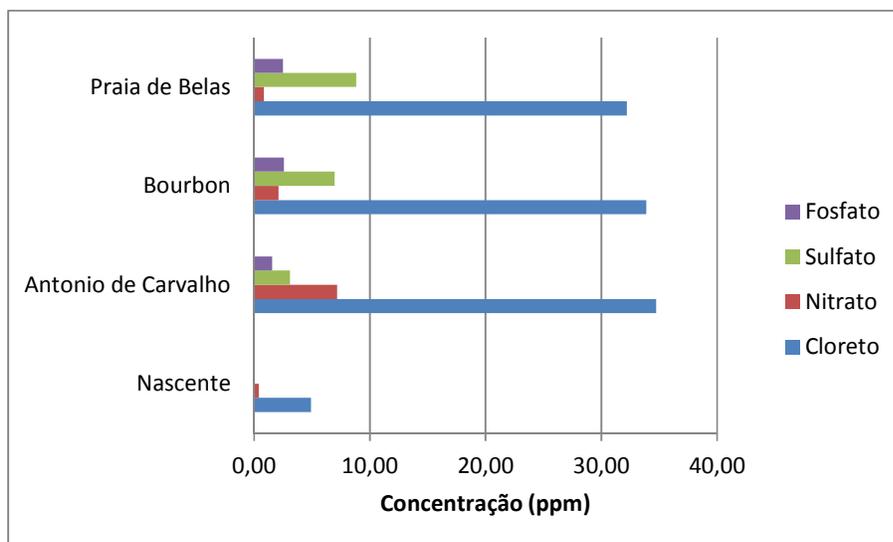


Figura 10 – Concentração de ânions nos pontos de amostragem no Arroio Dilúvio.



As figuras 11 e 12 mostram a remoção dos cátions no efluente tratado. Sendo que há redução na concentração em torno de 27% para Na^+ e K^+ , 31% para Mg^{2+} e 10% para Ca^{2+} . Entre os ânions somente Cl^- e SO_4^{2-} sofreram redução de concentração, apresentando valores aproximados de 8% e 68% respectivamente, sendo relatado que essas espécies interferem no tratamento anaeróbico de efluentes diminuindo a eficiência na remoção de matéria orgânica (Lewandowski, 1986). Por exemplo, sulfato à medida que é reduzido a sulfeto causa a inibição da ação de bactérias responsáveis pela metanogênese.

Figura 11 – Concentração de cátions no efluente bruto e no efluente tratado.

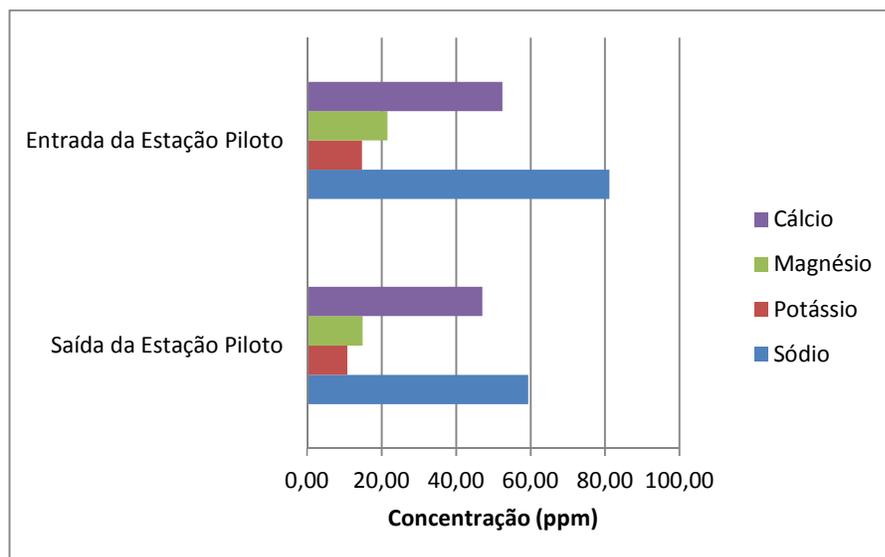
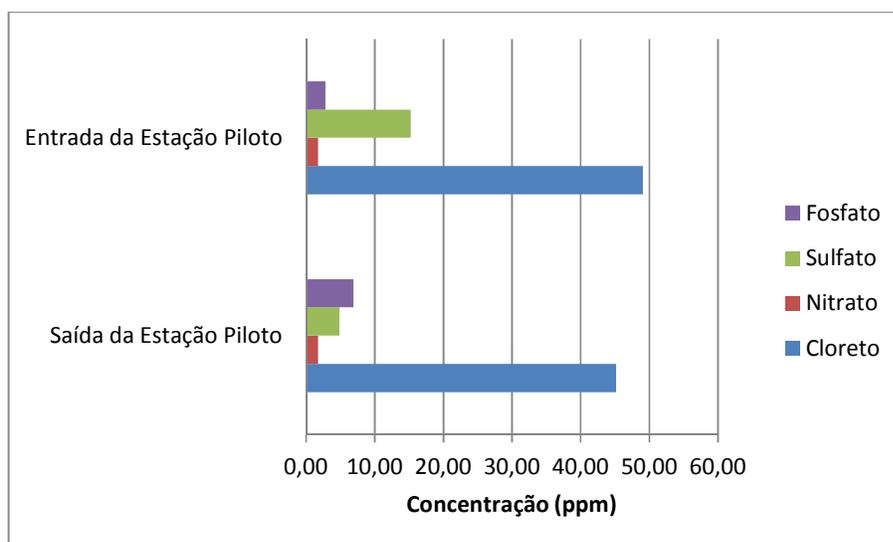


