



**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
E CIÊNCIAS AMBIENTAIS**

**ADEQUAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DE EFLUENTE  
INDUSTRIAL E RELAÇÃO COM A TOXICIDADE**

**CARINA REJANE CARVALHO CHISSINI**

**Caxias do Sul**

**2015**



**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
E CIÊNCIAS AMBIENTAIS**

**CARINA REJANE CARVALHO CHISSINI**

**ADEQUAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DE EFLUENTE  
INDUSTRIAL E RELAÇÃO COM A TOXICIDADE**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais da Universidade de Caxias do Sul, como requisito parcial para obtenção de grau de mestre em Engenharia e Ciências Ambientais, orientada pela professora Dra. Rosane Maria Lanzer.

Caxias do Sul

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
UCS - BICE - Processamento Técnico

C542a Chissini, Carina Rejane Carvalho, 1967-  
Adequação de parâmetros físicos e químicos de efluente industrial e  
relação com a toxicidade / Carina Rejane Carvalho Chissini. – 2015.  
104 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa  
de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais, 2015.

Orientadora: Profa. Dra. Rosane Maria Lanzer.

1. Resíduos industriais. 2. Testes de toxicidade. 3. Físico-química. I.  
Título.

CDU 2.ed.: 628.4.034

Índice para o catálogo sistemático:

1. Resíduos industriais	628.4.034
2. Testes de toxicidade	502.175
3. Físico-química	544

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária  
Ana Guimarães Pereira – CRB 10/1460

"ADEQUAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DE EFLUENTE  
INDUSTRIAL E RELAÇÃO COM A TOXICIDADE."

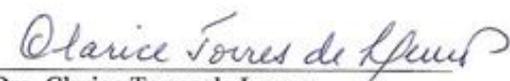
*Carina Rejane Carvalho Chissini*

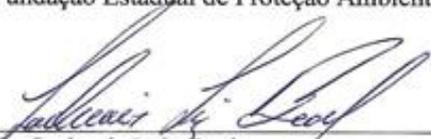
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestra em Engenharia e Ciências Ambientais, Área de Concentração: Gestão e Tecnologia Ambiental.

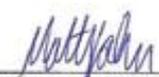
Caxias do Sul, 02 de julho de 2015.

Banca Examinadora:

  
Dra. Rosane Maria Lanzer - Orientadora  
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

  
Dra. Clarice Torres de Lemos  
Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM)

  
Dr. Lademir Luiz Beal  
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

  
Dr. Matheus Parmegiani Jahn  
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus a dádiva da vida.

Agradeço a minha família pelo incentivo e confiança.

Ao meu esposo Carlos Chissini e aos meus filhos Arthur e André Chissini pela paciência.

Ao professor Dr. Alois Schafer pelo auxílio nas atividades do Mestrado.

À minha orientadora Dra. Rosane Lanzer pela dedicação, confiança e paciência.

## RESUMO

A identificação dos possíveis parâmetros determinantes da toxicidade em efluente industrial buscando a redução da carga poluidora auxilia na minimização dos efeitos tóxicos decorrentes do lançamento de efluente industrial em um corpo receptor de forma a preservar a biota aquática. O objetivo deste estudo foi adequar os parâmetros físicos e químicos e o fator de toxicidade à legislação ambiental.

O estudo foi dividido em três etapas realizadas ao longo de outubro de 2010 a fevereiro de 2015. A Etapa 1 incluiu as análises físicas, químicas e toxicológicas de amostras coletadas no período entre outubro de 2010 e novembro de 2012, anterior às modificações realizadas na linha de tratamento superficial. A Etapa 2, realizada após alterações feitas na linha de tratamento, apresenta os resultados das análises físicas, químicas e toxicológicas feitas entre julho e setembro de 2013. A Etapa 3 mostra a caracterização física, química e toxicológica do efluente entre janeiro de 2014 e fevereiro de 2015, depois de executadas adequações no tratamento de efluentes. Entre as 14 amostras de efluente tratado analisadas, sete pertencem à Etapa 1 (Amostras 1 a 7); duas à Etapa 2 (Amostras 8 e 9) e cinco à Etapa 3 (Amostras 10 a 14). As análises físicas, químicas e toxicológicas foram efetuadas em laboratórios credenciados junto ao órgão ambiental.

Considerando-se a natureza complexa dos efluentes industriais, a análise dos resultados obtidos revela melhoria na qualidade do efluente tratado com adequação à legislação vigente, em relação aos parâmetros físicos e químicos. A redução dos metais zinco, ferro e níquel teve êxito com a instalação do filtro prensa. O uso de carvão em pó possibilitou a adequação do parâmetro surfactante. Foi constatada, na Etapa 2, a adequação do efluente junto à CONSEMA 129/2006. A verificação do pH por meio de equipamento de medida, a partir da Etapa 3, não possibilita o ajuste deste parâmetro, mas permitiu o melhor controle do pH do efluente tratado.

As modificações efetuadas permitiram a adequação do efluente ao padrão de lançamento quanto aos parâmetros físicos e químicos. No entanto, foi observado um aumento de toxicidade no efluente provavelmente devido ao mecanismo utilizado na redução dos surfactantes. Com base nestas informações, devem ser definidas outras estratégias e metas na tentativa de atender à legislação quanto à toxicidade antes do descarte no corpo receptor.

## ABSTRACT

The identification of possible determinants of toxicity parameters in industrial effluent aiming the reduction of the pollutant load helps in minimizing the toxic effects of the dump of industrial effluents in a receiving body in order to preserve the aquatic biota. The aim of this study was to adapt the physicochemical parameters and the toxicity factor to the environmental legislation.

The study was divided into three steps performed between October 2010 and February 2015. Step 1 included physical, chemical and toxicological samples collected between October 2010 and November 2012, before the changes performed in the plating process. The step 2, performed after the changes in the finishing treatment process, shows the physical, chemical and toxicological result of the analyses made between July and September 2013. Step 3 shows the physical, chemical and toxicological characterization of the effluent between January 2014 and February 2015, after performed adjustments in the effluent treatment. Among fourteen analysed samples of treated effluent, seven belonged to Step 1 (Samples 1 to 7); two to Step 2 (Samples 8 and 9) e five to Step 3 (Samples 10 to 14). The physical, chemical and toxicological analysis were made in laboratories accredited by the environmental agency.

Considering the complex nature of industrial effluents, the analysis of the result shows the improvement in the quality of the treated effluent with the adequacy to the current legislation in relation to physicochemical parameters. The reduction of zinc, iron and nickel had success with the installation of the filter press. The use of powder coal was responsible for the adequacy of the effluent to CONSEMA 129/2006. The check of pH by measurement equipments, from Step 3, does not allow the adjustment of this parameter, but it allowed the better control of the pH on the treated effluent.

The modifications performed allowed the adequacy of the effluent to the launch default in relation to the physicochemical parameters. However, it has been observed an increasing of toxicity in the effluent probably due to the mechanism for reducing the surfactants that it was used. Based in this information, other strategies should be defined in an attempt to comply with the legislation about the toxicity before the dump in the receiving body.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Matérias primas utilizadas na composição dos produtos químicos utilizados no processo de fosfatização segundo as FISPQ fornecidas pelo fabricante dos produtos.....	50
Tabela 2- Etapas do processo de tratamento de efluentes e as matérias primas dos produtos químicos.....	50

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Distribuição dos sólidos presentes nas águas.....	28
Figura 2- Sequência da linha de tratamento superficial anterior às modificações (Etapa 1).....	47
Figura 3- Sequência da linha de fosfatização após mudanças no processo de tratamento superficial com instalação do filtro prensa no banho de fosfato (Etapa 2). .....	48
Figura 4 - Fluxograma do sistema de tratamento de efluentes.....	49

## LISTA DE SIGLAS

ABNT	ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS
CE <sub>50</sub>	CONCENTRAÇÃO EFETIVA
CL <sub>50</sub>	CONCENTRAÇÃO LETAL
CONAMA	CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE
CONSEMA	CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE
DBO <sub>5</sub>	DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO
DQO	DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO
ETE	ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES
FEPAM	FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL
FISPQ	FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO
FT	FATOR DE TOXICIDADE
LAS	ALQUILBENZENO SULFONATO LINEAR
pH	POTENCIAL HIDROGENIÔNICO

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3 REFERENCIAL.....	16
3.1 POLUIÇÃO.....	16
3.2 FOSFATIZAÇÃO.....	18
3.3 EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	19
3.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	21
3.5 PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS.....	23
3.5.1 Metais.....	24
3.5.2 Sólidos sedimentáveis e sólidos em suspensão.....	28
3.5.3 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO <sub>5</sub> ).....	29
3.5.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	29
3.5.5 Surfactantes.....	30
3.5.6 Fósforo e nitrogênio.....	31
3.5.7 pH.....	31
3.5.8 Temperatura.....	32
3.6 TOXICOLOGIA E ECOTOXICOLOGIA.....	33
3.6.1 Ensaios ecotoxicológicos.....	35
3.7 TOXICOLOGIA EM EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	38
3.8 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL.....	42
4 METODOLOGIA.....	46
4.1 FOSFATIZAÇÃO.....	46
4.1.1 Etapa 1: Processo de fosfatização.....	46
4.1.2 Etapa 2: Mudanças no processo de fosfatização.....	47
4.2 ETAPA 3: ADEQUAÇÕES NO TRATAMENTO DE EFLUENTES E	48
CONTROLE ANALÍTICO.....	
4.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	49
4.4 IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS QUÍMICOS.....	50
4.5 ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS.....	51
4.6 ANÁLISE TOXICOLÓGICAS.....	51

4.7 RELAÇÕES ENTRE OS RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICAS, QUÍMICAS E TOXICOLÓGICAS .....	51
5 RESULTADOS/ARTIGOS.....	52
5.1 ARTIGO 1 .....	53
5.2 ARTIGO 2 .....	67
6 CONCLUSÕES.....	86
7 RECOMENDAÇÕES.....	87
8 REFERÊNCIAS.....	88

## 1 INTRODUÇÃO

Um dos principais impactos nos recursos hídricos causados por efluentes industriais é a toxicidade sobre a biota aquática. Substâncias tóxicas podem afetar de maneira direta espécies de interesse ao homem ou de forma indireta através de mudança na comunidade biológica, nas alterações da fonte alimentar e outras relações que interferem na estrutura e funcionamento do ecossistema receptor.

No Brasil, assim como em outros países da América Latina, a avaliação da qualidade de um efluente baseava-se somente em suas características físico-químicas. A Resolução CONAMA nº. 357, publicada em 2005, estabelece as condições e padrões para lançamento de efluentes industriais, incluindo o potencial para provocar efeitos tóxicos sobre o corpo receptor. Em 2011 foi publicada a Resolução CONAMA nº. 430 que complementa e altera a Resolução 357/2005. Resoluções e Portarias tem sido publicadas pelos órgãos públicos no sentido de que as empresas atendam aos limites de toxicidade estabelecidos para efluentes. Muito embora existam dados de análises físico-químicas que avaliam a eficiência dos tratamentos de efluentes, pouco se sabe nos bancos de dados científicos sobre os efeitos potenciais que a carga poluidora pode causar sobre a biota do corpo de água receptor. Atualmente, os ensaios ecotoxicológicos com organismos aquáticos são requeridos por instrumentos legais voltados à proteção da biota em corpos hídricos brasileiros.

No estado do Rio Grande do Sul a Resolução CONSEMA 128/06, publicada no Diário Oficial do Estado em dezembro de 2006, estabelece em sua redação sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. A Resolução CONSEMA 129/06 estabelece em sua redação a disposição e definição de critérios e padrões de emissão para toxicidade de efluentes líquidos lançados em águas superficiais do estado do Rio Grande do Sul.

As análises químicas são importantes na identificação e quantificação de compostos específicos no ambiente e os ensaios biológicos permitem verificar o efeito de todas as substâncias contidas na água que estão biologicamente disponíveis, assim como possibilitam avaliar os efeitos sinérgicos e antagônicos. A ação de poluentes nos ecossistemas naturais pode ser medida por seus efeitos no processo produtivo de espécies-chave do ecossistema.

A identificação dos possíveis parâmetros determinantes da toxicidade em efluente industrial buscando a redução da carga poluidora auxilia na minimização dos efeitos tóxicos decorrentes do lançamento de efluente industrial em um corpo receptor de forma a preservar a biota aquática. O objetivo deste estudo foi identificar os fatores determinantes da toxicidade de efluente industrial, gerado a partir do processo de fosfatização, e adequação à legislação ambiental.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Adequação de efluente de indústria metalúrgica à legislação ambiental.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Monitorar os parâmetros físicos e químicos, descritos na licença de operação, conforme Resolução Consema 128/2006, do efluente tratado.
- Realizar ensaios de toxicidade aguda em atendimento à Resolução Consema 129/2006.
- Propor mudanças no processo produtivo e de tratamento de forma a atender às Resoluções CONSEMA 128/2006 e CONSEMA 129/06.
- Relacionar os parâmetros físicos e químicos com o fator de toxicidade encontrado.
- Identificar possíveis agentes tóxicos presentes no efluente.

### 3 REFERENCIAL

Entre todos os problemas provocados pela poluição ambiental, a contaminação das águas, e a conseqüente escassez de recursos hídricos de boa qualidade, talvez seja um dos mais importantes. Nas últimas décadas, o crescimento populacional e o conseqüente aumento das atividades industriais vem contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente com respeito à preservação das águas superficiais e subterrâneas, tendo como conseqüência, o desenvolvimento de instrumentos legais para controle da poluição cada vez mais restritivos (TIBURTIUS; ZAMORA; LEAL, 2004).

#### 3.1 POLUIÇÃO

O conceito de poluição, definido no artigo 3º da Política Nacional do Meio Ambiente, estabelece que: “poluição é a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente: prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população; afetem desfavoravelmente a biota; afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos; criem condições adversas às atividades sociais e econômicas” (BRASIL, 1981).

Os impactos produzidos pelo homem podem ser de duas formas: primeiro, o consumo acelerado dos recursos naturais, dificultando sua renovação pelo sistema ecológico; segundo, pela geração de resíduos em quantidades maiores do que eles podem ser integrados ao ciclo natural de nutrientes. Além desses impactos, o homem produz materiais tóxicos que introduzidos no meio ambiente destroem as forças naturais (GEORGETTI, 2010).

As modificações no meio aquático ocorrem em função do lançamento, descarga ou emissão de substâncias em qualquer estado químico, de maneira a prejudicar, direta ou indiretamente, as propriedades naturais da água. Entre essas substâncias destacam-se as orgânicas e as inorgânicas (resíduos não biodegradáveis) (FIORILLO, 2001).

A maior parte da poluição proveniente das atividades humanas ocorre em áreas urbanas e industriais, ou próximo a elas, onde as fontes de poluição, como carros e fábricas se concentram. Os poluentes podem causar efeitos indesejados, podendo perturbar ou degradar os sistemas de suporte à vida para os seres humanos e outras

espécies e criar incômodos como ruídos e odores, sabores e visões desagradáveis (MILLER JR, 2007).

A matéria orgânica é lançada em aterros sanitários, comprometendo os lençóis freáticos, facilitando a proliferação de bactérias, que competem com outras espécies aquáticas na disputa pelo oxigênio, matando-as e ocasionando mudanças no balanço ecológico. As matérias inorgânicas ou não biodegradáveis são biologicamente resistentes, como: herbicidas, pesticidas, produtos químicos e inúmeros detritos presentes nos efluentes industriais (FIORILLO, 2001).

As atividades humanas continuam provocando um grande impacto nos ecossistemas aquáticos, sendo que os despejos industriais e domésticos constituem a maior fonte antrópica de compostos químicos que são lançados nos corpos d'água. O impacto da descarga de substâncias poluentes nos corpos receptores, como rios e lagos, tem sido significativo. Uma consequência deste fato é a mortalidade de peixes e organismos aquáticos. A bioacumulação e a entrada dos compostos tóxicos na cadeia alimentar dos sistemas aquáticos tem sido uma constante em vários corpos d'água (PEREIRA; FREIRE, 2005). Além das indústrias e esgoto doméstico, outra fonte de contaminantes tóxicos é constituída por águas de drenagem de áreas agrícolas, tratadas com inseticidas, herbicidas, fungicidas e outros compostos (BRANCO, 1993).

Os compostos químicos podem atuar de diferentes maneiras sobre os seres vivos, quando se encontram separados ou combinados entre si, devido aos fenômenos de antagonismo ou sinergismo. Algumas substâncias podem produzir efeitos tóxicos em níveis inferiores aos limites de detecção analítica. Por estes motivos, evidências biológicas, ecotoxicológicas, químicas, físicas e físico-químicas devem ser empregadas de forma integrada, para a obtenção de informações objetivas, que subsidiem as decisões nas ações de proteção do meio ambiente (RODRIGUES et al., 2009).

Os instrumentos legais reconhecem os recursos hídricos como bem público, de valor econômico, cuja utilização deve ser controlada e taxada. A legislação tem induzido novas posturas nos ramos produtivos, principalmente no industrial. O uso racional da água tem sido norteado em função do seu custo, que tende a aumentar devido aos conceitos de consumidor pagador e poluidor pagador, regidos pela legislação ambiental (PEREIRA; FREIRE, 2005).

### 3.2 FOSFATIZAÇÃO

A eficiência dos revestimentos protetivos depende do preparo da superfície metálica. Uma superfície limpa, livre de óleos, ferrugem, sujidades e umidade é o melhor substrato para receber um bom recobrimento protetor. As sujidades podem ser denominadas impurezas e são enquadradas em oleosas (óleos graxos, óleos minerais, emulsões óleo – graxa, óleos de laminação, estampagem), semi-sólidas (parafina, graxas, ceras, sabões e protetivos anticorrosivos), sólidas (partículas de massas de polimento, massas de estampagem, resíduos carbonáceos) e óxidos e produtos de corrosão (GENTIL, 1982).

Para obter-se um bom resultado de pintura é necessária uma boa preparação da superfície a ser pintada, garantindo a melhor aderência possível da tinta. Os tratamentos de superfície mais comuns incluem banhos químicos desengraxantes, refinadores, fosfatos e passivadores (MIRRHA, 2014).

O desengraxe tem como finalidade a remoção de filmes e agregados de sujidades que se encontram aderidos às superfícies metálicas, mas que não tenham reagido quimicamente com as mesmas. Através da solubilização e emulsificação dessas impurezas, elas são mantidas em suspensão na solução desengraxante, sob a forma de pequenas gotas. Isto se deve à baixa tensão interfacial do banho de limpeza, acrescida de que na faixa alcalina de pH as partículas em suspensão adquirem um elevado potencial elétrico, em relação à solução de limpeza. O mesmo se dá com a superfície metálica que passa a repelir as gotículas de sujidade. Elas sofrem repulsão mútua e desta maneira é evitada sua redeposição no substrato metálico (GENTIL, 1982).

Agentes de desengraxe alcalino consistem de álcalis, complexantes e surfactantes. Os álcalis são sais inorgânicos e hidróxidos, como o hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, responsáveis pelos altos valores de pH. Eles hidrolisam os óleos e graxas de origem animal ou vegetal. Os banhos alcalinos trabalham numa faixa de pH compreendida entre 12 a 14. O ferro e o aço normalmente são passivos nesses banhos com pH alcalino. Banhos comerciais de desengraxe alcalino contém numerosos aditivos. Silicatos tem boa ação emulsificante e propriedades dispersantes. Fosfatos, pirofosfatos e polifosfatos removem parcialmente óxidos metálicos e hidróxidos. Boratos e carbonatos tem boas propriedades acidificantes, estabilizam o pH e inibem o ataque alcalino (GUERREIRO, 2009).

A fosfatização é um processo de proteção de metais que consiste em recobrir peças metálicas com fosfatos neutros  $\text{PO}_4^{-3}$  e monoácidos  $[\text{H}(\text{PO}_4)_2]^{-1}$  de zinco,

manganês e ferro. Como os fosfatos desses elementos são pouco solúveis em água, depositam-se sobre a superfície metálica sob a forma de uma fina camada de cristais. A fosfatização evita a corrosão, melhora a aderência, a resistência e a vida útil da pintura. O banho de fosfato consiste na mistura de ácido fosfórico, fosfato de zinco, óxido de zinco, ácido nítrico e água. A acidez livre da mistura ataca a superfície metálica, havendo liberação de íons  $\text{Fe}^{+2}$  no meio líquido. A adição de nitrito de sódio no tanque de fosfatização faz com que o ferro precipite na forma de  $\text{Fe}^{+3}$ , dando origem a um material sólido que se deposita no fundo do tanque chamado de borra ou lama de fosfato (GIFFONI; LANGE, 2005).

### 3.3 EFLUENTES INDUSTRIAIS

Entre as diferentes formas de despejo, um dos graves é dos efluentes industriais que contém uma considerável quantidade e variedade de substâncias químicas que afetam a saúde pública e o meio ambiente se forem lançados aos corpos d'água sem tratamento adequado. As indústrias do setor mineral e metal mecânico estão entre as empresas que mais contribuem para a poluição das águas por apresentarem efluentes com altas concentrações de íons metálicos dissolvidos (FUNGARO; IZIDORO; BRUNO, 2009).

Os efluentes industriais e domésticos devem ser tratados pelo fato de se misturarem com a água, na qual existe vida, e porque é utilizada para consumo próprio. Meios aquáticos são o destino final dos efluentes industriais e do esgoto doméstico, e estão seriamente contaminados com metais pesados e matéria orgânica, dizimando, com isso, muitos tipos de vida aquática e também gerando um ambiente propício a outras espécies aquáticas não desejáveis. Além dos rios e lagos, os lençóis freáticos vem sendo contaminados por meio de infiltrações, fossas sépticas, sumidouros ou reservatórios de águas residuais industriais, ocasionando a contaminação de pessoas e animais que usam a água subterrânea (VALENZUELA, 2008).

Os impactos da atividade humana sobre os sistemas aquáticos tem sido notificados há mais de 200 anos. No entanto a atividade industrial aliada ao rápido crescimento populacional, bem como atividades agrícolas, aumentaram os riscos de poluição em ambientes naturais, como a água, solo e atmosfera, nos últimos 150 anos. Os problemas de contaminação com metais pesados tiveram início na Idade Média com as atividades mineradoras, mas foi acelerado no início do século XIX com o

processamento de metais em plantas químicas e de fundição. Muitos metais formam complexos estáveis com biomoléculas e sua presença, mesmo em pequenas quantidades, pode ser prejudicial a vegetais e animais. A biodisponibilidade e a toxicidade estão relacionadas à forma química da substância. Desta forma, a determinação da concentração de um metal pesado em uma amostra de água oferece a informação relativa sobre a sua toxicidade (BISINOTI; YABE; GIMENEZ, 2004).

Qualquer atividade que envolva a utilização ou o tratamento de água é potencialmente capaz de gerar efluentes que, na maioria dos casos, são lançados no meio ambiente. Pode-se considerar que as principais fontes de geração de efluentes nas indústrias são os processos de tratamento de água e demais atividades que a utilizam, cujo gerenciamento adequado é fundamental para que não causem problemas ao meio ambiente. Uma das maneiras mais simples de estimar, pelo menos qualitativamente, a composição do efluente gerado por um processo industrial é pelo conhecimento e avaliação das matérias primas e insumos que os sistemas produtivos utilizam (MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

Os poluentes contidos em águas residuárias podem estar presentes sob distintas formas:

- a) Matéria em solução: de natureza orgânica ou inorgânica, biodegradável ou não, ionizável ou não. Podem ainda apresentar toxicidade ou inibir o crescimento da microflora e da fauna do corpo receptor.
- b) Matéria em estado coloidal ou em emulsão: refere-se a óleos e graxas ou espumas (agentes tensoativos, como surfactantes).
- c) Matéria em suspensão: decantáveis ou não, de natureza orgânica ou inorgânica. Alguns sólidos presentes em emulsões podem ser biodegradáveis (DEZOTTI, 2008).

Um efluente pode conter substâncias orgânicas biodegradáveis e não-biodegradáveis e contaminantes inorgânicos. Espécies inorgânicas reativas podem ser mais facilmente determinadas, como metais, enquanto que a determinação de substâncias orgânicas solúveis apresenta maior dificuldade (DEZOTTI, 2008).

Os efluentes são formados por misturas complexas de compostos químicos. A avaliação individual ou mesmo por classe de compostos, muitas vezes, não é possível de ser realizada de forma simples. A grande variabilidade de composição entre os efluentes das mais diversas origens somada à entrada no mercado de inúmeras substâncias químicas todos os anos, que passarão a fazer parte dos efluentes, torna muito

difícil a caracterização completa da sua composição. Dessa forma, a determinação de parâmetros coletivos ou globais torna-se importante ferramenta de controle de poluição (MANNARINO, 2010).

### 3.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES

Os efluentes líquidos industriais apresentam composição química bastante complexa, contendo compostos orgânicos e inorgânicos. O método utilizado para tratamento dos compostos orgânicos presentes em efluentes líquidos é o biológico. Os compostos inorgânicos, por outro lado, exigem outros métodos de tratamento. O tratamento clássico de efluentes contendo metais pesados envolve processos físico-químicos de precipitação, troca-iônica e extração por solventes. O método mais utilizado é a precipitação química que pode ser feita pela adição de uma base ao efluente, de modo que haja a formação de produtos insolúveis sob a forma de óxidos e hidróxidos. Processos subsequentes de sedimentação e filtração são realizados posteriormente para que a água tratada possa ser recuperada (JIMENEZ; DAL BOSCO; CARVALHO, 2004). O método de precipitação química propicia a remoção conjunta de metais em efluentes visando o seu descarte. Os metais ferro e zinco são efetivamente precipitados em valores de pH superiores a 7,0 sem que haja uma separação efetiva entre eles (NETO et al., 2008). O tratamento físico e químico preliminar permite uma certa depuração dos efluentes. Contudo, os compostos poluentes não são destruídos pois estes processos somente promovem uma transferência da fase, no caso dos efluentes do meio aquoso para o sólido, persistindo o problema do ponto de vista ambiental (PEREIRA; FREIRE, 2005).

Os graves problemas ambientais gerados pelo aumento crescente de despejos industriais contaminados com metais pesados nos rios e mares, aliado às leis ambientais cada vez mais rigorosas, tem estimulado pesquisas nesta área, visando à obtenção de alternativas mais eficientes e de baixo custo no tratamento de efluentes industriais (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002).

