



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**SEPARAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE CRÔMIO E OUTROS
ELEMENTOS DE VALOR EM SOLUÇÕES DE TRABALHO
E RESÍDUOS INDUSTRIAIS DE GALVANOPLASTIA POR
TROCA IÔNICA**

VERA CHEPCANOFF

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Dr. Alcídio Abrão**

**São Paulo
2001**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**SEPARAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE CRÔMIO E
OUTROS ELEMENTOS DE VALOR EM SOLUÇÕES
DE TRABALHO E RESÍDUOS INDUSTRIAIS DE
GALVANOPLASTIA POR TROCA IÔNICA**

VERA CHEPCANOFF



Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de
Mestre em Tecnologia Nuclear -
Materiais

Orientador:

Dr. Alcídio Abrão

São Paulo
2001

Aos meus pais, por toda uma vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Ao Dr. Alcídio Abrão, pela orientação e confiança depositada durante o trabalho.

À Dra. Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini, pelo apoio e carinho.

À Dra. Fátima Maria Sequeira de Carvalho, pelas valiosas opiniões.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro recebido durante o trabalho.

Aos colegas do IPEN, pelo incentivo e apoio.

À Helena Cristina e Lucio Manosso, pela amizade.

Aos meus pais, filhos e amigos, pelo amor, incentivo e paciência.

i

SEPARAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE CRÔMIO E OUTROS ELEMENTOS DE VALOR EM SOLUÇÕES DE TRABALHO E RESÍDUOS INDUSTRIAIS DE GALVANOPLASTIA POR TROCA IÔNICA

Vera Chepcanoff

RESUMO

Fez-se o estudo de uma amostra representativa de efluente de galvanoplastia contendo metais pesados, que são de extrema toxidez e, entre estes, o crômio hexavalente (cromato) considerado cancerígeno. Neste estudo optou-se pela aplicação da tecnologia de troca iônica, tendo sido experimentados três tipos de resinas: aniônica fraca, aniônica forte e catiônica forte. Procurou-se uma resolução prática para o grave problema de despejos industriais sem tratamento, indicando-se uma tecnologia de fácil aplicação principalmente aos industriais de pequena e média empresa. Os estudos mostraram que o uso de resina catiônica forte é superior ao emprego de resinas aniônicas, permitindo a separação do crômio hexavalente em primeiro lugar, num efluente que pode ser diretamente reciclado pela indústria. A solução residuária é percolada diretamente na resina catiônica, sem qualquer ajuste de concentração ou de pH. Dispensa eluição, pois o cromato já sai no efluente. Os demais metais, como cobre, níquel, ferro, zinco e cobalto, são concentrados no leito da resina e depois eluídos conjuntamente, podendo também ser reaproveitados. Para a parte analítica adaptou-se um procedimento de identificação de Cr(VI) e análise de soluções de baixa concentração neste elemento usando-se difenilcarbazida. Para a análise de cromato em soluções concentradas fez-se a titulação com Fe(II) e difenil sulfonato de bário como indicador.

SEPARATION AND RECOVERY OF CHROMIUM AND ACCOMPANYING ELEMENTS FROM A WORK SOLUTION AND ELECTROPLATING WASTE BY ION EXCHANGE TECHNOLOGY

Vera Chepcanoff

ABSTRACT

It is reported here an investigation of a representative wastewater sample solution from a local electroplating industry aiming to reduce the environmental contamination. This sample contains heavy metals extremely toxic, especially hexavalent chromium (chromate), which is considered carcinogenic. In this study the chosen technology was ion exchange. Three types of ion exchangers were experimented: weak base resin, strong anionic resin and strong cationic resin. It was envisaged a practical resolution for the serious problems of industrial waste disposal of contaminated solutions without any treatment and it was researched for a technology of easy application, mainly, to be applied to small and medium size industries. The results of this study showed a better performance of the strong cationic ion exchanger than both types of anionic resins. This choice allowed at first the separation and recovery of chromium (chromate) as the effluent of the cationic resin. This effluent can be recycled directly to the industrial electroplating process. To achieve this situation, the waste solution was percolated directly through the cationic ion exchanger; any dilution or pH adjustments were not necessary. The accompanying elements like copper, nickel, iron, zinc and cobalt were retained and concentrated onto the cationic exchanger bed and then eluted as a group. Their individual separation, if necessary, can be further done. The identification test for Cr(VI) and its analysis in low chromium concentration solutions were made by the use of diphenylcarbazide. For more concentrated chromium solutions, the analysis by the titration with Fe(II) and diphenylamine as internal indicator was employed.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos	4
2. CONSIDERAÇÕES GERAIS	5
2.1. Crômio	5
2.2. Indústrias de galvanoplastia	11
2.2.1. Uso do crômio em galvanoplastia	14
2.2.2. Rejeitos de galvanoplastia reaproveitados como sub- produtos	15
2.2.3. Uso de cromato em torres de resfriamento	15
2.2.4. Métodos para confinamento de crômio e outros metais	16
2.3. Indústrias de curtumes	17
3. A TROCA IÔNICA	20
4. PARTE EXPERIMENTAL	28
4.1. Equipamentos	28
4.2. Materiais e reagentes	28
4.3. Métodos analíticos	29
4.4. Padrões e soluções	31
4.5. Curvas padrão de Cr(VI).....	32

4.6. Arranjo experimental	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1. Retenção de Cr(VI) em resina aniônica fraca	37
5.2. Retenção de Cr(VI) em resina aniônica forte	38
5.3. Tratamento da solução estudo	38
6. CONCLUSÕES	50
6.1. Conclusão	50
6.2. Recomendação para a aplicação da metodologia	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

SEPARAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE CRÔMIO E OUTROS ELEMENTOS DE VALOR EM SOLUÇÕES DE TRABALHO E RESÍDUOS INDUSTRIAIS DE GALVANOPLASTIA POR TROCA IÔNICA

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Neste início de milênio, a maior preocupação com o futuro do nosso planeta e da humanidade com certeza refere-se ao controle da poluição e à proteção do meio ambiente. Hoje sabemos que a água não é uma fonte inesgotável e, por isso, dia a dia torna-se um bem cada vez mais precioso.

As indústrias somam uma parcela de grande responsabilidade pela contaminação das águas com o despejo irresponsável de rejeitos líquidos na rede de esgoto ou diretamente em riachos e rios. Entre os elementos químicos nocivos, os metais pesados são de extrema toxidez e, entre estes, o crômio (VI), de alto risco para o ser humano. Os compostos de metais pesados são reconhecidamente tóxicos e alguns deles apresentam riscos de câncer, afetando a qualidade dos recursos hídricos e meio ambiente.

A ocorrência natural de sais de metais pesados é muito rara. Quando estes compostos são encontrados no meio ambiente aquático têm origem em atividades industriais. Estes compostos são introduzidos no meio ambiente através de efluentes não tratados de indústrias na área de curtumes, metalurgia, corantes, explosivos, cerâmicas, tintas, têxteis e indústria de extração e beneficiamento de carvão.

A concentração total de um elemento químico não é um dado suficiente para avaliar seus efeitos sobre os seres vivos e meio ambiente pois, dependendo

de sua forma físico-química (especiação), tem-se diferentes graus de toxicidade, de solubilidade, taxa de absorção por seres vivos e reações de complexação.

No caso do cromo, o Cr(III) é tido como micronutriente e atua no metabolismo humano da glicose, do colesterol e dos ácidos graxos; o Cr(VI), um oxidante forte, provoca pneumonia química, perfuração no septo nasal, câncer pulmonar e dermatites (MERTZ, 1969).

A pele, os sistemas respiratório e gastrointestinal são as vias de contaminação dos seres vivos por metais tóxicos. A absorção de cromo pela pele depende do tipo de composto, sua concentração e tempo de contato. Os cromatos solúveis são adsorvidos pela respiração e, por difusão, alcançam o trato gastrointestinal. Os compostos de cromo hexavalente precipitam proteínas e têm ação irritante. Seus principais efeitos tóxicos ocorrem na pele, nas membranas mucosas e nos pulmões. Lesões renais e nervosas foram descritas após ingestão de dicromato de potássio.

Ainda hoje, indústrias de galvanoplastia e de curtumes usam o Cr(VI) nos seus processos e grande parte delas não toma os devidos cuidados na eliminação de seus despejos líquidos e/ou sólidos.

A galvanoplastia é constituída por uma seqüência de banhos químicos (processo de limpeza: desengraxantes, decapantes e lavagem das peças) e eletroquímicos (revestimento metálico das peças), seguidos por lavagens. Os despejos destas indústrias podem ser concentrados (despejo periódico das águas de processo) e diluídos (águas de lavagem das peças, de lavagem do piso e de purgas de equipamentos).

Cerca de 29% dos efluentes tóxicos provêm de indústrias de acabamento de metais. Assim, os efluentes de galvanoplastia devem ser apropriadamente tratados, pois contêm metais pesados como cromo, cobre, zinco, níquel, cádmio, chumbo e, também, ácidos, álcalis e cianetos (SAPARI et al. 1996).

Para indústrias de galvanoplastia, os métodos convencionais de tratamento de rejeitos líquidos consistem na destruição do cianeto por oxidação, redução do cromo hexavalente a trivalente, neutralização e precipitação dos metais com hidróxidos e posterior sedimentação para remoção de sólidos suspensos.

A precipitação dos metais como hidróxidos torna difícil sua recuperação e, na maioria dos casos, economicamente inviável. Além disso, sistematicamente certa quantidade de metais fica retida nos sólidos suspensos presentes no efluente final do tratamento (por causa do arraste do sobrenadante).

Processos de concentração e separação, tais como a troca iônica, extração líquido-líquido, eletrólise e osmose reversa dão melhores resultados no tratamento de efluentes industriais (CHMIELEWSKI et al. 1997). A troca iônica é usada nas indústrias de galvanoplastia pois os cátions metálicos, ácidos e bases usados são compostos inorgânicos, ionizados na água e podem ser removidos por este processo. As resinas trocam íons (H^+) por íons de carga positiva (resina catiônica) e os íons (OH^-) por sulfatos, cromatos e cloretos (resina aniônica). Como a quantidade de (H^+) e (OH^-) é balanceada, o resultado do tratamento de soluções diluídas e águas impuras por troca iônica leva à água relativamente pura (água desmineralizada no caso de águas municipais, por exemplo) e é economicamente viável quando o processo é empregado para a recuperação e reuso dos metais contaminantes e da água circulante na indústria.

A caracterização de uma amostra de rejeito industrial é dificultada por uma série de fatores como o efeito matriz, a presença de interferentes, a concentração muito baixa de certos elementos e, também, por ser grande o número de técnicas de detecção que só quantificam o total, não especificando as espécies.

Este trabalho apresenta um estudo para o tratamento de efluentes industriais de galvanoplastia pela técnica da troca iônica, processo que requer poucos equipamentos, é de fácil operação, ocupa pouco espaço, tem alta eficiência e pode ser operada à temperatura ambiente. Em indústrias de

galvanoplastia, ainda, pode ser usada em paralelo com a indústria em operação, possibilitando o reuso dos metais e da água recuperados, tornando economicamente viável sua aplicação.

1.1. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é o tratamento de uma amostra real de rejeito de galvanoplastia com o uso da técnica de troca iônica visando:

- A obtenção de um efluente livre de metais pesados, para o reaproveitamento deste como água de lavagem no processo da indústria ou para sua liberação segura na rede de esgoto
- Especial ênfase à separação de cromo hexavalente, para seu reuso como tal ou, por redução, como cromo trivalente.
- A separação e concentração de cátions dos metais pesados para posterior reaproveitamento.
- O uso de difenilcarbazida como reagente colorimétrico, tanto para testes qualitativos de controle durante o processo de separação de Cr(VI), como para a análise espectrofotométrica.

O trabalho foi desenvolvido com uma amostra de rejeito líquido cedido por uma indústria de médio porte instalada na cidade de Mauá, S.Paulo, a partir de agora denominada solução estudo. Neste caso, o rejeito é diretamente despejado no esgoto, sem qualquer tratamento, o que é situação comum na maioria das indústrias de pequeno e algumas de médio porte no nosso país.

CAPÍTULO 2

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1. CRÔMIO

Desde sua descoberta, o crômio é usado em laboratórios químicos, tratamento de couro, indústrias de acabamento de metais e de pigmentos. O crômio metálico é estável sob condições normais, insolúvel em água, altamente resistente ao calor, à corrosão e à abrasão e, diferentemente de muitos materiais industriais, este metal pode ser manuseado segura e facilmente sem precauções especiais. Assim, tornou-se um componente essencial em vários materiais industriais (aço inoxidável, super ligas, ligas de alumínio, filme fino), em vários segmentos da indústria (produção de disco rígido para computadores, circuitos integrados, telas de cristal líquido, etc.). Seus sais têm muitas aplicações. Um exemplo recente é no uso de bafômetros portáteis e descartáveis, que consistem em pequenos tubos contendo uma mistura de solução aquosa de dicromato de potássio e sílica, umedecida com ácido sulfúrico. A detecção de etanol é visual, pois a reação que ocorre é a oxidação de álcool a aldeído e a redução do dicromato a crômio (III), ou mesmo a crômio (II). A coloração inicial é amarelo-alaranjada, devido ao dicromato, e a final é verde-azulada, visto ser o crômio (III) verde e o crômio (II) azul.

O crômio é encontrado na natureza principalmente na forma do minério cromita – $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ – e seus principais produtores são: África do Sul, antiga União Soviética, Turquia, Albânia, Filipinas, Finlândia e Índia.

Os dois estados primários de oxidação deste elemento – Cr(III) e Cr(VI) – diferem significativamente nas suas propriedades biológicas, geoquímicas e toxicológicas. Enquanto o Cr(III) é considerado essencial aos seres vivos para o perfeito funcionamento do metabolismo de glicose, lipídeos e proteínas, o Cr(VI) (cromatos e dicromatos) é extremamente tóxico aos humanos e uma ameaça ao meio ambiente, por ser cancerígeno e um forte agente oxidante.

Por suas principais propriedades mecânicas, de dureza e resistência ao atrito, e químicas, de resistência à corrosão e ao desgaste, o cromo é largamente empregado nas indústrias de metais. Seus sais são empregados em curtumes, pigmentos e muitas outras aplicações.

O cromo é utilizado na indústria como:

- Óxido de Cr(III) - Cr_2O_3 - em galvanoplastia e na produção de fitas magnéticas.
- Cromato de chumbo - PbCrO_4
Cromato de potássio - K_2CrO_4
Cromato de zinco - ZnCrO_4
Empregados como pigmentos.
- Cromato de potássio – na produção de pigmentos, em processos fotomecânicos e na preservação de madeira.
- Cromato de sódio – Na_2CrO_4 - na produção de pigmentos, de ácido crômico, na preservação de madeira e no curtimento de couros.
- Cromato de cálcio – CaCrO_4 - como inibidor de corrosão e como pigmento.

Emissões atmosféricas apresentam uma maior proporção de cromo no estado trivalente; os efluentes líquidos de indústrias de eletrodeposição, curtumes e outros representam uma maior preocupação em relação ao cromo no estado hexavalente.

O cromo trivalente forma muitos complexos com um grande número de ligantes inorgânicos e orgânicos. O Cr(III) não complexado é solúvel em meio ácido – $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, precipita na forma de hidróxido em soluções alcalinas e, por

ser lenta a sua cinética de troca de ligação, é parcialmente inerte ao meio ambiente e de baixa toxicidade para o sistema biológico (PANTSAR-KALLIO e MANNINEN, 1996).

Dependendo do pH, o cromo hexavalente predomina preferencialmente como (TANDON et al. 1984):

- Ácido crômico (H_2CrO_4), em pH menor que 1.
- Íons hidrogenocromato (HCrO_4^-) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), em pH entre 2 e 6.
- Íons cromato (CrO_4^{2-}), em pH maior que 6.

Com relação ao estabelecimento de normas e padrões de qualidades de águas tem-se a Resolução CONAMA Nº 20, editada em 18 de julho de 1986 pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente; a portaria nº 0013 da Secretaria Especial do Meio Ambiente (SEMA) e o Decreto 8.468, de 8 de setembro de 1976, do Governo do Estado de São Paulo, assim como a Organização Mundial de Saúde (OMS). Tem-se como limite máximo as concentrações: $0,05 \times 10^{-3} \text{g L}^{-1}$ de cromo total em águas de manancial e de abastecimento; $1,0 \times 10^{-3} \text{g L}^{-1}$ para o cobre, $5,0 \times 10^{-3} \text{g L}^{-1}$ para o zinco e $1,0 \times 10^{-3} \text{g L}^{-1}$ para o níquel, como mostram as tabelas a seguir.

TABELA 1 - Limites de Liberação de Contaminantes Químicos em Efluentes, segundo a Legislação Federal (CONAMA nº20)

CONTAMINANTES	CONCENTRAÇÃO (x10 ⁻³ g L ⁻¹)
Amônio	5,0
Arsênio total	0,5
Bário	5,0
Boro	5,0
Cádmio	0,2
Cianetos	0,2
Chumbo	0,5
Cobre	1,0
Crômio hexavalente	0,5
Crômio trivalente	2,0
Estanho	4,0
Índice de fenóis	0,5
Ferro solúvel	15,0
Fluoretos	10,0
Manganês solúvel	1,0
Mercúrio	0,01
Níquel	2,0
Prata	0,1
Selênio	0,05
Sulfetos	1,0
Sulfitos	1,0
Zinco	5,0
Compostos organofosforados e carbamatos totais	1,0
Sulfeto de carbono	1,0
Tricloroetano	1,0
Clorofórmio	1,0
Tetracloroeto de carbono	1,0
Dicloroetano	1,0
Compostos organoclorados não listados acima	0,05

TABELA 2 - Limites de Liberação de Contaminantes Químicos em Efluentes, segundo a Legislação Estadual (SEMA, portaria nº 0013).

CONTAMINANTES	CONCENTRAÇÃO (x10 ⁻³ g L ⁻¹)
Arsênio	0,2
Bário	5,0
Boro	5,0
Cádmio	0,2
Cianetos	0,2
Chumbo	0,5
Cobre	1,0
Crômio hexavalente	0,5
Crômio total	5,0
Estanho	4,0
Fenol	0,5
Ferro solúvel	15,0
Fluoretos	10,0
Manganês solúvel	1,0
Mercúrio	0,01
Níquel	2,0
Prata	0,02
Selênio	0,02
Zinco	5,0

TABELA 3 – Valores máximos permissíveis dos componentes inorgânicos, em água potável, segundo a Portaria N° 36, de 19 de janeiro de 1990, do Ministério da Saúde.

COMPONENTES QUE AFETAM A SAÚDE	CONCENTRAÇÃO (x10⁻³g L⁻¹)
Arsênio	0,05
Bário	1,0
Cádmio	0,005
Chumbo	0,05
Cianetos	1,0
Crômio total	0,05
Mercúrio	0,001
Nitratos	10
Prata	0,05
Selênio	0,01

COMPONENTES QUE AFETAM A QUALIDADE ORGANOLÉPTICA	CONCENTRAÇÃO (x10⁻³g L⁻¹)
Alumínio	0,2
Cloretos	250
Cobre	1,0
Ferro total	0,3
Manganês	0,1
Sulfatos	400
Zinco	5,0

2.2. INDÚSTRIAS DE GALVANOPLASTIA

As indústrias de galvanoplastia têm por objetivo o tratamento de metais e plásticos para se obter:

- Proteção contra a corrosão,
- Aumento de espessura de certas peças,
- Melhor resistência mecânica,
- Embelezamento e durabilidade das peças.

O processo industrial, em suma, pode ser dividido em duas etapas:

- Limpeza da peça (desengraxamento e decapagem), para eliminar óleos e graxas de sua superfície e remover a camada oxidada. Matérias-primas passíveis de serem usadas: solventes orgânicos, sais e detergentes, soluções alcalinas, solventes e umectantes, eletrólitos, ácidos (sulfúrico, clorídrico, nítrico, fluorídrico e fosfórico) e álcalis (hidróxido de sódio).
- Aplicação da camada metálica propriamente dita, com diferentes metais para diferentes propósitos. Os mais usados, sua finalidade e matéria-prima são (CETESB, 1985):
 - Crômio: dureza, resistência ao desgaste e embelezamento da peça; a partir de ácido sulfúrico e anidrido do ácido crômico.
 - Níquel: proteção da peça e proporcionar uma base para a cromeação; a partir de sulfato de níquel, cloreto de níquel, sulfamato de níquel e sais de amônio.

- Zinco: resistência à corrosão e embelezamento da peça; a partir de sulfato de zinco, cloreto de zinco, sulfato alcalino, ácido bórico, sais de alumínio, cloretos de zinco, sódio e alumínio, óxidos ou cianetos de sódio e hidróxido de sódio.
- Cádmio: resistência à corrosão e embelezamento da peça; a partir de óxido ou cianeto de cádmio em cianeto de sódio.
- Cobre: embelezamento da peça; a partir de sulfato de cobre, ácido sulfúrico, tiouréia e umectantes, fluorborato de cobre, ácido bórico, cianeto de sódio, cianeto de cobre, bissulfito de sódio, carbonato de sódio e tartarato de sódio e potássio.