Figura 12 – Concentração dos ânions no efluente bruto e efluente tratado.



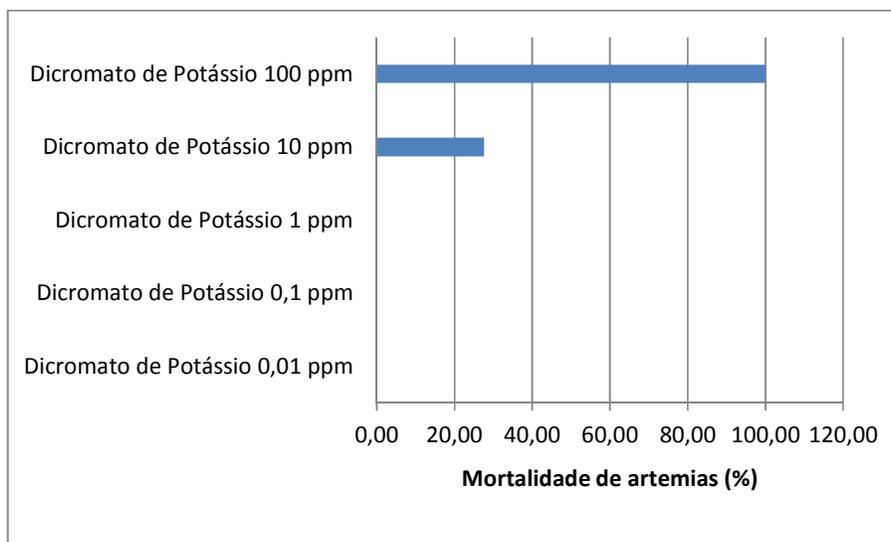
Para a determinação dos ânions e cátions em amostras de efluente por cromatografia de íons é necessário uma etapa de tratamento primordial, que é a filtração. Essas amostras contêm uma grande quantidade de sólidos suspensos e outros materiais que podem causar principalmente o entupimento da coluna analítica, provocando diversos danos ao equipamento e interferências nas análises. Assim precisa-se uma ampla filtragem, passando por diversos tamanhos de filtro até chegar ao final a um filtro de 0,45 μm de diâmetro de poro, para remover esses

materiais. A realização de grandes diluições é geralmente também necessária para não comprometer a coluna e reduzir interferências.

7.2. ANÁLISE DE TOXICIDADE FRENTE À *ARTEMIA SALINA*

O ensaio com soluções de dicromato de potássio em várias concentrações mostra a sensibilidade do microcrustáceo frente à uma solução tóxica. Na figura 13 é apresentado o percentual de mortalidade para *Artemia salina*, sendo que somente as soluções mais concentradas apresentaram toxicidade à *Artemia salina* atingindo 27,59 e 100% de mortalidade.

Figura 13 – Controle de mortalidade de *Artemia salina* em soluções de dicromato de potássio.



As amostras de efluentes não apresentaram toxicidade frente à *Artemia salina*, pois a taxa de mortalidade ficou em torno de 0% em todos os pontos.