Um tratamento adequado de efluentes exige rigoroso controle do sistema utilizado, entendimento sobre a influência dos compostos tóxicos no processo de depuração e quão eficiente é o sistema de remoção da carga tóxica, a qual, muitas vezes, é medida pela redução de DQO (Demanda Química de Oxigênio), DBO<sub>5</sub> (Demanda Biológica de Oxigênio), toxicidade, ou outro composto cuja remoção é indispensável para a disposição final (OLIVEIRA; ARAÚJO; FERNANDES, 2009).

Os métodos tradicionais comuns empregados para remoção de metais pesados de efluentes, como precipitação química, oxidação/redução, filtração, processos eletroquímicos, adsorção com carvão ativado ou resinas de troca iônica não são sempre adequados. Em alguns casos eles não são efetivos suficientemente ou seu custo é proibitivo, em especial quando os metais presentes estão em baixas concentrações (DUARTE et al., 2001).

Geralmente a primeira etapa do tratamento de efluentes contendo metais pesados é a coagulação química a qual, provavelmente, influencia significativamente as etapas de tratamento subsequentes. Os principais coagulantes químicos utilizados são: sulfato de alumínio, cloreto férrico, hidroxicloreto de alumínio e sulfato férrico (VAZ et al., 2010). A coagulação é um processo comum usado para remoção de matéria em suspensão da água. O fenômeno físico de desestabilização dos colóides é induzido por agentes químicos, tais como: policloreto de alumínio, cloreto férrico, entre outros. Entretanto este processo é geralmente muito lento e, desta forma, alguns produtos químicos (usualmente polieletrólitos sintéticos como a poliacrilamida) são adicionados à água para acelerar a coagulação pelo aumento do tamanho dos flocos. Esse processo é denominado floculação. De maneira geral, o tratamento de água consiste de ambos os processos: coagulação e floculação (MARTIN; HEREDIA; PERES, 2012).

Os sais de alumínio são agentes inorgânicos não biodegradáveis que acrescentam elementos químicos à água ou ao lodo. Os sais de ferro são, também, muito utilizados como agentes coagulantes para tratamento de água. Esses sais reagem de forma a neutralizar cargas negativas dos colóides e proporcionam a formação de hidróxidos insolúveis de ferro (VAZ et al., 2010).

O grau de tratamento de efluentes (ou despejos) depende de dois fatores básicos: da qualidade desses efluentes antes de ser lançado no corpo receptor e da legislação ambiental em vigor a qual regula os padrões de qualidade do efluente para o seu lançamento em um determinado corpo receptor. Os efluentes têm diferentes origens e, portanto, devem ser consideradas diferentes abordagens no seu tratamento, de acordo com a sua natureza e os padrões a serem atingidos. De forma geral, há distintos tipos de despejo: doméstico, industrial, agrícola e águas pluviais (contaminadas, provenientes de sítio industrial ou não). O tratamento de um efluente pode ser dividido de forma simplificada em três etapas: primário, secundário e terciário (DEZOTTI, 2008).

- a) Tratamento primário: empregado para a remoção de sólidos em suspensão e material graxo (óleos e graxas), também para equalização (amortecimento de

picos de concentração e/ou vazão) e ajuste de pH. É considerado tratamento primário o condicionamento do despejo visando seu posterior lançamento no corpo receptor.

- b) Tratamento secundário: empregado para remoção, via biológica, do material orgânico solúvel de natureza biodegradável.
- c) Tratamento terciário: visa a remoção do material solúvel não removido nas etapas de tratamento anteriores, como é o caso dos nutrientes (nitrogênio e fósforo), de metais pesados, compostos orgânicos ou ainda de substâncias que conferem odor e cor. Pode ainda visar a desinfecção da água candidata ao reuso (DEZOTTI, 2008).

O carvão ativado é aplicado em efluentes industriais dos quais se pode extrair contaminantes deletérios. Pode ser usado na fase final do tratamento, removendo cor ou outros compostos específicos. É um material poroso e de origem natural, importante devido às suas propriedades adsorptivas. Quando o carvão ativado é colocado em contato com o soluto, há um decréscimo de sua concentração na fase líquida e um aumento correspondente sobre a superfície do carvão ativado, até ocorrer uma condição de equilíbrio (MUCCIACITO, 2006).

Um efluente pode ser excessivamente tratado e enquadrado na legislação ambiental em termos de concentração da matéria orgânica e outros parâmetros e, no entanto, apresentar alta toxicidade. Desta forma, pode-se encontrar exatamente o oposto: um efluente não enquadrado dentro dos padrões, mas que apresenta baixa toxicidade (VALENTIM; DEZOTTI, 2008).

### 3.5 PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS

O controle da carga poluidora ou tóxica de efluentes é realizado, tradicionalmente, pela determinação de variáveis como a DBO<sub>5</sub>, DQO, sólidos em suspensão, metais e outros agentes tóxicos, cujos limites estão bem estabelecidos nas legislações ambientais. No entanto, a grande variedade de substâncias químicas existentes e a composição indefinida encontrada nos efluentes dificultam a avaliação dos seus efeitos apenas pela utilização de métodos físico-químicos (CETESB, 1994 *apud* REGINATTO, 1998).

### 3.5.1 Metais

Uma das consequências indesejadas no aumento da atividade industrial é o acréscimo da concentração de metais em fontes de água natural, causado pelo descarte de efluentes industriais contaminados com metais. A remoção de metais dispersos no ambiente natural é um assunto de grande interesse prático pois esses elementos são tóxicos (mercúrio, chumbo, cádmio, zinco, níquel e cromo, por exemplo) (DUARTE et al., 2001).

Os cinco principais metais que representam perigo ao ambiente por seu uso intensivo, sua toxicidade e sua larga distribuição são: mercúrio, chumbo, cádmio, cromo e arsênio. Os metais se diferenciam de alguns compostos orgânicos tóxicos por não serem totalmente degradáveis em formas não tóxicas, embora eles possam ser transformados em formas insolúveis e, portanto, biologicamente indisponíveis até que sejam novamente convertidos para formas solúveis. O destino final para os metais é, normalmente, os solos e sedimentos. Os metais são, na maioria das vezes, transportados de um lugar para outro via atmosfera: como gases ou adsorvidos/absorvidos sobre material particulado em suspensão (BAIRD; CANN, 2011).

Alguns metais como cobre, ferro, manganês, níquel e zinco são essenciais para a vida pois participam nas estruturas enzimáticas relacionadas aos processos bioquímicos. Cádmio e chumbo não representam um papel enzimático e são muito tóxicos mesmo em baixas concentrações. Altos níveis de íons metálicos no ambiente aquático são tóxicos e tendem a se concentrar em todas as matrizes (matéria em suspensão, sedimento e biota). A toxicidade dos metais é atribuída principalmente às suas frações instáveis no ambiente aquático. Estudos tem buscado identificar os ligantes que dominam a especiação dos metais em águas naturais e desenvolver métodos para medir a concentração dos íons metálicos, os quais podem ser tóxicos à biota aquática (MELLO et al., 2005).

Os metais tóxicos (Pb, Cd e Cr) e metais biologicamente essenciais (Zn, Fe, Cu e Mn), quando acumulados em quantidades elevadas, provocam danos aos seres vivos. No ambiente aquático, há um expressivo potencial poluente nos sedimentos, nas plantas e animais, bioacumulando-se ao longo da cadeia trófica, podendo alterar o equilíbrio da biota aquática, por meio da contaminação ambiental (MARENGONI et al., 2013).

A toxicidade de uma dada concentração de metal presente em um curso d'água natural depende não somente de sua especiação, mas também do pH da água e da quantidade da matéria orgânica suspensa e dissolvida, uma vez que as interações, como

complexação e adsorção, podem remover alguns dos íons metálicos da atividade biológica potencial (BAIRD; CANN, 2011).

Os metais ocorrem no ambiente aquático sob diversas formas: em solução na forma iônica ou na forma de complexos solúveis orgânicos ou inorgânicos; formando ou ficando retidos às partículas coloidais minerais ou orgânicas; ficando retidos no sedimento; ou incorporados à biota. Os metais presentes nos efluentes industriais reduzem a capacidade autodepurativa das águas, devido à ação tóxica que eles exercem sobre os microrganismos. Esses microrganismos são os responsáveis pela recuperação das águas, através da decomposição dos materiais orgânicos que nelas são lançados. Com isso ocorre um aumento da  $DBO_5$ , caracterizando um processo de eutrofização (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002).

Muitos dos metais pesados tendem a formar compostos insolúveis que precipitam na solução. Como só os íons solúveis são tóxicos para os sistemas enzimáticos bacterianos, as características químicas do meio são decisivas para determinar a toxicidade dos diferentes metais pesados (NAIME; FAGUNDES, 2005).

Os problemas associados com a análise de risco dos metais pesados têm sido revistos, mas não tem sido resolvidos, embora haja entendimento da relação entre a especiação do metal e a toxicidade (TSUSHIMA; NAITO; KAMO, 2010). Na água, os metais traços podem estar presentes em diferentes formas dependendo das condições físicas e químicas do meio, como íons livres, complexados com compostos solúveis orgânicos ou minerais (fração dissolvida), associados à matéria orgânica ou mineral insolúvel (fração particulada). Em função da importância da partição de metais traços entre as fases dissolvida e particulada, a toxicidade não pode ser atribuída exclusivamente à fração total presente no meio (MELO et al., 2012). A biodisponibilidade dos metais pesados nos ecossistemas aquáticos é relacionada a uma variedade de fatores físicos e químicos, como: forma química do metal, pH da água, presença de íons cálcio e magnésio, concentração de nutrientes e a qualidade e natureza do material em suspensão (RIETZLER; FONSECA; LOPES, 2001).

Presentes nos corpos hídricos, os íons metálicos ou seus compostos facilmente atingem os peixes, a partir da cadeia alimentar ou tendo como importante sítio de captação o epitélio das brânquias, concentrando-se em músculos e vísceras abdominais, como fígado, rins e trato gastrointestinal (PORTO; ETHUR, 2009).

Os invertebrados tem uma capacidade particularmente alta de concentrar metais e outros materiais encontrados no seu ambiente ao filtrarem o plâncton, durante a

alimentação. Como os metais podem formar complexos estáveis com compostos orgânicos, há uma tendência em serem fixados nos tecidos, e não excretados, o que se traduz em elevada meia vida biológica – e isto talvez seja um dos maiores problemas apresentados pelos metais com relação aos seus efeitos sobre os organismos aquáticos, associado à transferência na cadeia alimentar (VIDOTTI; ROLLEMBERG, 2004).

Embora a concentração ambiental de chumbo ainda esteja aumentando em algumas partes do mundo, os usos que resultam da dispersão descontrolada estão sendo amplamente reduzidos nas duas últimas décadas em países desenvolvidos. Como consequência, sua concentração em solos, água e ar diminuiu de forma substancial. O chumbo foi usado tanto como metal estrutural nos tempos antigos como para proteger construções das intempéries, em tubulações de água e para recipientes de cozinha. O chumbo é usado em telhados e chapas para cobrir juntas, e em isolamentos acústicos. Quando combinado com estanho, forma a solda, uma liga de baixo ponto de fusão usada para fazer conexões entre sólidos metálicos (BAIRD; CANN, 2011).

O chumbo não é essencial ao organismo e pode ser acumulado primeiramente em tecidos moles, e posteriormente nos ossos. Na sua interação com organismos, o chumbo apresenta características toxicológicas comuns a outros metais (por exemplo, induz anemia e danos ao rim) e também alguns efeitos específicos. A toxicidade do chumbo resulta de sua interferência no funcionamento das membranas celulares e enzimas, pois é capaz de formar complexos estáveis com ligantes que contém enxofre, fósforo, nitrogênio ou oxigênio que funcionam como doadores de elétrons (BOSSO; ENZWEILER, 2008).

O zinco é um metal pesado essencial para funções biológicas, entretanto em concentrações elevadas, pode ser prejudicial para pessoas e animais. A toxicidade de metais pesados é altamente dependente da forma química do metal em questão. Os íons livres dissolvidos são mais tóxicos. O zinco está naturalmente presente na água. Águas residuais industriais contendo zinco provêm de indústrias galvânicas, indústrias metalúrgicas, produção de bateria, etc (TRIVUNAC; SEKULIC; STEVANOVIC, 2012). O zinco é usado como revestimento protetor de outros metais contra a corrosão, na manufatura de moldes e medicamentos. Ele é um metal essencial à vida, porém causa efeitos adversos à biota aquática em caso de altas exposições (TSUSHIMA; NAITO; KAMO, 2010).

Organismos aquáticos acumulam metais através da água e/ou alimentação. Estudos demonstraram que os cladóceros acumulam metais inclusive o elemento

essencial zinco de forma muito rápida através de fontes de alimentação variadas (RIETZLER; FONSECA; LOPES, 2001).

A toxicidade dos compostos de zinco para os animais aquáticos é modificada por diversos fatores ambientais, particularmente dureza, oxigênio dissolvido e temperatura. O acréscimo de temperatura e a redução de oxigênio dissolvido aumentam a toxicidade do zinco. Concentrações tóxicas de compostos de zinco causam efeitos adversos na morfologia e fisiologia dos peixes. A toxicidade induz ao colapso das brânquias e possivelmente a obstrução das guelras com muco (TRAIN, 1979).

O cobre é um metal de transição que atua como um elemento estrutural em proteínas e participa no transporte de elétrons na fotossíntese, respiração mitocondrial, respostas ao stress oxidativo, metabolismo das paredes celulares e produção de hormônios. Embora o cobre possa atuar em diferentes níveis na célula, um dos mais importantes mecanismos de atuação do cobre é a inibição da transferência de elétrons nos cloroplastos, a destruição da membrana cloroplástica e a inibição da formação dos pigmentos fotossintéticos (SOTO; GAETE; HIDALGO, 2011).

De maneira geral, os metais podem competir por sítios específicos em ciclos metabólicos de rotina internos em organismos-teste, como a capacidade de osmorregulação e na obtenção de sais minerais. No caso especial do cobre, a sua ação sobre os organismos é pouco conhecida, sendo observados efeitos sobre as membranas celulares e interferência na formação de lisossomas (RESGALLA; LAITANO, 2002).

O alumínio é complexado na água e influenciado pelo pH, temperatura e presença de fluoretos, sulfatos, matéria orgânica e outros ligantes. O acúmulo de alumínio no homem está associado ao aumento dos casos de demência senil do tipo Alzheimer, porém não é um elemento carcinogênico (LOPES; BRIGANTE; SCHALCH, 2007).

O cromo no estado trivalente é benéfico em pequenas quantidades, participando do metabolismo do corpo humano, mas no estado de oxidação hexavalente, possui ação carcinogênica (REPULA et al., 2012) O cromo, assim como outros metais, exerce um efeito prejudicial sobre os processos biológicos, já que atua sobre as enzimas catalisadoras da síntese de proteínas, responsáveis do metabolismo. Os microrganismos só podem suportar concentrações de alguns miligramas por litro (NAIME; FAGUNDES, 2005).

O ferro é fator limitante à vida de certas bactérias que o utilizam como matéria oxidável, transformando carbonato ferroso em férrico. Para outros organismos

aquáticos, sobretudo os vegetais, ele é um elemento essencial para a sobrevivência, sendo encontrado em abundância no meio. Existem bactérias que são capazes de oxidar o ferro podendo, de forma indireta, promover alterações da cor das águas (VALENZUELA; 2008).

### 3.5.2 Sólidos sedimentáveis e sólidos em suspensão

É a quantidade de material que sedimenta ou flutua sob determinadas condições, constituído por resíduos industriais ou águas residuárias. A existência de sólidos em suspensão na água resulta na turbidez, onde há diminuição da transparência e redução da transmissão da luz no meio. A turbidez pode ser provocada por flóculos ou substâncias como: zinco, ferro e compostos de manganês (VALENZUELA, 2008).

A turbidez como característica física se constitui em uma interferência da concentração de partículas suspensas na água obtida a partir da passagem de um feixe de luz através de uma amostra. Águas turvas podem apresentar partículas suspensas com características diferentes em termos de tamanho, composição e forma. É intrínseca a correlação entre a turbidez e a concentração de sólidos suspensos, como parcela dos sólidos totais (Figura 1) (LIBÂNIO, 2005).

Figura 1- Distribuição dos sólidos presentes nas águas



Fonte: Libânio (2005)

### 3.5.3 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO<sub>5</sub>)

O conceito de DBO<sub>5</sub> é originário da Grã-Bretanha onde a “Royal Comission” escolheu cinco dias para a estimativa da DBO<sub>5</sub> a 20°C porque os rios britânicos possuem um tempo de escoamento até o mar inferior a cinco dias e a média de temperatura no verão é de 18,3°C. A DBO<sub>5</sub> sempre foi caracterizada como um dos principais parâmetros para avaliar a qualidade da água. É definida como a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica biodegradável sob condições aeróbias, ou seja, avalia a quantidade de oxigênio dissolvido em mg/L de O<sub>2</sub>, que será consumida pelos organismos aeróbios ao degradarem a matéria orgânica (MACEDO, 2002).

Define-se como matéria orgânica biodegradável, aquela que pode ser consumida e assimilada como alimento e fonte de energia pela população de microrganismos decompositores do meio aquático. Sua utilização como alimento energético implica na oxidação ou degradação com a finalidade de reduzir suas moléculas complexas a espécies mais simples, com liberação de energia. A DBO<sub>5</sub> é utilizada na determinação do grau de poluição dos cursos d’água, no estudo de cargas poluidoras e na avaliação da eficiência dos sistemas de tratamento (LIMA; IZARIO FILHO; CHAVES, 2006). A DBO<sub>5</sub> não fornece o total da matéria orgânica presente em um efluente, mas do ponto de vista ecológico tem grande importância, pois através dele pode-se saber quanto de oxigênio vai ser consumido em um corpo receptor por determinado volume de efluente, seja de natureza doméstica ou industrial (DEZOTTI, 2008).

Os resultados dos testes de DBO<sub>5</sub> são usados para: determinar a quantidade de oxigênio que será requerida para estabilizar biologicamente a matéria orgânica presente; auxiliar no dimensionamento das instalações de tratamento de esgotos e medir a eficiência de alguns processos de tratamento (METCALF; EDDY, 2003).

### 3.5.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO expressa a presença de matéria orgânica constituindo-se em um importante indicador de qualidade das águas. A DBO<sub>5</sub> e a DQO indicam a magnitude do consumo de oxigênio (em mg/L) pelas bactérias na estabilização da matéria orgânica. A DQO é determinada pela titulação química e o resultado é expresso em menos de três horas. Ela engloba a parcela de matéria orgânica estabilizada quimicamente e seu valor é maior quando comparado à DBO<sub>5</sub> (LIBÂNIO, 2005).

Para um despejo industrial a medida da DQO raramente coincidirá com a medida da DBO<sub>5</sub>, pois na medida da DQO estarão contidas substâncias biodegradáveis e substâncias não-biodegradáveis. Desta forma a relação entre DQO/DBO será sempre maior do que um. Essa relação fornece informações sobre a biodegradabilidade de um despejo. Valores na faixa de 1,5 a 2,5 sugerem que os poluentes presentes no efluente sejam majoritariamente biodegradáveis. Relações acima deste valor podem indicar um efluente de difícil degradabilidade contendo substâncias recalcitrantes (DEZOTTI, 2008).

A relação DBO<sub>5</sub>/DQO igual ou maior do que 0,5 indica que o esgoto é de fácil tratamento através de meios biológicos enquanto que a relação DBO/DQO menor que 0,3 indica que o esgoto pode conter componentes tóxicos (METCALF; EDDY, 2003).

### 3.5.5 Surfactantes

Os surfactantes ou chamados tensoativos são agrupados em quatro famílias importantes de acordo com seu grupo hidrofílico e caráter iônico. Os maiores grupos são aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfóteros. A estrutura básica de um tensoativo contém elementos distintos e sua molécula consiste de duas porções: hidrófoba e hidrófila. Na porção hidrófoba pode-se encontrar: grupos alquil-longos, alquil-benzenos de cadeia longa, alquil-naftalenos, derivados de breu e lignina, polímeros de óxido de propileno de alto peso molecular, alquil-perfluorados de cadeia longa e grupos polisiloxanos. Na porção hidrófila encontramos grupos aniônicos (carboxílicos, sulfatos, sulfonatos, ésteres fosfatados), catiônicos (sais de aminas primárias, secundárias e terciárias e compostos quaternários de amônio), não-iônicos (tensoativos etoxilados e polioxietilênicos) e anfóteros (contém grupos hidrofílicos ácidos e básicos). Os surfactantes exibem uma combinação de limpeza, emulsificação, solubilização e propriedades dispersantes (MENEZES, 2005).

O enorme uso dos surfactantes a nível mundial, os quais são lançados no sistema aquático, requer que sejam tão inócuos quanto possível para o meio ambiente: baixa toxicidade e facilmente biodegradáveis. Surfactantes não iônicos são geralmente substâncias complexas contendo múltiplas estruturas químicas estruturalmente similares. Existe uma relação entre a toxicidade do surfactante e sua estrutura molecular (JURADO et al., 2009).

O alquilbenzeno sulfonato linear (LAS) é um tensoativo aniônico constituído de uma mistura de homólogos e isômeros de posição de cadeias alquiladas lineares

variando de C<sub>10</sub> a C<sub>16</sub>. O tamanho da cadeia linear e a posição do grupo fenila na cadeia alquílica interfere na constante de biodegradação do LAS. Entre os problemas ambientais decorrentes do acúmulo do LAS nos recursos hídricos destacam-se: diminuição de oxigênio dissolvido no ambiente aquático, diminuição da permeabilidade da luz, aumento da concentração de componentes xenobióticos (PENTEADO; SEOUD; CARVALHO, 2006).

### 3.5.6 Fósforo e nitrogênio

O fósforo é apontado como o principal responsável pelo enriquecimento nutricional dos mananciais de abastecimento público, desencadeando através do fenômeno de eutrofização, a floração de grupos de algas tóxicas e, a sua remoção passa a ter significado para a saúde pública e ao meio ambiente. As fontes artificiais de fósforo mais importantes são o esgoto doméstico, as atividades industriais e as áreas agrícolas. Além do esgoto bruto, o efluente tratado por um processo convencional tem um forte impacto nos corpos d'água no que se refere à carga de nutrientes, uma vez que as estações não foram projetadas para tal finalidade. A concentração de fósforo total corresponde à soma das concentrações de fósforo dissolvido, não disponível e incorporado ao fitoplâncton. Do ponto de vista limnológico, todas as formas de fósforo são importantes, porém, devido ao fato de que apenas a parcela solúvel encontra-se imediatamente disponível para o crescimento das plantas e algas, ela acaba tendo maior interesse (CHAO; MORITA; FERRAZ, 2007).

As algas são diretamente afetadas pelos efluentes químicos ou domésticos, contendo os nutrientes principais N(nitrogênio) e P(fósforo); na presença de excesso desses nutrientes, ocorre um rápido crescimento e multiplicação e, nessas condições, pode haver um deslocamento da população, dominação por uma(s) espécie(s) e/ou floração de algas, condições estas que indicam deterioração na qualidade da água (VIDOTTI; ROLLEMBERG, 2004).

### 3.5.7 pH

O potencial hidrogeniônico (pH) consiste na concentração de íons H<sup>+</sup> nas águas e representa a intensidade das concentrações ácidas ou alcalinas do ambiente aquático. Constitui o parâmetro de maior frequência de monitoramento na rotina operacional das estações de tratamento. É determinado em escala antilogarítmica compreendendo o intervalo 0 a 14. O pH influi no grau de solubilidade de diversas substâncias, na

distribuição das formas livre e ionizada de diversos compostos químicos, definindo inclusive o potencial de toxicidade de vários elementos (LIBÂNIO, 2005).

O pH é uma variável ambiental importante, apesar da dificuldade de ser feita sua interpretação, pois é grande o número de fatores que podem influenciá-lo (GUIMARÃES; LACAVAL; MAGALHÃES, 2004).

Estudos foram realizados com relação à influência do pH no processo de coagulação variando a faixa de pH entre 3 a 9. Foi observado que abaixo desta faixa de pH, a coagulação ocorre, certamente devido a concentração de íons  $H^+$  que desestabilizam por protonação as cargas negativas das espécies coloidais. Acima do pH 9, o efeito é a precipitação de sais metálicos que são dissolvidos em pH mais baixos (MARTIN et al., 2012). O meio básico favorece a precipitação e as formas particuladas e coloidais e a decantação dos metais nos sedimentos (MELO et al., 2012). Valores de pH entre 4,0 a 6,5, de modo geral, facilitam maior mobilidade dos metais em ecossistemas aquáticos (SANTANA; BARRONCAS, 2007).

O pH é um fator limitante à sobrevivência dos organismos aquáticos. Em águas continentais seu valor varia em torno de 6,5 a 8,5. Geralmente a maioria dos organismos aquáticos resiste a valores de pH na faixa de 6 a 9. Valores de pH abaixo de 5,5 são prejudiciais ou mesmo letais para muitos microrganismos, os limites de tolerância para quase todas as espécies de peixes encontram-se acima de 4 e abaixo de 10,8, porém, os peixes geralmente não sobrevivem por muito tempo nessas condições (KNIE; LOPES, 2004).

### **3.5.8 Temperatura**

A temperatura é um fator de grande relevância nos sistemas aquáticos, pois exerce grande influência sobre as propriedades físicas e químicas da água, interferindo em fatores como a tensão superficial, a viscosidade, a densidade, a solubilidade, e as trocas gasosas. Este parâmetro também interfere nos processos fisiológicos de organismos teste afetando sua taxa de sobrevivência (GUIMARÃES; LACAVAL; MAGALHÃES, 2004).

Temperaturas elevadas produzem o decréscimo da concentração de oxigênio dissolvido podendo causar uma hipersensibilidade em organismos aquáticos. A biodegradação da matéria orgânica ocorre mais rapidamente em temperaturas elevadas e isso provoca a diminuição de oxigênio dissolvido disponível, além disso, temperaturas

crecentes favorecem a sedimentação de sólidos em suspensão, em decorrência da diminuição da densidade e da viscosidade da água (KNIE; LOPES, 2004).

### 3.6 TOXICOLOGIA E ECOTOXICOLOGIA

Desde a antiguidade, as respostas dos organismos vivos a diferentes tipos de estresse tem sido utilizadas para avaliar a qualidade do meio em que vivem. Há relatos de que Aristóteles (384-322 a.C.), considerado o pai da biologia, submeteu peixes de água doce à água do mar para estudar suas reações. O primeiro teste de toxicidade com organismos aquáticos que se tem notícia foi realizado em 1816 com insetos aquáticos (MAGALHÃES; FILHO, 2008).