Na tabela 4 tem-se as concentrações medidas dos metais mais usados nas soluções eletrolíticas e nas águas de lavagem detectadas nas indústrias de galvanoplastia.

Os valores apresentados estão muito acima dos limites legais, caracterizando a necessidade de tratamento de efluentes em toda e qualquer indústria de galvanoplastia.

Um outro fator importante na indústria galvânica é o tratamento das soluções eletrolíticas, para aumentar a vida útil destas, a eficácia e a qualidade do processo, diminuindo o custo operacional (menor gasto de energia elétrica, menor consumo de água, menor geração de efluentes). A solução de banho é bombeada diretamente do tanque de processo, passa por uma unidade de tratamento e retorna diretamente ao tanque. O tratamento, quando utilizado o método de troca iônica, é feito concomitantemente ao processo, podendo operar continuamente ou não, dependendo da necessidade da instalação. A regeneração das resinas também se processa com a indústria em funcionamento (PAJUNEN, 1995).

TABELA 4 – Concentrações usuais em soluções eletrolíticas e águas de lavagem em galvanoplastia. (Fonte: CETESB, 1985).

BANHO		CONC. NO BANHO ($\times 10^{-3} \text{g L}^{-1}$)	CONC. NA LAVAGEM ($\times 10^{-3} \text{g L}^{-1}$)
Ni		82.000	170 a 860
Cr		207.000	430 a 2.160
Cu (pirofosfato)		30.000	60 a 310
Cu		12.400	2,8 a 14
CN		28.000	58 a 290
Cu (ácido)		51.500	107 a 535
Cd		23.000	48 a 240
CN		57.700	120 a 600
Zn		33.800	70 a 350
CN		48.900	100 a 510
Sn (Alk)		53.000	110 a 550
Latão	Cu	21.000	44 a 220
	Zn	5.250	11 a 55
	CN	47.500	99 a 495
Ag		24.600	51 a 255
CN		21.800	45 a 225

O tratamento das águas de lavagem e sua reutilização tem como principal finalidade a redução de custo do processo, pois obtém-se assim um menor consumo de água, redução do custo da taxa de esgoto e do porte da instalação de tratamento dos efluentes.

Algumas indústrias optam hoje por trabalhar com o Cr(III), o que reduz os gastos com o tratamento de efluentes. Para isto, é necessário um cuidado especial com as concentrações de Zn, Cu e Ni, considerados contaminantes das soluções eletrolíticas, que acarretam problemas de controle de qualidade no processo (WOODLE e HOSEA, 1997).

2.2.1. USO DO CRÔMIO EM GALVANOPLASTIA

O uso de sais de cromo em eletrodeposição deste metal tem enorme importância. Este processo teve início nos anos 1920 e sua importância e uso vêm crescendo continuamente. A eletrodeposição pode ser feita com sais de Cr(III) ou Cr(VI), neste caso usando-se soluções de cromatos. Esta modalidade é a preferida ainda hoje, apesar de os comprometimentos do Cr(VI) com relação à saúde pública.

A metodologia da eletrodeposição de cromo pouco mudou nos últimos oitenta anos. Ela se baseia na eletrólise de um sal de Cr(VI) e a deposição de cromo elementar na peça a ser protegida ou decorada. Estas peças geralmente são de aço, ou então ferro recoberto por zinco ou cobre, sobre as quais se deposita então uma camada de cromo metálico.

Uma das desvantagens da galvanoplastia com cromato é que as soluções devem ser aquecidas até 50°C, possibilitando a contaminação do ambiente de trabalho com pequenos aspergimentos da solução, a qual pode ser nociva ao nariz e ao sistema respiratório, ofendendo as mucosas.

Uma outra desvantagem, também significativa, é o problema da disposição do cromo residual. Uma tecnologia usada para isto, em vários países, é a redução do cromato com dióxido de enxofre antes da conversão do cromo em hidróxido de cromo(III) por tratamento alcalino. Indústrias pequenas, especialmente em nosso país, não fazem este tratamento. Geralmente estas soluções diluídas contendo Cr(VI) são simplesmente dispostas sem tratamento e com o risco ambiental de causar doenças, por exemplo, a ulceração da pele. As soluções iniciais de trabalho têm uma concentração da ordem de 200 g L⁻¹ em Cr, das quais são geradas soluções muito mais diluídas, não dispondo o pequeno industrial de tecnologia para o seu reaproveitamento. Neste particular, os sais de Cr(III) são muito menos tóxicos e não tão nocivos ao meio ambiente.

Ainda um outro problema resulta do sistema eletrolítico. Os anodos usados geralmente na eletrólise com cromato são ligas estanho-chumbo, que também se deterioram, passando parte dos metais para a solução, que também são despejadas sem tratamento.

2.2.2. REJEITOS DE GALVANOPLASTIA REAPROVEITADOS COMO SUB-PRODUTOS.

Atualmente, com os cuidados voltados para a conservação do meio ambiente e à saúde pública, várias áreas que antes faziam despejos sem tratamento, estão se preparando para o tratamento de resíduos e sua transformação econômica em subprodutos. Exemplos são as áreas de minas de carvão (águas ácidas), bebidas, queijo, ferro e aço, veículos, não-ferrosos, petróleo, papel, açúcar, têxteis, galvanoplastias e curtumes.

A indústria de galvanoplastia e eletrodeposição de uma maneira geral geram produtos residuais tóxicos, incluindo-se aí sais de cromo, níquel, cobre, cádmio, zinco, prata, chumbo, estanho e cianetos.

A tecnologia de troca iônica é hoje um forte auxiliar para a recuperação destes elementos de valor, antes despejados sem o devido tratamento.

2.2.3. USO DE CROMATO EM TORRES DE RESFRIAMENTO

Compostos de cromo hexavalente são usados em torres de resfriamento. Estas torres fazem o resfriamento de ar condicionado, ventilação e outros equipamentos. Estas torres encontram-se instaladas na indústria, em hospitais, hotéis, shopping centers e edifícios comerciais.

Nos Estados Unidos este tipo de tratamento já está condenado. Acredita-se que há escape de cromato para o meio ambiente, contaminando-o e prejudicando o padrão de vida da população, principalmente apresentando risco de câncer de pulmão. Contudo, nos equipamentos de circuito fechado não ocorre o citado risco, sendo permitido o seu uso.

2.2.4. MÉTODOS PARA CONFINAMENTO DE CRÔMIO E OUTROS METAIS

O método mais convencional de remoção de metais pesados em efluentes industriais é precipitação como hidróxidos sob condições adequadas de pH. No caso específico de cromo(VI) é necessária uma redução química prévia a cromo(III) usando metabissulfito de sódio, dióxido de enxofre, sulfato de ferro(II) ou outro agente redutor. Recomenda-se que a redução do Cr(VI) a Cr(III) seja feita em meio levemente ácido, a pH aproximadamente 2 para posterior precipitação como hidróxido em uma faixa de pH de 8 a 9. No entanto, este método de precipitação química muitas vezes não consegue atingir a concentração padrão de efluente, que no caso de cromo(VI) é $0,05 \text{ mg L}^{-1}$.

Outros métodos para a diminuição da concentração de metais pesados em efluentes industriais são: precipitação como sulfetos, osmose reversa, adsorção em carvão ativado, troca iônica em resinas aniônicas. Neste caso é uma técnica específica para a retenção de ânions, portanto, para a retenção seletiva de cromo como cromato. O carvão ativado tem custo elevado e remove também muitos compostos orgânicos. Além disso, os outros metais acompanhantes não são retidos pelo carvão ativos e requer um tratamento complementar.

A separação de metais das soluções de despejo precipitando-se os sulfetos correspondentes tem os inconvenientes já por demais conhecidos. Nem sempre é fácil também ser adaptado numa pequena indústria, que é o caso das galvanoplastias.

AMARAL E LUCA (1985) apresentaram um interessante trabalho para a separação econômica de cromato de soluções residuárias usando coque industrial. Este é um material de baixo custo e disponível no país. Contudo, o coque também apresenta os mesmos inconvenientes que o carvão ativado, isto é, retém praticamente apenas o cromato, deixando os outros metais no filtrado, à espera de tratamento complementar. Embora seja um eficiente removedor de cromato em meio ácido, em pH's mais elevados a retenção é ineficiente.

2.3. INDÚSTRIAS DE CURTUMES

As indústrias de tratamento de couro usam sais de crômio para reagirem com polipeptídios, resultando em complexos que formam uma barreira que previne a penetração de água nos poros do couro, tornando-o mais impermeável e imputrescível.

A quantidade de crômio empregada é significativa, aproximadamente 20 g L^{-1} ; cerca de 60% do crômio são absorvidos pelo couro e o restante ($\sim 8 \text{ g L}^{-1}$) é eliminado nos efluentes líquidos das indústrias. Além do Cr(VI), é eliminada também uma gama de material iônico (Na^+ , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , HCOO^-) e pequenas quantidades de espécies orgânicas que incluem gorduras, proteínas e enzimas (O' DWYER e HODNETT, 1995).

Os rejeitos de curtumes são de extremo risco pois, cerca de 50% das substâncias químicas lançadas ao meio ambiente provêm destes rejeitos (TIRAVANTI et al., 1997).

A tabela 5 mostra a composição média das soluções eletrolíticas exauridas de banho e dos efluentes das indústrias de curtume.

TABELA 5 – Composição média das soluções eletrolíticas e rejeitos líquidos de curtumes (TIRAVANTI et al., 1997).

Constituinte	Banho exaurido ($\times 10^{-3} \text{g L}^{-1}$)	Rejeito líquido* ($\times 10^{-3} \text{g L}^{-1}$)
Cr(III)	3.500 a 4.000	100 a 500
Al (III)	80 a 150	2 a 60
Fe (III)	40 a 100	2 a 10
Ca ²⁺		100 a 300
Mg ²⁺		50 a 100
SO ₄ ²⁻	10.000 a 12.000	300 a 600
NaCl	50.000 a 60.000	1.000 a 2.000
TOC (CH ₃ COOH)	1.200 a 1.800	80 a 200
pH	2,5 a 3,5	3,5 a 3,8

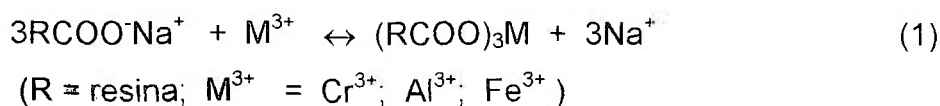
*Banhos já exauridos, diluídos 1:15 com água de lavagem de couro; TOC-compostos orgânicos totais.

Na Itália foi desenvolvido e patenteado o processo IERECHROM – Ion Exchange Recovery of Chromium – que remove, recupera e reusa o íon de Cr(III) de rejeitos de curtumes (TIRAVANTI et al., 1977).

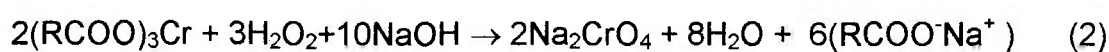
O processo baseia-se na oxidação de Cr(III) a Cr(VI) durante a eluição da resina catiônica (H₂O₂ 0.15M, NaCl 1M, NaOH 0,1M, pH~11), eluindo-se assim o crômio como ânion cromato. A solução de Cr(VI) obtida é reusada na mesma indústria, após redução a Cr(III).

Comparado a outros tratamentos, o Ierechrom usa menos quantidade de compostos químicos, reduz em 80% a geração de rejeito final, tem um custo operacional bem menor e pode ser representado pelas equações abaixo:

Reação de troca iônica:



A regeneração quantitativa foi obtida por Petruzzelli em 1992 e pode ser representada pela reação de oxidação (PETRUZZELLI, 1994; 1995):



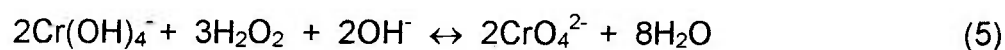
Do ponto de vista de mecanismo, é como se a reação acima procedesse via troca $\text{Cr}^{3+}/\text{Na}^+$:



seguida da reação de hidrólise:



e subsequente oxidação:



o que permite que o crômio seja eluído da fase resina.

CAPÍTULO 3

3.1 A TROCA IÔNICA

A dessalinização da água é conhecida desde a Grécia Antiga, mas somente em 1850, na Inglaterra, foi documentado o primeiro estudo oficial sobre troca iônica. Harry Thompson e John Way, dois químicos agrícolas, passaram fertilizante líquido contendo amônio por uma amostra de solo. Observaram que o íon amônio (do fertilizante) ficava retida na amostra.

Em 1905, na Alemanha, Gans desenvolveu um processo comercial de amolecimento de água, trocando íons de cálcio e magnésio por íons de sódio, usando como trocador de cátions aluminossilicato de sódio sintético – chamado por ele de zeólito. Porém, somente em 1913, nos Estados Unidos, foi comercializado o primeiro zeólito sintético.

Em 1935, Adams e Holmes produziram um trocador catiônico à base de fenolformaldeído e um trocador aniônico à base de poliaminas e formaldeído. Em 1944 D'Alelio desenvolveu resinas catiônicas baseadas na copolimerização de estireno e divinilbenzeno e, em 1948, resinas aniônicas baseadas no copolímero estireno-divinilbenzeno.

Resinas de poliestirenodivinilbenzeno são as de uso mais comum na atualidade e a troca iônica é o campo dominante da cromatografia.

A troca iônica é um processo reversível onde um íon de uma solução é trocado por um íon de igual carga, ou mais de um íon, para atingir a equivalência, adsorvido numa partícula sólida imóvel. Este trocador iônico pode ser um zeólito inorgânico natural (silicatos de estrutura em cadeia, altamente insolúveis e porosos) ou uma resina orgânica produzida sinteticamente.

As resinas são hidrocarbonetos altamente polimerizados, com ligações cruzadas, contendo grupos ionizados. A porcentagem de divinilbenzeno (DVB) introduzida no polímero durante a síntese é que controla o cruzamento da resina (solubilidade, porosidade, rigidez, inchamento). As resinas comerciais possuem de 8 a 12 % de DVB e são classificadas como (ABRÃO; 1972):

- Resina catiônica fortemente ácida – sofre um processo de sulfonação com ácido sulfúrico concentrado para introduzir grupos sulfônicos ácidos de carga negativa – $\text{H-SO}_3\text{R}$
- Resina aniônica fortemente básica – ativada por clorometilação e aminação; amônio quaternário - $\text{OH-NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_5$
- Resina catiônica fracamente ácida
 - grupos carboxílicos - $\text{H-CO}_2\text{R}$
 - grupos fenólicos - $\text{H-OC}_6\text{H}_4\text{R}$
- Resina aniônica fracamente básica – grupo funcional poliamina OH-R-NH_2

As resinas são oferecidas, no mercado, em grau padrão, cromatográfico e, o mais puro, grau analítico. Devem satisfazer os requisitos de: insolubilidade, estabilidade química, capacidade de troca iônica e difusão. Os materiais de grau padrão devem passar por um processo preliminar de regeneração para a sua limpeza.

Com o desenvolvimento das resinas sintéticas, a troca iônica tornou-se um método clássico de separação em soluções de multicomponentes. Em geral, a reação de troca de cátions de um metal M, de valência n, pode ser escrita como (PINTA; 1975):



Esta reação é reversível, sendo que o deslocamento para a direita representa a adsorção e o deslocamento para a esquerda representa a eluição ou regeneração.

Para o processo de troca iônica, envolvendo a substituição dos íons permutáveis da resina A_r pelos íons de mesma carga da solução B_s :



onde r = resina e s = solução, tem-se:

- Coeficiente de seletividade - K_A^B - expressa a distribuição relativa dos íons, ou seja, é uma medida direta da preferência do trocador por um íon em relação ao outro:

$$K_A^B = [B]_r [A]_s / [A]_r [B]_s \quad (8)$$

- Coeficiente de distribuição - K_d - é uma medida direta da extensão de troca pela qual o íon é removido da solução pelo trocador.

K_d = relação entre a quantidade do soluto na resina/massa da resina (g) e a quantidade do soluto na solução/volume da solução (mL)

- A capacidade de troca iônica é usualmente expressa em milimoles por grama do trocador e depende do número total de grupos de íons ativos por unidade de massa do material trocador.

Os resultados das operações de troca iônica são influenciados pela variação do pH, do solvente ou do eluente, da temperatura, da natureza da resina, do tamanho da partícula, da vazão de escoamento do eluente e do tamanho da coluna.

A troca iônica é um fenômeno de difusão e se processa em cinco estágios (ABRÃO, 1972):

1. Difusão do meio da solução até a superfície da resina
2. Difusão através da resina até os pontos de troca (grupos funcionais)
3. Reação de troca (processo químico)
4. Difusão do íon trocado da resina até a superfície
5. Difusão da superfície da resina para o interior da solução

As forças de adsorção ou de afinidade entre os íons e a resina obedecem às leis de troca que, para soluções diluídas em temperatura ambiente podem ser resumidas como:

- O potencial de troca aumenta com o aumento da valência do íon a ser trocado.
- Para uma dada valência, o potencial de troca aumenta com o número atômico.
- A afinidade de adsorção aumenta com a força do trocador e eletrólito. Assim, em ordem crescente, as resinas catiônicas: sulfônicas > carboxílicas > fenólicas; as resinas aniônicas, com relação ao ácido: ácido fosfórico > ácido sulfúrico > ácido clorídrico > ácido nítrico > ácido acético > fenol.

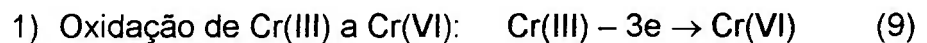
Para o tratamento de águas residuais, desmineralização ou desionização, o líquido deve primeiro passar por um leito de resina fortemente ácida, para a retenção dos cátions. Os ânions podem então ser removidos por uma resina

básica pois o efluente da resina catiônica é normalmente acidificado e a resina aniônica adsorve ácidos. Os metais eluídos, na forma de cloretos ou sulfatos, podem voltar ao tanque de tratamento da indústria para serem reusados.

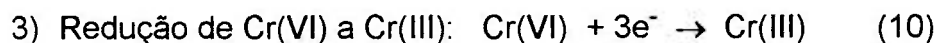
Por ser um metal de transição de valência variável, o cromo pode ser oxidado para sua forma hexavalente, solúvel, como cromato (CrO_4)²⁻ ou dicromato (Cr_2O_7)²⁻ e estes podem ser reduzidos novamente para a sua forma trivalente. Isto possibilita a separação de cromo total de outros íons catiônicos presentes na solução.

Os íons Cr(III) são fortemente adsorvidos em trocadores catiônicos fortes em meio ácido mineral diluído e a adsorção diminui com o aumento de concentração do ácido. Os valores do coeficiente de distribuição para o Cr(III), em meio ácido 0,1M, são: 10^3 para ácido clorídrico, 5×10^3 para ácido nítrico e 2×10^2 para ácido sulfúrico (MARHOL; 1982). Os íons Cr(VI) são altamente adsorvidos em trocadores aniônicos em meio nítrico ou clorídrico diluído.

Assim, o processo pode ser descrito em quatro fases, usando somente troca catiônica:



2) Troca iônica (resina catiônica): retenção dos íons catiônicos



4) Troca iônica (resina catiônica): retenção de Cr(III)

Ou, em três fases, combinando troca catiônica e aniônica:

1) Oxidação

2) Troca iônica (resina catiônica): retenção de cátions

3) Troca iônica (resina aniônica): retenção dos íons Cr(VI) (cromatos e dicromatos).

A química analítica do crômio teve uma considerável alteração na última década com novas técnicas analíticas que permitem sua especificação e maior sensibilidade na determinação. Dentre os processos para a especificação do crômio, alguns envolvem a separação de uma das espécies e o cálculo da outra é feito pela diferença entre a concentração total e a concentração da espécie separada (COLLINS et al.; 1997).

Há na literatura muitos processos diferentes para a separação, especificação e análise quantitativa do crômio.

MULOKOZI (1972) neste trabalho partiu de uma mistura de cátions; o Cr(III) presente nesta solução foi oxidado a Cr(VI) com hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio. Usando uma resina aniônica forte, com vazão de 5 mL min^{-1} demonstrou que cromato e aluminato são quantitativamente retidos em meio alcalino, permitindo assim a separação destes de outros cátions presentes na solução. O alumínio foi eluído com uma solução de NaOH a 2%. O Cr(VI), livre de alumínio, foi eluído da resina com uma solução aquosa de carbonato de sódio decahidratado a 10%. Os resultados mostraram que tanto o Cr(VI), como o Al(III) são quantitativamente eluídos.

FRITZ e SICKAFOOSE (1972) desenvolveram um método rápido, contínuo e de fácil automação para a separação e determinação de crômio total. O Cr(III) é oxidado com Ce(IV), em meio nítrico, a Cr(VI). Em seguida, o Cr(VI) é separado dos outros íons metálicos em uma coluna de troca iônica; é eluído com solução de perclorato de sódio e determinado espectrofotometricamente com uma célula de fluxo contínuo.