7.3. TESTE DE TOXICIDADE AGUDA COM SEMENTES DE *LACTUCA SATIVA*

Ensaio com sementes de *Lactuca sativa* foram realizados avaliando a taxa de germinação e o crescimento de raiz. Para o teste de sensibilidade das sementes

utilizou-se soluções de cloreto de sódio em diversas concentrações, mas como o experimento não pôde ser realizado em triplicata, não apresentou resultados coerentes. A avaliação dos resultados foi realizada mesmo os dados não sendo muito confiáveis. Os valores apresentaram uma aparente redução de toxicidade, com a observação de aumento no número de sementes germinadas e um crescimento ligeiramente maior do tamanho das raízes do efluente tratado em relação ao bruto, conforme mostrado nas figuras 14 e 15.

Figura 14 – Quantidade de sementes germinadas em efluente bruto e tratado

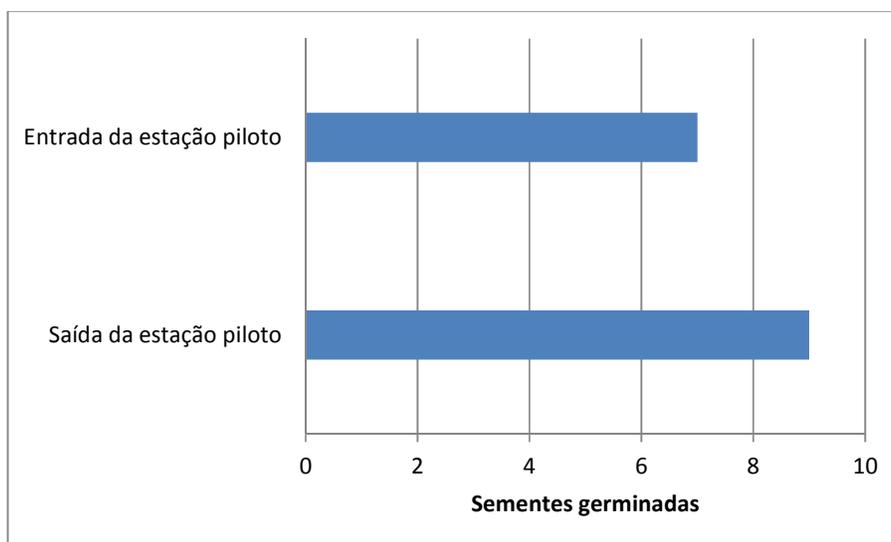
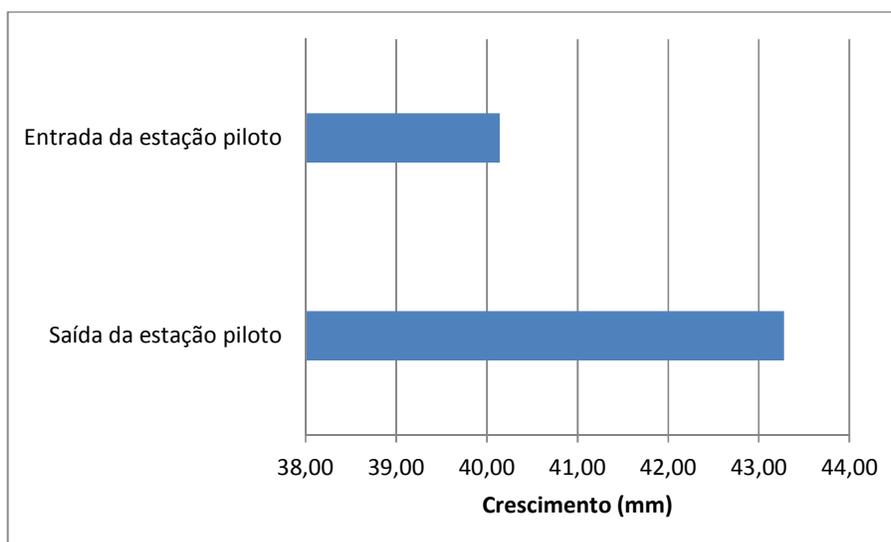


Figura 15 – Comprimento médio das raízes em efluente bruto e tratado



Entre as amostras do Arroio Dilúvio os resultados apresentados nas figuras 16 e 17 demonstraram aparentemente, maior toxicidade para o ponto próximo ao Shopping Bourbon Ipiranga, em razão da menor quantidade de sementes germinadas e menor crescimento das raízes.