No século XIX começou-se a observar o comportamento de animais e plantas ao serem submetidos ao contato com contaminantes. Apesar de novos, os ensaios apresentaram resultados satisfatórios, demonstrando relevância ao serem empregados organismos vivos no monitoramento ambiental. Os peixes foram utilizados primeiramente em função da facilidade de manuseio, captura no ambiente e cultivo dos mesmos. Posteriormente, foram introduzidos ensaios com espécies de níveis tróficos distintos, com o objetivo de caracterizar o meio ambiente, uma vez que, alguns peixes mostraram-se mais resistentes a determinados poluentes. Algas, plantas, peixes, crustáceos, mamíferos e insetos foram testados com a finalidade de encontrar organismos que melhor indicassem a realidade ecológica (GEORGETTI, 2010).

O termo Ecotoxicologia foi cunhado pelo professor e pesquisador francês René Truhaut, em 1969, reunindo a designação eco (do grego *oikos*, elemento de composição com o significado de casa, domicílio, habitat, meio ambiente: ecologia) e a palavra toxicologia (ciência dos agentes tóxicos, dos venenos e das intoxicações). Naquela época, já se demonstrava a crescente preocupação de cientistas e autoridades em estudar e compreender os efeitos deletérios promovidos pelas substâncias químicas, sobretudo as de origem antrópica, sobre os ecossistemas (AZEVEDO; CHASIN, 2004).

A Ecotoxicologia Aquática é uma ciência que surgiu para dar suporte no enfrentamento dos problemas de contaminação dos corpos d'água por compostos tóxicos. Seus instrumentos de análise são capazes de responder preditivamente à toxicidade de compostos químicos, sinalizando os potenciais ecotoxicológicos e seus mecanismos de ação em organismos vivos, a partir da obtenção de curvas concentração-efeito e concentração-resposta, bem como na detecção de ecotoxicidade em ambientes

impactados. A inserção de ensaios de ecotoxicológicos como ferramenta de avaliação ambiental é de fundamental importância, pois alguns fatores não são avaliados pelas variáveis abióticas, como por exemplo, a biodisponibilidade e a interação entre os efeitos poluentes (MAGALHÃES; FILHO, 2008).

Segundo Rubinger (2009), a Ecotoxicologia é uma ciência multidisciplinar que engloba várias áreas de estudo, tais como biologia, química (orgânica, analítica e bioquímica), anatomia, genética, fisiologia, microbiologia, ecologia, ciência dos solos, das águas e atmosféricas, epidemiologia, estatística e direito. Desse modo, a Ecotoxicologia descreve um cenário mais elaborado de referência. Ordena questionamentos que integram diversas variáveis de qualidade ambiental, como por exemplo: Como são transformados os poluentes após a chegada ao meio ambiente? Como são expostos os organismos e como se dão os impactos fisiológicos na dinâmica de populações e estruturas de comunidades? Que impactos indiretos ocorrem a um organismo não exposto quando sua presa ou predador ou competidor é afetado? Como distinguir o impacto de compostos múltiplos da ação de um único composto?

O campo da Ecotoxicologia estuda os efeitos dos produtos químicos antropogênicos sobre os ecossistemas em diferentes níveis de organização biológica, desde o nível molecular e celular para os ecossistemas inteiros. Ecossistemas aquáticos são afetados por poluição química, provenientes de efluentes municipais e industriais. Uma das contribuições da Ecotoxicologia é compreender os mecanismos pelos quais os contaminantes perturbam o desempenho biológico normal a fim de desenvolver apropriadas medidas para evitar efeitos adversos resultantes dos contaminantes ambientais. Em última análise, o impacto de uma substância tóxica ou mistura contaminante depende da sensibilidade da espécie, comunidade ou ecossistema, e a intensidade e tempo de exposição (CONNON; GEIST; WERNER, 2012).

Os efeitos tóxicos dos compostos antropogênicos na biota e ecossistemas são considerados em relação a sua composição química e destino no meio ambiente. A biodisponibilidade das substâncias químicas, a qual é dependente dos processos biogeoquímicos e fisiológicos, é um importante fator, frequentemente negligenciada na análise ecotoxicológica e avaliação de riscos. A fração biodisponível é crítica para assimilação ou eliminação em relação a concentração nos sítios alvos dos organismos. Somente a análise química dos poluentes no ecossistema aquático não pode fornecer provas sobre as consequências tóxicas na biota. Um enfoque integrado considerando

conceitos ambientais, químicos, biológicos e tóxicos é necessário para o entendimento dos efeitos ecotoxicológicos nos ecossistemas contaminados (FENT, 2003).

Na Ecotoxicologia existem três componentes que interagem: a substância tóxica, o ambiente e os organismos (comunidade, população). As diferentes formas de interação que pode ocorrer com o meio ambiente são:

- o ambiente pode modificar a substância tóxica ou a resposta do organismo a essa substância.
- a substância tóxica pode afetar diretamente o organismo ou alterar o ambiente.
- o organismo pode modificar a substância tóxica ou o ambiente (VALENTIM; DEZOTTI, 2008).

Compostos tóxicos de origem natural ou antropogênica são, de forma usual, denominados xenobióticos e podem exercer ação sobre os ecossistemas, em particular, os aquáticos. A avaliação dos efeitos da sua exposição e o modo como interagem com o ambiente tem sido objeto de estudo no domínio da toxicologia aquática (FERNANDES, 2005).

### **3.6.1 Ensaios Ecotoxicológicos**

Ainda que o desenvolvimento dos bioensaios remonte ao século XIX, somente a partir dos anos 70 do século passado, testes ecotoxicológicos vêm sendo amplamente aplicados no monitoramento da qualidade de águas e efluentes por órgãos ambientais de muitos países. Na Europa a aplicação dos biotestes recebeu, em 1986, fortes impulsos, após o incêndio na fábrica de produtos químicos Sandoz, na Basileia, Suíça. Com a água de extinção chegaram biocidas no rio Reno, os quais foram detectados na Alemanha com o teste de dáfnias, numa distância de mais de 1.000 Km do local do incêndio. Esse fato convenceu políticos e responsáveis da administração ambiental da utilidade dos biotestes. Por conseguinte, em muitas instituições ambientais federais e estaduais, até municipais, foram implantados laboratórios, e iniciou-se com estes testes o monitoramento sistemático de águas e efluentes de estações de tratamento de águas residuárias industriais e municipais (KNIE; LOPES, 2004).

Testes de toxicidade com organismos aquáticos constituem-se numa ferramenta indispensável para previsão do impacto que os efluentes industriais podem causar à biota de corpos hídricos receptores, assim como para indicar o nível permissível de toxicidade para que tal fato não ocorra (NIETO, 2000).

Os testes ou ensaios de toxicidade são instrumentos utilizados para a integração de dados biológicos, químicos e físico-químicos. São importantes ferramentas nos estudos ambientais, devido às limitações existentes nos estudos baseados em evidências puramente químicas (RODRIGUES et al., 2009). Tais testes de curto prazo (agudo) possibilitam detectar e avaliar a capacidade inerente de um agente em produzir efeitos deletérios sobre a sobrevivência (mortalidade e imobilidade) dos organismos expostos. Dentro dessa visão, entre os organismos mais recomendados para os testes de avaliação da toxicidade aquática estão as algas, pois são produtores primários dominantes na cadeia alimentar no ambiente aquático e sensíveis a uma variedade de compostos tóxicos (FENT, 2003).

Para estimar o grau de impacto que um determinado efluente pode causar no corpo receptor realizam-se ensaios de toxicidade, cujo objetivo é simular, em laboratório, os efeitos que poderiam ser observados no corpo receptor após o lançamento do efluente. Esses ensaios constituem a principal ferramenta da Toxicologia para avaliar a toxicidade de efluentes (ARENZON; NETO; GERBER, 2011).

Testes de toxicidade podem ser definidos como procedimentos nos quais as respostas dos organismos-teste são utilizadas para detectar ou avaliar os efeitos adversos ou não de uma ou mais substâncias sobre os sistemas biológicos. Estes testes constituem basicamente na exposição de organismos a diferentes condições, as quais tentam simular o ambiente natural, visando assim a detectar seus efeitos letais ou subletais (LAITANO; MATIAS, 2006).

Os peixes estão localizados no final da cadeia alimentar aquática, podem acumular metais e passá-los para os seres humanos através da alimentação, causando doenças crônicas ou agudas. O tempo de permanência em águas poluídas, a idade e o seu tamanho afetam o acúmulo de metais em seus organismos. Os peixes podem ser usados como indicadores biológicos, pois sofrem bioacumulação e biomagnificação por metais. Esses organismos são capazes de armazenar quantidades de substâncias nocivas, sem sofrer danos e servem de indicadores de contaminação para avaliar a qualidade da água em ambientes aquáticos (REPULA et al., 2012)

As algas são produtores primários abundantes na cadeia alimentar aquática e interrupções na produção básica poderia provavelmente causar efeitos nos níveis tróficos mais altos, desta forma, tem sido amplamente recomendado o uso das algas em testes de toxicidade. Testes de análise em vários efluentes de municípios e indústrias demonstraram maior sensibilidade das algas em relação a espécies animais (WEI et al.,

2006). A microalga de água doce *Pseudokirchneriella subcaptata* tem sido usada em bioensaios devido a sua sensibilidade aos agentes químicos. Nestes ensaios a taxa de crescimento da população exposta é a resposta a determinadas variáveis (SOTO; GAETE; HIDALGO, 2011).

Atualmente, a realização de ensaios de toxicidade é considerada indispensável para obter controle mais abrangente das fontes de poluição das águas. A toxicidade pode ser avaliada por meio do efeito que a dose ou concentração de certa substância causará a determinado organismo num intervalo de tempo e esses efeitos podem ser classificados em agudos ou crônicos. (LOPES; BRIGANTE; SCHALCH, 2007).

Os níveis de toxicidade aguda podem ser estimados através de métodos que expõe indivíduos jovens de determinada espécie a várias diluições das amostras por períodos de tempo variados. Em cladóceros, por exemplo, ao final do teste, são observadas as modificações na capacidade de mobilidade dos organismos. Essa resposta, é utilizada em tratamentos estatísticos para a obtenção da estimativa do nível de toxicidade, expresso na forma de Concentração Efetiva ( $CE_{50}$ ), que pode ser interpretada como a concentração da amostra que causa efeito agudo a 50% dos organismos no tempo de exposição utilizado e nas condições do ensaio. A  $CE_{50}$  é uma unidade de medida de toxicidade inversa, ou seja, quanto maior o valor, menor será a toxicidade na amostra (RODRIGUES et al., 2009).

Segundo a norma técnica ABNT (NBR 12713, 2009), o fator de toxicidade (FT) expressa o menor valor de diluição da amostra na qual não se observa imobilidade inferior a 10% dos dafnídeos expostos. A toxicidade aguda é o efeito deletério causado pela amostra na mobilidade dos organismos-teste, em um período de 48 horas de exposição.

A norma técnica ABNT (NBR 15088, 2011), especifica o método para avaliação da toxicidade aguda de amostras de efluentes líquidos, águas continentais superficiais ou subterrâneas e substâncias químicas solúveis ou dispersas em água para *Danio rerio* e *Pimephales promelas*. O FT expressa a menor diluição da amostra na qual não se observa efeito deletério sobre os organismos-teste.

A norma técnica ABNT (NBR 12648, 2011) especifica o método de avaliação de toxicidade em algas. O ensaio avalia a porcentagem de inibição do crescimento algáceo.

### 3.7 TOXICIDADE DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

O monitoramento da concentração de metais em ambientes aquáticos por meio de organismos vivos tem sido objeto de estudo nos últimos anos. Devido ao crescimento da população mundial, a rápida industrialização, a intensificação da aquicultura e a utilização indiscriminada dos recursos naturais tem gerado aumento dos níveis de poluição ambiental, causando sérios problemas para o ecossistema, principalmente devido à contaminação química (MARENGONI et al., 2013).

O aporte crescente, em corpos d'água, de substâncias tóxicas, como os metais e compostos orgânicos, traz à tona a necessidade de que os efeitos destes compostos na biota sejam avaliados com intuito de analisar os danos causados e evitar que estas consequências atinjam níveis mais altos de organização ecológica. Junto a isso, somente com a avaliação do impacto que esses xenobióticos causam nos ecossistemas aquáticos podem ser realizadas medidas corretivas e tomada de ações que limitem o uso destes compostos (FREIRE et al., 2008).

No Brasil, estudos sobre a redução de toxicidade em estações de tratamento de despejos líquidos, domésticos e industriais estão sendo iniciados e poucas informações estão disponíveis (CARDOSO; LUCAS, 2004). Embora existam dados físico-químicos que avaliem a eficiência das estações de tratamento existentes, nada se sabe sobre os efeitos potenciais que a carga química remanescente pode causar no corpo receptor em termos ecotoxicológicos. O controle da eficiência das Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) não pode ser feito utilizando-se de todos os métodos químicos analíticos necessários à identificação dos agentes presentes, e que a caracterização química, isoladamente, não indica o potencial tóxico de uma mistura complexa aos organismos aquáticos (ZAGATTO et al., 1992).

Os resultados das análises químicas por si só não retratam o impacto ambiental causado pelos poluentes porque não demonstram os efeitos sobre o ecossistema. Somente os sistemas biológicos (organismos ou parte deles) podem detectar os efeitos tóxicos das substâncias. A aplicação dos testes de toxicidade na análise ambiental é bastante abrangente e sua importância aumenta na proporção que cresce a complexidade das transformações químicas no meio ambiente. A determinação de substâncias isoladas por meio de análises químicas tradicionais, além de não detectarem os efeitos nos organismos, não dão resposta sobre que tipo de agente químico está sendo responsável pela toxicidade e informações sobre as possíveis interações entre as substâncias, como também a biodisponibilidade das mesmas. Os testes de ecotoxicidade permitem avaliar

a contaminação ambiental por diversas fontes poluidoras, tais como: efluentes agrícolas, industriais e domésticos, sedimentos, medicamentos e produtos químicos em geral, assim como avaliar a resultante de seus efeitos sinérgicos e antagônicos (MAGALHÃES; FILHO, 2008).

Uma das principais vantagens da utilização dos ensaios de toxicidade sobre as análises químicas, é que aqueles levam em consideração as interações dos compostos analisados entre si e o meio ambiente. No tocante ao estudo de efluentes, normalmente compostos por uma mistura de substâncias, os testes de toxicidade permitem observar o efeito tóxico total do efluente, detectando as possíveis interações entre os seus componentes. Estas interações manifestam-se aumentando a toxicidade das substâncias isoladas (efeito sinérgico), diminuindo-a (efeito antagônico) ou somando-a (efeito aditivo) (REGINATTO, 1998).

Para prever adequadamente os efeitos dos poluentes no ecossistema aquático, a ação conjunta das combinações químicas deveria ser levada em consideração, entretanto, os critérios de qualidade da água são derivados por compostos simples. As falhas deste enfoque tem sido reconhecidas por vários autores, resultando em pesquisas sobre os tipos de interações que ocorrem em misturas de compostos químicos tóxicos (ENSERINK; MAAS-DIEPEVEEN; VAN LEEUWEN, 1991).

As misturas de agentes químicos, como metais, no meio aquático podem causar efeitos tóxicos sobre *Daphnia magna*, maiores do que os produzidos de maneira individual. Os mecanismos que governam os efeitos de misturas de metais sobre os sistemas biológicos não são bem conhecidos. Estudos onde se utilizam dois ou mais contaminantes e se avaliam suas possíveis interações, são necessários para conhecer a toxicidade e o efeito das misturas em ecossistemas aquáticos (GAETE; PAREDES, 1996).

As estratégias para redução da toxicidade dos efluentes passam primeiramente por conhecimento dos processos produtivos, associando as matérias primas e insumos utilizados, bem como o processo de tratamento de efluentes (OLIVEIRA; AREND; GERBER, 2011).

Os ensaios de toxicidade vem sendo empregados para o monitoramento de efluentes industriais com o intuito de minimizar o impacto ambiental, avaliar a eficiência de estações de tratamento e o atendimento aos requisitos legais. As análises realizadas em um efluente por exigência do órgão ambiental são insuficientes para relacionar com a toxicidade e em algumas vezes os limites fixados para os padrões de

lançamento de efluentes apresentam toxicidade a, no mínimo, um dos níveis tróficos analisados. Em algumas situações o efluente está adequado ao padrão de lançamento, como metais, e estes níveis já conferem toxicidade ao efluente. Com base nestas informações, podem ser definidas estratégias e metas para a redução da toxicidade do efluente (OLIVEIRA; AREND; GERBER, 2011).

Jonsson e Aoyama (2009) investigaram o efeito do metal pesado mercúrio na atividade enzimática da alga verde *Pseudokirchneriella subcapitata*. Essa investigação considerou 24 horas ou sete dias de exposição ao metal. Esses autores compararam os resultados obtidos com relação ao decréscimo da atividade enzimática da alga com outros estudos realizados por outros pesquisadores. Avaliações com *Chlorella vulgaris* indicaram que em torno de 20% da atividade foi enfraquecida por 0,15 mM  $Al^{+3}$ . A atividade específica em *Selenastrum capricornutum* decresceu em torno de 86 a 70% com 6  $\mu M$   $Al^{+3}$  e 4,6  $\mu M$   $Zn^{+2}$ , respectivamente (JONSSON; AOYAMA, 2009).

Estudos com amostras de água com elevadas concentrações de chumbo, na ordem de 0,82 mg/L, em combinação com moderada dureza da água (90 mg/L  $CaCO_3$ ) sugeriria um efeito tóxico para cladóceros se expostos em tal concentração (RIETZLER; FONSECA; LOPES, 2001).

No caso do zinco, *Daphnia magna* acumula uma quantidade considerada das algas e leveduras contaminadas com este metal (MEMMERT, 1987). Estudos mostraram que concentrações de zinco entre 3,9 mg/L a 13,8 mg/L confirmam o potencial acumulativo deste elemento na biota aquática (RIETZLER; FONSECA; LOPES, 2001). Para organismos de água doce, a concentração letal ( $LC_{50}$ ), determinada através de bioensaios usando espécies residentes sensíveis, é de 0,01 mg/L em 96-horas de exposição (TRAIN, 1979). Em organismos teste *Daphnia magna* pode-se observar toxicidade aguda ( $CE_{50}$ ; 48 horas) entre 0,07-3,58 mg/L de zinco. Em bioensaios usando o peixe *Pimephales promelas* pode-se observar toxicidade aguda ( $CL_{50}$ ; 96 horas) entre 0,24-2,66 mg/L de zinco (ARENZON; NETO; GERBER, 2011). Estudos sobre a toxicidade do zinco mostraram que a *Daphnia magna* é muito sensível a baixas concentrações de zinco, sendo a  $CL_{50}$ ; 96 horas de 0,07 mg/L de zinco. (ATTAR; MALY, 1982). Testes toxicológicos utilizando *Daphnia similis* evidenciam a  $CE_{50}$ ; 24 horas de 2,6 mg/L de zinco (BERTOLETTI; NIPPER; MAGALHÃES, 1992).

A toxicidade do cobre para a vida aquática é dependente da alcalinidade da água. Em alcalinidade baixa, o cobre é geralmente mais tóxico para a vida aquática. Outros fatores afetam a toxicidade: o pH e compostos orgânicos. Relativamente altas

concentrações de cobre podem ser toleradas por peixes adultos por curtos períodos de tempo, o efeito crítico do cobre é maior em peixes jovens (TRAIN, 1979). Concentrações de cobre entre 0,005 mg/L e 0,015 mg/L não causam efeitos deletérios sobre vários organismos aquáticos (RIETZLER; FONSECA; LOPES, 2001).

Em organismos-teste *Daphnia magna* pode-se observar CE<sub>50</sub>; 48 horas entre 0,02-0,10 mg/L de cobre. Em bioensaios usando *Pimephales promelas* observou-se CL<sub>50</sub>; 96 horas entre 0,01-0,33 mg/L de cobre e em alga *Pseudokirchneriella subcaptata* CL<sub>50</sub>; 72 horas entre 0,006-0,02 mg/L de cobre (ARENZON; NETO; GERBER, 2011). Estudos utilizando testes toxicológicos com *Daphnia similis*, a CE<sub>50</sub>; 24 horas foi de 0,026 mg/L de cobre (BERTOLETTI; NIPPER; MAGALHÃES, 1992).

Estudos com *Pseudokirchneriella subcaptata* usando diferentes concentrações de zinco e cobre apontaram que a concentração de clorofila A decresceu significativamente com cobre numa concentração de 0,05 mg/L enquanto que para o zinco a concentração foi de 0,075 mg/L. Zinco e e cobre causam efeitos adversos na fisiologia da microalga determinada através da quantidade de clorofila A (SOTO; GAETE; HIDALGO, 2011).

Bertoletti (2009) estudou a sensibilidade de algumas espécies de peixes de água doce frente a alguns metais, como: cromo hexavalente, cobre, mercúrio e zinco. Observou através dos ensaios realizados que algumas espécies de peixes, como *Danio rerio* e *Poecilia reticulata*, apresentaram-se mais sensíveis ao cobre com CL<sub>50</sub>; 96 horas de 0,028 mg/L e 0,027 mg/L respectivamente.

O níquel causa efeitos adversos na reprodução de microcrustáceos de água doce em concentrações em torno de 0,095 mg/L. A reprodução de peixes é afetada por concentrações de níquel na ordem de 0,73 mg/L. Bioensaios de toxicidade crônica demonstraram que concentrações abaixo de 0,38 mg/L não causam efeitos adversos de sobrevivência, crescimento e reprodução em *Pimephales promelas*. (TRAIN, 1979).

Em organismos teste *Pseudokirchneriella subcaptata* pode-se observar toxicidade aguda para CL<sub>50</sub>; 72 horas entre 0,8 a 1,2 mg/L de níquel (ARENZON; NETO; GERBER, 2011).

Estudos utilizando testes toxicológicos com *Daphnia similis*, a CE<sub>50</sub>; 24 horas foi de 13,4 mg/L de níquel (BERTOLETTI; NIPPER; MAGALHÃES, 1992).

Estudos sobre toxicidade aguda com alevinos de *Pimephales promelas* parecem sugerir que o efeito do pH e/ou da alcalinidade sobre a toxicidade do níquel são relativamente complexos e não são completamente entendidos. Um acréscimo no valor

de pH de 5,5 para 8,5 resulta em um acréscimo de toxicidade do níquel, baseado na redução da  $CL_{50}$ ; 17-dias de 2,4 para 0,56 mg/L, respectivamente. Isto parece sugerir um efeito protetivo do  $H^+$  sobre a toxicidade do zinco (DELEEBEECK; SCHAMPHELAERE; JANSSEN, 2007).

Em peixes, as brânquias são os primeiros alvos dos surfactantes e de outras substâncias tóxicas presentes na água, pois apresentam uma superfície relativamente grande, recoberta por um epitélio fino. Assim o epitélio branquial torna-se um candidato a modelo “in vitro” para a toxicologia aquática (SANDBACKA; CHRISTIANSON; ISOMAA, 2000). Altas concentrações de surfactantes modificam o comportamento de peixes, que passam a apresentar movimentos erráticos, espasmos musculares e torção no corpo (CSERHÁT et al, 2002 *apud* ROMANELLI, 2004).

Nonilfenol etoxilado é um surfactante não iônico produzido a partir da etoxilação do nonilfenol e tem sido largamente utilizado há mais de 40 anos em detergentes. Estudos de toxicidade aguda, baseados na imobilização, com *Daphnia magna* exposta a diferentes concentrações de nonilfenol foram determinados ( $EC_{50}$ ; 24 e 48 horas) 0,30 e 0,19 mg/L, respectivamente (COMBER; WILLIANS; STEWART, 1993).

As algas são mais sensíveis a vários tipos de surfactantes em relação a invertebrados e peixes (WEI et al., 2006). O dodecil sulfato de sódio é um surfactante aniônico, sintético. Os peixes são mais sensíveis aos surfactantes aniônicos, como o dodecil sulfato de sódio e o decil sulfato de sódio, em relação a *Daphnia magna* (SANDBACKA; CHRISTIANSON; ISOMAA, 2000).

Hoje em dia, em quase todo o mundo, a avaliação da qualidade de efluentes não se restringe apenas às análises físico-químicas, mas também inclui avaliações ecotoxicológicas. No Brasil, desde 2005, esse tipo de avaliação foi incorporado na Resolução CONAMA. Assim, vários estudos sobre toxicidade tem sido realizados em efluentes industriais, e valores máximos permissíveis de toxicidade tem sido estipulados para cada fábrica a partir dos órgãos estaduais (FURLEY, 2009).

### 3.8 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

A legislação ambiental para o lançamento dos efluentes líquidos e para a qualidade das águas de corpos receptores é inquestionavelmente um essencial instrumento norteador das estratégias de controle de poluição, tanto a nível do poluidor, quanto dos órgãos ambientais. A sua efetiva implementação é complexa, devido às

dificuldades existentes na transposição das diretrizes legais, do papel para o campo, do órgão ambiental para o poluidor público ou privado, do desejado para o realmente exequível. No país, a escassez de recursos tem causado um distanciamento entre o desejado e o praticado, não só por parte dos poluidores privados (indústrias), mas também por parte dos poluidores públicos (companhias de saneamento municipais e estaduais), bem como pelos próprios órgãos ambientais estaduais (falta de estrutura para a fiscalização de poluidores) (VON SPERLING, 1998).

O distanciamento natural dos problemas de natureza ambiental, em especial dos recursos hídricos, por parte do grande público, exige que ao menos os tomadores de decisão estejam alicerçados por instrumentos que viabilizem as ações de proteção ambiental. Dentre os instrumentos passíveis de uso, encontram-se os dispositivos legais que, com base no conhecimento técnico, permitem o estabelecimento de regras a serem seguidas pela sociedade (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

As peças legais são várias, com abrangência e perenidade diferenciadas em função da autoridade governamental que as emana. Assim, as leis, decretos, resoluções, portarias e outros instrumentos se constituem nos meios para a efetiva utilização das análises ecotoxicológicas. No entanto, situações específicas podem não estar contempladas em peças legais, fato que exige atitudes baseadas no conhecimento científico disponível (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006).

No Brasil, o lançamento de efluentes industriais é regulamentado na esfera federal pela Resolução CONAMA 430/2011. Esta Resolução, de 13 de maio de 2011 em sua redação dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2011).