ISOZAKI et al.(1983) obtiveram eficiência de retenção de 100% para Cr(III), retido em resina Chelex-100, com uma taxa de concentração obtida da ordem de 50:1. O Cr(VI) é reduzido a Cr(III) com ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio e a eficiência de sua retenção também foi de 100%.

SPERLING et al. (1992) propuseram um rápido e sensível método para a determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras de água por espectrometria de absorção atômica de chama, em série com a pré-concentração feita em micro coluna com alumina ativada (forma ácida). A eficiência de retenção foi maior que 80% para Cr(III) e maior que 90% para Cr(VI).

SAPARI et al. (1995) fizeram o tratamento das águas de lavagem de uma indústria de galvanoplastia usando resina fortemente ácida (Amberlite IR 120), na forma hidrogênio, na coluna catiônica e uma resina fortemente básica, na forma hidróxido, na coluna aniônica. Os trocadores catiônico e aniônico foram regenerados usando-se respectivamente, ácido sulfúrico a 2% e hidróxido de sódio a 5%. Como resultado, obtiveram 100% de remoção de zinco, Cr(III) e Cr(VI); 98,9% de remoção dos sólidos totais dissolvidos e a condutividade do efluente foi reduzido de 358 a 5 $\mu\text{s}/\text{cm}$.

CESPÓN-ROMERO et al. (1996) descreveram uma técnica baseada na retenção de Cr(III) em coluna de troca iônica com resina quelante. O Cr(VI) é reduzido a Cr(III) com ácido ascórbico. A análise quantitativa é feita em espectrômetro de absorção atômica e a concentração de Cr(VI) é resultante da diferença entre os valores obtidos para as concentrações de Cr total e de Cr(III). A eficiência média de recuperação ficou em torno de 99%.

SULE e INGLE (1996) desenvolveram um sistema automático com duas colunas de troca iônica, uma catiônica e outra aniônica. Após a eluição, as espécies de cromo são detectadas e quantificadas em espectrômetro de absorção atômica de chama. Todo o processo é controlado por computador. Ao tratarem amostras reais (não produzidas com soluções padrão), comprovaram que a especiação e quantificação do cromo é mais complexa, pois o Cr(III) pode precipitar ou se associar com partículas coloidais inorgânicas e orgânicas ou com agentes complexantes presentes na matriz. Além disso, a retenção de Cr(III) varia com o pH e, na presença de ácido húmico forma complexos negativos que são retidos pela resina aniônica.

CHMIELEWSKI et al. (1997) apresentaram o tratamento de rejeito de galvanoplastia por troca iônica. Inicialmente foi feita uma eletro-oxidação quantitativa de Cr(III). A solução foi então filtrada, diluída e passada por uma coluna catiônica. O efluente – solução suficientemente pura e concentrada de ácido crômico – é reciclada aos banhos da indústria. Os cátions são eluídos com solução de ácido sulfúrico e o cobre é removido depois por eletrodeposição. Este processo está em fase de implementação na Factory of Mechanized Longwall Lining, FAZOS, em Tarnowskie Góry, Polônia, com previsão de recuperação de 25 toneladas de crômio por ano e de 3 toneladas de cobre por ano.

GAMMELGAARD et al. (1992; 1997) elaboraram um método sensível para a determinação simultânea de Cr(III) e Cr(VI), usando cromatografia iônica e detecção por quimioluminescência. As duas espécies de crômio são separadas por colunas catiônica e aniônica operadas em série. O Cr(VI) eluído é então reduzido a Cr(III) com sulfito de potássio e o sistema luminol-peróxido de hidrogênio é adicionado logo à entrada do detector.

CAPÍTULO 4

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 EQUIPAMENTOS

- Agitador magnético, marca Sybron Termolyne
- Placa aquecedora, marca Sybron Termolyne
- Estufa retilínea, marca Fanem Ltda.
- Espectrofotômetro B380, marca Micronal
- Colunas cromatográficas em vidro borossilicato, diâmetros de 20 mm e de 10 mm, 300 mm de altura, com torneiras de teflon
- Reservatórios de coluna cromatográfica com 30 mL de capacidade

4.2 MATERIAIS E REAGENTES

- Resina aniônica fraca Amberlite IRA 67 RF, marca Rohm & Haas Co
- Resina aniônica forte Amberlite IRA 410, marca Rohm & Haas Co
- Resina catiônica forte Amberlite IR 120, marca Rohm & Haas Co
- Resina catiônica forte Dowex 50W-X8, marca Dow Chemical Co
- Ácido clorídrico fumegante 37%, pa, marca Merck
- Ácido sulfúrico 95-97%, p.a., marca Merck
- Hidróxido de sódio, p.a., em pastilhas, marca Merck

- Dicromato de potássio, p.a., marca Merck
- Peróxido de hidrogênio 30% , p.a., marca Merck
- Difenilcarbazida (DPC) , p.a., marca Carlo Erba
- Sulfato de Fe(II) amoniacal, marca Baker Analyzed Reagent
- Difenil sulfanato de bário, marca Merck
- Acetona , p.a., marca F. Maia
- Dimetilglioxima (DMG), (solução: 0,6 g diluído em 100 mL de etanol)
- Tiouréia
- Hidróxido de amônio, p.a., marca Cromato Produtos Químicos

4.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

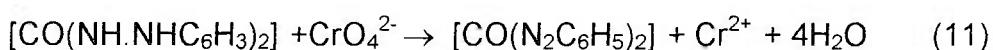
- A análise espectrofotométrica do crômio tendo difenilcarbazida como reagente colorimétrico foi escolhida por ser um método seletivo, relativamente rápido e de baixo custo.

A análise colorimétrica baseia-se na variação da intensidade da cor de uma solução para diferentes concentrações de uma determinada substância. A cor é obtida pela formação de um composto colorido por adição de um reagente apropriado. A intensidade da cor é comparada com a que se obtém por tratamento idêntico de uma concentração conhecida da substância estudada - solução padrão (VOGEL, 1992). A análise espectrofotométrica quantitativa baseia-se na Lei de Lambert-Beer, que relaciona entre si a intensidade da luz transmitida I_t , a intensidade da luz incidente I_0 , a espessura da solução atravessada pelo raio luminoso b e a concentração do soluto c :

$I_t = I_0 \cdot 10^{-abc}$ onde a constante a é chamada *absorbância específica*.

Função da temperatura, do comprimento de onda da luz incidente e do solvente usado, a absorbância específica pode ser expressa pela razão entre a absorbância e o produto da espessura (em centímetro) pela concentração (em grama por litro). Assim, sendo a *transmitância* T , a relação I_t / I_0 e a *absorbância* A definida como o logaritmo do inverso de T , resulta que $a = A / bc$.

A determinação espectrofotométrica do Cr(VI) com 1,5 difenilcarbazida (DPC) é tida na literatura como método padrão (STANDARD METHODS, 1989); os cromatos em solução ácida formam com a DPC um complexo violeta solúvel. Durante a reação, o cromato é reduzido a Cr(II) e forma-se a difenilcarbazona; esses produtos de reação, por sua vez, produzem o complexo Cr(II)-difenilcarbazona, que dá a cor característica da reação (VOGEL, 1992).



O complexo é formado rapidamente (mais ou menos 10 minutos para completar a reação) e tem uma absorbância alta em 540 nm, o que permite uma análise altamente seletiva e sensível, com limite de detecção de 10 ng mL^{-1} (JØRGENSEN e REGITANO, 1980; SULE e INGLE, 1996).

YOSHIMURA et al. (1976), ANDRADE et al. (1983; 1984) e POBOZY et al. (1996), usaram em seus estudos a reação de Cr(VI) com DPC para a detecção espectrofotométrica do crômio.

- Todo o tratamento realizado com a amostra real de rejeito (solução estudo) foi idêntico ao tratamento das amostras padrão. Nos experimentos com a solução estudo, os testes de detecção de presença de Cr(VI) nos efluentes

das colunas de troca iônica foram feitos com DPC em papel de filtro. Os efluentes foram acidificados com gotas de H_2SO_4 1M. Uma gota do efluente ácido é adicionada à fita de papel de filtro seguida de uma gota de DPC. Decorridos alguns minutos, a presença de Cr(VI) é visualizada pela cor violeta.

- A análise quantitativa de Cr(VI) foi feita também por titulação com solução de sulfato de Fe(II) amoniacal 0,1M, usando solução 0,2% de difenil sulfonato de bário como indicador (VOGEL, 1992).
- Para a detecção da presença de níquel fez-se teste numa placa de toque com uma gota de solução analito, uma gota de solução de dimetilglioxima e uma gota de solução diluída de hidróxido de amônio. A presença de níquel é indicada por mancha ou precipitado de cor vermelha (VOGEL, 1981).

Dimetilglioxima - $[\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3]$

Precipitado - $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2]$

A resina catiônica tem preferência de adsorção a metais de maior valência e, entre os de mesma valência, pelo de maior número atômico. Por estes motivos é que o controle do efluente baseou-se no níquel.

4.4 PADRÕES E SOLUÇÕES

Todas as soluções-padrão, soluções-estoque e soluções eluentes foram preparadas com água desionizada. As soluções-padrão foram preparadas por diluição de soluções-estoque nas concentrações desejadas.

- *Solução estoque de cromato*, $[\text{Cr(VI)}] = 1 \text{ g L}^{-1}$: Dissolveu-se 2,828 g de dicromato de potássio (seco em estufa a 105°C por 2 horas) em 1L de água desionizada
- *Solução de 1,5-difenilcarbazida*: Dissolveu-se 0,25g de difenilcarbazida em acetona, completando o volume de 50 mL.
- *Solução de sulfato de Fe(II) amoniacal 0,1 M*: Dissolveu-se 9,8 g do sal em 250 mL de H_2SO_4 5%(v/v).
- *Solução de difenil sulfonato de bário*: Solução aquosa a 0,2%.
- *Solução Estudo*: Efluente industrial de galvanoplastia, $\text{pH} \sim 2,5$, $d = 1,027 \text{ g mL}^{-1}$, contendo: crômio, zinco, cobre, cálcio, níquel, ferro, potássio, cobalto, manganês e silício.

4.5. CURVAS PADRÃO DE Cr(VI)

Usando-se diluições da solução estoque de Cr(VI) prepararam-se soluções padrão, de diferentes concentrações de Cr(VI), as quais foram acidificadas com ácido sulfúrico 1M, para ter-se $\text{pH} \sim 1$. Usando-se DPC como reagente colorimétrico, registraram-se as curvas padrão I e II, com leituras em 540 nm no espectrofotômetro Micronal B380.

A tabela 6 apresenta os valores obtidos em leitura no espectrofotômetro.

As figuras 5.1 e 5.2 mostram as curvas padrão construídas a partir dos dados da tabela 6.

Tabela 6 - Curva padrão – Soluções de Cr(VI), em 10^{-3}g L^{-1} , pH 1, DPC como reagente colorimétrico.

Curva Padrão I		Curva Padrão II	
[Cr(VI)] (mg L^{-1})	Absorbância	[Cr(VI)] (mg L^{-1})	Absorbância
0,1	0,056	1,0	0,597
0,2	0,115	1,5	0,837
0,3	0,173	2,0	1,122
0,4	0,222	2,5	1,359
0,5	0,287	3,0	1,613
0,6	0,340	3,5	1,78
0,7	0,398	4,0	2,00
0,8	0,446	4,5	2,18
0,9	0,497	5,0	2,31
1,0	0,597	5,5	2,67

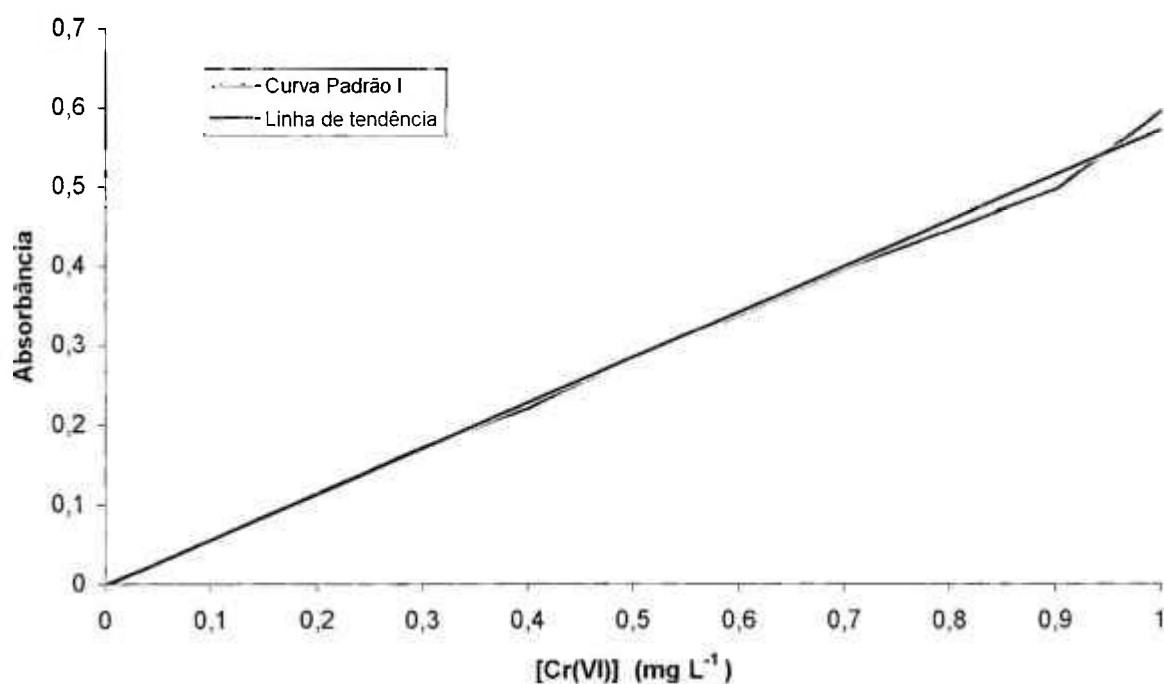


FIGURA 4.1 – Curva Padrão I de Cr(VI); pH=1; DPC como reagente

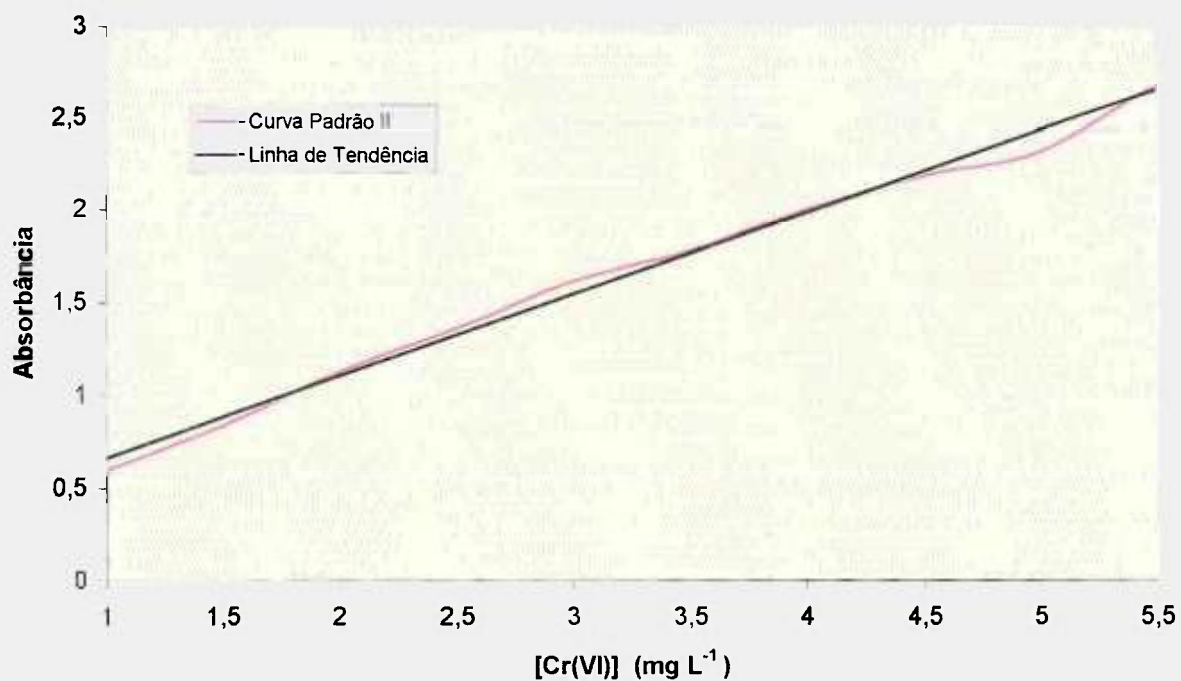


FIGURA 4.2 – Curva Padrão II de Cr(VI); pH=1; DPC como reagente

4.6 ARRANJO EXPERIMENTAL

A Figura 4.3 apresenta esquematicamente as colunas cromatográficas usadas no trabalho experimental; tipo1: com sifão; tipo 2: sem sifão.

As resinas usadas para o enchimento das colunas foram medidas e pesadas a seco. A seguir foram lavadas com água desionizada para a eliminação de finos e deixadas em água para seu inchamento.

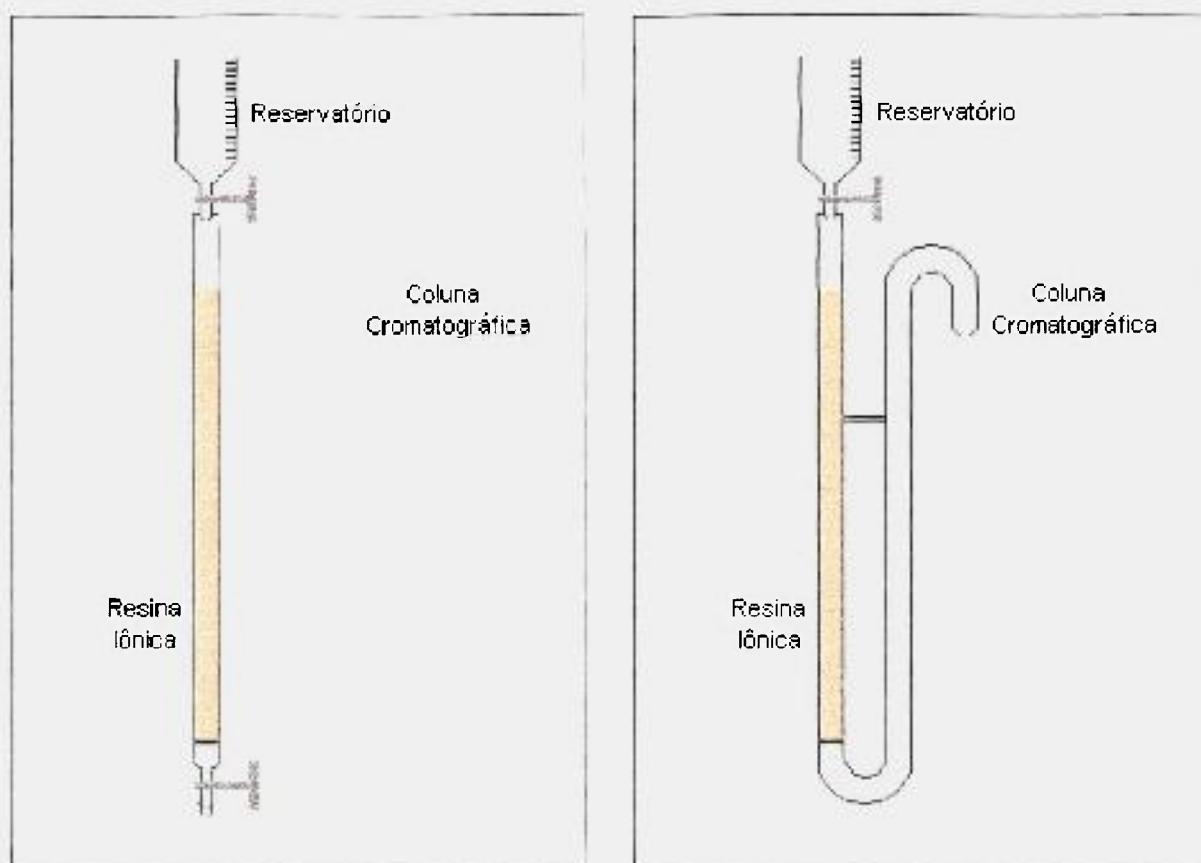


FIGURA 4.3: Representação das colunas cromatográficas.

A suspensão de resina foi transferida, aos poucos, para a coluna cheia de água, para evitar a formação de bolhas de ar e, também, para garantir a distribuição uniforme dos grânulos da resina. Estes cuidados são tomados para evitar-se a canalização do leito (ou caminhos preferenciais) e possível bloqueio da coluna (empacotamento).

A resina aniônica foi usada na forma cloreto, tendo sido condicionada com HCl 1M; a resina catiônica foi usada na forma H^+ .