Figura 16 – Quantidade de sementes germinadas nas amostras coletadas no Arroio Dilúvio

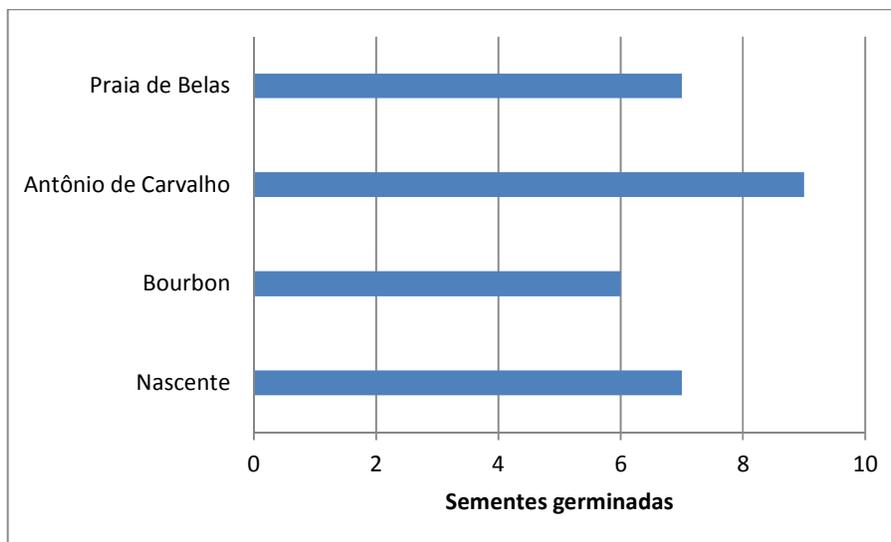
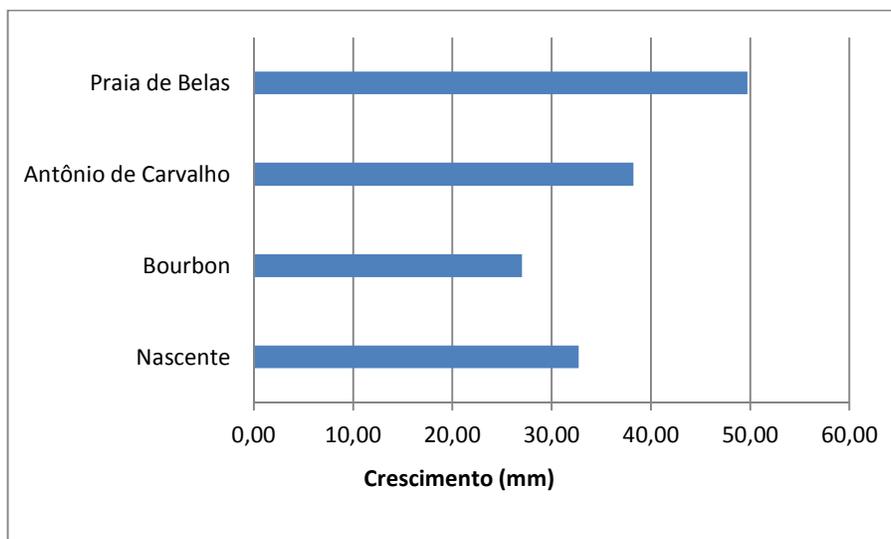


Figura 17 – Comprimento das raízes de lactuca sativa das amostras coletadas no Arroio Dilúvio



7.4. ANÁLISE DE CUSTOS

Para as análises ecotoxicológicas com *Artemia salina* e *Lactuca sativa*, foram considerados os custos de aquisição dos organismos bioindicadores, materiais e equipamentos que são típicos para este tipo de ensaio e outros materiais consumidos em grande quantidade, como papel filtro.

Na análise de ânions e cátions, foram considerados os custos com relação ao desgaste das colunas do cromatógrafo de íons, com filtros e membranas filtrantes.

Não foram calculados os gastos com materiais e vidrarias típicas de um laboratório de química analítica.

Um técnico em química tem um piso salarial de três salários mínimos, segundo o sindicato dos químicos do RS (SINQUIRS). Conforme consultado no site do Ministério do Trabalho, o salário mínimo nacional vigente está em R\$ 622,00. Através desses dados calcula-se o valor da hora trabalhada pelo profissional, considerando uma média de 22 dias trabalhados por mês e um expediente de 8 horas diárias. Assim chega-se a um valor aproximado de R\$ 10,60 por hora trabalhada.

Custos despendidos com pagamento do profissional técnico foram calculados em função do tempo aproximado gasto nas análises.

7.4.1 *Artemia salina*

Os custos foram calculados em relação às quantidades usadas em um bioensaio com seis amostras, sendo realizado em triplicata.

Cistos de *artemia salina*: para cada ensaio é pesado em torno de 0,1 g de cistos, assim o custo por ensaio correspondente ao valor gasto inicialmente é de R\$ 0,28.