A Resolução CONAMA 430/2011 limita a concentração de parâmetros convencionais e alguns contaminantes não convencionais nos efluentes lançados, e define que o efluente não poderá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor. Isso já era previsto na Resolução CONAMA 357/2005, que também incorporava a toxicidade como critério para enquadramento dos corpos hídricos superficiais. Porém, a Resolução 430/2011 inovou ao estabelecer na esfera federal, diretrizes para avaliação de efeito tóxico dos efluentes no corpo receptor. A definição dos critérios para avaliação de toxicidade em efluentes industriais era, até então, prerrogativa dos órgãos ambientais estaduais. Mas somente

alguns estados possuem legislação específica, como por exemplo, Rio Grande do Sul e São Paulo (CAFFARO FILHO, 2013).

No estado do Rio Grande do Sul a Resolução CONSEMA 128/06, publicada no Diário Oficial do Estado em dezembro de 2006, estabelece em sua redação sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

A Resolução CONSEMA 129/06, publicada no Diário Oficial do Estado em novembro de 2006, estabelece em sua redação a disposição e definição de critérios e padrões de emissão para toxicidade de efluentes líquidos lançados em águas superficiais do estado do Rio Grande do Sul. Em seu artigo 9º a Resolução institui prazos para adequações das fontes poluidoras quanto ao padrão de emissão para toxicidade a ser definido, em fator de toxicidade (FT), caso a caso, em função da vazão do efluente. O Quadro 1 apresenta a relação entre as vazões e os prazos de adequação estabelecidos no artigo 9º da Resolução. Como a redução da toxicidade dos efluentes industriais não aconteceu ou não atendeu as condições preconizadas na Resolução CONSEMA 129/06 nos prazos estabelecidos, o CONSEMA publicou a Resolução CONSEMA 251/2010, em dezembro de 2010. Esta Resolução resolve em seu artigo 1º sobre a prorrogação por dois anos dos prazos para atendimento aos padrões de emissão de toxicidade determinados pelo artigo 9º da Resolução CONSEMA 129/06.

Quadro 1- Padrões de toxicidade conforme artigo 9º da Resolução Consema 129/2006

<p><b>Efluentes de fontes poluidoras exceto domésticos</b> <b>Q<sub>máx</sub> efluente &lt; 100m<sup>3</sup>/dia</b></p> <p><b>Efluente doméstico</b> <b>10.000 m<sup>3</sup>/dia &lt; Q<sub>máx</sub> efluente &lt; 30.000m<sup>3</sup>/dia</b> <i>(entre 50.000 e 150.000 habitantes)</i></p>	<p><b>Prazo de até 4 (quatro) anos:</b> padrão de emissão para toxicidade a ser definido, em fator de toxicidade (FT), caso a caso, em função da vazão do efluente, vazão mínima do corpo receptor, de acordo com a equação: <b>FT ≤ Q<sub>mín</sub> corpo receptor / 100 Q<sub>máx</sub> efluente.</b>, limitado a um valor máximo de <b>4 (quatro)</b> e mínimo de <b>1 (um)</b>, em ensaios de <b>toxicidade aguda</b> para organismos-teste de pelo menos três diferentes níveis tróficos; <b>Prazo de até 8 (oito) anos:</b> o efluente não deve apresentar toxicidade <b>aguda</b> para organismos-teste de pelo menos três diferentes níveis tróficos, <b>FT=1 (efeito não observado)</b>, <b>Prazo de até 12 (doze) anos:</b> o efluente não deverá apresentar toxicidade <b>crônica</b> para organismos-teste de pelo menos dois diferentes níveis tróficos; <b>Prazo de até 14 (quatorze) anos:</b> o efluente não deve apresentar <b>genotoxicidade</b></p>
<p><b>Efluentes de fontes poluidoras exceto domésticos</b> <b>100m<sup>3</sup>/dia &lt; Q<sub>máx</sub> efluente &lt; 500m<sup>3</sup>/dia</b></p> <p><b>Efluente doméstico</b> <b>30.000m<sup>3</sup>/dia &lt; Q<sub>máx</sub> efluente &lt; 50.000m<sup>3</sup>/dia</b> <i>(entre 150.000 e 250.000 habitantes)</i></p>	<p><b>Prazo de até 4 (quatro) anos:</b> padrão de emissão para toxicidade a ser definido, em fator de toxicidade (FT), caso a caso, em função da vazão do efluente, vazão mínima do corpo receptor, de acordo com a equação: <b>FT ≤ Q<sub>mín</sub> corpo receptor / 100 Q<sub>máx</sub> efluente.</b>, limitado ao valor máximo de <b>4 (quatro)</b> e mínimo de <b>1 (um)</b>, em ensaios de <b>toxicidade aguda</b> para organismos-teste de pelo menos três diferentes níveis tróficos; <b>Prazo de até 8 (oito) anos:</b> o efluente não deve apresentar toxicidade <b>aguda</b> para organismos-teste de pelo menos três diferentes níveis tróficos, <b>FT=1 (efeito não observado)</b>; <b>Prazo de até 10 (dez) anos:</b> o efluente não deve apresentar toxicidade <b>crônica</b> para organismos-teste de pelo menos dois diferentes níveis tróficos.; <b>Prazo de até 12 (doze) anos:</b> o efluente não deve apresentar <b>genotoxicidade</b></p>

(continuação)

<p><b>Efluentes de fontes poluidoras exceto domésticos</b> <b>500m<sup>3</sup>/dia &lt; Q<sub>máx</sub> efluente &lt; 1000m<sup>3</sup>/dia</b></p> <p><b>Efluente doméstico</b> <b>50.000m<sup>3</sup>/dia &lt; Q<sub>máx</sub> efluente</b> <i>(mais de 250.000 habitantes)</i></p>	<p><b>Prazo de até 4 (quatro) anos:</b> padrão de emissão para toxicidade a ser definido, em fator de diluição (FT), caso a caso, em função da vazão do efluente, vazão mínima do corpo receptor, de acordo com a equação: <b>FT ≤ Q<sub>mín</sub> corpo receptor / 100 Q<sub>máx</sub> efluente</b>, limitado ao valor máximo de <b>4 (quatro)</b> e mínimo de <b>1 (um)</b>, em ensaios de <b>toxicidade aguda</b> para organismos-teste de pelo menos três diferentes níveis tróficos; <b>Prazo de até 6 (seis) anos:</b> o efluente não deve apresentar toxicidade <b>aguda</b> para organismos-teste de pelo menos três diferentes níveis tróficos, <b>FT=1 (efeito não observado)</b>; <b>Prazo de até 8 (oito) anos:</b> o efluente não deve apresentar toxicidade <b>crônica</b> para organismos-teste de pelo menos dois diferentes níveis tróficos; <b>Prazo de até 10 (dez) anos:</b> o efluente não deve apresentar <b>genotoxicidade</b>.</p>
<p><b>Efluentes de fontes poluidoras exceto domésticos</b> <b>1.000m<sup>3</sup>/dia &lt; Q<sub>máx</sub> efluente &lt; 10.000m<sup>3</sup>/dia</b></p>	<p><b>Prazo de até 2 (dois) anos:</b> o efluente não deve apresentar <b>toxicidade aguda</b>, expressa em fator de toxicidade, em ensaios de toxicidade para organismos teste de pelo menos três diferentes níveis tróficos, <b>FT=1 (efeito não observado)</b>; <b>Prazo de até 4 (quatro) anos:</b> o efluente não deve apresentar toxicidade <b>crônica</b> para organismos-teste de pelo menos dois diferentes níveis tróficos; <b>Prazo de até 8 (oito) anos:</b> o efluente não deve apresentar <b>genotoxicidade</b>.</p>
<p><b>Efluentes de fontes poluidoras exceto domésticos</b> <b>10.000m<sup>3</sup>/dia &lt; Q<sub>máx</sub> efluente</b></p>	<p><b>Prazo de até 2 (dois) anos:</b> o efluente não deve apresentar toxicidade <b>crônica</b> para organismos-teste de pelo menos dois diferentes níveis tróficos e não deve apresentar <b>genotoxicidade</b>.</p>

Fonte: RIO GRANDE DO SUL (2006).

Em janeiro de 2012 a FEPAM (Fundação Estadual de Proteção Ambiental) através da Portaria FEPAM nº 003-2012, estabelece os critérios e prazos para as fontes poluidoras atenderem ao que estabelece a Resolução CONSEMA nº 251/2010. Nesta Portaria, em seu artigo 1º, as fontes geradoras deverão apresentar periodicamente ao órgão ambiental competente, relatório e cronograma de ações visando o atendimento da Resolução CONSEMA 129/06.

A Resolução CONSEMA nº 287/2014, publicada em outubro de 2014, estabelece novo prazo de atendimento ao limite de emissão de toxicidade crônica estabelecida pela Resolução CONSEMA nº 126/2006. O artigo 2º estabelece a frequência de entregas de ensaios e relatórios para fontes geradoras com vazão de efluente inferiores a 1000 m<sup>3</sup>/dia e que apresentem ausência de toxicidade aguda para organismos-teste de pelo menos três níveis tróficos.

## 4 METODOLOGIA

Este estudo foi realizado na Estação de Tratamento de Efluentes Industriais (ETE) de uma indústria metalúrgica situada no município de Caxias do Sul (RS). O efluente é gerado a partir dos descartes de banhos da linha de fosfatização, que é utilizada como tratamento superficial.

As amostras foram coletadas na saída do tanque de tratamento e ocorreram em três etapas. A primeira (Etapa 1) incluiu as análises físicas e químicas e toxicológicas de amostras coletadas entre outubro de 2010 e novembro de 2012, anterior às modificações realizadas na linha de tratamento superficial. A segunda (Etapa 2), efetuada entre julho e setembro de 2013, apresenta os resultados após as alterações efetuadas na linha de tratamento superficial. A terceira (Etapa 3) mostra a caracterização física e química e toxicológica do efluente entre janeiro de 2014 e fevereiro de 2015, depois de executadas adequações no tratamento de efluentes. Entre as 14 amostras de efluente tratado analisadas, sete pertencem a Etapa 1 (Amostras 1 a 7); duas a Etapa 2 (Amostras 8 e 9) e cinco a Etapa 3 (Amostras 10 a 14).

### 4.1 FOSFATIZAÇÃO

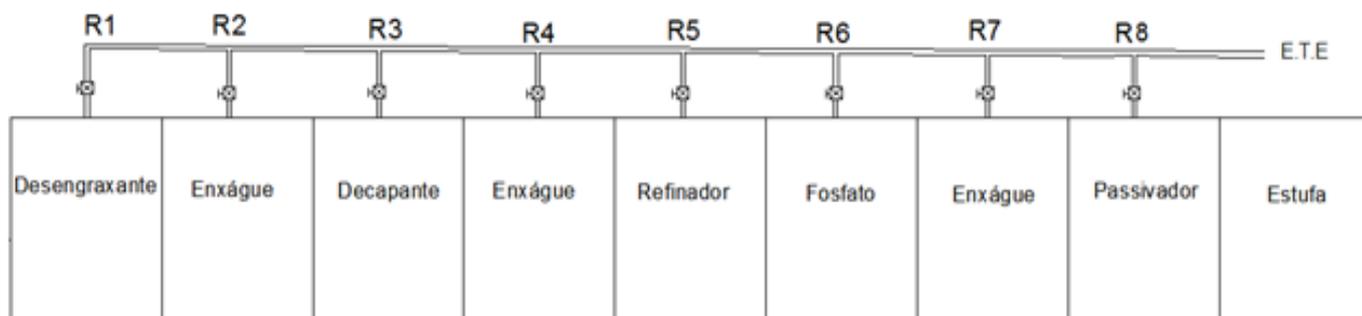
A empresa adotou o processo de fosfatização por meio de fosfato de zinco aplicado por imersão, como processo de tratamento superficial antes da pintura a pó. O processo possui nove etapas: desengraxe, enxágue, decapagem, enxágue, refinamento, fosfatização, enxágue, passivação e secagem. A linha de fosfatização no que se refere ao número de estágios e aos produtos químicos está consolidada há anos como processo de tratamento superficial na empresa e não sofreu mudanças. No período anterior à abril de 2013 havia problemas na linha de tratamento superficial que dificultavam os descartes de banhos, a limpeza e manutenção do fosfato (Etapa 1). Após esse período, houve alterações no processo que possibilitaram melhorias na qualidade das peças fosfatizadas e no descarte de banhos para posterior tratamento (Etapa 2).

#### 4.1.1 Etapa 1: Processo de fosfatização

O processo de tratamento superficial, até abril de 2013 não incluía filtro prensa ou outro tipo de filtro no tanque de fosfato para separação da lama formada na fosfatização das peças. Todos os banhos eram enviados para a estação de tratamento de

efluentes (ETE), com exceção do banho de fosfato, que não sofre descarte, a não ser que ocorra contaminação (Figura 2).

Figura 2- Sequência da linha de tratamento superficial anterior às modificações (Etapa 1)



R: registro

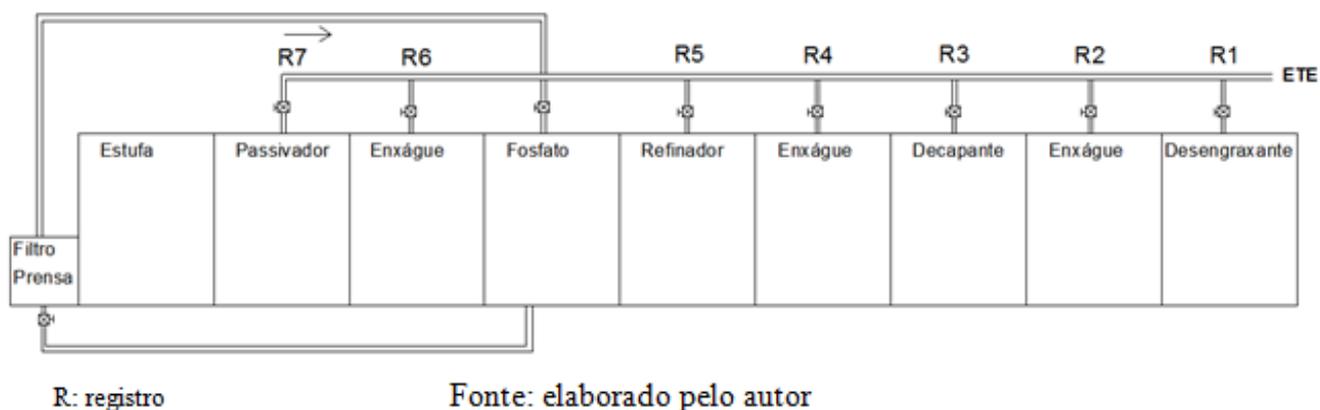
Fonte: elaborado pelo autor

A limpeza do banho de fosfato era feita manualmente, por meio de bomba, semanalmente ou quinzenalmente. A lama decantada contendo metais era encaminhada, via tubulação, para a ETE onde era tratada juntamente com o efluente bruto. A falta de regularidade das trocas dos banhos era comum (até três semanas sem renovação) e algumas peças de conformação difícil promoviam arraste de um banho para outro com aumento da concentração de contaminantes nos enxágues. O descarte dos banhos ocorria de forma aleatória, sem planejamento sequencial.

#### 4.1.2 Etapa 2: Mudanças no processo de fosfatização

A reformulação da linha de tratamento superficial (Figura 3) foi realizada entre abril e junho de 2013 com instalação de um filtro prensa no tanque de fosfato, aquisição de tanques novos e melhorias nas tubulações de entrada e saída de água (Etapa 2).

Figura 3- Sequência da linha de fosfatização após mudanças no processo de tratamento superficial com instalação do filtro prensa no banho de fosfato (Etapa 2)



O banho de fosfato passou a ser filtrado de duas a três vezes por semana e a lama formada no processo de fosfatização passou a ser retida no filtro prensa. Essa lama é acondicionada em uma caçamba metálica na ETE, posteriormente, encaminhada ao aterro industrial.

Foi feito um estudo com carvão em pó na ETE para adequação das medidas de surfactantes. Foram tratadas 11 bateladas de efluente bruto. A cada batelada foi fixada uma quantidade de carvão, variando-se o tempo de mistura. Depois de tratado, uma alíquota de efluente era enviada ao laboratório para análise da concentração de surfactantes. O estudo avaliou a quantidade de carvão em pó e o tempo de agitação da mistura do efluente com carvão na redução de surfactantes. A partir deste estudo estabeleceu-se a quantidade mínima de 12 Kg de carvão em pó em cada batelada de efluente tratado, bem como o tempo de agitação da mistura que passou a ser, no mínimo 70 minutos.

#### 4.2 ETAPA 3: ADEQUAÇÕES NO TRATAMENTO DE EFLUENTES E CONTROLE ANALÍTICO

Alterações foram feitas na sequência de descarte do efluente bruto. A frequência dos descartes dos banhos passou a ter periodicidade semanal, sendo encaminhados, via tubulação, à ETE. No período anterior à Etapa 3 o controle de pH do efluente tratado, antes do descarte, era realizado na ETE, utilizando-se fita indicadora Merck. A partir desta fase, o controle de pH e temperatura passou a ser monitorado no laboratório da

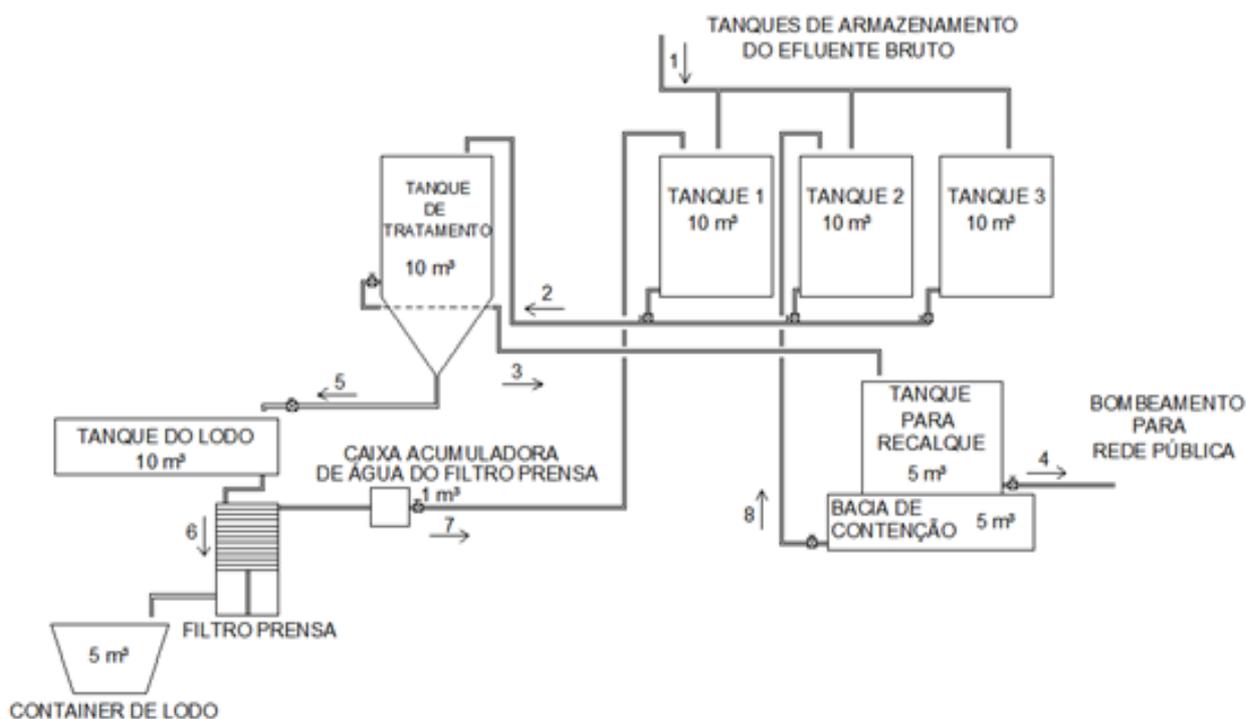
empresa, por meio de um phmetro (Quimis, modelo Q400AS). O descarte na rede pública ocorre se o pH do efluente tratado estiver dentro dos limites de emissão legais.

#### 4.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES

O sistema de tratamento de efluentes na empresa é em bateladas (Figura 4). O sistema consiste em coletar os despejos da linha de banhos através da gravidade para tanques de acúmulo. Este efluente é bombeado para o tanque de reação, tipo Dortmund, onde são executadas as operações de neutralização, coagulação, floculação e decantação. Ainda mostrado na Figura 4, o lodo (5) fica armazenado em um tanque adensador antes da filtração, enquanto o lodo prensado (6) é acondicionado em uma caçamba metálica. O efluente filtrado (7) retorna para o tanque de acúmulo número 1 e, em caso de acidente, o efluente bruto é armazenado na bacia de contenção e retorna para o tanque de acúmulo número 2 (8).

A capacidade de tratamento semanal da ETE, estabelecida na licença de operação do empreendimento, expedida pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental-FEPAM, é de 25 m<sup>3</sup>. O Fator de Toxicidade (FT) permitido para descarte do efluente tratado é  $\leq FT 4$ .

Figura 4 - Fluxograma do sistema de tratamento de efluentes. 1: entrada do efluente bruto; 2: entrada do efluente bruto no tanque de tratamento; 3: saída do efluente tratado; 4: bombeamento para rede pública; 5: descarte do lodo; 6: prensagem do lodo; 7: retorno do filtrado para tanque de armazenamento; 8: retorno de efluente para bacia de contenção em caso de derramamento acidental



Fonte: elaborado pelo autor

#### 4.4 IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS QUÍMICOS

Os componentes químicos dos produtos utilizados na montagem dos banhos constam nas fichas de segurança. As fichas de informações de segurança de produto químico (FISPQ) são emitidas pelo fornecedor dos produtos químicos usados no processo produtivo e no tratamento de efluentes. As fichas permitem conhecer as composições qualitativas dos principais insumos (Tabela 1). Alguns componentes usados na formulação dos produtos químicos, bem como o percentual desses componentes são sigilosos e, portanto não disponibilizados pelo fabricante.

Tabela 1- Matérias primas utilizadas na composição dos produtos químicos utilizados no processo de fosfatização segundo as FISPQ fornecidas pelo fabricante dos produtos

Etapa	Matérias primas usadas nos produtos químicos
Desengraxante	Soda cáustica, ácido sulfônico, metassilicato de sódio e nonilfenoletoxilado
Decapagem ácida	Ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido fosfórico
Refinamento	Carbonato de sódio, sais de titânio
Fosfatização	Ácido fosfórico, óxido de zinco, ácido nítrico
Passivação	Carbonato de sódio, metassilicato de sódio

Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 2 mostra a composição química dos produtos utilizados no tratamento de efluentes.

Tabela 2: Etapas do processo de tratamento de efluentes e as matérias primas dos produtos químicos

Etapa	Matérias primas dos produtos
Coagulação	Cloreto férrico, ácido nítrico
Floculação	Poliacrilamida aniônica
Acidificação	Ácido sulfúrico, poliacrilamida aniônica
Alcalinização	Soda cáustica e hidróxido de cálcio
Controle de espumas	Óleo de mamona

Fonte: fabricante dos produtos químicos

#### 4.5 ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS

Os parâmetros físicos e químicos analisados foram estabelecidos pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM) através da licença de operação. Os parâmetros físicos e químicos a serem controlados antes do despejo no corpo receptor foram: alumínio, chumbo, cianeto, cobre, cromo total, DBO<sub>5</sub>, DQO, ferro total, fósforo total, níquel, óleos e graxas, pH, sólidos sedimentáveis, sólidos suspensos, surfactantes e zinco. As amostras do efluente tratado foram recolhidas na saída do tanque de tratamento. Não houve periodicidade nas coletas do efluente tratado.

#### 4.6 ANÁLISES TOXICOLÓGICAS

Na licença de operação da unidade industrial consta a verificação do potencial tóxico do efluente tratado. Esses parâmetros são estabelecidos de acordo com a Resolução CONSEMA 129/2006. Organismos aquáticos pertencentes a diferentes níveis tróficos foram utilizados para este fim. Os níveis tróficos utilizados no ensaio foram: produtores (algas), consumidores primários (microcrustáceos) e consumidores secundários (peixes). Como produtor primário foi usado o organismo-teste *Pseudokirchneriella subcaptata*, sendo o ensaio feito a partir da norma ABNT NBR 12648/2011. Os microcrustáceos da espécie *Daphnia magna*, representam o nível dos consumidores primários e o ensaio foi realizado seguindo a norma ABNT NBR 12713/2009. O peixe *Pimephales promelas* representa o terceiro nível trófico e os ensaios foram realizados com base na norma ABNT NBR 15088/2011. Foram coletadas 14 amostras

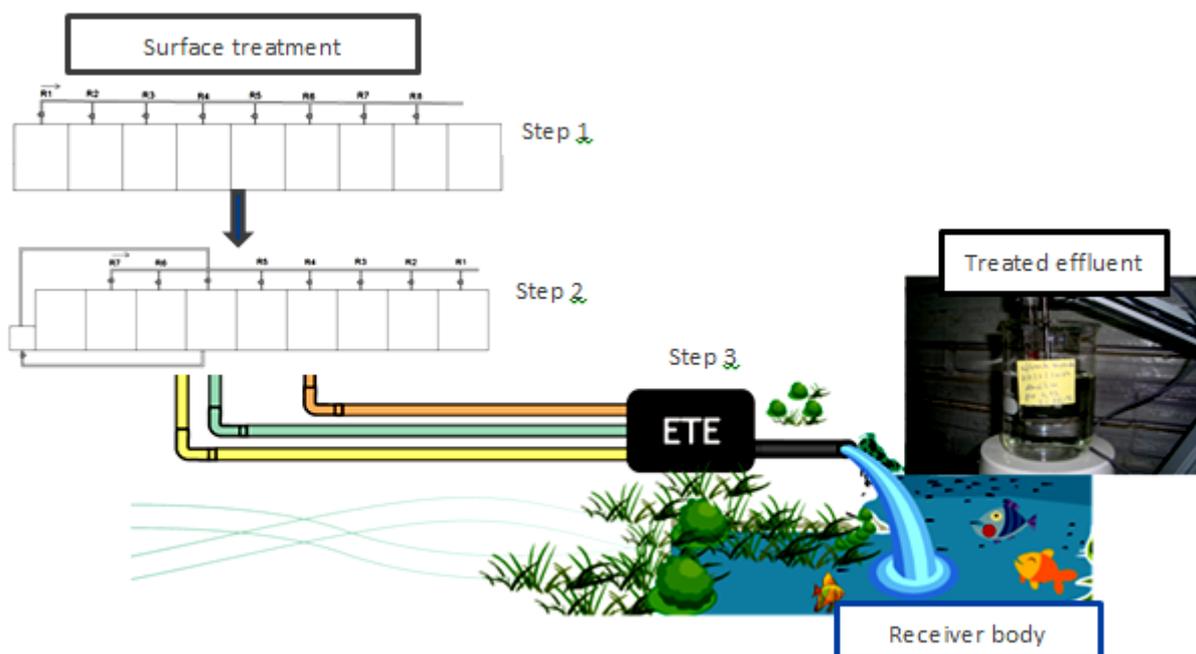
#### 4.7 RELAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICAS, QUÍMICAS E TOXICOLÓGICAS

Foi feita a relação entre as análises físicas, químicas e ecotoxicológicas a partir dos resultados obtidos através do uso de ferramentas estatísticas. A avaliação estatística do conjunto de variáveis analisadas foi executada ao final da coleta das 14 amostras. A análise dos dados foi feita com o auxílio do programa SPSS 11.5. A normalidade dos dados foi testada usando o teste de Kolmogorov-Smirnov. A partir desta, foi feita análise de correlação múltipla, aplicando o método de Spearman e regressão múltipla, tendo o FT como variável dependente para cada nível trófico.