Com o uso de resina aniônica, resina catiônica e oxidação de Cr(III) pode-se variar (por combinação) o esquema de trabalho, visando um melhor rendimento (por comparação de resultados) e tendo-se por objetivo deste trabalho:

- Tratamento da solução de rejeito de indústria de galvanoplastia, para a recuperação total do Cr(VI) e dos metais que o acompanham, evitando-se o despejo indesejável de soluções não tratadas contendo os mencionados elementos.
- Separação e concentração do crômio hexavalente dos outros cátions de metais pesados presentes na solução efluente.
- Especificação, detecção colorimétrica do crômio com o uso de difenilcarbazida e sua determinação espectrofotométrica com o mesmo reagente
- Reciclagem do crômio(VI) e contenção e/ou reaproveitamento de outros metais como cobre, níquel, cobalto e zinco.

CAPÍTULO 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. RETENÇÃO DE Cr(VI) EM RESINA ANIÔNICA FRACA

A maior parte das pesquisas com troca iônica para a separação e especiação de Cr(III) e Cr(VI) descritas neste trabalho utilizou resina aniônica fracamente básica. Assim, a parte prática deste estudo teve início com este tipo de resina – Amberlite IRA 67RF.

Para a análise de retenção total de Cr(VI) em resina aniônica fraca, usaram-se 15 mL de resina Amberlite IRA 67RF seca, correspondente a 10,13 g e altura de leito de 9,0 cm. Nesta resina percolou-se a solução padrão de Cr(VI) de pH 2,5 (igual ao pH da solução estudo) com concentração de 0,1 g L⁻¹. A cada 50 mL de efluente recolhido foi feito teste com DPC em papel de filtro até detecção de Cr(VI) no efluente.

Foram percolados na coluna 1,6 L da solução padrão com resultado negativo de Cr(VI), no efluente, na reação com DPC; o “*break-through*” foi detectado na primeira alíquota de 50 mL percolada após a carga de 1,6 L. Isto equivale a 0,16 g de Cr(VI) retidos em 10,13 g de resina trocadora.

Com a evolução do trabalho, surgiram alguns problemas durante a percolação na resina com a solução estudo, como recebida. Aparecia no leito da resina um gradiente de cor cinza azulado que, até certo ponto, era deslocado pela adsorção de Cr(VI) mas, depois, fixava-se na resina e não era eluído com qualquer concentração de NaOH ou NaOH/NH₄OH. As colunas utilizadas eram com placa porosa e na terceira percolação estas entupiram.

Foram adquiridas novas colunas, desta vez com vidro borossilicato perfurada na base, onde a resina foi acomodada sobre uma fina camada de algodão. Optou-se pela troca de resina – usou-se resina aniônica forte Amberlite IRA 410; pela diluição da solução estudo (FD = 1:4), para melhor acompanhamento da cromatografia; trabalhou-se no pH da solução original (2,5), pois qualquer adição de hidróxido resultava em precipitados, dificultando a operação cromatográfica com a conseqüente perda de metais.

5.2. RETENÇÃO DE Cr(VI) EM RESINA ANIÔNICA FORTE

Para a análise de retenção total de Cr(VI) em resina aniônica forte Amberlite IRA 410, forma cloreto, foram usados 16 mL, correspondentes a 10 g de resina seca, acondicionados em coluna cromatográfica com diâmetro de 20 mm. A resina foi percolada com solução padrão de Cr(VI) acidificada com ácido sulfúrico 1M até pH~2,5 (igual ao pH da solução estudo).

A cada 50 mL de efluente recolhido foi feito teste com DPC em papel de filtro acidificado até detecção de Cr(VI). Foram percolados 3,2 L de solução padrão de Cr(VI) de 0,3 g L⁻¹, totalizando 0,96 g de Cr(VI) retidos em 10 g de resina até atingir o ponto de “break-through” (teste positivo de Cr(VI) com DPC no efluente).

5.3. TRATAMENTO DA SOLUÇÃO ESTUDO

Serão apresentadas a seguir os diferentes procedimentos realizados para obter-se o melhor resultado de recuperação de cromo total.

❖ **Experimento 1** – Rendimento de recuperação de Cr(VI) retido em resina aniônica forte.

Montaram-se duas colunas cromatográficas (tipo 2) com 5 g (7,3 mL) de resina aniônica forte. Na primeira foram percolados 100 mL de solução estudo com diluição de 1:500 e pH 2,5. Na segunda foram percolados 100 mL da mesma solução diluída, mais um acréscimo de 1×10^{-4} g de Cr(VI), obtidos a partir de solução padrão. Após a carga, ambas foram lavadas com água desionizada até pH~7 e eluídas com NaOH 1M.

○ Análise do eluído da primeira coluna:

Volume eluído = 0,250 L

Análise espectrofotométrica da alíquota com diluição de 1:2

$A_2 = 0,084$ que corresponde a $0,143 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de Cr(VI)

Massa de Cr(VI) recuperada = $0,0715 \times 10^{-3} \text{ g}$

○ Análise do eluído da segunda coluna:

Volume eluído = 0,375 L

Análise espectrofotométrica de alíquota com diluição de 1:2

$A_2 = 0,132$ que corresponde a $0,226 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de Cr(VI)

Massa esperada = $0,1715 \times 10^{-3} \text{ g}$ de Cr(VI)

Massa recuperada = $0,1695 \times 10^{-3} \text{ g}$ de Cr(VI)

Com estes dados tem-se que o rendimento do processo de recuperação de Cr(VI) com o uso de resina aniônica forte Amberlite IRA 410, nas condições de operação deste trabalho (pH = 2,5 da solução estudo e o uso de NaOH 1M como eluente) é de 98,83%.

❖ **Experimento 2** – Quantificação de Cr(VI) presente na solução estudo

Numa coluna cromatográfica (tipo 2), 20 ml de resina catiônica forte Dowex 50 X8 foram percolados com 50 mL de solução estudo sem diluição. Seu

efluente foi recolhido e o cromato titulado com solução de sulfato de Fe(II) amoniacal, usando-se como indicador difenil sulfonato de bário.

Resultado da titulação:

concentração de Cr(VI) na solução estudo original = $1,143 \text{ g L}^{-1}$

Como o Cr(VI) está presente na solução estudo na forma dicromato, este passa todo para o efluente da resina catiônica. A titulação deste efluente tem como resultado a concentração de Cr(VI) da solução estudo sem qualquer diluição (alimentação da coluna).

Obs. Este método não tem uma alta sensibilidade. Assim, o valor obtido para a concentração é aproximado.

❖ **Experimento 3** - Recuperação de Cr(VI) retido em resina aniônica forte.

Preparou-se uma coluna cromatográfica (tipo 1), diâmetro 20 mm, com 16 mL (10 g) de *resina aniônica forte* IRA 410, forma cloreto; a resina foi percolada com a solução estudo filtrada e diluída (cada 1L da solução original foi diluída com água desionizada até completar 4L).

Percolou-se um volume total de 2,75 L de solução, até o aparecimento de Cr(VI) no efluente. A seguir a resina foi lavada com água até pH~7 e a eluição feita com NaOH 1M até o teste com DPC, no eluído, não mais indicar a presença de Cr(VI).

Assim, tem-se:

- Solução de estudo diluída percolada : $V = 2,75 \text{ L}$
- Eluído recolhido : $V = 2,48 \text{ L}$

Análise:

- *Eluído*: diluiu-se a 1:50 uma alíquota de 1 mL do eluído, fez-se o acerto do pH próximo a 1, com ácido sulfúrico 1M, adicionou-se

0,1 mL de DPC e fez-se a leitura no espectrofotômetro: $A_2 = 2,27$, o que corresponde a $4,75 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de Cr(VI) na curva padrão II

Com estes dados tem-se:

Concentração de Cr(VI) no eluído = $0,237 \text{ g L}^{-1}$

Massa de Cr(VI) recuperada = 0,589 g, ou:

0,214 g de Cr(VI) recuperados por litro de solução de alimentação.

Levando-se em conta o fator de diluição, tem-se uma recuperação de 0,856 g de Cr(VI) por litro de solução estudo tratada exclusivamente em resina aniônica forte.

❖ **Experimento 4** – Recuperação de Cr(VI) retido em resina aniônica forte.

Em coluna cromatográfica (tipo 2), 5 g (7,3 mL) de *resina aniônica forte* foram percolados com 200 mL de solução estudo diluída (1:4). Após a carga, a resina foi lavada com água desionizada até pH~7 e, a seguir, fez-se a eluição com NaOH 1M.

- *Análise do eluído:* Volume = 1,35 L

Análise em espectrofotômetro; alíquota com diluição de 1:50 $A_2 = 0,502$ que corresponde a $0,931 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de Cr(VI).

Concentração de Cr(VI) no eluído = $4,565 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$

Massa de Cr(VI) = $6,163 \times 10^{-2} \text{ g}$, ou:

$3,08 \times 10^{-1} \text{ g}$ de Cr(VI) recuperados por litro de solução de alimentação.

Convertendo para a solução sem diluição, foi obtida uma recuperação de 1,232 g de Cr(VI) por litro de solução estudo tratada em resina aniônica forte e coluna sem sifão.

- ❖ **Experimento 5** – Recuperação de Cr(III), contido na solução estudo, por oxidação de Cr(III) a Cr(VI) na solução de alimentação.

Preparou-se uma coluna (tipo 1), diâmetro 20 mm, com 5 mL (3,60 g) de *resina aniônica forte*. Pipetou-se um volume de 50 mL do efluente da coluna de resina aniônica do experimento 3, percolada com a solução estudo diluída (1:4), (contendo crômio III); elevou-se o pH~11 com NaOH 1M, adicionou-se 0,1 mL de H₂O₂ a 30% para a oxidação de Cr(III) a Cr(VI). Após 1 h, o excesso de H₂O₂ foi eliminado por aquecimento e agitação. Fez-se o acerto do pH a 2,5 com ácido sulfúrico 1M. Esta solução percolou a resina aniônica e seu efluente foi recolhido para análise. A resina foi então lavada com água até pH~7 e eluída com NaOH 1M.

- *Efluente* – teste de Cr(VI) com DPC: negativo
- *Eluído* - V = 275 mL

Alíquota de 10 mL mais 2 mL de HCl 1M (pH~1) e 0,1 mL de DPC;

Leitura no espectrofotômetro: $A_2 = 0,207$, que corresponde a $0,36 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de Cr(VI) na curva padrão I.

Com estes dados tem-se:

Concentração de Cr(VI) no eluído = $4,32 \times 10^{-4} \text{ g L}^{-1}$ proveniente da oxidação de Cr(III).

Massa de Cr(VI) = $1,188 \times 10^{-4} \text{ g}$, ou:

$2,376 \times 10^{-3} \text{ g}$ de Cr(VI) recuperados por litro de solução de alimentação (Cr(VI) proveniente da oxidação de Cr(III) presente na solução estudo).

❖ **Experimento 6** – Recuperação de Cr(III) por eluição como cromato da resina catiônica forte.

Preparou-se uma coluna (tipo 1), diâmetro 10 mm, com 5 mL (3,80 g) de *resina catiônica forte*. A resina foi percolada com um volume de 0,75 L de solução estudo diluída (1:4), até o aparecimento de Ni, detectado com DMG no efluente.

Após a carga, a resina foi lavada com água e eluída com NaOH/H₂O₂ (0,15 mL de H₂O₂ a 30% para cada 100 mL de NaOH 1M) para a oxidação do Cr(III) retido e conseqüente eluição como cromato.

Dados do experimento:

- *Efluente* V = 0,75 L

Alíquota de 1 mL, diluída a 1:50, leitura no espectrofotômetro:

$A_3 = 1,99$, que corresponde a $4 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de Cr(VI) na curva padrão II.

Com estes dados tem-se :

Massa de Cr(VI) no efluente = $1,50 \times 10^{-1} \text{ g}$

Concentração de Cr(VI) no efluente = $2,0 \times 10^{-1} \text{ g L}^{-1}$

- *Eluído*: V = 2,425 L

Alíquota de 1 mL diluída a 1:10 tem-se leitura $A_2 = 1,134$ o que corresponde a $2,04 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de Cr(VI)

Com este dado e a curva padrão II tem-se :

Concentração de Cr(VI) = $2,04 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$

Massa de Cr(VI) no eluído = $4,95 \times 10^{-2} \text{ g}$, ou:

$6,6 \times 10^{-2} \text{ g}$ de Cr(VI) recuperados por litro de solução de alimentação (Cr(VI) proveniente da oxidação do Cr(III) presente na solução estudo)

Este resultado mostrou que a recuperação do Cr(III) é melhor quando se faz a oxidação na resina (exp. 6) em comparação com a oxidação na solução de alimentação (exp.5: $2,376 \times 10^{-3}$ g de Cr(VI) recuperados por litro de alimentação).

❖ **Experimento 7** – Retenção de Cr(III) em resina catiônica e recuperação por eluição na forma de Cr(VI).

Numa coluna cromatográfica (tipo 2), 6,5 g (7,5 mL) de resina catiônica forte foram percolados com 0,2 L de solução estudo diluída (1:4).

○ *Análise do efluente:* Volume = 0,2 L

Análise espectrofotométrica de alíquota com diluição de 1:100

$A_2 = 1,227$ que corresponde a $2,314 \times 10^{-3}$ g L⁻¹ de Cr(VI).

Concentração de Cr(VI) no efluente = $2,314 \times 10^{-1}$ g L⁻¹

Fez-se a análise do Cr(VI) numa alíquota de 10 mL deste efluente titulando-se com solução de sulfato de Fe(II) amoniacal e difenil sulfonato de bário como indicador, obtendo-se como resultado concentração de Cr(VI) = $2,597 \times 10^{-1}$ g L⁻¹.

Houve uma diferença nos valores obtidos, por análise espectrofotométrica e por titulação, para a concentração de Cr(VI), devido as diluições necessárias para a leitura no espectrofotômetro e, por não ser de extrema precisão a titulação feita com sulfato de Fe(II) amoniacal.

Terminada a carga, a resina foi lavada com água desionizada até pH~7 e fez-se a eluição do Cr(III) retido, por sua oxidação a Cr(VI) com NaOH/H₂O₂.

- *Análise do eluído:* Volume = 0,790 L

Análise espectrofotométrica de alíquota com diluição de 1:50

$A_2 = 0,273$ que corresponde a $0,475 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de Cr(VI).

Concentração de Cr(VI) no eluído = $2,375 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$

Massa de Cr(III) retida na resina = $1,876 \times 10^{-2} \text{ g}$, ou:

$9,38 \times 10^{-2} \text{ g}$ de Cr(VI) recuperados por litro de solução de alimentação – Cr(VI) obtido pela oxidação de Cr(III).

O resultado obtido foi maior que o do experimento 6 (coluna com sifão) pois a coleta do eluído feita logo abaixo do leito de resina (coluna sem sifão) resulta em menor perda de material.

❖ **Experimento 8** – Recuperação de Cr(VI) do efluente de resina catiônica.

Preparou-se uma coluna (tipo 1), de diâmetro de 10 mm, com 5 mL (3,60 g) de *resina aniônica forte* na qual percolou-se um volume de 50 mL do efluente da coluna catiônica forte, (do experimento 6: resina catiônica percolada com solução estudo diluída 1:4). Efluente reservado para análise. Após a carga, a resina foi lavada com água desionizada e eluída com NaOH 1M. Solução eluída reservada para análise.

- *Efluente* – teste de Cr(VI) com DPC: negativo
- *Eluído* - $V = 250 \text{ mL}$
Análise em espectrofotômetro de alíquota com diluição de 1:10: $A_3 = 2,03$ que corresponde a $4 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de Cr(VI)

Com este resultado e a curva padrão II tem-se :

Concentração de Cr(VI) no eluído = $4,0 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$

Massa de Cr(VI) = $1,0 \times 10^{-2} \text{ g}$

$2,0 \times 10^{-1}$ g de Cr(VI) recuperados por litro de solução de alimentação, ou 0,8 g de Cr(VI) recuperados por litro de solução estudo sem diluição.

O rendimento obtido neste experimento pode ser considerado igual ao obtido no exp. 3 (solução estudo diluída e percolada em resina aniônica; 0,214 g de Cr(VI) recuperados por litro de solução de alimentação).

❖ **Experimento 9** – Retenção de Cr(III) em resina catiônica. Oxidação de Cr(III) a Cr(VI) após a eluição.

Em coluna cromatográfica (tipo1), 5 mL (3,80 g) de *resina catiônica forte* foram percolados com 0,5 L do efluente da resina aniônica forte (experimento 3). A resina foi depois lavada com água desionizada e eluída com HCl 1M. O pH do eluído foi elevado a 12, e oxidou-se o crômio (III) com H_2O_2 a 30%; depois de 1h, o excesso de água oxigenada foi eliminado com aquecimento e agitação. A seguir o pH foi ajustado a 2,5 com HCl 6M.

○ *Análise do eluído:* Volume = 0,5 L.

Do volume total eluído e tratado para a oxidação do Cr(III) uma amostra de 1 mL foi diluída a 10 mL; acertou-se o pH ~1 com HCl 1M e fez-se a reação com DPC.

A leitura em espectrofotômetro foi de: $A_2 = 0,389$, o que representa $0,68 \times 10^{-3}$ g L⁻¹ de Cr(VI) na curva padrão I.

Com estes dados, tem-se:

Concentração de Cr(VI) na solução eluída = $6,8 \times 10^{-3}$ g L⁻¹

Massa de Cr(VI) = $3,4 \times 10^{-3}$ g, ou:

$6,8 \times 10^{-2}$ g de Cr(VI) recuperados por litro de solução de alimentação - Cr(VI) obtido pela oxidação de Cr(III).

Este resultado pode ser considerado igual ao do exp. 6 (eluição por oxidação de Cr(III) a Cr(VI) na resina catiônica).

❖ **Experimento 10** – Recuperação de Cr(III) com sua oxidação a Cr(VI) na solução de alimentação.

Em coluna cromatográfica (tipo 2), 5 mL (3,80 g) de *resina catiônica forte* foram percolados com 0,2 L do efluente da resina aniônica forte do experimento 4, tratado com NaOH/H₂O₂ para a oxidação de Cr(III) a Cr(VI).

- *Análise do efluente:* Volume = 0,225 L

Análise em espectrofotômetro de alíquota com diluição de 1:50 $A_2 = 0,468$ que corresponde a $0,847 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de Cr(VI).

Concentração de Cr(VI) no efluente = $4,235 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$

Massa de Cr(VI) = $9,53 \times 10^{-3} \text{ g}$

Concentração de Cr(VI) na solução efluente da resina aniônica [por oxidação de Cr(III)] = $4,76 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$

Este resultado mostrou ser melhor que o obtido no exp. 5 (coluna com sifão; oxidação de Cr(III) a Cr(VI) na solução de alimentação - $2,376 \times 10^{-3} \text{ g}$ de Cr(VI) recuperados por litro de solução de alimentação). Porém, o melhor rendimento foi obtido no exp. 7 (coluna sem sifão, eluição do Cr(III) retido em coluna catiônica por sua oxidação a Cr(VI).

❖ **Experimento 11** – Retenção de crômio total na forma de Cr(VI) em resina aniônica (oxidação de Cr(III) na solução de alimentação).

Em coluna cromatográfica (tipo 2), 6,5 g (7,5 mL) de *resina catiônica forte* foram percolados com 0,2 L de solução estudo diluída (1:4) e tratada com NaOH/H₂O₂ para a oxidação de Cr(III) a Cr(VI).

- *Análise do efluente:* Volume = 0,221 L

Análise em espectrofotômetro : alíquota com diluição de 1:100 $A_2 = 1,351$ que corresponde a $2,57 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de Cr(VI).

Concentração de Cr(VI) no efluente = $2,57 \times 10^{-1} \text{ g L}^{-1}$

Massa de Cr(VI) no efluente = $5,68 \times 10^{-2} \text{ g}$

Concentração de Cr(VI) total na solução de estudo diluída = $2,84 \times 10^{-1} \text{ g L}^{-1}$

Levando-se em conta o fator de diluição, tem-se uma recuperação de 1,136 g de Cr(VI) (Cr total) por litro de solução estudo tratada.

Fazendo-se uma análise dos dados levantados com os experimentos pode-se concluir que:

- A retenção e recuperação de Cr(VI) em resina aniônica forte tem bom rendimento (98,83%) mas, o volume de NaOH exigido é muito alto. Desta forma, a concentração de Cr(VI) deve ser analisada conforme a necessidade de cada indústria.
- A recuperação de Cr(III) presente na solução estudo tem melhor rendimento quando este é concentrado em resina catiônica forte e eluído como Cr(VI) por oxidação.
- Em termos de indústria, o controle qualitativo de Cr(VI) pode ser feito com difenilcarbazida em papel de filtro e o quantitativo por titulação com Fe(II) e sulfonato de bário como indicador.

A tabela 7 mostra o quadro geral dos resultados obtidos nos experimentos acima descritos.