Dicromato de potássio: é considerado o uso de 0,025 g para o preparo de 250 mL da solução mais concentrada (100 mg L^{-1}) de dicromato de potássio que é utilizada para o preparo das outras soluções em diferentes concentrações, dessa forma o custo é estimado em R\$ 0,06.

Sal marinho: durante o bioensaio são gastos aproximadamente 700 mL de solução *salina* 35 g L^{-1} (450 mL + 250 mL) no preparo das soluções controle e

eclosão dos cistos, e ainda são utilizados 0,7 g adicionados a 20 mL de cada amostra, totalizando um custo de R\$ 0,51.

Lâmpada 150 W: Segundo o fabricante esta Lâmpada tem um tempo de vida médio de 750 horas. Durante cada bioensaio a lâmpada permanece acesa durante 96 horas, levando a um custo de R\$ 0,49 em relação ao valor da lâmpada.

Na tabela 7, estão apresentados os materiais e custos no bioensaio com *Artemia salina*. Sendo o custo total em relação aos principais materiais utilizados de R\$ 1,34.

A demanda de tempo de trabalho para a análise foi de aproximadamente 10 horas, assim o custo com relação ao pagamento do salário do técnico é calculado através da multiplicação do valor da hora trabalhada pelo tempo, resultado em R\$ 106,00. Somando-se demais gastos tem-se um custo aproximado de R\$ 107,34.

Tabela 7 – Relação dos materiais e de seus custos no bioensaio com *Artemia salina*

Itens	Marca	Peso ou Quantidade	Preço R\$	Preço R\$/ensaio
Artemia salina	Maramar	5 g	13,9	0,28
Dicromato de potássio	Sigma-Aldrich	100 g	238	0,06
Sal marinho artificial	Instant Ocean	1360 g	24,9	0,51
Lâmpada 150W	Empalux	1	3,86	0,49

7.4.2. *Lactuca sativa*

Assim como no bioensaio anterior os custos na tabela 8 foram calculados para as quantidades utilizadas, na análise de seis amostras, de materiais e reagentes.

Sementes: o bioensaio deveria ser desenvolvido em triplicata, com seis amostras, soluções controle de NaCl e solução controle com água destilada, utilizando-se um total de 360 sementes. Segundo o fabricante, 32 sementes tem uma massa aproximada de um grama, assim aproximadamente 11,25 g são utilizados, tendo um custo de R\$ 2,25.

Placas de Petri: utilizando 36 placas com a estimativa de um uso mínimo para 20 ensaios, tem-se o custo igual a R\$ 6,55.

Papel filtro: para cada placa é utilizado um papel filtro, assim o custo estabelece-se em R\$ 1,04.

Cloreto de sódio: é utilizado no preparo das soluções controle, especificamente cerca de 1,17 g na preparação de 100 mL da solução de maior concentração (0,2M).

Totalizando um custo com materiais de aproximadamente R\$ 9,95.

A análise demanda um tempo de trabalho total de aproximadamente 10 horas, assim multiplicando esse tempo pelo valor da hora trabalhada e somando aos demais gastos temos um custo em torno de R\$ 115,95.

Tabelas 8 – Relação de materiais e de seus custos no bioensaio com *Lactuca sativa*

Itens	Marca	Peso ou Quantidade	Preço (R\$)	Preço (R\$)/ensaio
Sementes (<i>Lactuca sativa</i>)	Isla	50 g	10	2,25
Placa de Petri (10x1,5cm)	Precision	1	3,64	6,55
Papel filtro (9 cm)	Fitec	100	2,88	1,04
Cloreto de Sódio P. A.	Sigma-Aldrich	1 kg	94	0,11

7.4.3. Cromatografia de íons

Os custos na análise de ânions e cátions em efluentes por cromatografia de íons com detecção por condutividade iônica e supressão do eluente estão relacionados principalmente ao desgaste das colunas, gasto com filtros e membranas filtrantes e o pagamento do analista.

Colunas: 2 x R\$ 4180,00 = R\$ 8360,00

Pré-Colunas: 2 x R\$1360,00 = R\$ 2720,00

Colunas Supressoras: 2 x R\$ 2300,00 = R\$ 4600,00

Valores correspondentes às colunas utilizadas na determinação de ânions e cátions. Somando esses valores e estimando a possibilidade de uso de cada coluna

para a determinação de 700 amostras, temos um custo total de R\$ 22,40 por amostra.