## **5 RESULTADOS/ARTIGOS**

São apresentados os resultados do estudo em dois artigos. O primeiro artigo intitulado “Mecanismos para Ajuste de Parâmetros Físico-Químicos de Efluente Tratado de Indústria Metalúrgica à Legislação Ambiental” foi submetido à Revista Química Nova em 28 de maio de 2015, conforme comprovante de submissão em anexo. O segundo artigo intitulado “Resposta da Toxicidade à Adequação de Parâmetros Físicos e Químicos de Efluente Industrial à Legislação” será submetido à Revista Engenharia Sanitária e Ambiental.

## 5.1 ARTIGO 1



**Adequacy of physicochemical parameters of industrial effluent to the environmental legislation after the changes were performed in the surface treatment and at ETE.**

**MECANISMOS PARA AJUSTE DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE EFLUENTE TRATADO DE INDÚSTRIA METALÚRGICA À LEGISLAÇÃO AMBIENTAL**

**Carina Rejane Carvalho Chissini<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup>Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais, Universidade de Caxias do Sul, 95070-560 Caxias do Sul – RS, Brasil

**Dra. Rosane Maria Lanzer<sup>b</sup>**

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais, Universidade de Caxias do Sul, 95070-560 Caxias do Sul – RS, Brasil

-----*marque uma alternativa, não apague o texto em azul*-----

-----  
( ) Manuscrito com material suplementar

( X ) Manuscrito sem material suplementar  
-----

-----  
\*e-mail: [carinachissini@terra.com.br](mailto:carinachissini@terra.com.br)

MECHANISMS FOR ADJUSTMENT OF PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS OF  
TREATED EFFLUENT IN THE METALLURGICAL INDUSTRY TO THE  
ENVIRONMENTAL LEGISLATION

The environmental problems generated by the increasingly growing number of industrial waste contaminated with heavy metals and other pollutants in receiving bodies, combined to a greater restriction of environmental laws, has stimulated the search for more efficient and cost-effective methods for the treatment of effluents. The aim of this study was adapting the physicochemical parameters of the treated effluent in the metallurgical industry to the environmental legislation. Fourteen analyses, divided into three stages, were performed: the first stage presents the result of physicochemical analyses made before the changes in the line of surface treatment; the second stage assesses the physicochemical measures after adding a filter press to the phosphate process; the third stage shows the physicochemical characterization after the modifications in the treatment of effluents were made. Metals and surfactants were the main parameters to be adjusted. The installation of the filter press in stage 2, made possible the reduction of nickel, iron and zinc. The use of powdered coal in stage 3 was effective in reducing the surfactants, having determined the amount and mixing time. The modifications performed showed good results for adequacy of effluent to the environmental legislation.

Keywords: Effluent treatment, industrial effluent, surfactants, metals.

## INTRODUÇÃO

Os graves problemas ambientais gerados pelo aumento crescente de despejos industriais contaminados com metais pesados nos rios e mares, aliado às leis ambientais cada vez mais rigorosas, tem estimulado a pesquisa, visando à obtenção de métodos mais eficientes e de baixo custo no tratamento de efluentes industriais.<sup>1</sup>

Os métodos tradicionais empregados para remoção de metais pesados de efluentes, como precipitação química, oxidação/redução, filtração, processos eletroquímicos, adsorção com carvão ativado ou resinas de troca iônica nem sempre são adequados. Em alguns casos, esses métodos não são efetivos ou seu custo é proibitivo, especialmente quando os metais presentes estão em baixas concentrações.<sup>2</sup>

Para que as impurezas contidas no efluente bruto sejam removidas é preciso alterar as propriedades físicas e químicas, por meio de um processo de coagulação, geralmente realizado com sais de alumínio e ferro, do qual resultam dois fenômenos: o primeiro, fundamentalmente químico, consiste nas reações do coagulante com a água e na formação de espécies hidrolisadas com a carga positiva, dependendo da concentração do metal e do pH final da mistura; o segundo, essencialmente físico, consiste no transporte das espécies hidrolisadas, para que haja contato com as impurezas presentes na água. Este processo depende de características como pH, temperatura, quantidade de impurezas, agitação e tempo de reação.<sup>3</sup>

A legislação ambiental para o controle do lançamento dos efluentes líquidos e da qualidade das águas de corpos receptores é, inquestionavelmente, um essencial instrumento norteador das estratégias de controle de poluição, tanto a nível do poluidor, quanto dos órgãos de fiscalização ambiental. A sua implementação é complexa, devido às dificuldades existentes na transposição das diretrizes legais, do papel para o campo, do órgão ambiental para o poluidor público e privado, do desejado para o realmente exequível.<sup>4</sup>

No estado do Rio Grande do Sul a Resolução CONSEMA 128/06<sup>5</sup>, publicada no Diário Oficial do Estado em dezembro de 2006, estabelece em sua redação sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais neste estado.

O objetivo deste estudo foi ajustar parâmetros físicos e químicos do efluente tratado de indústria metalúrgica aos padrões legais estabelecidos para seu descarte.

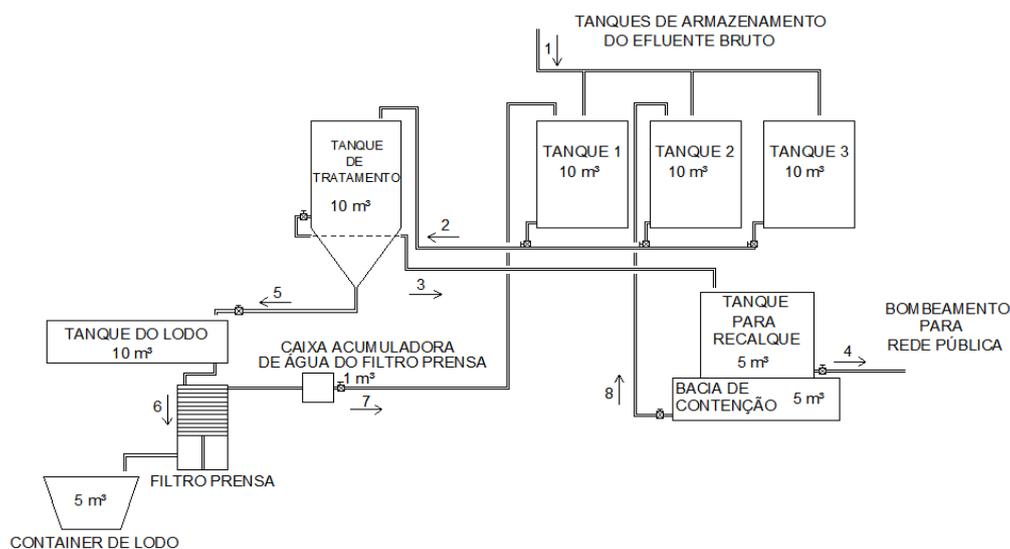
## PARTE EXPERIMENTAL

### Descrição do objeto de estudo

O objeto de estudo foi o efluente de uma indústria metalúrgica situada no município de Caxias do Sul (RS). Este efluente é gerado a partir dos despejos de banhos da linha de fosfato de zinco e, que após descarte, é tratado na estação de tratamento de efluentes.

### Tratamento de efluentes

O sistema de tratamento de efluentes é em bateladas. Conforme a Figura 1, após entrada do efluente bruto (1), este é bombeado para o tanque de tratamento (2) onde ocorrem as reações de coagulação, neutralização, floculação e decantação e a água tratada (3) sofre descarte na rede pública (4).



**Figura 1.** Fluxograma do sistema de tratamento de efluentes. 1: entrada do efluente bruto; 2: entrada do efluente bruto no tanque de tratamento; 3: saída do efluente tratado; 4: bombeamento para rede pública; 5: descarte do lodo; 6: prensagem do lodo; 7: retorno do filtrado para tanque de armazenamento; 8: retorno de efluente para bacia de contenção em caso de derramamento acidental

Ainda mostrado na Figura 1, o lodo (5) fica armazenado em um tanque adensador antes da filtração, enquanto o lodo prensado (6) é acondicionado em uma caçamba metálica. O efluente filtrado (7) retorna para o tanque de acúmulo número 1 e, em caso de acidente, o efluente bruto é armazenado na bacia de contenção e retorna para o tanque de acúmulo número 2 (8). São tratados, em média, 25 m<sup>3</sup> por semana.

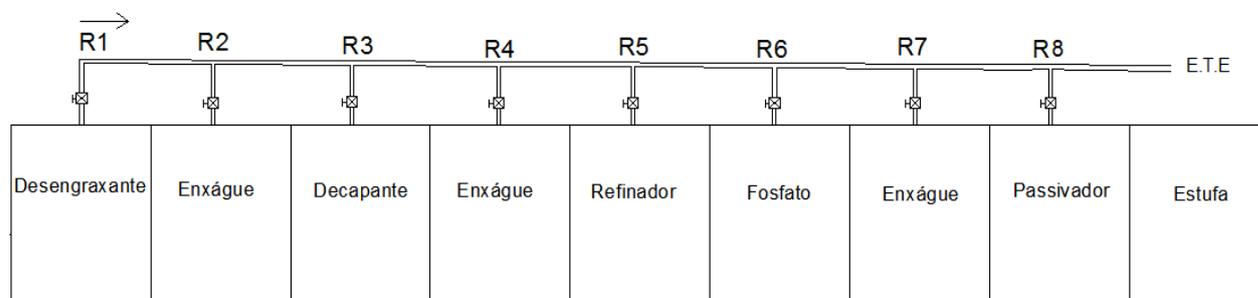
O tratamento do desengraxante, quando saturado em óleos e graxas, não é realizado na ETE, o tratamento ocorre em um evaporador, numa empresa terceirizada.

### Processos e amostragem

As análises do efluente tratado, realizadas para monitorar a eficiência do sistema de tratamento, estão divididas em três etapas. A primeira (Etapa 1) incluiu as análises físicas e químicas de amostras coletadas no período entre outubro de 2010 e novembro de 2012, anterior às modificações realizadas na linha de tratamento superficial. A segunda (Etapa 2), realizada após alterações feitas na linha de tratamento superficial, apresenta os resultados das análises feitas entre julho e setembro de 2013. A terceira (Etapa 3) mostra a caracterização física e química do efluente entre janeiro de 2014 e fevereiro de 2015, depois de executadas adequações no tratamento de efluentes. Entre as 14 amostras de efluente tratado analisadas, sete pertencem à Etapa 1 (Amostras 1 à 7); duas à Etapa 2 (Amostras 8 e 9) e cinco à Etapa 3 (Amostras 10 à 14).

### Etapa 1: Processo de fosfatização

O processo de fosfatização, utilizado como tratamento superficial, até abril de 2013 (Etapa 1), não incluía filtro prensa ou outro tipo de filtro no tanque de fosfato para separação da lama formada na fosfatização das peças. Todos os banhos eram enviados para a estação de tratamento de efluentes (ETE), com exceção do banho de fosfato, que não sofre descarte, a não ser que ocorra contaminação (Figura 2).



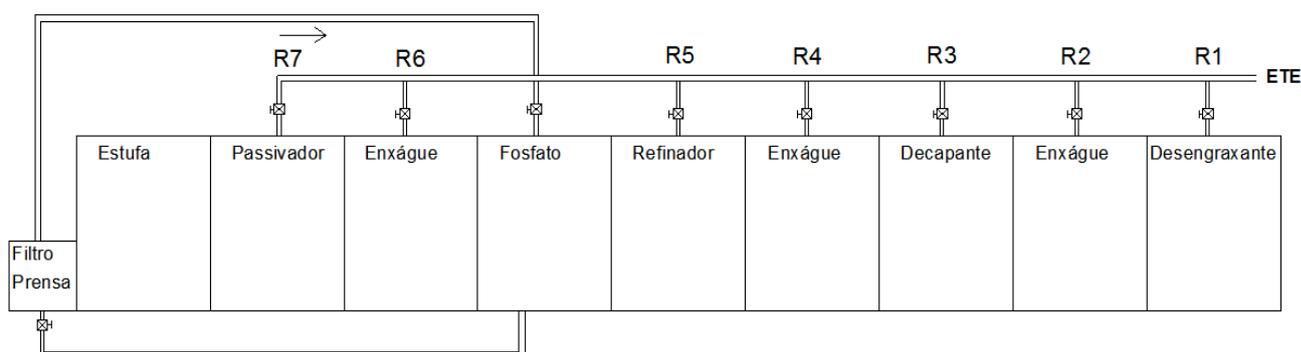
R: registro

**Figura 2.** Sequência do processo de fosfatização anterior às modificações (Etapa 1)

A limpeza do banho de fosfato era feita manualmente, por meio de bomba, semanalmente ou quinzenalmente. A lama decantada contendo metais era encaminhada, via tubulação, para a ETE onde era tratada juntamente com o efluente bruto. A falta de regularidade das trocas dos banhos era comum (até três semanas sem renovação) e algumas peças de conformação difícil promoviam arraste de um banho para outro com aumento da concentração de contaminantes nos enxágues. O descarte dos banhos ocorria de forma aleatória, sem planejamento sequencial.

## Etapa 2: Mudanças no processo de fosfatização

A reformulação da linha de tratamento superficial (Figura 3) foi realizada entre abril e junho de 2013 com instalação de um filtro prensa no tanque de fosfato, aquisição de tanques novos e melhorias nas tubulações de entrada e saída de água (Etapa 2).



R: registro

**Figura 3.** Sequência da linha de fosfatização após mudanças no processo de tratamento superficial com instalação do filtro prensa no banho de fosfato (Etapa 2)

O banho de fosfato passou a ser filtrado de duas a três vezes por semana e a lama formada no processo de fosfatização passou a ser retida no filtro prensa. Essa lama é acondicionada em uma caçamba metálica na ETE, posteriormente, encaminhada ao aterro industrial.

Foi feito um estudo com carvão em pó na ETE. Foram tratadas 11 bateladas de efluente bruto. A cada batelada foi fixada uma quantidade de carvão, variando-se o tempo de mistura. Depois de tratado, uma alíquota de efluente era enviada ao laboratório para análise da concentração de surfactantes.

### **Etapa 3: Adequações no sistema de tratamento de efluentes e controle analítico**

Alterações foram feitas na sequência de descarte do efluente bruto. A frequência dos descartes dos banhos passou a ter periodicidade semanal, sendo encaminhados, via tubulação, à ETE.

No período anterior à Etapa 3 o controle de pH do efluente tratado, antes do descarte, era realizado na ETE, utilizando-se fita indicadora Merck. A partir desta fase, o controle de pH e temperatura passou a ser monitorado no laboratório da empresa, por meio de um phmetro (Quimis, modelo Q400AS). O descarte na rede pública ocorre se o pH do efluente tratado estiver dentro dos limites de emissão legais.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

As modificações no meio aquático ocorrem em função do lançamento, descarga ou emissão de substâncias em qualquer estado químico, de maneira a prejudicar, direta ou indiretamente, as propriedades naturais da água. Entre essas substâncias destacam-se as orgânicas e as inorgânicas (resíduos não biodegradáveis).<sup>6</sup> O tratamento físico-químico preliminar permite uma certa depuração dos efluentes. Contudo, os compostos poluentes não são destruídos, pois estes processos somente promovem uma transferência da fase, no caso dos efluentes do meio aquoso para o sólido, persistindo o problema do ponto de vista ambiental.<sup>7</sup> O grau de tratamento de efluentes (ou despejos) depende de dois fatores básicos: da qualidade desses efluentes antes de serem lançados no corpo receptor e da legislação ambiental em vigor que regula os padrões de qualidade do efluente para o seu lançamento em um determinado corpo receptor.<sup>8</sup>

Os resultados apresentados estão divididos nas três etapas do estudo realizado ao longo de outubro de 2010 à fevereiro de 2015. As análises físicas e químicas foram realizadas, juntamente com as análises toxicológicas, em laboratórios credenciados junto ao órgão ambiental.

### **Etapa 1: Anterior às modificações no processo de fosfatização**

A Etapa 1 inclui resultados de análises de sete amostras (Tabela 1) correspondendo ao período anterior às modificações executadas no processo de fosfatização, como mostrado na Figura 2.

A Amostra 1 (Tabela1) apresentou valores em desacordo com a legislação ambiental para os parâmetros: demanda bioquímica de oxigênio ( $DBO_5$ ), demanda química de oxigênio (DQO) e fósforo total. A  $DBO_5$  e a DQO indicam a magnitude do consumo de oxigênio (em  $mg.L^{-1}$ ) pelas bactérias na estabilização da matéria orgânica.<sup>9</sup> A  $DBO_5$  é utilizada na determinação do grau de poluição dos cursos d'água, no estudo de cargas poluidoras e na avaliação da eficiência dos sistemas de tratamento.<sup>10</sup> Por outro lado, a DQO engloba a parcela de matéria orgânica estabilizada quimicamente e seu valor é sempre maior quando comparado à  $DBO_5$ .<sup>9</sup> A relação DQO/ $DBO_5$  pode trazer informações importantes sobre a natureza de um efluente. Valores na faixa de 1,5 a 2,5 sugerem que os poluentes presentes no efluente sejam majoritariamente biodegradáveis.<sup>8</sup> A relação entre DQO e  $DBO_5$  encontrada na Amostra 1 é de 2,3, o que indica que o efluente tratado pode ser biodegradado.

O fósforo é apontado como o principal responsável pelo enriquecimento nutricional dos mananciais de abastecimento público, desencadeando através do fenômeno de eutrofização, a floração de grupos de algas produtoras de toxinas e, a sua remoção passa a ter significado para a saúde pública e ao meio ambiente.<sup>11</sup>

O potencial hidrogeniônico (pH) consiste na concentração de íons  $H^+$  nas águas e representa a intensidade das concentrações ácidas ou alcalinas do ambiente aquático. Constitui o parâmetro de maior frequência de monitoramento na rotina operacional das estações de tratamento.<sup>9</sup> O pH é uma variável ambiental importante, apesar da dificuldade de ser feita sua interpretação, pois é grande o número de fatores que podem influenciá-lo.<sup>12</sup> Em pH acima de 9, o efeito é a precipitação de sais metálicos que são dissolvidos em pH mais baixos.<sup>13</sup> O meio básico favorece a precipitação das formas particuladas e coloidais e a decantação dos metais nos sedimentos.<sup>14</sup> O pH influi no grau de solubilidade de diversas substâncias, na distribuição das formas livre e ionizada de diversos compostos químicos, definindo inclusive o potencial de toxicidade de vários elementos.<sup>9</sup> Valores de pH entre 4,0 a 6,5, de modo geral, possibilitam maior disponibilidade dos metais em ecossistemas aquáticos.<sup>15</sup> Na Amostra 2 (Tabela 1) o valor do pH, cuja medida foi 9,36, não atendeu aos padrões legais.

Os metais (ferro, níquel e zinco), surfactantes, sólidos suspensos e DQO foram responsáveis pelo não atendimento aos padrões legais da Amostra 3 (Tabela 1). O valor encontrado da relação DQO/ $DBO_5$  para a Amostra 3 foi de 6,04, indicando um efluente de difícil degradabilidade. Os metais pesados, presentes nos efluentes industriais, reduzem a capacidade autodepurativa das águas, devido à ação tóxica que eles exercem

sobre os microrganismos. Esses microrganismos são os responsáveis pela recuperação das águas, através da decomposição dos materiais orgânicos que nelas são lançados.<sup>1</sup> O ferro é fator limitante à vida de certas bactérias que o utilizam como matéria oxidável, transformando o carbonato ferroso em férrico. Existem bactérias que são capazes de oxidar o ferro podendo promover alterações na cor das águas<sup>3</sup>. O níquel causa efeitos adversos na reprodução de microcrustáceos de água doce em concentrações em torno de 0,095 mg.L<sup>-1</sup>.<sup>16</sup> A reprodução de peixes é afetada por concentrações de níquel na ordem de 0,73 mg.L<sup>-1</sup>.<sup>16</sup> O zinco é essencial à vida, porém causa efeitos adversos à biota aquática em caso de longas exposições.<sup>17</sup>

A existência de sólidos em suspensão na água resulta na turbidez, onde há diminuição da transparência e redução da transmissão da luz no meio. A turbidez pode ser provocada por flóculos ou substâncias como: zinco, ferro e compostos de manganês.<sup>3</sup> Na Amostra 3, as concentrações de ferro e zinco foram muito elevadas o que pode justificar o elevado valor dos sólidos em suspensão.

Dentre os parâmetros físicos e químicos analisados na Amostra 4 (Tabela 1), a concentração de surfactantes foi a única medida que ficou acima do permitido. Os surfactantes exibem uma combinação de limpeza, emulsificação, solubilização e propriedades dispersantes.<sup>18</sup> Eles são compostos presentes no banho desengraxante. Os parâmetros físicos e químicos chumbo, zinco e sólidos suspensos estão acima dos limites permitidos na Amostra 5 (Tabela 1). Na sua interação com organismos aquáticos, o chumbo apresenta características toxicológicas comuns a outros metais (por exemplo, induz anemia e danos ao rim) e também alguns efeitos específicos.<sup>19</sup> A origem do chumbo no efluente industrial é decorrente da solda efetuada nos tanques de combustível fabricados.

Observou-se na Amostra 6 que a concentração de ferro e a medida do pH estão acima dos padrões de lançamento definidos na legislação (Tabela 1). O elevado teor de ferro contido no efluente tratado é proveniente do processo de fosfatização uma vez que constitui um dos metais que compõe a lama de fosfato. A lama é formada através da adição de nitrito de sódio no tanque de fosfatização, fazendo com que o ferro precipite na forma de Fe<sup>+3</sup>, dando origem a um material sólido que se deposita no fundo do tanque chamado de borra ou lama de fosfato.<sup>20</sup>

Na Amostra 7, analisada em novembro de 2012, as medidas de surfactantes e fósforo divergiram dos parâmetros legais (Tabela 1).

Nesta etapa do estudo, Etapa 1, não era utilizado carvão em pó no tratamento do efluente, o que pode justificar o não enquadramento à legislação de algumas amostras quanto aos valores de surfactantes. O envio da lama de fosfato para a ETE, a baixa frequência e irregularidade nas trocas de banhos somadas a falta de sequência dos descartes podem justificar a presença ou ausência de alguns contaminantes no efluente tratado.

**Tabela 1.** Análises físico-químicas do efluente tratado entre outubro de 2010 e novembro de 2012. Os valores em negrito não atendem a Resolução CONSEMA 128/06

Parâmetros físico-químicos	Amostra 1 26/10/2010	Amostra 2 06/07/2011	Amostra 3 26/10/2011	Amostra 4 26/12/2011	Amostra 5 23/04/2012	Amostra 6 17/07/2012	Amostra 7 19/11/2012	Padrão de Emissão - FEPAM
Alumínio (mg.L <sup>-1</sup> )	0,5	0,055	0,109	ND	ND	ND	0,595	<=10 mg Al.L <sup>-1</sup>
Chumbo Total (mg.L <sup>-1</sup> )	ND	ND	ND	ND	<b>0,469</b>	0,19	0,101	<= 0,2 mg Pb.L <sup>-1</sup>
Cianeto (mg.L <sup>-1</sup> )	1,5	0,074	ND	0,038	0,168	ND	ND	<= 0,2 mg CN.L <sup>-1</sup>
Cobre (mg.L <sup>-1</sup> )	ND	ND	ND	0,013	0,028	0,03	0,01	<= 0,5 mg Cu.L <sup>-1</sup>
Cromo Total (mg.L <sup>-1</sup> )	ND	ND	ND	ND	ND	0,08	ND	<= 0,5 mg/Cr.L <sup>-1</sup>
DBO (mg.L <sup>-1</sup> )	<b>318</b>	36	118	58	21	12	25	<= 180 mg.L <sup>-1</sup>
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	<b>737</b>	124	<b>713</b>	156	118	32	78	<= 400 mg.L <sup>-1</sup>
Ferro Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,65	0,568	<b>597,5</b>	0,532	1,721	<b>67,94</b>	0,366	<=10 mg Fe.L <sup>-1</sup>
Fósforo Total (mg.L <sup>-1</sup> )	<b>9,92</b>	1,85	3,893	2,709	3,665	1,04	<b>13,84</b>	<= 4 mg P.L <sup>-1</sup>
Níquel Total (mg.L <sup>-1</sup> )	ND	0,118	<b>4,089</b>	0,103	0,116	0,263	0,039	<=1,0mg Ni.L <sup>-1</sup>
Óleos e Graxas (mg.L <sup>-1</sup> )	ND	ND	ND	ND	ND	1,2	ND	<= 10 mg.L <sup>-1</sup>
pH	8,21	<b>9,16</b>	6,53	8,18	8,63	<b>5,39</b>	8,33	6,0 a 9,0
Sólidos Sedimentáveis (mg.L <sup>-1</sup> )	ND	<= 1,0 mL.L <sup>-1</sup> em 1h						
Sólidos Suspensos (mg.L <sup>-1</sup> )	100	95	<b>321</b>	47	<b>665</b>	72	14	<= 180 mg.L <sup>-1</sup>
Surfactantes (mg.L <sup>-1</sup> )	0,2	0,04	<b>8,32</b>	<b>14</b>	1,52	0,06	<b>10,94</b>	<= 2,0 mg MBAS.L <sup>-1</sup>
Zinco total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,8	0,546	<b>18,515</b>	0,522	<b>2,158</b>	0,775	0,486	<= 2,0 mg Zn.L <sup>-1</sup>

ND: não detectado.

## Etapa 2: Após modificações no processo de fosfatização

As análises efetuadas na Etapa 2 correspondem as Amostras 8 e 9 coletadas após modificações na processo de fosfatização, como a instalação do filtro prensa. Nas duas amostras (Tabela 2), o pH e a concentração de surfactantes não atenderam aos limites estabelecidos.