Tabela 7 – Resultados dos experimentos

Exp.nº	Resina	Solução de alimentação	Eluente	Solução Analisada	[Cr(VI)] g L ⁻¹
2*	Catiônica	Sol. Est.		Efluente	1,143
3	Aniônica	Sol. Est. Dil.**	NaOH 1M	Eluído	2,14 x 10 ⁻¹
4*	Aniônica	Sol. Est. Dil.**	NaOH 1M	Eluído	3,08 x 10 ⁻¹
5	Aniônica	Efluente 3 Oxidado***	NaOH 1M	Eluído	2,376 x 10 ⁻³
6	Catiônica	Sol. Est. Dil.**	NaOH/ H ₂ O ₂	Eluído	6,6 x 10 ⁻²
				Efluente	2,0 x 10 ⁻¹
7*	Catiônica	Sol. Est. Dil.**		Efluente	2,314 x 10 ⁻¹
			NaOH/ H ₂ O ₂	Eluído	9,38 x 10 ⁻²
8	Aniônica	Efluente 6	NaOH 1M	Eluído	2,0 x 10 ⁻¹
9	Catiônica	Efluente 3	HCl 1M	Eluído Oxidado	6,8 x 10 ⁻²
10*	Catiônica	Efluente 4 Oxidado		Efluente	4,76 x 10 ⁻²
11*	Catiônica	Sol. Est. Dil.** Oxidada		Efluente	2,84 x 10 ⁻¹ (Cr total)

* Experimentos feitos na coluna tipo 2 (sem sifão)

** As diluições foram feitas com água desionizada com FD = 1:4

*** Oxidação feita com H₂O₂ em meio alcalino

CAPÍTULO 6

6.1. CONCLUSÃO

Iniciou-se o estudo de separação do cromo hexavalente contido nas águas residuárias da indústria de galvanoplastia usando-se resinas aniônicas. Conhecia-se, de trabalhos anteriores, (MATSUDA, 1970), que tanto o molibdênio (como Mo(VI), molibdato) como o cromo(VI) (cromato e dicromato) são fortemente retidos por resinas aniônicas fortes. Porém, especialmente no caso do molibdato, a eluição com hidróxido de sódio, o eluente mais recomendado neste caso, apresentava uma certa dificuldade, exigindo grande volume do eluente. No caso do molibdato esta dificuldade foi contornada trocando-se a resina aniônica forte pela resina aniônica fraca. Eluiu-se com mais facilidade o molibdato.

Nos estudos da parte experimental desta dissertação, fez-se, inicialmente, a separação do cromato contido nas soluções de rejeito de galvanoplastia usando-se a resina aniônica fraca. Logo se identificou um primeiro problema: tendência de formação de incrustações na fase resina, muito provavelmente devido à formação de precipitados de cromatos de níquel, cobre, chumbo ($PbCr_2O_7$) e estanho ($Sn(Cr_2O_4)_2$) também presentes no efluente usado. Mesmo fazendo-se a carga da resina com a solução de trabalho diluída com água, observou-se zona de precipitado colorido no topo da resina, dificultando o trabalho de carga do próprio cromato. Após lavar o leito de resina com água e proceder à eluição com hidróxido de sódio, observava-se dificuldade de eluição do cromato e muito provavelmente a precipitação de níquel e cobre, agora na forma de seus hidróxidos.

Decidiu-se então usar resina aniônica forte. Manteve-se o mesmo pH da amostra (2,5), pois para qualquer adição de hidróxido havia a formação de precipitados.

A recuperação obtida de Cr(VI) retido em resina aniônica forte foi de 98,83%, mas o volume exigido de eluente manteve-se alto, encarecendo e dificultando o processo.

Para contornar os problemas acima descritos passou-se a usar a resina catiônica. Os resultados foram excepcionalmente bons. Conforme os resultados experimentais, pode-se carregar a coluna com a solução como recebida da indústria, sem necessidade de diluição. Os cátions nela presentes, como o próprio Cr(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), Sn(II), Pb(II) e Zn(II) são retidos pela resina. Todo o cromo(VI) passa para o efluente, agora livre dos cátions metálicos. Esta solução de cromato pode voltar diretamente ao processo industrial, podendo-se reacertar sua concentração em cromo(VI) por nova adição de cromato.

Fazendo-se a amostra percolar um leito de resina catiônica e seu efluente percolar um leito de resina aniônica, teve-se como efluente final água livre de metais, incolor, inodora e de pH próximo a 6, em condições de ser reutilizada no processo industrial.

Os metais, após a saturação da resina catiônica, são eluídos com ácido sulfúrico ou clorídrico e reaproveitados na própria indústria. Dependendo da concentração de Cr(III) na solução industrial original, este poderá ser eluído na forma de cromato, usando-se hidróxido de sódio contendo água oxigenada como eluente.

O fluxograma da Figura 6.1 se confirmou como mais conveniente e prático, podendo ser posto em prática por qualquer indústria de porte pequeno ou grande. Em todas evita-se o problema do despejo de rejeitos contendo metais pesados e tóxicos, especialmente o cromo na forma de seus sais hexavalentes (cromatos e dicromatos).

Espera-se, assim, que as indústrias locais de galvanoplastia e de curtume possam se beneficiar do processo aqui descrito.

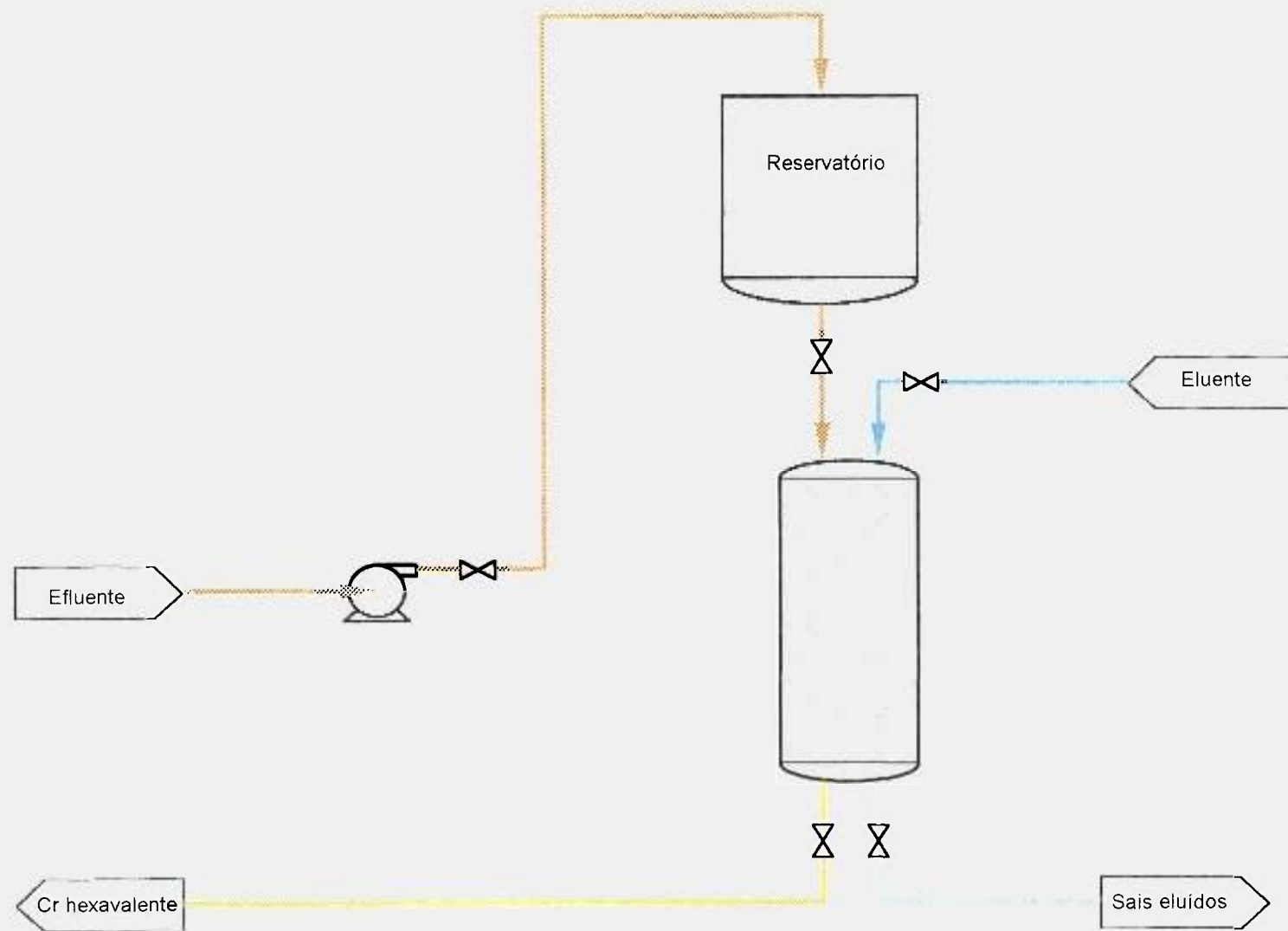


Figura 6.1 - Fluxograma de tratamento de efluentes de galvanoplastia

6.2. RECOMENDAÇÃO PARA A APLICAÇÃO DA METODOLOGIA

Os processos utilizados neste estudo podem ser aplicados à indústria de galvanoplastia e de curtumes para:

- Tratamento da solução de resíduos a ser despejada no esgoto;
- Tratamento das águas de lavagem;
- Concentração e separação de Cr(VI) e sua reutilização como ácido crômico;
- Concentração dos cátions de metais pesados e sua reutilização como cloretos ou sulfatos.

O controle qualitativo indicando a presença ou não de Cr(VI) pode ser feito em papel de filtro, usando-se apenas gotas da solução a ser testada, de ácido e de difenilcarbazida. O resultado é visível pela variação, ou não, da cor do papel. Este teste é rápido, eficiente e econômico.

O controle quantitativo (aproximado) de cromato pode ser feito por titulação com sulfato de Fe(II) amoniacal, usando-se sulfanato de bário como indicador.

As resinas usadas têm meia-vida longa e suportam milhares de ciclos de retenção e regeneração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. **Operações de troca iônica**. São Paulo: 1972
(IEA livro:12340).
2. AMARAL, S.T. ; LUCA, S.J. Remoção de cromo(VI) por adsorção em coque poroso. **Ciência e Cultura**, v. 37(9), p. 1514-1519, setembro, 1985.
3. ANDRADE, J.C. ; ROCHA, J.C. ; PASQUINI, C. ; BACCAN, N. Effect of on-line complex formation kinetics on the flow injection analysis signal: the spectrophotometric determination of chromium(VI). **Analyst**, v. 108, p. 621-625, May, 1983.
4. ANDRADE, J.C. ; ROCHA, J.C. ; BACCAN, N. On-line oxidation of Cr(III) to Cr(VI) for use with the flow injection analysis technique. **Analyst**, v. 109, p. 645-647, May, 1984.
5. BRASIL. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO URBANO E MEIO AMBIENTE. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (**CONAMA**). Resolução do nº 20, de 18/06/86, D.O.U., de 30/07/86, Brasília.
6. BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 36 de 19/01/90, D.O.U., de 23/01/90, Brasília.
7. CESPÓN-ROMERO, R.M. ; YEBRA- BIURRUN, M.C. ; BERMEJO-BARRERA, M.P. Preconcentration and speciation of chromium by the determination of total chromium and chromium (III) in natural waters by flame atomic absorption spectrometry with a chelating ion-exchange flow injection system. **Anal. Chim. Acta**, 327, p. 37-45, 1996.
8. CETESB, Tratamento de resíduos líquidos da pequena indústria – galvanoplastia. São Paulo: 1985.

9. CETESB, Tratamento de águas residuais de galvanoplastia. São Paulo: 1990
10. CHMIELEWSKI, A.G. ; URBANSKI, T.S. ; MIGDAL, W. Separation technologies for metals recovery from industrial wastes. **Hydrometallurgy**, v. 45, p. 333-344, 1997.
11. COLLINS, C. H. ; PEZZIN, S.H. ; RIVERA, J.F.L. ; BONATO, P.S. ; WINDMÖLLER, C.C. ; ARCHUNDIA, C. ; COLLINS, K.E. Liquid chromatographic separation of aqueous species of Cr(VI) and Cr(III). **J. of Chromatogr. A**, v. 789, p. 469-478, 1997
12. FRITZ, J.S. ; SICKAFOOSE, J.P. Rapid separation and determination of chromium. **Talanta**, v. 19, p. 1573-1579, 1972
13. GAMMELGAARD, B. ; JØNS, O. ; NIELSEN, B. Simultaneous determination of chromium (III) in aqueous solutions by ion chromatography and chemiluminescence detection. **Analyst**, v. 117, p. 637-640, March 1992.
14. GAMMELGAARD, B. ; LIAO, Y. ; JØNS, O. Improvement on simultaneous determination of chromium species in aqueous solution by ion chromatography and chemiluminescence. **Anal. Chim. Acta**, v. 354, p. 107-113, 1997.
15. ISOZAKI, A. ; KUMAGAI, K. ; UTSUMI, S. An atomic absorption spectrometric method for the individual determination of chromium (III) and chromium (VI) by atomization of chromium from a chelating resin in a graphite tube. **Anal. Chim. Acta**, v. 153, p. 15-22, 1983.
16. JOHNSON, C.A. Rapid ion-exchange technique for the separation and preconcentration of chromium(VI) and chromium(III) in fresh waters. **Anal. Chim. Acta**, v. 238, p. 273-278, 1990.

17. JØRGENSEN, S.S. ; REGITANO, M.A.B. Rapid determination of chromium (VI) by flow injection analysis. **Analyst**, v. 105, p. 292-295, 1980.
18. MARHOL, M. Ion exchangers in analytical chemistry, their properties and use in inorganic chemistry. **Elsevier Scientific**, v. 14, 1982.
19. MATSUDA, H.T. Sobre o minério uranífero do Morro do Agostinho, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brasil. Determinação do urânio de um esquema para o reaproveitamento do urânio e do molibdênio das suas lixívias, por troca-iônica. Dissertação de Mestrado, 1970 – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
20. MERTZ, W. Chromium occurrence and function in biological systems. **Physiolog. Reviews**, v. 49, p. 163-239, 1969.
21. MULOKOZI, A.M. The quantitative separation of chromium (VI) from other elements with a strongly basic anion-exchange resin. **Analyst**, v. 97, p. 820-822, October, 1972.
22. MULOKOZI, A.M. ; MOSHA, D.M.S. Selective separation of chromium from other elements by ion-exchange – II: anion- and cation-exchange in oxalic acid solutions. **Talanta**, p. 239-244, 1975.
23. O'DWYER, T.F. ; HODNETT, B.K. Recovery of chromium from tannery effluents using a redox-adsorption approach. **J. Chem. Tech. Biotechnol.** v. 62, p. 30-37, 1995.
24. PAJUNEN, P. Hard chrome bath purification and recovery using ion exchange. **Metal Finish.**, p. 40-45, November, 1995
25. PANTSAR-KALLIO, M. ; MANNINEN, P.K.G. Speciation of chromium in aquatic samples by coupled column ion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 318, p. 335-343, 1996.

26. PETRUZZELLI, D.; TIRAVANTI, G.; SANTORI, M.; PASSINO, R. Chromium removal and recovery from tannery wastes: laboratory investigation and field experience on a 10m³/d demonstration plant. **Wat.Sci. Tech.** V. 30 N° 3, p. 225-233, 1994.
27. PETRUZZELLI, D.; PASSINO, R.; TIRAVANTI, G. Ion exchange process for chromium removal and recovery from tannery wastes. **Ind. Eng. Chem. Res.** V. 34, p. 2612-2617, 1995.
28. PINTA, M. **Detection and determination of trace elements**. 6. ed. Ann Arbor Science, [S.l.], Michigan, 1975.
29. POBOZY, E. ; WOJASINSKA, E. ; TROJANOWICZ, M. Ion chromatographic speciation of chromium with diphenylcarbazide-based spectrophotometric detection. **J. of Chromatogr. A**, v. 736, p. 141-150, 1996.
30. SAPARI, N.; IDRIS, A.; HAMID, N.H.A. Total removal of heavy metal from mixed plating rinse wastewater. **Desalination**, v. 106, p. 419-422, 1996.
31. SLEATER, G.A.; FREEMAN D.H. Rapid desorptions of chromium(III) from cation exchanger with hydrogen peroxide solutions. **Anal. Chem.** v. 42, p. 1666-1668, 1970.
32. SPERLING, M.; XU, S.; WELZ, B. Determination of chromium(III) and chromium(VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on activated alumina and flame atomic absorption spectrometric detection. **Anal. Chem.** v. 64, p. 3101-3108, 1992.
33. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. Colorimetric method. 17th Edition. p. 3-91, 1989.

34. SULE, P.A.; INGLE, Jr, J.D. Determination of the speciation of chromium with an automated two-column ion-exchange system. **Anal. Chim. Acta**, v. 326, p. 85-93, 1996.
35. TANDON, R.K.; CRISP, P.T.; ELLIS, J. Effect of pH on chromium(VI) species in solution. **Talanta**, v. 31, p. 227-228, 1984.
36. TIRAVANTI, G.; PETRUZZELLI, D.; PASSINO, R. Pretreatment of tannery wastewater by an ion exchange process for Cr(III) removal and recovery. **Wat. Sci. Tech.** V. 36, Nº 2-3, p. 197-207, 1997.
37. VOGEL, A.I. **Química Analítica Qualitativa**, 5. ed. Editora Mestre Jou, São Paulo, 1981.
38. VOGEL, A.I. **Química Analítica Quantitativa**, 5. ed. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., São Paulo, 1992.
39. YOSHIMURA, K.; WAKI, H.; OHASHI, S. Ion exchanger colorimetry-I: micro determination of chromium, iron, copper and cobalt in water. **Talanta**, v. 23, p. 449-454, 1976.
40. WOODLE, R.S. ; HOSEA, J.M. Ion exchange for trivalent chromium plating baths. PF Online Feature Article, Nov. 1997. Available from World Wide Web:
<<http://www.pfonline.com> >



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDOS DOS EFEITOS DA RADIAÇÃO IONIZANTE NA
TOXICIDADE AGUDA DE EFLUENTES QUE APRESENTAM
SURFACTANTES ANIÔNICOS**

MARIA CRISTINA FRANCO DE MORAES

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

**Orientadora:
Dra. Sueli Ivone Borrely**

**São Paulo
2004**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
"AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO"

**ESTUDOS DOS EFEITOS DA RADIAÇÃO IONIZANTE NA
TOXICIDADE AGUDA DE EFLUENTES QUE APRESENTAM
SURFACTANTES ANIÔNICOS**

MARIA CRISTINA FRANCO DE MORAES



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações.

Exemplar revisado pelo autor

Orientadora: Dra. Sueli Ivone Borrely

São Paulo
2004

**Dedico este trabalho a minha mãe, exemplo de força,
determinação e coragem e aos meus filhos
que me confortam com alegria,
sensibilidade e carinho.
A vocês, o meu amor.**

De tudo, ficaram três coisas...

A certeza de que estamos sempre recomeçando...

A certeza de que precisamos continuar...

**A certeza de que seremos interrompidos antes de
terminar.**

**Portanto devemos fazer da interrupção um caminho
novo...**

Da queda, um passo de dança...

Do medo, uma escada...

Do sonho, uma ponte...

Da procura, um encontro...

(Fernando Sabino)

Agradecimentos

A Dra. Sueli Borrely pela orientação e contribuição para a realização deste trabalho.

À Dra Celina pelo apoio técnico, apoio moral e confiança.

A Dra. Elisabete Braga pelos ensinamentos que tanto contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos engenheiros responsáveis pelo acelerador de elétrons, Bete e Carlos Gaia e ao prestimoso Hélio.

Ao Dr. Wilson Calvo e a Dra. Maria Helena pela oportunidade e confiança.

A Dna Helena e Reginaldo que colaboraram de todas as formas durante a realização do trabalho experimental.

Ao Nelson pela colaboração e auxílio com seu vasto conhecimento em computadores.

Aos queridos bolsistas do CTR, Icimone, Daniela, Giovana, Ritinha, Carolina, Selma, Juliana, Simone, Fátima, Michel e Antônio.

A Fernanda, tão jovem, porém tão madura, tão alegre, porém tão serena, tão pequena porém, tão grande. Às vezes mãe, às vezes filha, minha querida amiga.

Ao Dr. João Osso, pela amizade e todo seu vasto conhecimento em Radiação.

Aos amigos que fiz, Dr. Leonardo Andrade Silva e Dra. Susy Sabato.

Ao amigo Fábio Costa por me conduzir ao mundo da tecnologia das radiações.

Aos meus familiares e aos meus amigos pela paciência e em especial ao Pedro, a Neila e a Pérola pela companhia.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares por possibilitar a realização deste trabalho.