As membranas filtrantes de Nitrato de Celulose de 3 μm e 1,2 μm de porosidade custam em torno de R\$ 250,00 e R\$ 400,00 respectivamente, os filtros de seringa de PVDF de 0,45 μm de porosidade têm o custo de R\$ 400,00. Esses valores são correspondentes à caixa com 100 unidades, assim o valor total para a análise de uma amostra em relação a esses materiais é de R\$ 10,50.

A análise dos ânions e cátions para uma amostra tem um tempo estimado de preparo da curva de calibração e filtração das amostras em torno de 2 horas.

Tempo de corrida aproximado para os ânions: 12 min

Tempo de corrida aproximado para os cátions: 35 min

Considerando a utilização de uma curva de calibração com três pontos para a determinação de ânions e uma com quatro pontos para determinação de cátions, a injeção das amostras em triplicata, temos um tempo total de 7 horas e 17 minutos.

Multiplicando-se este tempo pelo valor da hora trabalhada de um técnico em química e somando os outros gastos temos um custo total em torno de R\$ 110,20.

Considerando somente a determinação dos cinco ânions (cloreto, nitrito, nitrato, sulfato e fosfato) com um tempo de preparo da curva de calibração e filtração das amostras de 1 hora e 30 minutos, temos um custo total de aproximadamente R\$ 47,35.

7.4.4. Comparação com preços de análises no mercado

Para a comparação dos custos em relação a outros métodos, solicitou-se orçamento da análise dos ânions e cátions estudados neste trabalho, assim como toxicidade aguda em uma amostra de efluente para os laboratórios Bioensaios e Econsulting. O laboratório Bioensaios apresentou valores em torno de R\$ 20,00 para análise de cada espécie iônica em uma proposta comercial. Por exemplo, o preço cobrado para a determinação de cloreto por titulação com Nitrato de Prata é de R\$ 24,00. Preço total foi de R\$ 212,40. Assim considerando outros gastos envolvidos na análise por cromatografia de íons e lucros, estima-se um valor similar.

O laboratório Bioensaios apresentou o valor de R\$ 420,00 para ensaio de toxicidade aguda utilizando *Vibrio fischeri* e o laboratório Econsulting apresentou o valor de R\$ 485,00 para análise de toxicidade aguda utilizando *Daphnia magna*.

Recalculou-se os custos dos ensaios utilizando *Lactuca sativa* e *Artemia salina* para a análise de uma amostra de efluente com a preparação das soluções controle, considerando apenas a redução do tempo de trabalho que é o fator que contribui significativamente para o valor total, tem-se uma redução nos tempos para 5 horas e 50 minutos para cada bioensaio. Assim obtêm-se um custo total de R\$ 71,75 para o bioensaio utilizando *Lactuca sativa* e de R\$ 63,14 para análise com *Artemia salina*. Observa-se a diferença de valores, e assim é estimado que mesmo considerando demais custos e lucro, os ensaios realizados apresentariam menor preço em relação aos realizados com *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*.

7.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As determinações de nutrientes utilizando cromatografia de íons com detecção por condutividade iônica e supressão química do eluente demonstraram bons resultados quanto à precisão, apresentando valores médios para os íons nas diferentes amostras na faixa de 2,11 a 15,51%. O valor médio mais alto é em relação ao cátion potássio, cuja determinação por FAAS, por exemplo, também apresenta valor alto (12,5%). Nitrito não foi detectado em razão de uma concentração muito baixa possivelmente devido à conversão para nitrato ou amônia, em razão de um tempo maior de estocagem das amostras por causa de problemas na otimização das condições em relação à fase móvel para a determinação de ânions. (APHA, 1989)

Este método cromatográfico apresenta vantagens importantes, principalmente em relação à preparação das amostras, necessitando somente de filtração e diluições, reduzindo a utilização de reagentes perigosos, tempo (principalmente em relação à determinação de ânions, que apresentam um menor tempo de corrida), apresenta custos semelhantes aos de outros métodos, levando em consideração a capacidade em determinar ânions e cátions, além de boa precisão.

As amostras de efluente não apresentaram toxicidade para *Artemia salina*, encontrando-se apenas um indivíduo morto em uma das triplicatas da amostra

coletada próximo ao Bourbon, um na amostra coletada próximo ao Praia de Belas e outro na solução salina. Demonstraram baixos valores de DPR na faixa de 0 a 6 %. Na comparação com o teste com *Daphnia magna*, é um teste de desenvolvimento mais simples, por não precisar de etapa de cultivo e manejo dos organismos e de um controle tão rigoroso na manutenção das condições ambientais, resultando em um menor uso de materiais e um custo mais acessível.

8. CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos pela proposta tecnológica para avaliar a cromatografia de íons como sendo à base da análise de determinação de ânions e cátions como uma alternativa em relação às metodologias existentes por via úmida utilizadas, verificou-se principalmente a vantagem na redução das etapas de tratamento das amostras, levando conseqüentemente a uma menor utilização de reagentes perigosos, diminuindo os riscos em que o analista é exposto e o impacto ao meio ambiente. Além da possibilidade de utilizar somente uma metodologia para determinar diversos ânions e cátions.

Os bioensaios realizados com o microcrustáceo *Artemia salina* e sementes de *Lactuca sativa* mostraram ser de procedimentos mais simples e menor custo em relação aos métodos normalmente utilizados, podendo ser uma alternativa consistente na determinação de toxicidade.

9. REFERÊNCIAS

ANGELIS, Dejanira F. et al. Eletrólise de resíduos poluidores. I - efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. **Química Nova**, Rio Claro – SP, v. 21, n. 1, p. 20-24, 1998.

APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 17. ed. Washington, 1989. 1193p.

ARRUDA, B. C. **Novas alternativas para remoção de contaminantes emergentes presentes em efluentes urbanos por processos avançados de oxidação**. 2011. 88 f. Monografia (Graduação em Química Industrial) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

BARBOSA, J. ; FERREIRA, A.; FONSECA, B.; SOUSA, I. **Teste de toxicidade do íon cobre para *Artemia salina***. 2003. 11 f. Monografia (Graduação em biologia marinha e pesca) – Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 2003.

BISCARO G. A. et al. Aspectos sanitários do cultivo da alface americana, irrigada com águas receptoras de efluentes urbanos. **Ciênc. Agrotec**, Lavras, v. 32, n. 1, p. 295-301, jan./fev., 2008.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Normas técnicas vigentes. São Paulo. 2001. 43f. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/servicos/normas---cetesb/43-normas-tecnicas---cetesb>> Acesso em 11 de jun. de 2012.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Reatores. São Paulo. 1976. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/mudancas-climaticas/biogás/Biogás/20-Reatores>>. Acesso em 11 de jun. de 2012.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte, SEGRAC, 1997. 246 p.

CLARO, E. M. T.; OTENIO, M. H.; BIDÓIA, E. D.; SILVA, N. M. M. G.; SANTOS, V. Avaliação (em escala laboratorial) da Aplicação do Processo Eletrolítico em Efluente de Lagoa de Estabilização de Esgoto Urbano. **Química Nova**, São Paulo, Vol. 33, n. 3, p. 557-561, 2010.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução 357/2005. 53 ed. seção 1, p.58-63, Brasília, 2005. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/.../ecotox-efluentes.p...>> Acesso em: 19 jun. 2012.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução 397/2008. Lançamento de efluentes líquidos. P. 68-69. Abr. 2008. Disponível em: <<http://www.programaaguaazul.m.gov.br/pdf/397.pdf>> Acesso em: 18 jun. 2012.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução 251/2010. Porto Alegre, RS. 2010. 44 f. Disponível em: <http://www.proamb.com.br/leis_decretos/consema251.pdf> Acesso em: 19 jun. 2012.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL. Norma 010. Padrões de Lançamentos de Efluentes Líquidos. Minas Gerais, 1986. 28 p. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=91>>. Acesso em: 12 de jun. de 2012.

CUNHA. B. M. da. **Avaliação Ecotoxicológica de distintos tipos de efluentes mediante ensaios de toxicidade aguda utilizando *Artemia Salina* e *Lactuca Sativa***. 2011. 79 f. Trabalho de conclusão (Bacharelado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

Dionex Corporation. DX-120. Ion chromatograph operator's manual. 3rd ed. Califórnia, USA, 1998. 162p.

EIHT, Claudia. Et al. **Practical ion chromatography: An Introduction**. 2nd ed. Switzerland: Metrohn Ltd, 2001. 161p.

GIORDANO, Gandhi. Tratamento e Controle de Efluentes Industriais. **Eng. Tecnologia em Meio Ambiente- UERJ**, Rio de Janeiro, v.2, n.1, p. 1-81, 2011.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do instituto Adolfo Lutz. V. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 4 ed., 1 ed. digital, São Paulo: **IMESP**, 2008. Cap. 8, p. 345-409.

KARMAKAR, Shreekant V. Analysis of wastewater for anionic and cationic nutrients by ion chromatography in a single run with sequential flow injection analysis. **Journal of Chromatography A**, Milwaukee, USA, v. 850, n. 1, p. 303-309, 1999.