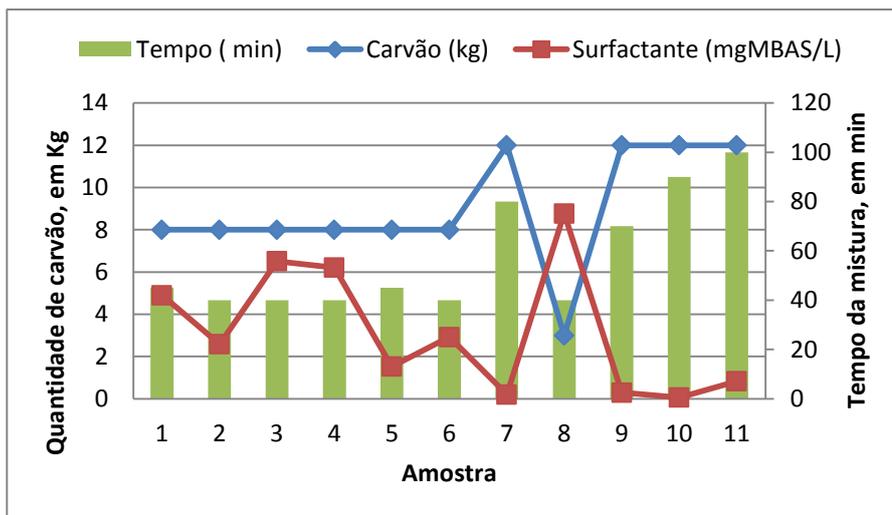
**Tabela 2.** Análises físico-químicas do efluente tratado entre julho de 2013 e setembro de 2013. Os valores em negrito não atendem a Resolução CONSEMA 128/06

Parâmetros físico-químicos	Amostra 8 08/07/2013	Amostra 9 11/09/2013	Padrão de Emissão - FEPAM
Alumínio (mg.L <sup>-1</sup> )	0,384	0,747	<=10 mg Al.L <sup>-1</sup>
Chumbo Total (mg.L <sup>-1</sup> )	ND	ND	<= 0,2 mg Pb.L <sup>-1</sup>
Cianeto (mg.L <sup>-1</sup> )	ND	0,04	<= 0,2 mg CN.L <sup>-1</sup>
Cobre (mg.L <sup>-1</sup> )	ND	ND	<= 0,5 mg Cu.L <sup>-1</sup>
Cromo Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,016	0,049	<= 0,5 mg/Cr.L <sup>-1</sup>
DBO (mg.L <sup>-1</sup> )	20	51	<= 180 mg.L <sup>-1</sup>
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	59	82	<= 400 mg.L <sup>-1</sup>
Ferro Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,563	1,918	<=10 mg Fe.L <sup>-1</sup>
Fósforo Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,03	1,08	<= 4 mg P.L <sup>-1</sup>
Níquel Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,088	0,041	<=1,0mg Ni.L <sup>-1</sup>
Óleos e Graxas (mg.L <sup>-1</sup> )	2,6	2,3	<= 10 mg.L <sup>-1</sup>
pH	<b>9,78</b>	<b>9,6</b>	6,0 a 9,0
Sólidos Sedimentáveis (mg.L <sup>-1</sup> )	0,1	ND	<= 1,0 mL.L <sup>-1</sup> em 1h
Sólidos Suspensos (mg.L <sup>-1</sup> )	32	7	<= 180 mg.L <sup>-1</sup>
Surfactantes (mg.L <sup>-1</sup> )	<b>6,66</b>	<b>13,10</b>	<= 2,0 mg MBAS.L <sup>-1</sup>
Zinco total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,064	0,199	<= 2,0 mg Zn.L <sup>-1</sup>

ND: não detectado.

A partir dos resultados obtidos das Amostras 8 e 9 realizou-se um estudo na ETE empregando carvão ativo em pó para adequar o parâmetro surfactante ao padrão de emissão. O carvão ativado é aplicado em efluentes industriais com a finalidade de extrair contaminantes deletérios, podendo ser usado na fase final do tratamento para remoção de cor ou outros compostos específicos. O carvão é um material poroso e de origem natural, importante devido às suas propriedades adsorptivas.<sup>21</sup>

Foram tratadas 11 bateladas de efluente bruto. A cada batelada foi fixada uma quantidade de carvão, variando-se o tempo de mistura. Depois de tratado, uma alíquota de efluente era enviada ao laboratório para análise da concentração de surfactantes. O estudo avaliou a quantidade de carvão em pó e o tempo de agitação da mistura do efluente com carvão na redução de surfactantes. A partir deste estudo estabeleceu-se a quantidade mínima de 12 Kg de carvão em pó em cada batelada de efluente tratado, bem como o tempo de agitação da mistura que passou a ser, no mínimo 70 minutos.



**Figura 4.** Resultados dos ensaios com carvão em pó na redução da concentração de surfactantes em relação ao tempo de mistura

Os resultados obtidos com o uso do carvão, quantidade e tempo de mistura, mostraram que o aumento do tempo e da quantidade de carvão utilizada no tratamento são fatores importantes na redução dos surfactantes. Tempo de mistura inferior a 45 min com menores quantidades de carvão apresentaram concentrações maiores de surfactantes. Por outro lado, tempo de mistura acima de 70 min e aumento da quantidade de carvão reduziram o teor de surfactantes no efluente tratado (Figura 4). A partir deste estudo estabeleceu-se a quantidade mínima de 12 Kg de carvão em pó em cada batelada de efluente tratado, bem como o tempo de agitação da mistura que passou a ser, no mínimo 70 minutos.

### Etapa 3: Adequações no tratamento de efluentes e controle analítico

A forma de medida do pH, por fita indicadora efetuada na empresa, ocasionava a discordância entre os valores encontrados no laboratório externo e os medidos internamente. A aquisição de equipamento de medida do pH, possibilitou o controle do efluente tratado e correção do valor do pH. Os metais ferro e zinco são efetivamente precipitados em valores de pH superiores a 7,0 sem que haja uma separação efetiva entre eles.<sup>22</sup> Entre as cinco amostras analisadas somente a Amostra 11 apresentou os parâmetros zinco e surfactantes em desacordo com a legislação. O pH medido foi de 6,43, o que poderia estar relacionado com a elevada concentração de zinco encontrada (Tabela 3).

**Tabela 3.** Análises físico-químicas do efluente tratado entre julho de 2013 e setembro de 2013. Os valores em negrito não atendem a Resolução CONSEMA 128/06

Parâmetros físico - químicos	Amostra 10 29/01/2014	Amostra 11 20/05/2014	Amostra 12 22/07/2014	Amostra 13 30/10/2014	Amostra 14 11/02/2015	Padrão de Emissão - FEPAM
Alumínio (mg.L <sup>-1</sup> )	0,575	0,479	0,136	0,370	0157	<= 10 mg Al.L <sup>-1</sup>
Chumbo Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,015	0,039	ND	0,019	ND	<= 0,2 mg Pb.L <sup>-1</sup>
Cianeto (mg.L <sup>-1</sup> )	ND	ND	0,03	ND	ND	<= 0,2 mg CN.L <sup>-1</sup>
Cobre (mg.L <sup>-1</sup> )	0,021	0,010	0,029	ND	0,059	<= 0,5 mg Cu.L <sup>-1</sup>
Cromo Total (mg.L <sup>-1</sup> )	ND	0,045	0,016	0,054	ND	<= 0,5 mg/Cr.L <sup>-1</sup>
DBO (mg.L <sup>-1</sup> )	18	41	3	ND	ND	<= 180 mg.L <sup>-1</sup>
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	62	116	56	11	24	<= 400 mg.L <sup>-1</sup>
Ferro Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,394	1,26	0,086	0,753	0,653	<= 10 mg Fe.L <sup>-1</sup>
Fósforo Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,14	0,18	0,04	0,16	0,25	<= 4 mg P.L <sup>-1</sup>
Níquel Total (mg.L <sup>-1</sup> )	0,128	0,352	0,070	0,105	0,098	<= 1,0mg Ni.L <sup>-1</sup>
Óleos e Graxas (mg.L <sup>-1</sup> )	ND	ND	ND	ND	ND	<= 10 mg.L <sup>-1</sup>
pH	6,90	6,43	7,29	7,29	7,26	6,0 a 9,0
Sólidos Sedimentáveis (mg.L <sup>-1</sup> )	ND	ND	ND	0,3	0,2	<= 1,0 mL.L <sup>-1</sup> em 1h
Sólidos Suspensos (mg.L <sup>-1</sup> )	2	12	12	50	17	<= 180 mg.L <sup>-1</sup>
Surfactantes (mg.L <sup>-1</sup> )	0,24	<b>3,94</b>	0,53	0,75	0,04	<= 2,0 mg MBAS.L <sup>-1</sup>
Zinco total (mg.L <sup>-1</sup> )	1,821	<b>9,445</b>	0,446	0,949	0,312	<= 2,0 mg Zn.L <sup>-1</sup>

ND: não detectado.

## CONCLUSÃO

A redução dos metais ferro e níquel teve êxito com a instalação do filtro prensa e o uso de carvão em pó possibilitou a adequação do parâmetro surfactante. A verificação do pH por meio de equipamento de medida, a partir da Etapa 3 permitiu o melhor controle do pH do efluente tratado.

Considerando-se a natureza complexa dos efluentes industriais, a análise dos resultados obtidos revela melhoria na qualidade do efluente tratado com adequação à legislação vigente.

## REFERÊNCIAS

1. Aguiar, M. R. M. P.; Novaes, A. C.; Guarino, A.W.S.; *Quím. Nova* **2002**, 25, 1145.
2. Duarte, M. M. M. B.; Silva, J. E.; Passavante, J. Z.; Pimentel, M. F.; Neto, B. B.; Silva, V.; *J.Braz.Chem.Soc.* **2001**, 12, 499.
3. Valenzuela, J.; *Tratamento de Efluentes Industriais em Indústrias Galvanotécnicas*, 2 ed., Páginas e Letras: São Paulo, 2008.
4. Von Sperling, M.; *Revista Brasileira de Recursos Hídricos* **1998**, 3,111.
5. <http://www.sema.rs.gov.br/upload>, acessada em Janeiro 2014.
6. Fiorillo, C. A. P.; *Curso de Direito Ambiental*, 2 ed., Saraiva: São Paulo, 2001.
7. Pereira, W. S.; Freire, R.; *Quím. Nova* **2005**, 28, 130.
8. Dezotti, M.; *Série Escola Piloto em Engenharia Química COPPE/UFRJ, E-papers*: Rio de Janeiro, 2008.

9. Libânio, M.; *Fundamentos de qualidade e tratamento de água*, Átomo: Campinas, 2005.
10. Lima, S. L.; Izario Filho, H. J.; Chaves, F. J. M.; *Revista Analytica* **2006**, *25*, 52.
11. Chao, I. R. S.; Morita, D. M.; Ferraz, T. H.; *Anais 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Belo Horizonte, Brasil, 2007.
12. Guimarães, E. S.; Lacava, P. M.; Magalhães, N. P.; *Eng. Sanit. Ambiental* **2004**, *9*, 124.
13. Martín, J. S.; Heredia, J. B.; Peres, J. A.; *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2012**, *29*, 495.
14. Melo, V. F.; Andrade, M.; Batista, A. H.; Favaretto, N.; *Quím. Nova* **2012**, *35*, 22.
15. Santana, G. P.; Barroncas, P. S. R.; *Acta Amazônica* **2007**, *37*, 111.
16. Train, R. E.; *Quality criteria for water*, Castle House Publications Ltda: Washington, 1979.
17. Tsushima, K.; Naito, W.; Kamo, M.; *Chemosphere* **2010**, *80*, 563.
18. Menezes, P. A. V.; *Revista de Química Têxtil* **2005**, *80*, 54.
19. Bosso, S. T.; Enzweiler, J.; *Quím. Nova* **2008**, *31*, 394.
20. Giffoni, P. O.; Lange, L. C.; *Eng. Sanit. Ambiental* **2005**, *10*, 128.
21. <http://www.meiofiltrante.com.br/materias>, acessada em Novembro 2014.
22. Neto, A. P.; Bretz, J. S.; Mansur, M. B.; Magalhães, F. S.; Rocha, S. D. F.; *Eng. Sanit. Ambiental* **2008**, *13*, 263.

## 5.2 ARTIGO 2

## **RESPOSTA DA TOXICIDADE À ADEQUAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DE EFLUENTE INDUSTRIAL À LEGISLAÇÃO**

### **TOXICITY RESPONSE TO THE ADEQUACY OF PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS OF INDUSTRIAL EFFLUENT TO THE LEGISLATION**

#### **Resumo**

Efluentes industriais são misturas complexas que podem comprometer à saúde humana e do meio ambiente se forem lançados sem controle, aos corpos d'água. O estudo objetiva avaliar as alterações na toxicidade de um efluente de indústria metalúrgica após ajustes dos parâmetros físicos e químicos à legislação vigente. As medidas físicas, químicas e toxicológicas, realizadas entre outubro de 2010 e fevereiro de 2015, foram analisadas em três etapas. A etapa 1 (sete amostras) incluiu os parâmetros físicos, químicos e toxicológicos, antes das modificações efetuadas na linha de tratamento superficial. A etapa 2 (duas amostras) foi realizada após alterações feitas na linha de tratamento superficial e a etapa 3 (cinco amostras) apresenta a caracterização física, química e toxicológica do efluente depois de executadas adequações no tratamento de efluentes. A etapa 1 apresentou diversas medidas físicas e químicas em desacordo com a Licença de Operação e o fator de toxicidade (FT) acima do permitido pela legislação. Na etapa 2 verificou-se adequação do FT ao padrão de lançamento para todos os ensaios, mas com valores elevados de pH e surfactantes. O uso do carvão em pó para controle dos surfactantes na etapa 3, permitiu o atendimento ao padrão de lançamento quanto aos parâmetros físicos e químicos, porém pode ter sido responsável pelo aumento do FT em todos níveis tróficos. Há necessidade de serem estabelecidas novas estratégias ou níveis de controle físicos e químicos para que o padrão da toxicidade possa ser alcançado.

**Palavras-chave:** efluente industrial, toxicidade, metais, surfactantes

## Abstract

Industrial effluents are complex mixtures that can harm human health and the environment if thrown to the water bodies without control. This study aims to assess the alterations in the toxicity of a metallurgical effluent after adjusting the physicochemical parameters to the current legislation. The physical, chemical and toxicological measures, conducted from October 2010 to February 2015, were analysed in three steps. Step 1 (seven samples) included physical, chemical and toxicological parameters before the changes made in the surface treatment line. Step 2 (two samples) was performed after changes made in the surface treatment line and Step 3 (five samples) shows the physical, chemical and toxicological characteristics of the effluent after performing adjustments in its treatment. Step 1 showed several physicochemical measures disagreeing with the Operational License and with the factor of toxicity (FT), above those permitted by law. In step 2 there was adequacy of FT to launch default to all the assays, but with elevated numbers of pH and surfactants. The use of powder coal to control the surfactants in Step 3 allowed the compliance with the launch default for physicochemical parameters, but it may have been responsible by the increase of FT in all trophic levels. It is necessary establishing new strategies or physical and chemical control levels so the toxicity pattern may be achieved.

**Keywords:** industrial effluent, toxicity, metals, surfactants.

**Título resumido:** Resposta da toxicidade à adequação física e química

## Introdução

O aporte crescente de substâncias tóxicas, como metais e compostos orgânicos, traz à tona a necessidade de que os efeitos destes compostos na biota sejam avaliados com intuito de analisar os danos causados e evitar que estas consequências atinjam os níveis mais altos de organização biológica. Junto a isso, somente com a avaliação do impacto que esses xenobióticos causam nos ecossistemas aquáticos podem ser realizadas medidas corretivas e tomada de decisões que limitem o uso destes compostos (FREIRE *et al.*, 2008).

Tendências globais demonstram que a avaliação da qualidade de efluentes não se restringe apenas às análises físicas e químicas, mas também inclui avaliações

ecotoxicológicas. No Brasil, esse tipo de avaliação foi incorporado através da Resolução CONAMA 357/2005. Desta forma, vários estudos vêm sendo realizados em efluentes industriais, e valores máximos permissíveis de toxicidade tem sido estipulados para cada indústria a partir dos órgãos de controle ambiental (FURLEY, 2009).

Para estimar o grau de impacto que um determinado efluente pode causar no corpo receptor, são realizados ensaios de toxicidade, cujo objetivo é simular, em laboratório, os efeitos que poderiam ser observados no corpo receptor após o lançamento do efluente. Esses ensaios constituem a principal ferramenta da Toxicologia para avaliar a toxicidade de efluentes (ARENZON *et al.*, 2011).

Entre as vantagens da utilização dos ensaios de toxicidade sobre as análises químicas, estão as respostas que os organismos fornecem às interações entre os compostos e entre estes e o meio ambiente. Quanto ao estudo de efluentes, geralmente constituídos por uma mistura de substâncias, os testes de toxicidade permitem observar o efeito desta mistura e de suas interações. As interações manifestam-se aumentando a toxicidade das substâncias isoladas (efeito sinérgico), diminuindo-a (efeito antagônico) ou somando-a (efeito aditivo) (REGINATTO, 1998).

As estratégias para redução da toxicidade dos efluentes passam primeiramente por conhecimento dos processos produtivos, associando as matérias primas e insumos utilizados, bem como o processo de tratamento de efluentes (OLIVEIRA *et al.*, 2011).

A legislação ambiental para o lançamento dos efluentes líquidos e para a qualidade das águas de corpos receptores é instrumento norteador das estratégias de controle de poluição, tanto a nível do poluidor, quanto dos órgãos ambientais. A sua implementação é complexa, devido às dificuldades existentes na transposição das diretrizes legais, do papel para o campo, do órgão ambiental para o poluidor público ou privado, do desejado para o realmente exequível. No Estado, a Resolução CONSEMA 128/06 estabelece sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. A Resolução CONSEMA 129/06 estabelece em sua redação a disposição e definição dos critérios e padrões de emissão para toxicidade de efluentes líquidos lançados em águas superficiais do estado do Rio Grande do Sul. Em seu artigo 9º, a Resolução institui prazos para adequações das fontes poluidoras quanto ao padrão de emissão para toxicidade a ser definido, em fator de toxicidade (FT), caso a caso, em função da vazão do efluente. A Resolução CONSEMA 251/2010 estabelece em seu artigo 1º sobre a prorrogação por dois anos dos prazos para atendimento aos padrões de

emissão de toxicidade determinados pelo artigo 9º da Resolução CONSEMA 129/06. A Resolução CONSEMA n° 287/2014, publicada em outubro de 2014, estabelece novo prazo de atendimento ao limite de emissão de toxicidade crônica estabelecida pela Resolução CONSEMA n°126/2006. O artigo 2º estabelece a frequência de entregas de ensaios e relatórios para fontes geradoras com vazão de efluente inferiores a 1000 m<sup>3</sup>/dia e que apresentem ausência de toxicidade aguda para organismos-teste de pelo menos três níveis tróficos.

A identificação dos possíveis parâmetros determinantes da toxicidade em efluente industrial, buscando a redução da carga poluidora, auxilia na minimização dos efeitos tóxicos decorrentes do lançamento de efluente industrial em um corpo receptor de forma a preservar a biota aquática. O objetivo deste estudo foi avaliar as alterações no fator de toxicidade após adequação das medidas físicas e químicas à legislação ambiental.

## **Metodologia**

Este estudo foi realizado na Estação de Tratamento de Efluentes Industriais (ETE) de indústria metalúrgica situada no município de Caxias do Sul (RS). O efluente é gerado a partir dos descartes de banhos da linha de fosfatização que é utilizada como tratamento superficial. A capacidade de tratamento semanal da ETE, estabelecida na licença de operação do empreendimento, expedida pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental-FEPAM, é de 25 m<sup>3</sup>. O Fator de Toxicidade (FT) permitido para descarte do efluente tratado é  $\leq FT 4$ .

As amostras foram coletadas na saída do tanque de tratamento. Os parâmetros físicos e químicos a serem controlados, conforme a Licença de Operação (LO), antes do despejo no corpo receptor, foram: alumínio, chumbo, cianeto, cobre, cromo total, DBO<sub>5</sub>, DQO, ferro total, fósforo total, níquel, óleos e graxas, pH, sólidos sedimentáveis, sólidos suspensos, surfactantes e zinco. Os ensaios de toxicidade aguda foram realizados em três níveis tróficos: algas, microcrustáceos e peixes. O estudo foi dividido em três etapas. A primeira (Etapa 1) incluiu as análises físicas, químicas e toxicológicas de amostras coletadas entre outubro de 2010 e novembro de 2012, anterior às modificações realizadas na linha de tratamento superficial. A Etapa 2, efetuada entre julho e setembro de 2013, apresenta os resultados após as alterações realizadas na linha de tratamento superficial. A terceira (Etapa 3) mostra a caracterização física, química e

toxicológica do efluente entre janeiro de 2014 e fevereiro de 2015, depois de executadas adequações no tratamento de efluentes. Entre as 14 amostras de efluente tratado analisadas, sete pertencem à Etapa 1 (Amostras 1 a 7); duas à Etapa 2 (Amostras 8 e 9) e cinco à Etapa 3 (Amostras 10 a 14).

#### Etapa 1: Processo de fosfatização

O processo de tratamento superficial, até abril de 2013 (Etapa 1), não incluía filtro prensa ou outro tipo de filtro no tanque de fosfato para separação da lama formada na fosfatização das peças. Todos os banhos eram enviados para a ETE, com exceção do banho de fosfato, que não sofre descarte, a não ser que ocorra contaminação. A limpeza do banho de fosfato era feita manualmente, por meio de bomba, semanalmente ou quinzenalmente. A lama decantada contendo metais era encaminhada para a ETE, onde era tratada juntamente com o efluente bruto. A falta de regularidade nas trocas dos banhos era comum (até três semanas sem renovação) e algumas peças de conformação difícil promoviam arraste de um banho para outro com aumento da concentração de contaminantes nos enxágues. O descarte dos banhos ocorria de forma aleatória, sem planejamento sequencial.

#### Etapa 2: Mudanças no processo de fosfatização

A reformulação da linha de tratamento superficial foi realizada entre abril e junho de 2013 com instalação de um filtro prensa no tanque de fosfato, aquisição de tanques novos e melhorias nas tubulações de entrada e saída de água (Etapa 2). O banho de fosfato passou a ser filtrado de duas a três vezes por semana e a lama formada no processo de fosfatização ficou retida no filtro prensa. Essa lama é acondicionada em uma caçamba metálica na ETE e, posteriormente, encaminhada ao aterro industrial.

#### Etapa 3: Adequações no sistema de tratamento de efluentes e controle analítico

Alterações foram feitas na sequência de descarte do efluente bruto. A frequência dos descartes dos banhos passou a ter periodicidade semanal, sendo encaminhados, via tubulação, à ETE. No período anterior à Etapa 3, o controle de pH do efluente tratado, antes do descarte, era realizado na ETE, utilizando-se fita indicadora Merck. A partir

desta fase, o controle de pH e temperatura passou a ser monitorado no laboratório da empresa, por meio de um phmetro (Quimis, modelo Q400AS). O descarte na rede pública somente pode ocorrer se o pH do efluente tratado estiver dentro dos limites de emissão legais (6,0 a 9,0).

### Análise Estatística

A análise estatística foi realizada a partir da matriz de dados das três etapas, na tentativa de identificar possíveis parâmetros relacionados à toxicidade. A análise dos dados foi feita com o auxílio do programa SPSS 11.5. A normalidade dos dados foi testada usando o teste de Kolmogorov-Smirnov. A partir desta, foi feita análise de correlação múltipla, aplicando o método de Spearman e regressão múltipla, tendo o FT como variável dependente para cada nível tráfico.

### Resultados e discussão

A grande variabilidade de composição entre os efluentes das mais diversas origens somada à entrada no mercado de inúmeras substâncias químicas todos os anos, que passarão a fazer parte destes efluentes, torna muito difícil a caracterização completa da sua composição. Dessa forma, a determinação de parâmetros coletivos ou globais torna-se importante ferramenta de controle de poluição (MANNARINO, 2010). Os instrumentos legais de controle de poluição determinaram através do licenciamento ambiental, os parâmetros físicos e químicos a serem monitorados e a periodicidade das análises, de acordo com o processo produtivo da empresa. Desta forma, muitos compostos presentes no efluente não são medidos e tampouco conhecidos. No processo de fosfatização há uma variedade de produtos e insumos que são usados para limpeza das peças e que não são medidos nas análises de controle.

Meios aquáticos são o destino final dos efluentes industriais e do esgoto doméstico. Os corpos receptores contaminados com metais, matéria orgânica e substâncias tóxicas prejudicam a vida aquática e geram um ambiente propício a outras espécies aquáticas não desejáveis (VALENZUELA, 2008). Os efluentes industriais contêm uma considerável quantidade e variedade de substâncias químicas que afetam a saúde pública e o meio ambiente se forem lançados aos corpos d'água sem tratamento adequado (FUNGARO *et al.*, 2009). Sendo assim, órgãos de controle ambiental, por

meio da legislação, exigem a adequação dos efluentes industriais quanto a parâmetros físicos e químicos e também toxicológicos.

Os resultados apresentados estão divididos nas três etapas do estudo realizado entre outubro de 2010 e fevereiro de 2015. As Tabelas 1 a 3 mostram, junto ao FT obtidos nos ensaios toxicológicos, somente os parâmetros físicos e químicos cujos valores foram detectados nas análises.

#### Toxicidade na Etapa 1

A Etapa 1 inclui os resultados das análises físicas, químicas e toxicológicas de sete amostras, correspondendo ao período anterior às modificações executadas na linha de tratamento superficial. O efluente tratado apresentou, na maioria das amostras, parâmetros físicos e químicos em desacordo com a legislação ambiental (Tabela 1).