ESTUDOS DOS EFEITOS DA RADIAÇÃO IONIZANTE NA TOXICIDADE DE EFLUENTES QUE APRESENTAM SURFACTANTES ANIÔNICOS

Maria Cristina Franco de Moraes

Resumo

Diversos estudos têm relatado os efeitos adversos dos surfactantes, princípio ativo dos detergentes, em estações de tratamento de efluentes, que podem alterar a eficiência do tratamento biológico. Esses compostos quando presentes em concentrações elevadas nos ambientes aquáticos provocam a destruição da camada de gordura que reveste as penas das aves impermeabilizando-a. Em consequência, muitas delas acabam morrendo. Assim, na busca por um processo alternativo e eficaz para a degradação do surfactante aniônico presente nos afluentes e efluentes da ETE Suzano, esse trabalho utilizou um Processo de Oxidação Avançada (POA). Os efluentes da Estação de Tratamento de Esgoto de Suzano foram submetidos à irradiação com feixe de elétrons de alta energia, utilizando o Acelerador de elétrons do IPEN. Para avaliar a eficiência do tratamento por irradiação foram realizados ensaios de toxicidade aguda com dois organismos-teste, o microcrustáceo *Daphnia similis* e a bactéria bioluminescente *Vibrio fischeri*. Os efluentes avaliados (antes e após a irradiação) foram o efluente industrial (IND), o efluente da grade grossa (GG), o efluente da grade média (GM), o efluente proveniente do emissário Guaió, e o efluente final (EfF) que é liberado no rio Tietê. As doses de radiação utilizadas variaram entre 3kGy e 50kGy, sendo que a dose 50kGy foi mais eficiente na degradação do surfactante presente nos efluentes industriais e as doses 6kGy e 10kGy foram eficientes no tratamento dos efluentes GG, GM e Guaió, resultando em uma redução média de surfactante de 71,80% a 82,76% que correspondeu a uma redução de toxicidade entre 30% e 91% respectivamente para a maioria dos efluentes. O efluente final antes do tratamento por irradiação não apresentou níveis de toxicidade elevados, e a eficiência do processo por irradiação representou 11,04% na redução do surfactante aniônico. Os efluentes industriais também foram submetidos a um processo de aeração, para a remoção do surfactante na forma de espuma, visando quantificar a toxicidade desses efluentes.

STUDIES ON THE IONIZING RADIATION EFFECTS ON THE EFFLUENTS ACUTE TOXICITY DUE TO ANIONIC SURFACTANTS

Maria Cristina Franco de Moraes

ABSTRACT

Several studies have shown the negative effects of surfactants, as detergents active substance, when discharged on biological sewage wastewater treatment plants. High toxicity may represent a lower efficiency for biological treatment. When surfactants are in aquatic environment they may induce a loss of grease revestment on birds (feather). Depending on the surfactant concentration, several damages to all biotic systems can happen. Looking for an alternative technology for wastewater treatment, efficient for surfactant removal, the present work applied ionizing radiation as an advanced oxidation process for affluents and effluents from Suzano Treatment Station. Such wastewater samples were submitted to radiation using an electron beam from a Dynamic Electron Beam Accelerator from Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. In order to assess this proposed treatment efficacy, it was performed acute toxicity evaluation with two test-organisms, the crustacean *Daphnia similis* and the luminescent bacteria *Vibrio fischeri*. The studied effluents were: one from a chemical industry (IND), three from sewage plant (affluents – GG, GM and Guaió) and the last biologically treated secondary effluent (EfF), discharged at Tiête river. The applied radiation doses varied from 3kGy to 50kGy, being 50kGy enough for surfactant degradation contained at industrial effluent. For GG, GM and Guaió samples, doses of 6kGy and 10kGy were efficient for surfactant and toxicity reduction, representing an average removal that varied from 71.80% to 82.76% and toxicity from 30% to 91% for most the effluents. The final effluent was less toxic than the others and the radiation induced an average 11% removal for anionic surfactant. The industrial effluents were also submitted to an aeration process in order to quantify the contribution of surfactant to the whole sample toxicity, once it was partially removed as foam and several fractions were evaluated for toxicity.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO E ASPECTOS RELEVANTES DO TRABALHO.....	4
3. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Poluição Ambiental.....	5
3.2 Do Sabão aos Detergentes.....	6
3.2.1 Estrutura e Propriedades dos Surfactantes.....	8
3.2.2 Biodegradação dos surfactantes.....	10
3.2.3 Surfactante nos Ambientes Aquáticos.....	12
3.3 Toxicidade Causada pelos Surfactantes.....	14
3.4 Aplicação dos Ensaio Biológicos.....	16
3.5 Monitoramento de Água e Efluentes por meio de Ensaio de Toxicidade.....	18
3.6 Tratamento Biológico de Esgoto e Efluentes.....	20
3.7 Descrição do Processo de Tratamento por Lodo Ativado.....	23
3.8 Surfactantes em Estação de Tratamento de Esgotos, ETE.....	23
3.9 Radiação Ionizante.....	26
3.9.1 Radiação gama.....	27
3.9.2 Acelerador de Elétrons.....	29
3.9.3 Aplicação da Irradiação em Efluentes e Surfactantes.....	30
3.9.4 Avaliação do tratamento por Radiação por meio de testes de toxicidade.....	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1 Estação de Tratamento de Esgotos Suzano - ETE Suzano.....	36
4.2 Amostragem.....	39
4.3 Amostras compostas.....	40
4.4 Irradiações das Amostras.....	40
4.5 Ensaio Ecotoxicológicos aplicados na avaliação do processo.....	42
4.5.1 Teste da Toxicidade Aguda com a bactéria <i>Vibrio fischeri</i>	43
4.5.2 Preparo do teste de toxicidade aguda - <i>V. fischeri</i>	45
4.5.3 Avaliação da sensibilidade da bactéria à substância de referência.....	46
4.5.4 A <i>Daphnia similis</i>	46
4.5.5 Ensaio de Toxicidade aguda - <i>Daphnia similis</i>	47
4.5.6 Cultivo do organismo-teste.....	47
4.5.7 Avaliação da toxicidade aguda com <i>D. similis</i> em efluentes irradiados e não irradiados.....	48
4.5.8 Avaliação da sensibilidade de <i>D. similis</i> à substância de referência.....	49
4.6 Parâmetro físico-químico monitorado.....	49
4.7 Determinação do Surfactante Aniônico.....	49
4.7.1 Procedimentos do Método Azul de Metileno.....	50
4.8 Extração do surfactante na forma de espuma.....	50
4.9 Análises estatísticas e avaliação da eficiência da Irradiação.....	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1 Determinação dos Surfactantes Aniônicos Presentes nos Efluentes.....	53
5.1.1 Amostras Não-irradiadas.....	53
5.1.2 Amostras Irradiadas.....	56
5.2 Ensaio de Toxicidade Aguda com <i>Vibrio fischeri</i> e com <i>Daphnia similis</i>	62
5.3 Efluente Industrial.....	62
5.3.1 Efluentes Grade Grossa e Grade média.....	65
5.3.2 Efluente Guaió.....	67
5.4 Efluente Final.....	69
5.5 Eficiência da radiação ionizante na redução da toxicidade aguda.....	71
5.6 Remoção da toxicidade por meio da Aeração.....	78

5.7	Ensaio de Toxicidade Aguda com as Substâncias de Referência	81
5.7.1	Organismo-teste <i>Vibrio fischeri</i> - Fenol.....	81
5.7.2	Organismo-teste <i>Daphnia similis</i> – Dicromato de Potássio.....	82
5.8	Avaliação do pH dos efluentes.....	84
5.8.1	pH	84
5.9	Considerações Finais - Aplicação da Tecnologia e Viabilidade do Processo	86
6.	CONCLUSÃO	89
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

1. INTRODUÇÃO

O lançamento de efluentes industriais e domésticos nos corpos d'água tem resultado na diminuição da qualidade das águas, originando condições inadequadas à manutenção da vida aquática e risco à saúde humana (Zagato & Goldstein, 1991).

A preocupação com os ecossistemas aquáticos merece ênfase, considerando-se que a água doce disponível para o consumo humano representa apenas 0,8% do total do planeta e mesmo assim, não se conhece bem qual a fração que está contaminada (Pereira, 2002).

Estudos realizados pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), demonstraram que apesar da legislação e das tecnologias de tratamento de efluentes disponíveis, os níveis de contaminação das águas têm se agravado principalmente nas áreas mais industrializadas, como na região metropolitana da grande São Paulo (Zagato & Goldstein, 1991).

Dentre os poluentes, os detergentes têm se destacado como importante fonte de poluição industrial e doméstica, principalmente nos grandes centros urbanos. O consumo de surfactantes em todo o mundo é de oito milhões de toneladas, somadas as mais diferentes classes (Li & Schröder, 2002).

A poluição por despejos contendo surfactantes aniônicos, como sabões e detergentes sintéticos, causa graves modificações à biota, uma vez que atividades de muitos organismos aquáticos dependem fundamentalmente da tensão superficial da água (Rand, 1995). A presença desses compostos sintéticos nas águas naturais seja através do esgoto sanitário, do uso industrial ou dos fabricantes de detergentes, leva a prejuízos de ordem estética provocados pela formação de espumas, podendo causar efeitos tóxicos sobre os ecossistemas aquáticos, provocando alteração na biodiversidade envolvida com a biodegradação, favorecendo as espécies que preferem condições de anaerobiose (Rohrer, 1975; Pivelli, 2002).

No Brasil, a Portaria nº 112, de 14 de maio de 1982, do Ministério da Saúde, define que as substâncias tensoativas aniônicas, utilizadas na composição de sabões e detergentes de qualquer natureza, devem ser biodegradáveis (Braile & Cavalcante, 1979).

O efeito de um agente químico sobre a biota aquática depende também das características particulares de cada ecossistema, o que torna difícil a determinação,

através das análises químicas normalmente utilizadas no controle da poluição, qual agente tóxico é o causador de distúrbios à vida aquática (Sanchez & Sato, 2002).

Além disso, as possíveis interações entre os vários componentes dessa mistura e o fato das substâncias estarem expostas a transformações após a sua liberação no meio ambiente, não permitem que as análises químicas, isoladamente, forneçam todas as informações necessárias à proteção do meio ambiente e/ou a avaliação da qualidade ambiental (Sanchez & Sato, 2002).

Portanto, é fundamental que se faça o controle das substâncias tóxicas lançadas no meio aquático, para que o impacto de contaminantes químicos sobre os ecossistemas aquáticos e sobre a saúde humana possa ser minimizado (Braga, 2002).

Desse modo, a partir da década de 70, grande ênfase foi dada a detecção de substâncias potencialmente tóxicas presentes no ambiente, métodos sofisticados de análises químicas foram desenvolvidos, visando detectar, identificar e quantificar essas substâncias.

Para complementar as análises físico-químicas um grande número de testes de toxicidade têm sido desenvolvidos e utilizados para determinar os efeitos das substâncias tóxicas. Os testes têm como finalidade avaliar os efeitos letais ou sub-letais, como a mudança na taxa de crescimento, na reprodução e no desenvolvimento, por meio de organismos-teste, principalmente os microcrustáceos, algas, bactérias e peixes, dependendo das diferentes exigências científicas e práticas (Rand, 1995).

Assim, na busca de tratamentos alternativos eficazes, o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares vem contribuindo com o desenvolvimento das aplicações ambientais das radiações ionizantes durante a última década, aplicação esta que pode ser desenvolvida com irradiadores de cobalto ou com aceleradores de elétrons.

O acelerador de elétrons tem sido empregado preferencialmente para o tratamento de efluentes industriais e esgotos domésticos visando à redução da contaminação por solventes orgânicos com a conseqüente redução da toxicidade dos efluentes submetidos ao processo. O tratamento por feixe de elétrons é um dos processos utilizados para gerar radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) em água. Esse é um processo de oxidação dentre os Processos de Oxidação Avançada (POA) e tem a capacidade de mineralizar os compostos orgânicos. Outros processos de oxidação utilizam o ozônio, o peróxido de hidrogênio, a radiação ultravioleta (UV) (Duarte, 1999).

No presente trabalho foi feita a determinação da presença de surfactante aniônico (LAS) em efluentes industriais e domésticos, provenientes da estação de Suzano e avaliou por meio de testes de toxicidade aguda a eficiência do tratamento avançado que empregou o feixe de elétrons na redução da toxicidade desses efluentes.

2. OBJETIVO E ASPECTOS RELEVANTES DO TRABALHO

Esse trabalho tem como objetivo estudar o efeito da radiação ionizante em efluentes industriais e domésticos visando a degradação de surfactantes aniônicos e a redução de toxicidade aguda. Os efluentes são procedentes da Estação de Tratamento de Esgoto de Suzano, ETE Suzano, São Paulo.

O trabalho foi desenvolvido a partir das seguintes etapas:

1. Avaliação da toxicidade aguda dos efluentes recebidos e tratados na ETE-Suzano;
2. Comparação dos resultados dos pontos de coletas realizados em diferentes campanhas de amostragem;
3. Quantificação do surfactante presente em efluentes industriais e esgotos provenientes da ETE Suzano;
4. Identificação da fração da toxicidade total da amostra que pode estar associada ao surfactante;
5. Aplicação do Processo de Oxidação Avançado nesses efluentes, utilizando o acelerador de elétrons;
6. Avaliação da eficiência da irradiação na redução da toxicidade dos efluentes.

3. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poluição Ambiental

A contaminação dos corpos d'água pode ocorrer por inúmeras vias, como o despejo de esgoto e águas residuárias industriais sem tratamento prévio ou tratamento insuficiente (Sanchez & Sato, 2002).

Um ambiente aquático é considerado poluído mesmo quando as substâncias tóxicas estão presentes em concentrações consideradas não tóxicas, uma vez que podem afetar direta ou indiretamente a longevidade, a reprodução, o crescimento ou o movimento dos organismos aquáticos (Pereira, 2002).

Os efluentes domésticos são as águas utilizadas para fins higiênicos e sanitários, provenientes de residências e locais públicos, constituídos por 99,9% de água e 0,1% de material sólido suspenso, coloidal ou dissolvido. Apenas 30% do total de sólidos correspondem à fração inorgânica, composta por minerais, sais e metais. A fração de 70% é composta de proteínas, gorduras e carboidratos (Borrely, 1995).

A presença de matéria orgânica em concentrações elevadas nos corpos d'água caracteriza a presença de resíduos domésticos não tratados e/ou de resíduos industriais. A biodegradação da matéria orgânica da água exige oxigênio (oxidação biológica) (Sanchez & Sato, 2002).

Quando a taxa de oxidação é maior do que a taxa de reposição do oxigênio, a concentração do oxigênio dissolvido diminui. Quando isso ocorre, pode-se dizer que existe poluição. Todas as águas naturais têm uma Demanda Bioquímica de Oxigênio, (DBO), mensurável, algumas vezes atingindo 5 mg/L, mas os resíduos domésticos e industriais, têm freqüentemente, DBOs de várias centenas de mg/L (Pereira, 2002).

A poluição aquática cria um ambiente seletivo, ou seja, enquanto as espécies mais sensíveis ao agente poluidor são geralmente eliminadas, as mais resistentes apresentam maior crescimento quantitativo e tornam-se abundantes, pois não têm que competir pelo alimento disponível. Além disso, provoca alterações na composição das comunidades zooplânctônicas, que respondem rapidamente às alterações ambientais devido ao curto ciclo de vida do plâncton. Devido a essa resposta rápida às modificações do ambiente, o plâncton pode ser empregado como indicador da qualidade da água (APHA, 1992).

Para avaliar um sistema aquático degradado, um conjunto de parâmetros deverá ser considerado, como o grau de associação entre os organismos, a estabilidade de processos e a diversidade em espécies (Lamparelli, 2002).

Os limites para o lançamento de efluentes industriais, principais contribuintes tóxicos, em corpos receptores são estabelecidos pelo Artigo 18 do Regulamento da Lei do Estado de São Paulo 997 (1976) e pelo Artigo 21 da Resolução Federal CONAMA 12 (1986).

De acordo com a Resolução da Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, Artigo 1º (2000), as substâncias químicas presentes no efluente não devem causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor. Os limites de toxicidade são estabelecidos para cada efluente, podendo ser reavaliados pela CETESB desde que o emissor apresente estudos sobre a toxicidade do efluente a pelo menos três espécies de organismos aquáticos, variabilidade da toxicidade ao longo do tempo e dispersão de efluente no corpo receptor (SMA, 2000).

3.2 Do Sabão aos Detergentes

As origens da higiene pessoal datam dos tempos pré-históricos. Sendo a água a principal fonte de limpeza mesmo que apenas para tirar o barro das mãos. Foi na antiga Babilônia, no ano de 2800 aC, que um material parecido com o sabão foi encontrado em jarras de argilas. Essa seria a prova mais antiga da fabricação do sabão, ou algo bem parecido (Cosméticos & Perfumes, 2001).

Documentos históricos mostram que os antigos egípcios banhavam-se regularmente. É o que conta o Papiro de Ebes estudado pelo arqueólogo alemão Georg Moritz Ebers, datado de 1550 a.C., que contém mais de 7000 referências de substâncias medicinais incluídas em mais de 800 fórmulas. Esse papiro, em escrita hierática, é conservado na *Universitäts Bibliothek* de Leipzig. Nele já é descrito como combinar óleos animais e vegetais com sais alcalinos para obter-se uma matéria que parece com o sabão e podia ser usada tanto para limpeza quanto para tratamento de doenças da pele (Cosméticos & Perfumes, 2001).

Mais ou menos na mesma época, Moisés entregou aos israelitas leis que regiam todos os detalhes da higiene corporal e relacionou a limpeza com a saúde e a purificação religiosa. Os antigos gregos, apaixonados pelo culto à beleza, banhavam-se freqüentemente, porém sem usar sabão. Limpavam o corpo com argila, areia, pedra-

pomes e cinzas; em seguida, ungiam o corpo com óleo e raspavam o óleo e a sujeira com um tipo de raspador (Cosméticos & Perfumes, 2001).

O médico grego Galeno (130-200 d.C.), que fez carreira, fama e fortuna em Roma também descreve uma técnica segundo a qual o sabão poderia ser preparado com gorduras vegetais e animais e com cinzas oriundas de plantas, apontando sua utilidade como medicamento para a remoção de sujeira corporal e de tecidos mortos da pele (Vanin, 1994).

Já no início da Idade Média, na Europa, a fabricação do sabão era uma atividade bem estabelecida e regulamentada. A ciência da saboaria moderna surgiu em 1811, na França, com os trabalhos do químico Michel Eugène Chevreul que abordou o problema da constituição dos corpos graxos e das relações entre gordura, glicerina e ácidos graxos. Seus estudos foram à base da química das gorduras e do sabão (Cosméticos & Perfumes, 2001).

A produção de detergente doméstico começou na Europa no início dos anos trinta, mas foi somente depois da Segunda Guerra Mundial que realmente se desenvolveu. A necessidade das forças armadas em dispor de um produto de limpeza eficaz nas mais variadas condições (água fria, água do mar, etc.) estimulou as pesquisas sobre os detergentes. O desenvolvimento de um produto para a lavagem de toda roupa ocorreu em 1946, quando o primeiro detergente reforçado, contendo um surfactante e um adjuvante, foi introduzido nos Estados Unidos, para depois ganhar toda a Europa (Cosméticos & Perfumes, 2001).

Os surfactantes são hoje o principal componente usado na produção de detergentes e produtos de limpeza enquanto que os adjuvantes os ajudam a trabalhar mais eficientemente. Entende-se por surfactante qualquer composto que reduz a tensão superficial quando dissolvido em água ou em soluções aquosas. Ao diminuir a tensão superficial, os surfactantes permitem à solução limpante molhar mais rapidamente uma superfície de tal forma que a sujeira possa ser mais facilmente retirada (Cosméticos & Perfumes, 2001).

Até meados de 1950 o surfactante aniônico mais importante e comum era o alquilbenzeno sulfonato de sódio, ABS, utilizado em detergentes líquidos, pós e em barras, porém por possuir uma cadeia lateral ramificada na sua composição era considerado um detergente "duro", por não ser degradado naturalmente, portanto um poluidor de águas, quando despejado em rios e córregos.

Outros surfactantes não biodegradáveis foram muito utilizados, como o tetrâmero propilenobenzeno sulfonato (PT Benzene) e o alquil fenol etoxilatos (APE) porém, a restrição do surfactante APE ocorreu em 1984 quando ficou demonstrado que a degradação desse surfactante produz subprodutos conhecidos por imitar os efeitos de hormônios e diminuir o número de espermatozóides (Scott & Jones, 2000).

Após os anos 50, foram desenvolvidos surfactantes aniônicos com composição estrutural diferente, contendo uma cadeia alquil linear o que tornou esses surfactantes biodegradáveis, como o alquilbenzeno sulfonato de sódio linear (LAS) e o dodecilsulfonato de sódio (DSS), (Cosméticos & Perfumes, 2001). Assim, a partir de 1970 o LAS passou a ser o surfactante aniônico mais produzido e consumido, totalizando, cerca de 30% de toda produção mundial.

3.2.1 Estrutura e Propriedades dos Surfactantes

Os surfactantes aniônicos, como o LAS e o DSS são formados por matérias-primas provenientes da indústria petroquímica. Esta indústria transforma as estruturas dos materiais naturalmente encontrados no petróleo em grande número de derivados. As usinas fornecem surfactantes com cadeia de doze carbonos obtidos por tetramerização (formação do polímero de quatro unidades) do propileno, em seguida é sulfonado por reação com excesso de ácido sulfúrico, sendo posteriormente neutralizado com hidróxido de sódio (Vanin, 1994).