LEWANDOWSKI, Z. **Resistência reator biológico a inibição**. Água Ambiental research, Montenegro, v. 20, n.7, p. 847-850, 1986.

MARTINS, C. L. et al. Desempenho de sistema de tratamento de lixiviado de aterro sanitário com recirculação do efluente. **Eng Sanit Ambient**, v.15, n.4, p. 401-410, out/dez, 2010.

NG BETTAS – Distribuidora de produtos para aquarismo e pet. Disponível em <http://www.ngbettas.com.br/loja/product.asp?store=108058&template_id=6&dept_id=113&pf_id=MR0111&nome=Ovos+de+Artemia+Alta+Eclos%E3o+pote+c%2F+5gr+MARAMAR>. Acesso em 17 de junho de 2012.

ORKUMURA, F.; CAVALHEIRO, E. TG e NOBREGA, J. A. Simples experimentos fotométrico de chama para ensinar princípios de espectrometria atômica em cursos de graduação em química analítica. **Quim. Nova** [online]. vol.27, n.5, p. 832-836, 2004.

Pesquisa Nacional de Saneamento Básico – IBGE. 2008. 219 p. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf>. Acesso em: 1º jun. 2012.

PROCEDIMENTO OPERACIONAL PADRÃO. Toxicidade aguda com sementes de alface. N.07, 09/02/2007. 2f.

PROCEDIMENTO OPERACIONAL PADRÃO. Toxicidade aguda com *Artemia Salina*. N.08, 09/02/2007. 4f.

Preço do sal marinho sintético. Marca Instant ocean. Disponível em: <http://www.petpataoshop.com.br/ecommerce_site/index.php?pg=produto&cdg=5734&idp=12493&idparceiro=P1>. Acesso em 18 de junho de 2012.

PINHO, J. H. “Desempenho operacional da ETE de Cabanga, Recife, PE”, in. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande - PB. 1993.

Programa de revitalização da bacia do arroio dilúvio: um futuro possível Porto Alegre 2011. 43p. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/arroiodiluvio/MARCO%20CONCEITUAL_17NOV2011> Acesso em: 3 de jul. 2012.

RODRIGUES, L. S.; SILVA, I.; ZOCRATO, M. C. O.; PAPA, D. N.; VON SPERLING, M.; OLIVEIRA, P. R. Avaliação de desempenho de um reator UASB no tratamento de águas residuárias de suinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande. V.14, n.1, p.94–100, 2010.

RUBINGER, C. F. **Seleção de métodos biológicos para a avaliação toxicológica de efluentes industriais**. 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio ambiente e Recursos hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

SANTOS, N. C., DIAS. et al. Toxicidade e avaliação de atividade moluscicida de folhas de *Turnera ulmifolia* L. **Revista Brasileira de Biociências**, Porto Alegre, v. 8, n. 4, p. 324-329, out./dez, 2010.

MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO. Sistema nacional de informações e economia solidária – SIES. Brasília – DF. 2008. Disponível em: <<http://WWW3.mte.gov.br/ecosolidarias/sies.asp>> Acesso em: 17 jun. 2012.

TAVARES, C. R. G.; BENATTI, C. T.; DIAS FILHO, B. P. Treatment of Sewage Sludge Generated in Municipal Wastewater Treatment Plants. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Maringá – PR, v. 98, n. 2, p. 935-945, 2002.

SIGMA–Aldrich. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>> Acesso em 18 de junho de 2012.

SINQUIRS – Sindicato dos químicos do RS. Disponível em: <<http://www.sinquirs.org.br/salariominimoprofissional.html>>. Acesso em 17 de junho de 2012.

SYNTH – Placas de petri. Acessórios e equipamento para laboratórios. Disponível em: <http://www.lojasynth.com/loja/catalogo-243435-135-placas_de_petri> Acesso em 17 de junho de 2012.

TOMAZELA, Danilo Prado. **Monitoramento Espacial e Temporal de Parâmetros Físicos, Químicos e Biológicos da Bacia Hidrográfica do Rio Capivari**. 2008. 49 f. Monografia (Bacharel em Ciências Biológicas) - Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, 2008.

VON SPERLING, Marcos. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 1 ed. Minas Gerais: Editora UFMG, 1995. 443 p.

WEST, Donald M. et al. **Fundamentos de química analítica**. 8 ed. São Paulo: Thomson, 2005. 1124p.

ZANELLA, G. **Estudo de Soluções para Problemas de Poluição na Indústria Têxtil Utilizando-se Processos Oxidativos Avançados**. 2010. 176 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.