**Tabela 1- Análises físicas, químicas e toxicológicas do efluente tratado entre outubro de 2010 e novembro de 2012. Os valores em negrito não atenderam à legislação**

Parâmetros físicos e químicos (mg.L <sup>-1</sup> )	Amostras							Padrão de Emissão – FEPAM (mg.L <sup>-1</sup> )
	1	2	3	4	5	6	7	
<b>Chumbo Total</b>	ND	ND	ND	ND	<b>0,469</b>	0,19	0,101	<= 0,2
<b>Cianeto</b>	<b>1,5</b>	0,074	ND	0,038	0,168	ND	ND	<= 0,2
<b>DBO<sub>5</sub></b>	<b>318</b>	36	118	58	21	12	25	<= 180
<b>DQO</b>	<b>737</b>	124	<b>713</b>	156	118	32	78	<= 400
<b>Ferro Total</b>	0,65	0,568	<b>597,5</b>	0,532	1,721	<b>67,94</b>	0,366	<= 10
<b>Fósforo Total</b>	<b>9,92</b>	1,85	3,893	2,709	3,665	1,04	<b>13,84</b>	<= 4
<b>Níquel Total</b>	ND	0,118	<b>4,089</b>	0,103	0,116	0,263	0,039	<= 1,0
<b>pH</b>	8,21	<b>9,16</b>	6,53	8,18	8,63	<b>5,39</b>	8,33	6,0 a 9,0
<b>Sólidos Suspensos</b>	100	95	<b>321</b>	47	<b>665</b>	72	<b>14</b>	<= 180
<b>Surfactantes</b>	0,2	0,04	<b>8,32</b>	<b>14,0</b>	1,52	0,06	<b>10,94</b>	<= 2,0
<b>Zinco total</b>	0,8	0,546	<b>18,515</b>	0,522	<b>2,158</b>	0,775	0,486	<= 2,0
				FT				
<i>Pimephales promelas</i>	FT=4	FT=2	<b>FT=32</b>	FT=2	FT=2	FT=2	FT=4	≤ FT 4
<i>Daphnia magna</i>	FT=2	<b>FT=32</b>	<b>FT=8</b>	<b>FT=16</b>	<b>FT=16</b>	FT=2	<b>FT=8</b>	≤ FT 4
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	<b>FT=32</b>	<b>FT=32</b>	<b>FT=32</b>	FT=4	<b>F=16</b>	<b>FT=8</b>	FT=4	≤ FT 4

FT: Fator de toxicidade

ND: Não detectado

A medida de alguns parâmetros fora dos padrões legais nesta etapa do estudo, tais como DBO<sub>5</sub>, DQO, sólidos suspensos e surfactantes pode estar relacionada à falta de regularidade nas trocas dos banhos, que os métodos físicos e químicos de tratamento não eliminam. A elevada concentração de fósforo e de metais, como níquel, ferro e zinco está relacionada à lama de fosfato, rica nestes elementos, que era encaminhada à ETE para tratamento junto com o efluente bruto.

Os ensaios com organismos-teste de diferentes níveis da organização biológica avaliam a ecotoxicidade de uma substância ou efluente. Isso é recomendado devido às diferenças de sensibilidade apresentadas por organismos de diferentes espécies frente às substâncias químicas (COSTA *et al.*, 2008). Nos ensaios de toxicidade aguda, os organismos são avaliados de forma isolada e as respostas são dadas para cada nível trófico em específico.

Quanto a toxicidade, as algas se mostraram os organismos mais sensíveis, enquanto os peixes os mais tolerantes. O FT entre os organismos-teste variou entre 2 e 32. A maior toxicidade foi constatada para a Amostra 3, onde os três níveis tróficos apresentaram FT >4. No efluente foram constatados valores acima do permitido para os metais níquel, ferro e zinco, bem como nas medidas de DQO, sólidos suspensos e surfactantes (Tabela 1). Observou-se que as medidas das concentrações dos metais foi muito acima do permitido. Os surfactantes, componentes utilizados na composição do desengraxante, estão presentes na água de enxágue e sua concentração é variável, dependendo do volume de peças limpas no processo produtivo. Um maior volume e a conformação das peças poderão ocasionar maior arraste do desengraxante para a etapa posterior do processo. O arrastamento de um banho para outro ocorre nas linhas de tratamento superficial por imersão, saturando os enxágues, que por sua vez precisam ser renovados com maior frequência.

Os metais tóxicos (Pb, Cd e Cr) e metais biologicamente essenciais (Zn, Fe, Cu e Mn), quando acumulados em quantidades elevadas, provocam danos aos seres vivos. No ambiente aquático, há um expressivo potencial poluente nos sedimentos, nas plantas e animais, bioacumulando-se ao longo da cadeia trófica, podendo alterar o equilíbrio da biota aquática, por meio de contaminação (MARENGONI *et al.*, 2013).

A Amostra 3 apresentou efeito tóxico sobre as algas. Em organismo-teste *Pseudokirchneriella subcaptata* pode-se observar toxicidade aguda CL<sub>50</sub>; 72 horas entre 0,8 a 1,2 mg.L<sup>-1</sup> de níquel (ARENZON *et al.*, 2011). A concentração de níquel da amostra foi de 4,089 mg.L<sup>-1</sup>. O níquel está presente na composição do fosfato e espera-

se que a água de enxágue posterior a esse banho, contenha esse metal em sua composição.

Arenzon *et al.* (2011) encontraram toxicidade aguda ( $CL_{50}$ ; 72h) para algas em concentração entre 0,006-0,02  $mg.L^{-1}$  de cobre. Concentrações de cobre entre 0,005  $mg.L^{-1}$  e 0,015  $mg.L^{-1}$  não causam efeitos deletérios sobre vários organismos aquáticos (RIETZLER *et al.*, 2001). Valores de 0,03  $mg.L^{-1}$  de cobre foram constatadas nas Amostras 5 e 6. As duas amostras apresentaram toxicidade em algas.

Estudos com *P. Subcaptata*, usando diferentes concentrações de zinco e cobre, apontaram que a concentração de clorofila A decresceu significativamente com cobre numa concentração de 0,05  $mg.L^{-1}$ , enquanto que para o zinco a concentração foi de 0,075  $mg.L^{-1}$ . Zinco e cobre causam efeitos adversos na fisiologia da *P. subcaptata* através da quantidade de clorofila A (SOTO *et al.*, 2011). As amostras analisadas na Etapa 1 apresentaram concentrações entre 0,486 a 18,515  $mg.L^{-1}$  de zinco. As amostras cujas concentrações de zinco foram menores (0,486 e 0,522  $mg.L^{-1}$ ) não tiveram problemas de toxicidade em algas.

Fator de toxicidade maior que 4 foi observado para dáfnias nas Amostras 2, 3, 4, 5 e 7. Em ensaios agudos utilizando *Daphnia similis* foi verificada ( $CE_{50}$ ; 24h) de 13,4  $mg.L^{-1}$  de níquel (BERTOLETTI *et al.*, 1992). As amostras apresentaram concentrações entre 0,039 a 4,089  $mg.L^{-1}$  de níquel, e não foi observada uma relação entre as concentrações de níquel e o fator de toxicidade para *D.magna*. Da mesma forma, não houve relação direta entre as concentrações de zinco e a toxicidade nos microcrustáceos. O níquel e o zinco mostraram correlação significativa na análise de correlação múltipla.

Ensaio agudo ( $CE_{50}$ ; 24h) com *D. magna* constataram toxicidade entre 0,02-0,10  $mg.L^{-1}$  de cobre (BERTOLETTI *et al.*, 1992). Em amostras, onde não foi detectada a presença de cobre, observou-se toxicidade com *D.magna*, o que pode induzir que a presença de cobre sozinha não é responsável pela toxicidade no efluente tratado.

Estudos com amostras de água com elevadas concentrações de chumbo, na ordem de 0,82  $mg.L^{-1}$ , em combinação com dureza da água moderada (90  $mg.L^{-1}$   $CaCO_3$ ) demonstraram efeito tóxico para cladóceros expostos a tal concentração (RIETZLER *et al.*, 2001). A concentração de chumbo da Amostra 5 foi de 0,469  $mg.L^{-1}$ . Da mesma forma que para o cobre, em amostras, onde não foi detectada a presença de chumbo, foi observada toxicidade para os microcrustáceos. O chumbo tem origem no processo de solda.

Concentrações tóxicas de compostos de zinco causam efeitos adversos na morfologia e fisiologia dos peixes. Elas induzem ao colapso das brânquias e possivelmente a obstrução das guelras com muco. Para organismos de água doce, a concentração letal ( $LC_{50}$ ), determinada através de bioensaios usando espécies residentes sensíveis, é de  $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$  em 96-horas de exposição (TRAIN, 1979). A medida de concentração de zinco na Amostra 3 foi de  $18,15 \text{ mg.L}^{-1}$ . O zinco é proveniente das águas de enxágue após fosfato e na lama de fosfato. A alta concentração desse metal no efluente pode ser explicada por vários fatores: relação entre o pH do efluente e a disponibilidade do zinco em pH baixos, a lama do fosfato, contendo zinco, ser tratada juntamente com o efluente bruto e a ausência de frequência nas trocas dos banhos, problemas típicos nesta etapa do estudo.

De acordo com Deleebeeck, Schamphelaere e Janssen (2007), testes de toxicidade aguda com alevinos de *Pimephales promelas* parecem sugerir que o efeito do pH e/ou da alcalinidade sobre a toxicidade do níquel são relativamente complexos e não são completamente entendidos. Um aumento no valor de pH de 5,5 para 8,5 resulta na elevação da toxicidade do níquel, baseado na redução da  $CL_{50}$ ; 17-dias de 2,4 para  $0,56 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente, o que parece sugerir um efeito protetivo do  $H^+$  sobre a toxicidade do níquel (DELEEBEECK *et al.*, 2007). A reprodução de peixes é afetada por concentrações de níquel na ordem de  $0,73 \text{ mg.L}^{-1}$ . A Amostra 3, cujo FT=32 para os peixes, apresentou a maior concentração de níquel ( $4,089 \text{ mg.L}^{-1}$ , Tabela 1) pode ser um indicativo de sua toxicidade para os consumidores secundários. A regressão múltipla demonstrou que o FT observado para os peixes foi 85% explicado pelo zinco ( $p < 0,001$ ).

O ferro, cuja concentração foi acima do permitido (Tabela 1) nas Amostras 3 e 6, está presente nas águas de enxágue após o decapante e na lama do fosfato. Sua alta concentração nessas amostras pode ser explicada pelo tipo de peça banhada no processo de tratamento superficial da etapa 1. Na linha de fosfatização eram banhados tanques, que promoviam arraste do decapante para a água de enxágue em função da sua conformação e a lama de fosfato contendo esse metal era tratada junto ao efluente bruto na ETE. A falta de regularidade nas trocas dos enxágues é responsável pelas altas concentrações desse metal e de outros em algumas amostras.

Surfactantes não iônicos são geralmente substâncias complexas contendo múltiplas estruturas químicas estruturalmente similares. Existe uma relação entre a toxicidade do surfactante e sua estrutura molecular (JURADO *et al.*, 2009). As algas são mais sensíveis a vários tipos de surfactantes em relação a invertebrados e peixes

(WEI *et al.*, 2006). Agentes de desengraxante alcalino consistem de álcalis, complexantes e surfactantes. Banhos comerciais de desengraxante alcalino contêm numerosos aditivos. Silicatos têm boa ação emulsificante e propriedades dispersantes. Fosfatos, pirofosfatos e polifosfatos removem parcialmente óxidos metálicos e hidróxidos. Boratos e carbonatos tem boas propriedades acidificantes, estabilizam o pH e inibem o ataque alcalino (GUERREIRO, 2009). O desengraxante usado no processo de fosfatização tem em sua composição tensoativos como ácido sulfônico, metassilicato de sódio e nonilfenol etoxilado. Em estudos de toxicidade aguda, baseados na imobilização, com *D. magna* exposta a diferentes concentrações de nonilfenol foram determinados  $EC_{50}$  em 0,30 e 0,19 mg.L<sup>-1</sup> em 24 e 48 horas, respectivamente (COMBER *et al.*, 1993).

O alquilbenzeno sulfonato linear (LAS) é um tensoativo aniônico constituído de uma mistura de homólogos e isômeros de posição de cadeias alquiladas lineares variando de C<sub>10</sub> a C<sub>16</sub>. Estudos ecotoxicológicos com *D. magna* indicaram que os homólogos de cadeias maiores tem maior potencial toxicológico (PENTEADO *et al.*, 2006). Assim como, outros agentes de detergência usados nas formulações industriais com o objetivo de eliminar graxas e óleos não é conhecida a concentração dessa substância no efluente, nem a estrutura do composto usado. A análise dos surfactantes avalia aqueles que reagem ao azul de metileno de forma global. O custo das análises para definição da concentração destes compostos são impraticáveis. Foi observado na Amostra 2, que a concentração de surfactante foi a mais baixa, porém verificou-se o maior FT para os microcrustáceos, o que poderia indicar ausência de relação direta entre os surfactantes e a toxicidade para este nível trófico.

A concentração dessas substâncias na formulação do produto é mantida sob sigilo industrial e torna-se difícil prever quais os surfactantes que estariam presentes e suas concentrações individuais no efluente tratado.

## Toxicidade na Etapa 2

Nesta etapa do estudo houve a instalação do filtro prensa no banho de fosfato, desta forma, a lama formada no processo de fosfatização contendo metais é diretamente acondicionada em uma caçamba metálica e após destinada a um aterro industrial licenciado. Após as modificações realizadas houve redução dos metais ferro, níquel e zinco nas amostras do efluente tratado (Tabela 2).

As Amostras 8 e 9 apresentaram dois parâmetros em desacordo com a Resolução CONSEMA 128/06: pH e surfactantes. Na avaliação toxicológica todos os três níveis tróficos atenderam à Legislação (Tabela 2). Pode-se verificar que concentrações abaixo de 13,10 mg.L<sup>-1</sup> de surfactantes, possivelmente, não responderam pela toxicidade nos organismos aquáticos. Um efluente pode ser excessivamente tratado e enquadrado na legislação ambiental em termos de concentração da matéria orgânica e outros parâmetros e, no entanto apresentar alta toxicidade. Por outro lado, pode-se encontrar exatamente o oposto: um efluente não enquadrado dentro dos padrões, mas que apresenta baixa toxicidade (VALENTIM; DEZOTTI, 2008).

Tabela 2- Análises físicas e químicas e toxicológicas do efluente tratado entre julho de 2013 e setembro de 2013. Os valores em negrito não atenderam à legislação

Parâmetros físicos e químicos (mg.L <sup>-1</sup> )	Amostras		Padrão de Emissão – FEPAM (mg.L <sup>-1</sup> )
	8	9	
			<= 10
<b>Alumínio</b>	0,384	0,747	
<b>Cromo total</b>	0,016	0,049	<= 0,5
<b>DBO<sub>5</sub></b>	20	51	<= 180
<b>DQO</b>	59	82	<= 400
<b>Ferro total</b>	0,563	1,918	<= 10
<b>Fósforo total</b>	0,03	1,08	<= 4
<b>Níquel</b>	0,088	0,041	<= 1,0
<b>Óleos e graxas</b>	2,6	2,3	<= 10
<b>pH</b>	<b>9,78</b>	<b>9,6</b>	6,0 a 9,0
<b>Sólidos suspensos</b>	32	7	<= 180
<b>Surfactantes</b>	<b>6,66</b>	<b>13,10</b>	<= 2,0
<b>Zinco</b>	0,064	0,199	<= 2,0
	FT		
<i>Pimephales promelas</i>	FT 2	FT 1	≤ FT 4
<i>Daphnia magna</i>	FT 2	FT 2	≤ FT 4
<i>Pseudokirchneriella subcaptata</i>	FT 2	FT 1	≤ FT 4

FT: Fator de toxicidade

ND: Não detectado

### Toxicidade na Etapa 3

As concentrações de surfactantes acima do permitido, observadas na Etapa 2, necessitaram de ajuste e o uso de carvão em pó no tratamento permitiu a redução desse parâmetro (Tabela 3).

O resultado das análises quanto as medidas físicas e químicas do efluente tratado na Etapa 3 do estudo indicam a adequação do efluente na maioria das amostras analisadas. Com relação ao FT observou-se que houve um aumento da toxicidade para todos os níveis tróficos. A Amostra 11 não atendeu aos padrões legais de descarte em relação ao zinco e surfactantes (Tabela 3), sendo a amostra que apresentou a maior toxicidade.

No caso de efluente industrial é avaliado o efluente como um todo quanto à toxicidade. Um adequado tratamento de efluentes exige rigoroso controle do sistema utilizado, entendimento sobre a influência dos compostos tóxicos no processo de depuração e quão eficiente é o sistema de remoção da carga tóxica (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

O grau de tratamento de efluentes (ou despejos) depende de dois fatores básicos: da qualidade desses efluentes antes de ser lançado no corpo receptor e da legislação ambiental em vigor que regula os padrões de qualidade do efluente para o seu lançamento em um determinado corpo receptor (DEZOTTI, 2008). Trocas com maior regularidade auxiliam a reduzir a concentração dos poluentes facilitando o tratamento físico e químico na ETE.

Tabela 3- Análises físicas, químicas e toxicológicas de quatro amostras de efluente tratado no período entre janeiro de 2014 a fevereiro de 2015. Os valores em negrito não atenderam à legislação

Parâmetros físicos e químicos (mg.L <sup>-1</sup> )	Amostras					Padrão de Emissão – FEPAM (mg.L <sup>-1</sup> )
	10	11	12	13	14	
<b>Alumínio</b>	0,575	0,479	0,136	0,370	0,157	<= 10
<b>Chumbo total</b>	0,015	0,039	ND	0,019	ND	<= 0,2
<b>Cobre</b>	0,021	0,010	0,029	ND	0,059	<= 0,5
<b>Cromo total</b>	ND	0,045	0,016	0,054	ND	<= 0,5
<b>DBO<sub>5</sub></b>	18	41	3	ND	ND	<= 180
<b>DQO</b>	62	116	56	11	24	<= 400
<b>Ferro total</b>	0,394	1,26	0,086	0,753	0,653	<= 10
<b>Fósforo total</b>	0,14	0,18	0,04	0,16	0,25	<= 4
<b>Níquel</b>	0,128	0,352	0,070	0,105	0,098	<= 1,0
<b>pH</b>	6,90	6,43	7,29	7,29	7,26	6,0 a 9,0
<b>Sólidos suspensos</b>	2	12	12	50	17	<= 180
<b>Surfactantes</b>	0,24	<b>3,94</b>	0,53	0,75	0,04	<= 2,0
<b>Zinco total</b>	1,821	<b>9,445</b>	0,446	0,949	0,312	<= 2,0
			FT			
<i>Pimephales promelas</i>	FT 1	<b>FT 32</b>	FT 2	FT 2	<b>FT 8</b>	≤ FT 4
<i>Daphnia magna</i>	<b>FT 8</b>	<b>FT 64</b>	<b>FT 8</b>	<b>FT 8</b>	<b>FT 8</b>	≤ FT 4
<i>Pseudokirchneriella subcaptata</i>	<b>FT 64</b>	<b>FT 1024</b>	<b>FT 128</b>	<b>FT 128</b>	<b>FT &gt;16</b>	≤ FT 4

FT: Fator de toxicidade

ND: Não detectado

A toxicidade de uma dada concentração de metal pesado presente em um curso d'água natural depende não somente de sua especiação, mas também do pH da água e da quantidade da matéria orgânica suspensa e dissolvida, uma vez que as interações, como complexação e adsorção, podem remover alguns dos íons metálicos da atividade biológica potencial (BAIRD; CANN, 2011).

Todas as amostras apresentaram problemas de toxicidade em relação às algas. Observou-se que a Amostra 11, cuja medida da concentração de zinco estava acima do permitido, foi a que apresentou um valor extremo do FT para este nível trófico.

A biodisponibilidade dos metais pesados nos ecossistemas aquáticos é relacionada a uma variedade de fatores físicos e químicos, como: forma química do metal, pH da água, presença de íons cálcio e magnésio, concentração de nutrientes e a qualidade e natureza do material em suspensão (RIETZLER *et al.*, 2001). As Amostras 10 e 11 cujo pH teve como medida 6,90 e 6,43, respectivamente, apresentaram maiores

concentrações de zinco, o que pode indicar a influência do pH na biodisponibilidade deste metal para organismos aquáticos. A análise de correlação evidenciou relação altamente significativa entre o zinco e *S. capricornutum* ( $r=0,83$ ;  $p<0,001$ ). Nesta mesma análise, o FT apresentou correlação positiva com zinco ( $p<0,001$ ) e níquel ( $p<0,05$ ) e negativa com o pH ( $p<0,05$ ).

Os problemas associados com a análise de risco dos metais têm sido revistos, entretanto os problemas não têm sido resolvidos, embora haja entendimento da relação entre a especiação do metal e a toxicidade (TSUSHIMA *et al.*, 2010). Na água, os metais traços podem estar presentes em diferentes formas ou espécies dependendo das condições físicas e químicas do meio, como íons livres, complexados com compostos solúveis orgânicos ou minerais (fração dissolvida), associados à matéria orgânica ou mineral insolúvel (fração particulada). Em função da importância da partição de metais traços entre as fases dissolvida e particulada, a toxicidade não pode ser atribuída exclusivamente à fração total presente no meio (MELO *et al.*, 2012).

Todas as amostras analisadas apresentaram problemas de toxicidade para a *D. magna*. Observou-se a redução na concentração de todos os parâmetros analisados, indicando que baixas concentrações de metais podem justificar a toxicidade das amostras.

Os efluentes industriais são misturas complexas que podem conter substâncias que não são medidas nas análises requeridas pelos órgãos ambientais. As análises realizadas em um efluente por exigência do órgão ambiental são insuficientes para relacionar com a toxicidade e em algumas vezes os limites fixados para os padrões de lançamento de efluentes apresentam toxicidade a, no mínimo, um dos níveis tróficos analisados. A Etapa 3 mostrou que a adequação à CONSEMA 128/2006 não indica adequação à CONSEMA 129/2006. Em algumas situações, o efluente está adequado ao padrão de lançamento, como metais, e estes níveis já conferem toxicidade ao efluente. Com base nestas informações, podem ser definidas estratégias e metas para a redução da toxicidade do efluente (OLIVEIRA *et al.*, 2011).

## **Conclusão**

A análise dos resultados obtidos revela melhoria na qualidade do efluente tratado com adequação à legislação vigente em relação aos parâmetros físicos e químicos. No entanto, embora o efluente tenha sido adequado ao padrão de lançamento, a elevada

toxicidade constatada evidencia a necessidade de serem definidas novas estratégias de tratamento e/ou controle para atender à legislação quanto a este parâmetro.

## Referências

ARENZON, A.; NETO, T .J. P.; GERBER, W. *Manual sobre toxicidade em efluentes industriais*. FIERGS, 2011. 40 p.

BAIRD, C.; CANN, M. *Química Ambiental*. 4ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844p.  
BERTOLETTI, E.; NIPPER, M.G.; MAGALHÃES, N.P. A precisão de testes de toxicidade com *Daphnia*. *Ambiente*. São Paulo, v.6, n.1, p. 55-59, 1992.

BRASIL, Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. 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, Brasília, DF, 18 março 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>. Acesso em: 28 nov. 2012.

COMBER, M.H.I.; WILLIAMS, T.D.; STEWART, K.M. The effects of nonylphenol on *Daphnia magna*. *Water Research*. Grã-Bretanha, v.27, n.2, p. 273-276, 1993.

COSTA, R.C., *at al.* A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Química Nova*. São Paulo, v.31, n.7, p.1820-1830, 2008.

DELEEBEECK, N.M.E.; SCHAMPHELAERE, K.A.C., JANSSEN, C.R. A bioavailability model predicting the toxicity of nickel to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and fathead minnow (*Pimephales promelas*) in synthetic and natural Waters. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v.67, p.1-13, 2007.

DEZOTTI, M. Parâmetros para caracterização de efluentes-Qualidade das águas de despejo. In: *Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos*. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. 360p. (Série Escola Piloto em Engenharia Química COPPE/UFRJ).

FREIRE. M.M.; SANTOS, V.G.; GINUINO, I.S.F.; ARIAS, A.R.L. Biomarcadores na avaliação da saúde ambiental dos ecossistemas aquáticos. *Oecologia Brasiliensis*. Rio de Janeiro, v.12, n.3, p. 347-354, 2008.

FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J.C.; BRUNO, M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes da água. *Eclética Química*. São Paulo, v.34, n.1, p. 45-50, 2009.

FURLEY, T.H., Identificação da causa da toxicidade de efluentes de fábricas de celulose e papel da América Latina. *Revista Mensal de Tecnologia em Celulose e Papel*. São Paulo, ano LXX, n.3, mar. 2009.

GUERREIRO, M.A.V. *Avaliação de processo de fosfatização*. 2009. 61f. Trabalho apresentado como requisito de diplomação em Engenharia de Materiais – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

JURADO, E.; FERNÁNDEZ-SERRANO, M.; NUNEZ-OLEA, J.; LUZÓN,G.; LECHUGA, M. Acute toxicity and relationship between metabolites and ecotoxicity during the biodegradation process of non-ionic surfactants: fatty-alcohol ethoxylates, nonylphenol polyethoxylate and alkylpolyglucosides. *Water Science & Technology*. v.59, n.12, p. 2351-2358, 2009.

MANNARINO, C. F. *Avaliação do tratamento combinado de lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos e esgoto doméstico utilizando indicadores físico-químicos e biológicos*. 2010. 125 p. Tese – Doutorado, Fiocruz - Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2010.

MARENGONI, N.G.; KLOSOWSKI, E.S.; OLIVEIRA, K.P.; CHAMBO, A.P.S.; JUNIOR, C.G. Bioacumulação de metais pesados e nutrientes no mexilhão dourado do reservatório da usina hidrelétrica de Itaipu binacional. *Química Nova*. São Paulo, v.36, n.3, p.359-363, 2013.

MELO, V.F.; ANDRADE, M.; BATISTA, A.H.; FAVARETTO, N. Chumbo e zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. *Química Nova*. São Paulo, v.35, n.1, p.22-29, 2012.

OLIVEIRA, G.S.S.; ARAÚJO, C.V.M.; FERNANDES, J.G.S. Microbiologia de sistema de lodos ativados e sua relação com o tratamento de efluentes industriais: uma experiência da Cetrel. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. v.14, n.2, p.183-192, 2009.

OLIVEIRA, J.M.; AREND, C.O.; GERBER, W.D. *Dossiê técnico: toxicidade em efluentes industriais*. Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas, 2011. 23p.

PENTEADO, J.C.P.; SEOUD, O.A.; CARVALHO, L.R.F. Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica. *Química Nova*. São Paulo, v.29, n.5, p.1038-1046, 2006.

PORTO, L.C.S.; ETHUR,E.M. Elementos traço na água e em vísceras de peixes da Bacia Hidrográfica Butuí-Icamaquã, Rio Grande do Sul, Brasil. *Ciência Rural*. Santa Maria, v.39, n.9, p.2512-2518, 2009.