Os surfactantes podem apresentar uma cadeia de carbono, podendo ser linear ou ramificada, e conter uma ligação sulfônica onde o enxofre se liga diretamente a um átomo da cadeia carbônica, permitindo sua solubilidade em água sob a forma de sal sódico. O grupo sulfônico confere o poder surfactante, permitindo a formação de espuma (Barbieri, 2000).

Os surfactantes são classificados em aniônicos, não-iônicos, catiônicos e anfotéricos, de acordo com a dissociação sofrida pelas moléculas em solução.

Os surfactantes aniônicos e os surfactantes anfóteros são os grupos de surfactantes mais biodegradáveis, a porcentagem de biodegradabilidade desses compostos é de 97,67% e 100%, respectivamente. A classe aniônica é formada pelos compostos mais utilizados mundialmente, em volume, são eles o LAS e o DSS (Sirisatha et al., 2004).

Os detergentes sintéticos funcionam da mesma maneira que os sabões; produzem glóbulos individuais que se repelem e se tornam dispersos na fase aquosa e logo depois se desprendem e são eliminados. A maioria das partículas de sujeira é cercada por uma camada de óleo ou gordura. As moléculas de água são incapazes de dispersar esses glóbulos porque não conseguem penetrar na camada oleosa. Entretanto, soluções de sabão ou detergentes por possuírem cadeias de hidrocarbonetos são capazes de separar as partículas individuais da camada oleosa (Solomons, 1976).

Os surfactantes aniônicos são compostos ambifílicos constituídos por dois grupos químicos: um grupo hidrofílico que é um agrupamento de produtos (carboxílicos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos etc.) que é solúvel em água e um grupo hidrofóbico formado por hidrocarboneto, cadeias alquil com 10 a 20 carbonos que é insolúvel em água e lipofílica que se dissolve em solventes orgânicos típicos, solventes de gorduras (Rohrer, 1995).

Em suma, quando lavamos uma panela engordurada ou uma roupa suja, o próprio ato de esfregar coloca gotas de gorduras em contato com a água. Dessa forma, a porção hidrocarbônica do surfactante penetra no interior da gota de gordura, deixando na interface óleo-água o grupo aniônico carboxilato. Assim, as gotas se tornam revestidas por uma camada de cargas e passam a se repelir mutuamente, soltando-se dessa forma na água. Esse é o chamado processo de solubilização das gorduras por ação de ambifílicos (Vanin, 1994).

Os detergentes possuem além do ingrediente principal, um agente de ação superficial que reduz a tensão superficial da água e um grupo periférico composto por fosfatos que auxiliam os surfactantes no controle do pH e no amolecimento da água (Cserhádi et al., 2002). As Figuras 1 e 2 apresentam a fórmula estrutural e a molécula do LAS.

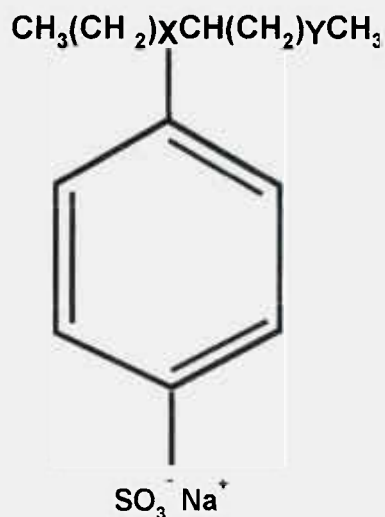


Figura 1 - Alquilbenzeno sulfonato de sódio linear - LAS



Figura 2 - Molécula do surfactante aniônico (LAS).

Tanto a parte hidrofílica como a hidrofóbica dos surfactantes pode reagir facilmente com as subestruturas polar e apolar de macromoléculas de proteínas e celulose em misturas compostas. Por causa dessas interações os surfactantes aniônicos podem diminuir a energia de interação entre as interfaces de misturas heterogêneas pela adsorção e em sistemas biológicos, na presença de água e óleo, água e ar e água e água e polietileno (Cserhádi et al., 2002).

3.2.2 Biodegradação dos surfactantes

A biodegradabilidade pode ser definida como a porcentagem de degradação de uma substância decorrente da ação de microrganismos num dado período de tempo

(CETESB, 1982). Quanto à biodegradabilidade dos detergentes, Braile & Cavalcante (1979) advertem que a rigor, nenhum detergente é plenamente biodegradável, pois para isso deveria ser perfeitamente assimilado pelos microrganismos e utilizado integralmente nas oxidações biológicas, como ocorre com os açúcares, com alguns ácidos graxos e com as proteínas.

No caso dos detergentes, para a perfeita assimilação, seria necessária a produção de enzimas específicas, o que nem todos os organismos são aptos a fazer. Portanto, a rigor, nenhum detergente é 100% biodegradável em ambiente natural (Braile & Cavalcante, 1979).

Segundo Scott & Jones, 2000 culturas de bactérias são o principal caminho para que a degradação do LAS ocorra. A razão da degradação depende da origem da cultura de bactérias, temperatura e da estrutura do grupo alquilbenzeno. A degradação terá ocorrido quando a molécula de surfactante passar para a forma de gás carbônico (CO_2), metano (CH_4), água, sais minerais e biomassa.

A biodegradação do LAS é influenciada por vários fatores: concentração de oxigênio dissolvido, presença de surfactantes catiônicos, formação de sais insolúveis Ca^{2+} e Mg^{2+} , presença de outros contaminantes orgânicos e pelo efeito do LAS no pH durante a degradação aeróbica (Scott & Jones, 2000).

O tamanho da cadeia alquil e a posição do grupo fenil na cadeia alquil não influencia a razão da decomposição. A decomposição desses compostos segue uma ordem cinética, cuja mineralização pode ocorrer entre 15 e 33 horas, em condições adequadas na cadeia linear alquil, em seguida no grupo sulfonato e termina no anel benzênico (Rand, 1995).

O mecanismo de degradação do LAS ocorre pela oxidação do grupo hidrofóbico e envolve três etapas. Na primeira etapa, a cadeia alquil passará por uma série de ω -oxidações do grupo terminal metila, que irá degradar para a forma de um álcool, um aldeído, até formar o ácido carboxílico. Nesse ponto, o ácido carboxílico poderá sofrer β -oxidação por enzimas catalisadoras como a coenzima-A (Co-A) continuando o processo de degradação, porém, se o surfactante apresentar cadeia ramificada não irá ocorrer a β -oxidação realizada pelos microrganismos. Isso ocorre porque as ramificações impedem a abstração dos átomos de hidrogênio do carbono- β .

Na segunda etapa, irá ocorrer a perda do grupo sulfonato (RSO_3H) que irá formar um grupo sulfito (SO_3^{2-}), que será oxidado a sulfato (SO_4^{2-}) no meio ambiente. A terceira e última etapa ocorrerá após a perda do grupo alquil e do grupo sulfonado. O LAS será reduzido aos ácidos fenilacético e benzóico. A oxidação microbiana do ácido fenilacético pode resultar nos ácidos fumárico e acetoacético e o benzeno pode ser convertido em catecol (Scott & Jones, 2000).

3.2.3 Surfactante nos Ambientes Aquáticos

Com o aumento indiscriminado da utilização de detergentes sintéticos nas últimas décadas têm surgido problemas ecológicos e de saúde pública relacionados ao uso desse produto. Muitas vezes os surfactantes são encontrados em concentrações acima do permitido pela Legislação, que de acordo com a Resolução CONAMA é de 0,5mg/L. Por exemplo, o rio Tietê na cidade de Pirapora do Bom Jesus, localizada a 100 Km de São Paulo, acumula surfactante evidenciado pela formação de espumas espalhadas pelo rio, conforme mostra a Figura 3.



Figura 3 - Detergente no rio Tietê, Pirapora do Bom Jesus (junho/2003).

Todo surfactante aniônico pelo caráter ambifílico que apresenta é moderadamente solúvel tanto em água quanto em solventes orgânicos, o que torna difícil a sua detecção, identificação e quantificação no meio ambiente, além disso, não são voláteis e não são hidrolisados nem por ácido nem por base (Li & Schröder, 2002).

Altas concentrações de surfactantes na água inibem as trocas gasosas entre a camada de água e o ar, provocam a formação de espumas que prejudicam a biodegradação, introduz o fósforo na água, acelerando a eutrofização e aumentando a população de fitoplâncton e de outros microrganismos (Rohrer, 1995; Abd-Allah & Srorr, 1998).

A reciclagem das moléculas de fosfato dentro da comunidade fitoplanctônica é extremamente rápida de 5 a 100 minutos e o fosfato liberado pela degradação de substâncias orgânicas é reabsorvido por bactérias e algas mais rapidamente que a nossa capacidade analítica em detectá-lo. Portanto, se o fosfato solúvel reativo for encontrado acima dos limites de detecção isto significará que há disponibilidade de fosfato maior que a utilizada pela comunidade fitoplanctônica (Azevedo, 2001). Desse modo, o fósforo presentes na composição dos detergentes são apontados como os principais responsáveis pela entrada desse elemento no ambiente, provocando assim a eutrofização (Piveli, 2002).

A eutrofização artificial produz mudanças na qualidade da água, como a redução de oxigênio dissolvido, a perda das qualidades cênicas e, conseqüentemente, o potencial de lazer, podendo ainda causar morte extensiva de peixes e aumento no custo do tratamento da água (Azevedo, 2001).

Bosquilha (2000) determinou as concentrações de surfactantes no sistema estuarino de Santos, São Vicente e Baía de Santos, que foram sempre inferiores a 0,10 mg/L no verão em mais de 30% das amostras, provavelmente devido ao efeito das altas temperaturas, que aumentam a cinética de biodegradação do surfactante e a maior carga hídrica do sistema. No inverno os teores médios de surfactante variaram de 0 a 0,26 mg/L. Apesar desses valores não terem ultrapassado o valor permitido pela legislação CONAMA, foram superiores ao limite estabelecido pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA), de 0,2mg/L.

As concentrações de surfactantes encontrados no sistema estuarino foram consideradas relativamente altas em vários pontos, aumentando assim, o risco de impacto sobre o ambiente, principalmente se as medidas de tratamento de esgotos não forem eficazes em função do crescimento urbano que vem ocorrendo na região, segundo Bosquilha (2000).

Eichhorn et al. (2002) fizeram o monitoramento do surfactante LAS no rio Macacu, em Niterói, estado do Rio de Janeiro. A determinação do LAS utilizou a cromatografia líquida

e a espectrometria de massa. O Rio Macacu é responsável pelo fornecimento de água a 2,5 milhões de pessoas nessa região. Segundo os autores, o rio apresentou concentrações de LAS que variaram de 0,014 mg/L a 0,155 mg/L. Do ponto de vista ecológico, concentrações acima de 0,155 mg/L são consideradas elevadas, uma vez que podem causar efeitos adversos à biota.

O trabalho de Eichhorn et al. (2002) também determinou a presença do LAS nos compartimentos mais profundos da Baía da Guanabara, que recebe grandes quantidades de esgotos e poluentes como óleo e águas residuárias. A quantidade de LAS encontrada variou entre 0,014 mg/L e 0,002 mg/L no porto e de 0,019 mg/L a 0,018 mg/L próximo a praia. De acordo com os autores, o acúmulo do surfactante ocorre principalmente devido à baixa quantidade de oxigênio dissolvido (3,1 mg/L), que resulta em um lodo anóxico, diminuindo assim a razão da degradação. Tanto o trabalho de Eichhorn et al. (2002) que avaliou água de rio, quanto o de Bosquilha (2000) que avaliou uma região estuarina demonstraram a forte presença de surfactantes e de subprodutos em concentrações importantes.

O surfactante, quando presente no solo, pode provocar efeitos negativos ao ambiente, pois facilita a desorção de poluentes ambientais polares e apolares, como os pesticidas, pentaclorofenol, triclorobenzeno, hidrocarbonetos poliaromáticos, produtos petroquímicos, etc. Além disso, para que o surfactante depositado no solo seja degradado é necessário um certo número de organismos presentes no solo. Pode ainda ocorrer lixiviação, com contaminação do lençol freático. Desse modo, não somente os surfactantes irão atingir as águas subterrâneas, como também podem arrastar os poluentes orgânicos hidrofóbicos (Dentel et al., 1993).

3.3 Toxicidade Causada pelos Surfactantes

A toxicidade dos surfactantes varia muito em relação ao organismo-teste e ao tipo de surfactante. Devido à sua natureza química, esses compostos são capazes de interagir com os principais componentes da membrana celular, as proteínas e os lipídeos, desestruturando os sistemas de membranas e enfraquecendo as estruturas de proteção dos organismos (Braga, 2002).

Dentre os organismos-teste utilizados nos ensaios de toxicidade, o microcrustáceo *Daphnia magna* tem se mostrado o organismo mais sensível à presença do surfactante, segundo Cserhádi et al. (2002).

O efeito tóxico provocado pelos surfactantes aniônicos LAS (C₁₂) em tainhas da região estuarina de Cananéia foi demonstrado por Barbieri (2000), pois à medida que as concentrações de LAS aumentavam de 1mg/L para 5mg/L o metabolismo dos peixes aumentava, assim como o consumo de oxigênio, enquanto que a capacidade de natação diminuía. Os danos nas brânquias são aceitos como a principal causa de dificuldade respiratória e conseqüente asfixia e morte dos peixes expostos ao LAS.

Quando Aidar et al. (1995) avaliaram o crescimento de algas diatomáceas, *Phaeodactylum tricomulum*, verificaram que em concentrações de LAS entre 2,50mg/L a 3,75 mg/L o crescimento celular aumentava gradualmente, enquanto que em concentrações de 20,0mg/L ocorreu um aumento significativo de fluorescência, porém, após alguns dias de exposição essa concentração induziu a morte celular.

Um estudo sobre os efeitos de baixas concentrações de surfactantes aniônicos na formação de bisso em *Brachidontes solisianus*. demonstrou que embora o dano ao bisso desses animais seja quase imperceptível, o comportamento dos moluscos é alterado em função do seu estágio de crescimento e da concentração do surfactante na água, independentemente de ser biodegradável ou não. A médio prazo, esse composto poderá levar a um decréscimo da fauna aquática por impedir ou dificultar a fixação do animal ao substrato (Malagrino et al., 1987).

Verge et al. (2001) avaliaram o efeito da adsorção/precipitação do LAS na presença de Ca⁺. Os experimentos foram realizados com três homólogos de LAS (C₁₀, C₁₂ e C₁₄) e concentrações entre 5mg/L e 25mg/L. Os trabalhos demonstraram que a toxicidade aumenta para a *Daphnia magna* quando espécies iônicas (Ca²⁺ LAS) são formadas nos corpos hídricos, porém quando moléculas de Ca(LAS)₂ se formam ocorre a precipitação do composto, diminuindo assim, a toxicidade devido à diminuição da disponibilidade de LAS na água. Ainda neste estudo foi demonstrado que os homólogos do LAS de cadeias longas (C₁₄) são mais tóxicos para a *D. magna*, do que os surfactantes de cadeias menores, provavelmente devido a maior interação do composto com os sistemas de membranas desses organismos.

Outro estudo também relacionou o aumento da quantidade de surfactante e o tamanho da cadeia alquil das diferentes classes de surfactantes, com o aumento da

toxicidade crônica causada a invertebrados, cujo organismo-teste utilizado foi o rotífero *Brachionu calycifloru* (Cserháti et al., 2002).

3.4 Aplicação dos Ensaio Biológicos

Os ensaios de toxicidade que utilizam diferentes sistemas biológicos, têm se expandido rapidamente na busca de indicadores dos níveis iniciais dos prejuízos para os organismos aquáticos e para auxiliar no desenvolvimento de medidas estratégicas no controle da poluição ambiental (Slabbert & Venter, 1999).

De acordo com Pereira et al. (1987) os testes de toxicidade devem ser considerados como uma ferramenta importante no controle da poluição hídrica, pois estes testes fundamentam-se na utilização de organismos vivos que são diretamente afetados pelos contaminantes. Os ensaios ecotoxicológicos são utilizados para avaliar:

- a toxicidade relativa de diversos compostos químicos para uma ou para várias espécies;
- a sensibilidade relativa de um dado organismo aquático para um determinado agente tóxico;
- a qualidade da água para preservação da vida aquática; as concentrações seguras de um determinado composto químico;
- a toxicidade de efluentes industriais;
- a eficiência de diferentes técnicas de tratamento para efluentes industriais.

De acordo com a Secretaria do Meio Ambiente (2000), é aconselhável a utilização de organismos de diferentes níveis tróficos na cadeia alimentar e que sejam sensíveis a diferentes classes de substâncias do ambiente a ser estudado.

O microcrustáceo do gênero daphnia é um dos organismos mais utilizados para avaliação da toxicidade de efluentes, pois são organismos de fácil manutenção em laboratório, sensíveis a diferentes grupos de agentes químicos e muito sensíveis a substâncias orgânicas (Zagatto & Goldstein, 1991; Borrely, 2001).

Os testes de toxicidade que utilizam a bactéria *V. fischeri* são particularmente úteis na realização de uma triagem inicial, a partir da qual se pode determinar a

necessidade de testes de toxicidade mais complexos (APHA, 1992). Além disso, são testes simples, rápidos e de baixo custo, quando comparados aos bioensaios realizados com organismos-teste de níveis superiores (Kaiser & Palabrica, 1991; Janssen & Persone, 1992).

Os ensaios de toxicidade tanto aguda quanto crônica podem traduzir o resultado das ações das substâncias biodisponíveis sobre os organismos, sejam elas ações aditivas, antagônicas ou sinérgicas (Rand, 1995). A resposta dada pelo organismo incorpora a soma de todos os estresses a que o organismo é submetido, bem como a capacidade de compensação do organismo (Nipper, 2000).

O organismo quando submetido a um composto tóxico poderá ser afetado em níveis medidos por:

- letalidade;
- imobilidade;
- inibição do crescimento de uma população;
- alteração de comportamento;
- inibição de reprodução;
- redução no crescimento;
- inibição da fertilização;
- inibição do desenvolvimento embrionário.

Os ensaios de toxicidade são diferenciados a partir do tempo de exposição e dos efeitos causados pelo agente tóxico quando em contato com o organismo-teste (Nipper, 2000). Os resultados dos ensaios de toxicidade podem ser classificados segundo seus efeitos em:

- Toxicidade Aguda – testes de curta duração, que avaliam imobilidade e mortalidade.
- Toxicidade Crônica – testes de longa duração que avaliam parâmetros subletais como reprodução, crescimento e deformidades.

- Biomarcadores – testes que avaliam o efeito de uma toxina em um tecido ou órgão específico de um sistema biológico.

A estimativa dos efeitos de toxicidade aguda pode ser expressa por:

- CE50(l) - concentração efetiva mediana à 50% dos organismos-teste, no início do ensaio, num determinado período de exposição;
- CL50(l) - concentração letal mediana à 50% dos organismos-teste, no início do ensaio, num determinado período de exposição;
- CENO - maior concentração do agente tóxico que não causa efeito deletério, estatisticamente significativo, na sobrevivência, crescimento e reprodução dos organismos-teste, num determinado período de exposição;
- CEO - menor concentração do agente tóxico que causa efeito deletério estatisticamente significativo aos organismos-teste.

De acordo com Bulich (1982) os valores de toxicidade ocorrem dentro de faixas de toxicidade, conforme apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Grau de Toxicidade.

CE50 (% v/v)	Classificação
<25	Muito tóxica
25 – 50	Tóxica
51 – 75	Moderadamente tóxica
> 75	Levemente tóxica

→ 3.5 Monitoramento de Água e Efluentes por meio de Ensaio de Toxicidade

Atualmente, o monitoramento ecotoxicológico de águas superficiais do Estado de São Paulo compreende 130 pontos de amostragem pertencentes à Rede de Monitoramento da Qualidade de Águas, empregando-se ensaios de toxicidade crônica, com o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia*. Os locais amostrados são os principais corpos de água doce onde está prevista a proteção da vida aquática, segundo a legislação. Os

resultados dos últimos sete anos demonstraram que 82% das amostras não apresentaram efeito tóxico mensurável, enquanto 14% demonstraram efeito crônico e 4% causam efeito agudo. Os locais amostrados são os principais corpos de água doce onde está prevista a proteção da vida aquática, segundo a legislação (Bertoletti, 2004).

Na cidade de Puebla localizada no México foram avaliados efluentes de 13 instituições, sendo 10 de indústrias e 3 de hospitais tratados ou não em estação de tratamento, por meio de testes de toxicidade aguda com o crustáceo *D. magna*. Os resultados dos testes demonstraram que cinco efluentes industriais e 2 hospitalares eram tóxicos. Segundo os autores os ensaios biológicos não substituem as análises químicas, mas contribuem complementando os estudos, muitas vezes ajudando a desmascarar efeitos sinérgicos ou antagônicos (Villegas-Navarro et al., 1999).