REGINATTO, V. *Avaliação do ensaio de toxicidade com a alga Scenedesmus subspicatus para o estudo de efluentes industriais*. 1998. 137 p. Tese-Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

RIETZLER, A.C.; FONSECA, A.L.; LOPES, G.P. Heavy metals in tributaries of Pampulha reservoir, Minas Gerais. *Oecologia Brasiliensis*, v.61, n.3, p.363-370, 2001.

RIO GRANDE DO SUL (Estado). Resolução Consema n ° 128/2006, de 7 de dezembro de 2006. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006. Disponível em: <<http://www.sema.rs.gov.br/upload>>. Acesso em: 10 jan.2014.

\_\_\_\_\_. Resolução Consema n ° 129/2006, de 24 de novembro de 2006. 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, Porto Alegre, 2006. Disponível em: <<http://www.sema.rs.gov.br/upload>>. Acesso em: 10 jan.2014.

\_\_\_\_\_. Resolução Consema n ° 251/2010, de 24 de dezembro de 2010. Dispõe sobre a 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, Porto Alegre, 2010. Disponível em: <<http://www.sema.rs.gov.br/upload>>. Acesso em: 10 jan.2014.

\_\_\_\_\_. Resolução Consema n ° 287/2014, de 03 de outubro de 2014. Dispõe sobre o novo prazo para atendimento ao limite de emissão de toxicidade crônica estabelecido pela 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, Porto Alegre, 2010. Disponível em: <<http://www.sema.rs.gov.br/upload>>. Acesso em: 10 jan.2014.

SOTO, P.; GAETE, H.; HIDALGO, M.E. Assessment of catalase activity, lipid peroxidation, chlorophyll-a, and growth rate in the freshwater green algae *Pseudokirchneriella subcapitata* exposed to copper and zinc. *Latin American Journal of Aquatic Research*. Valparaíso, v.39, n.2, p.280-285, 2011.

TRAIN, R.E. *Quality criteria for water*. Washington: Castle House Publications Ltda, 1979. 256p.

TSUSHIMA, K.; NAITO, W.; KAMO, M. Assessing ecological risk of zinc in Japan using organismo-and population-level species sensitivity distributions. *Chemosphere*, v.80, p.563-569. 2010.

VALENTIM, A.C.S; DEZOTTI, M. Ensaio de Toxicidade. In *Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos*. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. 360p. (Série Escola Piloto em Engenharia Química COPPE/UFRJ).

VALENZUELA, J. *Tratamento de Efluentes Industriais em Indústrias Galvanotécnicas*. 2 ed. São Paulo: Páginas e Letras, 2008. 126 p.

WEI, D.; KISUNO, A.; KAMEYA, T.; URANO, K. A new method for evaluating biological safety of environmental water with algae, daphnia and fish toxicity ranks. *Science of the Total Environment*, v.371, p. 383-390. 2006.

## 6 CONCLUSÃO

A etapa 1 caracterizou-se pela não adequação física, química e toxicológica do efluente tratado à legislação. A análise dos resultados na etapa 2, após modificações na linha de fosfatização, mostrou que a redução dos metais zinco, ferro e níquel teve êxito com a instalação do filtro prensa. O fator de toxicidade atendeu ao padrão de lançamento para os três níveis tróficos. O uso de carvão em pó, realizado nesta fase do estudo, possibilitou a adequação do parâmetro surfactante.

Considerando-se a natureza complexa dos efluentes industriais, a partir da etapa 3, após ajustes no tratamento de efluentes, houve melhoria na qualidade do efluente tratado com adequação dos parâmetros físicos e químicos à legislação vigente. A verificação do pH por meio de equipamento de medida, não possibilitou o ajuste deste parâmetro, mas permitiu o melhor controle do pH do efluente tratado. No entanto, o mecanismo utilizado para redução dos surfactantes pode ter gerado a elevada toxicidade constatada no efluente. Com base nestas informações, devem ser definidas outras estratégias e metas na tentativa de atender à legislação quanto à toxicidade antes do descarte no corpo receptor.

## **7 RECOMENDAÇÕES**

Os efluentes industriais são misturas complexas de substâncias químicas, que se lançadas nos corpos receptores sem tratamento adequado, podem trazer sérios danos à biota aquática. O estudo indicou a necessidade de ajustar o efluente tratado quanto à toxicidade, desta forma recomenda-se:

- Avaliar o potencial tóxico do carvão em pó.
- Propor novas alternativas de tratamento na redução de surfactantes.
- Avaliar de forma criteriosa os produtos usados no tratamento superficial e no tratamento de efluentes.
- Utilizar a água tratada nos processos industriais, evitando o lançamento em corpos receptores.

## REFERÊNCIAS

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 2009. NBR 12713: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia spp* (Crustacea, Cladocera).
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 2011. NBR 12648: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com algas.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 2011. NBR 15088: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com peixes.
- AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**. São Paulo, V.25, n.6B, p.1145-1154, 2002.
- ARENZON, A.; NETO, T. J. P.; GERBER, W. **Manual sobre toxicidade em efluentes industriais**. FIERGS, 2011. 40 p.
- ATTAR, E.N.; MALY, E.J. Acute toxicity of cádmium, zinc, and cádmium-zinc mixtures to *Daphnia magna*. **Archives Environmental Contamination Toxicology**. V.11, p. 291-296, 1982.
- AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **As bases toxicológicas da ecotoxicologia**. São Carlos: RiMa, 2004 .340p.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844p.
- BERTOLETTI, E. Sensibilidade de algumas espécies de peixes de água doce utilizadas no Brasil. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**. Rio Grande, V.4, n.1-3, p. 9-13, 2009.
- BERTOLETTI, E.; NIPPER, M.G.; MAGALHÃES, N.P. A precisão de testes de toxicidade com *Daphnia*. **Ambiente**. São Paulo, V.6, n.1, p. 55-59, 1992.
- BISINOTI, M.C.; YABE, M.J.S.; GIMENEZ, S.M.N. Avaliação da influência de metais pesados no sistema aquático da bacia hidrográfica da cidade de Londrina-PR. **Revista Analytica**. Londrina, n.08, dez/jan, 2004.
- BOS, A. Processo de cromação de Zamac: discussão, inovações, tendências e otimização do processo. **Tratamento de Superfície**. São Paulo, n. 180, p.28-37,2013.

BOSSO, S.T.; ENZWEILER, J. Ensaio para determinar a (bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão. **Química Nova**. São Paulo, V.31, n.2, p.394-400, 2008.

BRANCO, S.M. **Água Origem, Uso e Preservação**. 11ed. São Paulo: Moderna, 1993. 71 p.

BRASIL. Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e dá outras providências, Brasília, DF, 31 agosto 1981. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/l6938.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm)>. Acesso em: 06. out. 2014.

\_\_\_\_\_. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. 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, Brasília, DF, 18 março 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>. Acesso em: 28 nov. 2012.

\_\_\_\_\_. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, Brasília, DF, 16 maio 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>. Acesso em: 28 ago. 2012.

CARDOSO, L.; LUCA, S.J. Toxidez de efluentes municipais biologicamente tratados e desinfetados com hipoclorito e ferrato de sódio. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. São Paulo, V.9, n.1, p.26-29, jan/mar, 2004.

CAFFARO FILHO, R.A. Avaliação da redução de toxicidade em efluentes industriais. **Revista de Química Industrial**. Rio de Janeiro, n.738, p. 23-27, jan/fev/mar, 2013.

CHAO, I.R.S.; MORITA, D.M.; FERRAZ, T.H. Influência do pH, cargas elétricas e tempos de mistura e sedimentação na remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento biológico de esgotos com a utilização de lodo de estações de tratamento de água. **Anais 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2007.

CHIOCHETTA, C.G.; CHICHETTA, M. Aplicação do teste de assimilação e dissimilação (A-D) para observação de efeitos tóxicos em águas superficiais. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology** Rio Grande, V.1, n.2, p. 97-101, 2006.

COITINHO, L.B.; SILVA, H.X.S.; SILVA, K.T.; BARRETO, K.G.; OLIVEIRA, M.M. Aplicação de testes ecotoxicológicos com microcrustáceos no laboratório de monitoramento das águas do Rio Paraíba do Sul. **Anais do III Encontro Estadual dos Núcleos de Pesquisa Aplicada em Pesca e Aquicultura**, 2011.

COMBER, M.H.I.; WILLIAMS, T.D.; STEWART, K.M. The effects of nonylphenol on *Daphnia magna*. **Water Research**. Grã-Bretanha, V.27, n.2, p. 273-276, 1993.

CONNON, R. E.; GEIST, J.; WERNER, I. Effect – based tools for monitoring and predicting the ecotoxicological effects of chemicals in the aquatic environment. **Journal Sensors**. Switzerland, n. 9, p. 12741-12771, 2012.

CORDEIRO, A. C.S.; LEITE, S.G.F.; DEZOTTI, M. Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia coli* e *Pseudomonas sp.* **Química Nova**. São Paulo, V.27, n.5, p.689-694, 2004.

COSTA, R.C., *at al.* A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**. São Paulo, V.31, n.7, p.1820-1830, 2008.

DELEEBEECK, N.M.E.; SCHAMPHELAERE, K.A.C., JANSSEN, C.R. A bioavailability model predicting the toxicity of nickel to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and fathead minnow (*Pimephales promelas*) in synthetic and natural Waters. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. V.67, p.1-13, 2007.

DEZOTTI, M. Parâmetros para caracterização de efluentes-Qualidade das águas de despejo. In: **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. 360p. (Série Escola Piloto em Engenharia Química COPPE/UFRJ).

DEZOTTI, M. Algumas Noções de Ecologia. In: **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. 360p. (Série Escola Piloto em Engenharia Química COPPE/UFRJ).

DUARTE, M.M.M.B.; SILVA, J.E.; PASSAVANTE, J.Z.; PIMENTEL, M.F.; NETO, B.B.; SILVA, V. Macroalgae as lead trapping agents in industrial effluents-a factorial design analysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. Campinas, v.12, n.4, p.499-506, 2001.

ENSERINK, E.L.; MASS-DIEPEVEEN, J.L.; VAN LEEUWEN, C.J. Combined effects of metals; an ecotoxicological evaluation. **Water Research**. Grã-Bretanha, V.25, n.6, p. 679-687, 1991.

FENT, K.; Ecotoxicological problems associated with contaminated sites. **Toxicology Letters**. V. 140, p.353-365, 2003.

FERNANDES, A.F. The use of biomarkers in aquatic toxicology studies. **Revista Portuguesa de Zootecnia**. Portugal, V. 12, n.1, p.67-86, 2005.

FIORILLO, C.A.P., **Curso de Direito Ambiental**. 2 ed. São Paulo: Saraiva, 2001. 308p.

FRANÇA, J.G.; LOMBARDI, J.V., RANZANI –PAIVA, M.J.; CARVALHO, S. Toxicidade aguda do mercúrio, associado ao selênio, para alevinos de tilápia *Oreochromis niloticus*. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**. Rio Grande, V.2, n.3, p. 243-248, 2007.

FREIRE, M.M.; SANTOS, V.G.; GINUINO, I.S.F.; ARIAS, A.R.L. Biomarcadores na avaliação da saúde ambiental dos ecossistemas aquáticos. **Oecologia Brasiliensis**. Rio de Janeiro, V.12, n.3, p. 347-354, 2008.

FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J.C.; BRUNO, M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes da água. **Eclética Química**. São Paulo, V.34, n.1, p. 45-50, 2009.

FURLEY, T.H., Identificação da causa da toxicidade de efluentes de fábricas de celulose e papel da América Latina. **Revista Mensal de Tecnologia em Celulose e Papel**, São Paulo, ano LXX, n.3, mar. 2009.

GAETE, H.; ARÁNGUIZ, F.; CIENFUEGOS, G. Metales pesados y toxicidade de aguas del Río Aconcagua em Chile. **Química Nova**. São Paulo, V.30, n.4, p.885-891, 2007.

GAETE, H.; PAREDES, K. Toxicidad de mezclas de contaminantes químicos sobre el cladóceros *Daphnia magna*. **Revista Internacional Contaminación. Ambiental**. México, V.12, n.1, p. 23-28, 1996.

GENTIL, V. **Corrosão**. 2ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982. 453 p.

GEORGETTI, M. S. **Avaliação química e ecotoxicológica de efluentes químicos, visando seu reuso**. 2010. 190f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana)-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

GIFFONI, P.O.; LANGE, L.C. A utilização de borra de fosfato como matéria prima alternativa na fabricação de tijolos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. São Paulo, V.10, n.2, p.128-136, abr/jun, 2005.

GUERREIRO, M.A.V. **Avaliação de processo de fosfatização**. 2009. 61f. Trabalho apresentado como requisito de diplomação em Engenharia de Materiais – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

GUIMARÃES, E.S.; LACAVAL, P.M.; MAGALHÃES, N.P. Avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia Similis* na água captada no Rio Paraíba do Sul e processada na estação de tratamento de água do município de Jacareí-SP-Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. São Paulo, V.9, n.2, p.124-130, abr/jun, 2004.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>> Acesso em: 21 mar. 2013.

JIMENEZ, R.S.; DAL BOSCO, S.M.; CARVALHO, W.A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita-influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**. São Paulo, v.27, n.5, p.734-738, 2004.

JONSSON, C.M.; AOYAMA, H. Extraction, partial characterization and susceptibility to  $Hg^{+2}$  of acid phosphatase from the microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*. **Scientia Agricola. (Piracicaba, Braz.)**. Campinas, v.66, n.5, p.634-642, set/out, 2009.

JURADO, E.; FERNÁNDEZ-SERRANO, M.; NUNEZ-OLEA, J.; LUZÓN, G.; LECHUGA, M. Acute toxicity and relationship between metabolites and ecotoxicity during the biodegradation process of non-ionic surfactants: fatty-alcohol ethoxylates, nonylphenol polyethoxylate and alkylpolyglucosides. **Water Science & Technology**. V.59, n.12, p. 2351-2358, 2009.

KNIE, J. L. W.; LOPES, E. W.B. Testes ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações. Florianópolis: FATMA/GTZ, 2004. 289 p.

LAITANO, K.S.; MATIAS, W.G. Testes de toxicidade com *Daphnia magna*: uma ferramenta para avaliação de um reator experimental UASB. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**. Rio Grande, V.1, n.1, p. 43-47, 2006.

LIBÂNIO, M., **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Campinas: Átomo, 2005. 444p.

LIMA, S.L.; IZARIO FILHO, H.J.; CHAVES, F.J.M. Determinação de Demanda Bioquímica de Oxigênio para teores  $\leq 5$  mg/L  $O_2$ . **Revista Analytica**. São Paulo, n.25,out/nov, 2006.

LOPES, A.A.; BRIGANTE, J.; SCHALCH, V. Influência do aterro sanitário de São Carlos (SP), Brasil, na qualidade das águas superficial e subterrânea. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**. Rio Grande, V.2, n.2, p. 115-127, 2007.

MACEDO, J.A.B. **Introdução a química ambiental-química, meio ambiente e sociedade**. 2 ed. Belo Horizonte: O Locutor, 2002.

MAGALHÃES, D. P.; FILHO, A. S. F. A Ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. **Oecologia Brasiliensis**. v.12, n.3, p. 355-381, 2008.

MANNARINO, C. F. **Avaliação do tratamento combinado de lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos e esgoto doméstico utilizando indicadores físico-químicos e biológicos**. 2010. 125 p. Tese – Doutorado, Fiocruz - Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2010.

MARENGONI, N.G.; KLOSOWSKI, E.S.; OLIVEIRA, K.P.; CHAMBO, A.P.S.; JUNIOR, C.G. Bioacumulação de metais pesados e nutrientes no mexilhão dourado do reservatório da usina hidrelétrica de Itaipu binacional. **Química Nova**. São Paulo, V.36, n.3, p.359-363, 2013.

MARTÍN, J.S.; HEREDIA, J.B.; PERES, J.A. Improvement of the flocculation process in water treatment by using *Moringa oleifera* seeds extract. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. São Paulo, v.29, n.03, p. 495-501, 2012.

MELO, V.F.; ANDRADE, M.; BATISTA, A.H.; FAVARETTO, N. Chumbo e zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. **Química Nova**. São Paulo, v.35, n.1, p.22-29, 2012.

MELLO, L.C.; CLAUDINO, A.; RIZZATTI, I.; BORTOLUZZI, R.L.; ZANETTE, D. Analysis of trace metals  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  in coastal marine water samples from Florianópolis. **Journal Brazilian Chemical Society**. Campinas, v.16, n.3A, p.308-315, 2005.

MEMMERT, U. Bioaccumulation of zinc in two freshwater organisms (*Daphnia magna*, crustácea and *Brachydanio rerio*, pisces). **Water Research**. Gran Bretanha, v.21, n.1, p.99-106, 1987.

MENEZES, P.A.V. Tensoativos na indústria têxtil. **Revista Química Têxtil**, São Paulo, n.80, set.2005.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering-Treatment, disposal and reuse, USA**: MacGraw-Hill, 4<sup>th</sup> edition, 1815 p, 2003.

MIERZWA, J.C.; HESPANHOL, I. **Água na indústria: uso racional e reuso**. São Paulo: Oficina de Textos, 2005. 144 p.

MILLER JR, G.T. **Ciência Ambiental**. 11 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2007. 501 p.

MIRRHA, M. Pela estrada afora. **Tratamento de Superfície**. São Paulo, n.184, p. 30-34, mar/abr, 2014.

MUCCIACITO, J.C. Conceitos e aplicações do carvão ativado. **Meio Filtrante**. São Paulo, n.22, set/out, 2006.

NAIME, R.; FAGUNDES, R.S. Controle da Qualidade da Água do Arroio Portão. **Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre, p. 27-35, 2005.

NETO, A.P.; BRETZ, J.S.; MANSUR, M.B.; MAGALHÃES, F.S.; ROCHA, S.D.F. Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. São Paulo, V.13, n.3, p.263-270, jul/set, 2008.

NIETO, R. Caracterização ecotoxicológica de efluentes líquidos industriais – ferramenta para ações de controle da poluição das águas. **Anais 17º Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2000.

OLIVEIRA, G.S.S.; ARAÚJO, C.V.M.; FERNANDES, J.G.S. Microbiologia de sistema de lodos ativados e sua relação com o tratamento de efluentes industriais: uma experiência da Cetrel. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. V.14, n.2, p.183-192, 2009.

OLIVEIRA, J.M.; AREND, C.O.; GERBER, W.D. **Dossiê técnico: toxicidade em efluentes industriais**. Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas, 2011. 23p.

PENTEADO, J.C.P.; SEUD, O.A.; CARVALHO, L.R.F. Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica. *Química Nova*. São Paulo, v.29, n.5, p.1038-1046, 2006.

PEREIRA, W.S.; FREIRE, R. Ferro:zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**. São Paulo, V.28, n.1, p.130-136, 2005.

PIRES, L. E. B. **Avaliação e identificação da toxicidade (toxicity identification evaluation – TIE) do efluente líquido do polo industrial de Belford Roxo, RJ, e sua contribuição na qualidade das águas do curso inferior do Rio Iguaçu, Baía da Guanabara, RJ, Brasil**. 2006. 175 p. Tese – Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

PORTO, L.C.S.; ETHUR, E.M. Elementos traço na água e em vísceras de peixes da Bacia Hidrográfica Butuí-Icamaquã, Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência Rural**. Santa Maria, V.39, n.9, p.2512-2518, 2009.

PREFEITURA MUNICIPAL DE CAXIAS DO SUL. Disponível em: <<http://www.caxias.rs.gov.br>>. Acesso em: 21 mar. 2013.

REGINATTO, V. **Avaliação do ensaio de toxicidade com a alga *Scenedesmus subspicatus* para o estudo de efluentes industriais**. 1998. 137 p. Tese-Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

REPULA, C.M.M.; CAMPOS, B.K.; GANZAROLLI, E.M.; LOPES, M.C.; QUINÁIA, S.P. Biomonitoramento de Cr e Pb em peixes de água doce. **Química Nova**. São Paulo, V.35, n.5, p.905-909, 2012.

RESGALLA, C.; LAITANO, K.S. Sensibilidade dos organismos marinhos utilizados em testes de toxicidade no Brasil. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**. Itajaí, V.6, n.1, p.153-163, 2002.

RIETZLER, A.C.; FONSECA, A.L.; LOPES, G.P. Heavy metals in tributaries of Pampulha reservoir, Minas Gerais. **Brazilian Journal of Biology**. V.61, n.3, p.363-370, 2001.

RIO GRANDE DO SUL (Estado). Resolução Consema n ° 128/2006, de 7 de dezembro de 2006. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006. Disponível em: <<http://www.sema.rs.gov.br/upload>>. Acesso em: 10 jan.2014.

\_\_\_\_\_. Resolução Consema n ° 129/2006, de 24 de novembro de 2006. 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, Porto Alegre, 2006. Disponível em: <<http://www.sema.rs.gov.br/upload>>. Acesso em: 10 jan.2014.

\_\_\_\_\_. Resolução Consema n ° 251/2010, de 24 de dezembro de 2010. Dispõe sobre a 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, Porto Alegre, 2010. Disponível em: <<http://www.sema.rs.gov.br/upload>>. Acesso em: 10 jan.2014.

\_\_\_\_\_. Portaria FEPAM n ° 003/2012, de 06 de janeiro de 2012. Estabelece os critérios e prazos para as fontes poluidoras atenderem ao que estabelece a Resolução CONSEMA n.º 251/2010, Porto Alegre, 2012. Disponível em: <<http://www.sema.rs.gov.br/upload>>. Acesso em: 11 mar. 2014

\_\_\_\_\_. Resolução Consema n ° 287/2014, de 03 de outubro de 2014. Dispõe sobre o novo prazo para atendimento ao limite de emissão de toxicidade crônica estabelecido pela 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, Porto Alegre, 2010. Disponível em: <<http://www.sema.rs.gov.br/upload>>. Acesso em: 10 jan.2014.

RIVERO, L.B.D.; SCHATZ, M.S.L.; CARVALHO, M.S.L.; CARVALHO, M.C.; RAUCH MULLER, Y.M. Ação do acetato de chumbo sobre o padrão de desenvolvimento de embriões de *Gallus domesticus*. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**. Rio Grande, V.1, n.1, p. 83-87, 2006.

RODRIGUES, D.O.; SILVA, S.L.; SILVA, M.S.R. Avaliação ecotoxicológica preliminar das águas das bacias hidrográficas dos rios Tarumã, São Raimundo e Educandos. **Acta Amazônica**. Manaus, V.39, n.4, p.935-942,2009.

ROMANELLI, M.F. **Avaliação da toxicidade aguda e crônica dos surfactantes DSS e LAS submetidos à irradiação com feixes de elétrons**. 2004. 156f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – IPEN, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

ROMANELLI, M.F.; SILVA, G.P.; BORRELY, S.L. Redução da toxicidade do surfactante LAS tratado com feixe de elétrons. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**. Rio Grande, V.1, n.2, p. 97-101, 2006.

ROSA, G.C.; BRENTANO, D.M. Avaliação da toxicidade aguda do efluente de atividades potencialmente poluidoras situadas no entorno da ESEC Carijós. **RTC-Revista Técnico Científica**, Florianópolis, v.2, n.1, p.41-46,2010.

RUBINGER, C. F. **Seleção de métodos biológicos para avaliação toxicológica de efluentes industriais**. 2009. 89f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos)-Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

SANDBACKA, M.; CHRISTIANSON, I.; ISOMAA, B. The acute toxicity of surfactants on fish cells, *Daphnia magna* and fish-a comparative study. **Toxicity in Vitro**. v.14, p. 61-68, 2000.

SANTANA, G.P; BARRONCAS, P.S.R. Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na Bacia de Tarumã-Açu Manaus – (AM). **Acta Amazônica**. Manaus, v.37, n.1, p.111-118, 2007.

SCARLATO, F. C.; PONTIM, J. A. **Do nicho ao lixo ambiente, sociedade e educação**. 18. ed. São Paulo: Atual, 2011. 127 p.

SOTO, P.; GAETE, H.; HIDALGO, M.E. Assessment of catalase activity, lipid peroxidation, chlorophyll-a, and growth rate in the freshwater green algae *Pseudokirchneriella subcapitata* exposed to copper and zinc. **Latin American Journal of Aquatic Research**. Valparaíso, v.39, n.2, p.280-285, 2011.

TIBURTIUS, E.R.L.; ZAMORA, P.P.; LEAL, E.S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**. São Paulo, V.27, n.3, p.441-446, 2004.

TRAIN, R.E. **Quality criteria for water**. Washington: Castle House Publications Ltda, 1979. 256p.

TRIVUNAC, K.; SEKULIC, Z.; STEVANOVIC, S. Zinc removal from wastewater by a complexation-microfiltration process. **Journal of the Serbian Chemical Society**, Serbia, v.77, n.11, p. 1661-1670, 2012.

TSUSHIMA, K.; NAITO, W.; KAMO, M. Assessing ecological risk of zinc in Japan using organismo-and population-level species sensitivity distributions. **Chemosphere**, v.80, p.563-569. 2010.

VALENTIM, A.C.S; DEZOTTI, M. Ensaio de Toxicidade. In **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. 360p. (Série Escola Piloto em Engenharia Química COPPE/UFRJ).

VALENZUELA, J. **Tratamento de Efluentes Industriais em Indústrias Galvanotécnicas**. 2 ed. São Paulo: Páginas e Letras, 2008. 126 p.

VAZ, L.G.L.; KLEN, M.R.F.; VEIT, M.T.; SILVA, E.A.; BARBIERO, T.A.; BARGAMASCO, R. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclética Química**, Maringá, v.35.n.4, p.45-54. 2010.

VIDOTTI, E.C.; ROLLEMBERG, M.C.E. Algas: da economia nos ambientes aquáticos à biorremediação e à química analítica. **Química Nova**. São Paulo, V.27, n.1, p.139-145, 2004.

VON SPERLING, M. Análise dos padrões brasileiros de qualidade de corpos d'água e de lançamento de efluentes líquidos. **RBRH-Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Porto Alegre, v.3, n.1, p. 111-132, jan/mar.1998.

ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática Princípios e Aplicações**. São Carlos: Rima Editora, 2006. 478 p.

ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E.; GOLDESTEIN, E.G.; SOUZA, H.B. Avaliação de toxicidade em sistema de tratamento biológico de afluentes líquidos. **Revista Sabesp**. São Paulo, n.166, p.1-6, 1992.

WEI, D.; KISUNO, A.; KAMEYA, T.; URANO, K. A new method for evaluating biological safety of environmental water with algae, daphnia and fish toxicity ranks. **Science of the Total Environment**, v.371, p.383-390. 2006.