O trabalho de Badaró-Pedroso (1999) determinou o efeito tóxico provocado pela água de produção, principal rejeito gerado durante as atividades petrolíferas da Petrobrás. Foram realizados testes de toxicidade aguda com diferentes espécies marinhas, entre elas a bactéria *V.fischeri*. e testes de toxicidade crônica com ouriços. Segundo a autora, apesar dos efeitos tóxicos provocados por esses poluentes serem minimizados em mar aberto, esse poluente pode causar efeitos adversos a comunidade aquática.

Villegas-Navarro et al. (1999) avaliou a toxicidade de efluentes de indústrias têxteis, tratados e não tratados da cidade de Puebla, um pólo industrial com cerca de 353 indústrias, das quais 53 são indústrias têxteis. A avaliação dos efluentes foi realizada por meio de testes de toxicidade aguda com a *D. magna* e análises dos parâmetros físico-químicos, como: dureza, pH, condutividade entre outros. Os trabalhos demonstraram que as indústrias têxteis eram as principais responsáveis pela contaminação, isso porque produzem corantes, alvejantes e goma. Os autores alertam para a necessidade de se utilizar os testes de toxicidade para complementar os estudos e definir a qualidade e eficiência da estação de tratamento na redução da toxicidade dos efluentes.

O monitoramento do sistema de rios Hawkesbury-Nepean, localizado ao sul da Austrália, foi realizado por meio de testes de toxicidade aguda e crônica com o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia* e com a alga *Selenastrum capricornutum*. O rio Hawkesbury recebe efluentes lançados das 18 estações de tratamento. Nesse trabalho foram investigados quais os poluentes eram responsáveis pela contaminação dos rios.

Embora a presença do surfactante tenha sido determinada nas amostras, os surfactantes não foram responsabilizados pela toxicidade (Bailey et al., 1999).

Ribo et al., (1985) avaliaram 70 amostras de água coletadas ao longo do Rio Detroit, com o objetivo de avaliar os benefícios do teste de toxicidade com bactéria bioluminescente *Vibrio fischeri*, em análises de campo. Os resultados obtidos com o teste de toxicidade foram comparados com análises físico-químicas simultâneas das amostras de água e do sedimento. De acordo com os autores, os testes realizados com a bactéria se mostraram uma importante ferramenta na determinação dos valores da toxicidade de compostos químicos e no monitoramento dos efluentes, além de fornecerem um panorama geral dos níveis de contaminantes presentes no rio.

No trabalho realizado por Janssen & Persoone (1992) os microcrustáceos *Daphnia magna* e a bactéria *Vibrio fischeri* foram submetidos a onze compostos tóxicos dentre eles o DSS. Os resultados demonstraram que a *D. magna* foi substancialmente mais sensível do que a bactéria *Vibrio fischeri* para seis dos dez compostos avaliados, porém em relação ao surfactante DSS a bactéria obteve um valor de CE50 menor, portanto a bactéria foi mais sensível ao DSS.

Rand (1995) analisou o comportamento de diferentes espécies de organismos de água doce, marinha e terrestre quando expostas ao surfactante (LAS). Nesse experimento foi comparada a sensibilidade de sete espécies aquáticas. Os ensaios demonstraram maior sensibilidade da *Daphnia magna* (CE50 igual a 3,7mg/L) em relação aos outros invertebrados aquáticos.

3.6 Tratamento Biológico de Esgoto e Efluentes

Os poluentes que atingem um curso d'água sofrem um processo natural de neutralização que inclui, a diluição, a sedimentação e a estabilização química, processo que recebe a denominação genérica de autodepuração.

Esse processo que ocorre normalmente na natureza é o princípio básico aplicado nas modernas instalações de tratamento de esgoto. O tratamento dentro da estação deve ser capaz de tratar a parcela de carga poluidora que o corpo d'água por si só não é capaz de depurar em curto espaço de tempo e utilizando pequenas áreas (Branco, 1996).

Durante o tratamento biológico de esgotos é necessário que se proporcione às condições ideais que favoreçam a oxidação biológica, já que esses microrganismos são os principais responsáveis pela depuração (Branco, 1996).

Dentre os principais tipos de tratamento biológicos destacam-se os vales de oxidação, as lagoas de estabilização, filtros biológicos, lodos ativados e digestores anaeróbicos de tratamento de resíduos sólidos (lodo) (Borrely, 1995).

As bactérias são consideradas os organismos mais importantes no processo de lodo ativado por degradar a matéria orgânica em despejos domésticos, porém além das bactérias, fungos, protozoários, rotíferos, nemátodos também podem ser encontrados (Alem, 1995).

O processo de lodo ativado é um método de tratamento biológico aeróbio, largamente utilizado no tratamento de esgoto e efluente industriais. Neste processo as reações metabólicas dos microrganismos são utilizadas para converter e remover substâncias que demandam oxigênio. O processo de lodo ativado é talvez o processo mais amplamente utilizado para reduzir concentrações de poluentes orgânicos dissolvidos, particulados e coloidais em águas residuárias. As plantas de lodos ativados têm sido utilizadas como processos de nitrificação e desnitrificação, modificações no processo, incorporando-se seletores anóxicos e anaeróbios, e objetivando-se remoção biológica de fósforo (Cherbakian, 2002)

A presença de bactérias nos esgotos é fundamental para a fase biológica do processo, entretanto, torna-se imprescindível um método para a desinfecção e para o tratamento de águas residuárias no final do processo, para a disposição adequada e segura.

No Brasil o cloro é o agente desinfetante mais utilizado. Porém a cloração não é um processo muito recomendável para a desinfecção de esgotos, devendo ser indicada apenas em situações de emergência. A aplicação do cloro nesses casos possibilita reações com compostos orgânicos presentes, dando origem aos chamados trialometanos (THMs) cujos indícios de serem carcinogênicos são muito fortes. Além disso, o excesso de cloro provoca efeitos adversos aos ecossistemas aquáticos dos corpos receptores, trazendo prejuízos inclusive para a fauna ictiológica (Piveli, 2002).

O processo de tratamento por lodo ativado é constituído por duas fases: uma fase líquida e uma fase sólida. A parte sedimentável é constituída pelo lodo do esgoto tratado

em digestores anaeróbios e a parte líquida, que é constituída pela matéria orgânica solúvel, tratada aerobicamente. Nas estações de tratamento de esgoto, assim como nos corpos d'água, a oxidação aeróbia ocorre junto à superfície, por onde se dá a entrada de ar atmosférico e a oxidação anaeróbia (Branco, 1996).

O efluente que chega na estação passa por três etapas distintas de tratamento: Tratamento Preliminar, Tratamento Primário e Tratamento Secundário. A Figura 4 mostra o fluxograma de uma ETE convencional.

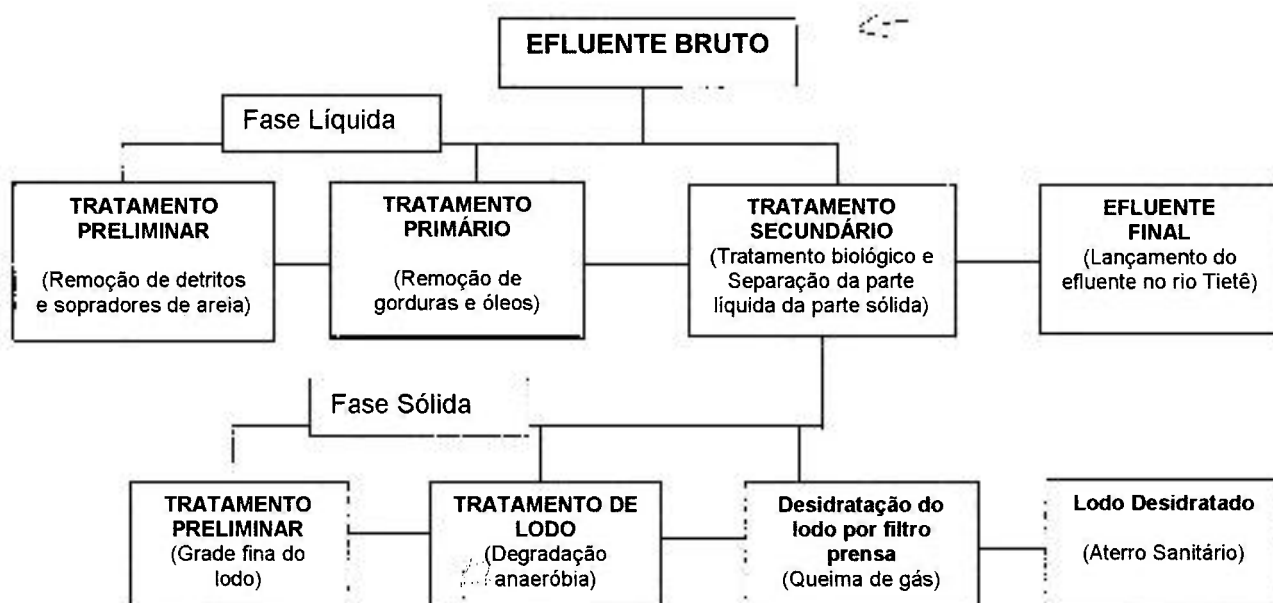


Figura 4 - Fluxograma - ETE Convencional.

No Tratamento Preliminar do esgoto bruto são removidos os detritos de grandes dimensões, em seguida são removidos os materiais flutuantes do esgoto, o tratamento seguinte irá ocorrer nas caixas de areia que possuem sopradores que fornecem ar. Nessa fase a lama de areia é bombeada para um canal lateral, onde é removida da corrente líquida. No Tratamento Primário que consiste da ação de decantadores são removidos os resíduos sedimentáveis dos esgotos, gorduras e óleos flutuantes. Finalmente no Tratamento do Secundário, o efluente será conduzido até os Tanques de Aeração, após esse tratamento o efluente e o lodo serão conduzidos até os Decantadores Secundários, onde finalmente são separados (Cherbakian, 2002; SABESP, 2004).

3.7 Descrição do Processo de Tratamento por Lodo Ativado

Em processos de lodos ativados, os despejos domésticos entram no tanque de aeração onde formam flocos biológicos, que são colocados em contato com a matéria orgânica afluyente. Essa matéria orgânica é uma fonte de carbono e de energia para o crescimento celular, quando convertida em tecido celular na presença de oxigênio, água e produtos oxidados (principalmente dióxido de carbono - CO₂).

A massa biológica, chamada de sólidos suspensos voláteis, no tanque de aeração (SSVA), é constituída principalmente por microrganismos, material em suspensão inerte e matéria suspensa não biodegradável.

Os microrganismos são compostos de 70 a 90% de matéria orgânica, e 10 a 30% de matéria inorgânica. Os tipos de células dependem da composição química do despejo, das condições ambientais e das características específicas dos organismos na massa biológica (Cherbakian, 2002).

3.8 Surfactantes em Estação de Tratamento de Esgotos, ETE

Os surfactantes e subprodutos estão presentes em todos os ambientes aquáticos e recentemente têm sido apontados como um dos principais compostos orgânicos presentes nos esgotos. Elevadas concentrações de surfactantes são encontradas em efluentes e corpos receptores devido ao curto tempo de retenção desses compostos na estação de tratamento biológico, em comparação ao tempo de biodegradação (Li & Schröder, 2000).

A presença dos surfactantes tanto no ambiente aquático quanto em estações de tratamento depende da biodegradação, da adsorção e da precipitação sofrida por estes compostos (Verge et al., 2001).

A eficiência de uma estação de tratamento de esgotos pode ser estimada comparando-se a quantidade de descarga de surfactante presente em efluente tratado eliminado nos corpos receptores em relação à quantidade que ingressou no sistema de tratamento (Scott e Jones, 2000)

A presença de detergente sintéticos nas diversas fases de tratamento em lagoa aerada tem demonstrado que esses compostos provocam a diminuição na transferência

de oxigênio entre o ar e a água, causada principalmente pelo aumento de espuma. A espuma por sua vez transporta uma série de microrganismos, principalmente bactérias, exercendo o papel de veículo de parasitas, constituindo um problema sanitário grave. A espuma emulsiona grande quantidade de óleo e graxas e já se constatou a presença de 90% de graxas em espumas secas depositadas nas paredes de tanques de aeração (Braile & Cavalcante, 1979).

A maior dificuldade causada pelos detergentes ocorre em estações de tratamento que utilizam lagoa aerada, que constitui o tratamento por lodos ativados. Quando a quantidade de detergente é elevada a influência é tão grande que o tratamento aeróbio torna-se anaeróbio, pois o esgoto torna-se séptico. Mesmo quando o detergente é biodegradável, o problema persiste. A velocidade de biodegradação do detergente é o tempo de detenção do esgoto na estação também interfere na qualidade e eficiência das estações de tratamento (Braile & Cavalcante, 1979).

Segundo Piveli (2001) a concentração de detergente encontrada em esgoto sanitário ocorre numa faixa de 3 mg/L a 6 mg/L. Aparentemente essas concentrações não interferem na eficiência da remoção de DBO da ETE e tem sua concentração reduzida por adsorção às partículas que se sedimentam nos decantadores primários ou por degradação biológica em reatores aeróbios e anaeróbios.

De acordo com a estimativa apresentada por Rand (1995) nos Estados Unidos cerca de 97% dos surfactantes aniônicos são degradados em estação de tratamento, na superfície ou no solo, apesar disso, uma pequena porcentagem, cerca de 3%, volta para os corpos hídricos, associado ao excesso de lodo que sai da estação.

Embora o LAS seja reconhecidamente degradado por processo aeróbio, uma boa parte, ao entrar na estação de tratamento é associada aos sólidos suspensos e conduzida ao processo de sedimentação primária, escapando dessa forma do processo aeróbio. Porém, os digestores anaeróbios não são capazes de degradar esse surfactante (Dentel et al., 1993).

Segundo esses autores, elevadas concentrações de surfactantes no tratamento biológico podem levar à ineficiência da estação de tratamento. Isso porque esses compostos irão reduzir a tensão superficial, podendo alterar a floculação, compactação e desidratação do lodo, diminuindo assim a eficiência da estação e conseqüentemente elevando os custos do tratamento do lodo (Dentel et al., 1993).

Dentel et al. (1993) analisaram os surfactantes na presença de íons metálicos, de acordo com este estudo o surfactante precipita principalmente por adsorção na presença de Ca^{2+} elevando a carga nos tanques de decantação de 30% a 35%. Já em água leve a concentração fica entre 10% e 20%.

O LAS poderá ainda alterar as condições das culturas de bactérias durante o tratamento biológico quando em concentrações acima de 20mg/L. Isto porque concentrações altas de LAS irão provocar a queda do pH alterando o meio, prejudicando desse modo os processos de degradação aeróbicos (Scott & Jones, 2000).

O lodo da estação de tratamento, muitas vezes é empregado na agricultura fornecendo grandes quantidades de surfactante ao solo, entre 0,3% e 12%. Uma vez no solo, este surfactante será rapidamente degradado, porém as características do solo deverão ser analisadas, isso porque em solo anaeróbio a taxa da degradação diminui, provocando, assim, acúmulo desses compostos (Scott & Jones, 2000).

De acordo com Dentel et al., (1993) apesar do LAS e de outros surfactantes serem degradados por processos biológicos, grande parte dos surfactantes, ou seja, 20% a 50%, escapa do processo aeróbio associados aos sólidos em suspensão para ser depositado ao lodo e dessa maneira sair da estação de tratamento para o meio ambiente. De acordo com os autores nos E.U.A cerca de 16% do esgoto municipal é aplicado ao solo e espera-se que esse número aumente ainda mais.

Schröder et al. (1998) estudaram e compararam a presença de quatro tipos de surfactantes de grande importância econômica, dentre os quais o LAS, na estação de tratamento biológico Rantingen localizada próximo a Dusseldorf, Alemanha. A estação atende uma população de 60.000 pessoas e o esgoto que entra na estação é principalmente de origem doméstica (95%). O trabalho demonstrou que comparativamente a remoção do LAS é mais lenta do que a dos demais surfactantes. Enquanto a porcentagem de remoção do LAS foi de 99,7% a remoção dos outros surfactantes foi de 99,9 % .

Brunner et al. (1998) estimaram a presença de LAS em 29 amostras de lodo presentes em digestores anaeróbios e estabilizadores aeróbios em oito estações de tratamento, localizadas na Suíça. As concentrações de LAS determinadas foram de 0,95 mg/L a 3,9 mg/L no afluente e de 0,07mg/ L a 0,33mg/L no efluente. Nos digestores anaeróbicos foram encontradas altas concentrações de LAS, de aproximadamente 4g/Kg.

No Brasil a presença do surfactante LAS foi determinada em amostras do efluente final provenientes da estação de tratamento de Suzano, cujas concentrações variaram entre 0,89 a 10,5 mg/L. Os resultados demonstraram que apesar da significativa redução em termos de toxicidade dos despejos, o nível de surfactante encontrado no efluente final foi considerado alto para os organismos aquáticos (Zagatto & Goldstein, 1991).

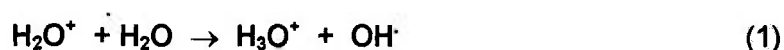
3.9 Radiação Ionizante

Alguns estudos têm demonstrado a eficiência do tratamento de efluentes, por meio, de Processos Oxidativos Avançados que utilizam aceleradores de elétrons ou radiação gama. Por exemplo, os trabalhos realizados por Duarte (1999) e Borrely (2001) nos quais se avaliou a eficiência desse tratamento na degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes complexos provenientes da região de Suzano que apresentavam elevadas quantidades de contaminantes, como o fenol, tricloroetano, benzeno, tolueno, fenol, entre outros.

Os Processos Oxidativos Avançados são uma nova alternativa que pode ser utilizada com sucesso no tratamento e melhoria de efluentes, uma vez, que são capazes de mineralizar compostos orgânicos (Borrely, 2001).

Entende-se por radiação o fenômeno físico pelo qual ocorre a emissão e propagação de energia através do espaço ou de uma matéria (Radomyski et al., 1994).

A química da Radiação estuda a interação de partículas energeticamente carregadas (elétrons, fótons, partículas alfa), e fótons de alta energia (Raio-Gama e Raio-X) com a matéria. Essas interações resultam principalmente na ionização e excitação, no meio em que a radiação é absorvida. Quando as moléculas de água são irradiadas, são produzidas moléculas ionizadas e excitadas e elétrons livres. As espécies ionizadas formam rapidamente radicais hidroxila, como mostra a Equação 1:

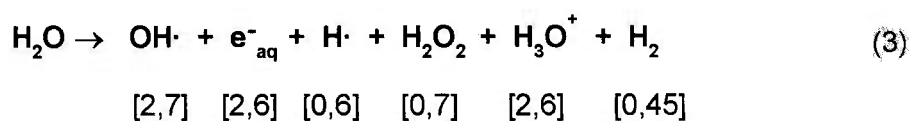


Os elétrons se tornam hidratados (Equação 2):



Neste processo são formados vários produtos intermediários e produtos moleculares. Os radicais formados pela ação da radiação ionizante na molécula de água reagem entre si e interagem com os compostos orgânicos e inorgânicos (Duarte, 2001).

O rendimento das reações entre o material e a radiação produzida pelo feixe de elétrons é medida pelo valor "G", usado na química das radiações para representar os produtos obtidos a partir das reações, indicando o número de moléculas "produzidas ou reagidas" para cada 100eV de energia da radiação que um determinado material absorve. A radiólise da água é representada pela Equação 3, com os respectivos rendimentos (G).



A dose Absorvida (D) é definida como a quantidade de energia depositada (transferida) pela radiação ionizante na matéria num determinado volume, dividida pela massa contida nesse volume (Equação 4).

$$D = dE/dm \quad (4)$$

A unidade no Sistema Internacional é joule por quilograma (J/kg), e o nome restrito é Gray (Gy), onde:

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/Kg}$$

A unidade antiga é rad, valendo a relação: 1 Gy = 100 rad.

A Taxa de Dose Absorvida é a grandeza que define a unidade de dose absorvida por unidade de tempo. A unidade de medida Taxa de Dose Absorvida no Sistema Internacional é joule por quilograma por segundo (J/Kgs). O nome restrito é Gray por segundo (Gy/s) e o antigo é rad por segundo (rad/s).

3.9.1 Radiação gama

Raios gama (γ) são radiações eletromagnéticas que acompanham transições nucleares. A radiação gama é emitida pelo núcleo ao desexcitar. Os raios gama podem interagir com a matéria por meio de 12 maneiras diferentes, embora sejam apenas três

as mais importantes e nas quais se baseiam os métodos de detecção dessa radiação. Os principais processos responsáveis pela perda da energia são:

- **Efeito Fotoelétrico** - processo inelástico que se dá com elétrons ligados;
- **Efeito Compton** - espalhamento inelástico de fótons por elétrons livres, e
- **Produção de Pares** - produção de pares que ocorre quando fótons de energia igual ou superior a 1,02MeV passam próximos a núcleos de elevado número atômico.

A Radiação gama mais comum é proveniente do Cobalto 60 que é um radionuclídeo muito utilizado na radioesterilização. Esse nuclídeo é produzido, em reator nuclear, pela irradiação do Cobalto, que é posteriormente encapsulado em estrutura de aço para que não ocorra nenhum vazamento do material durante sua utilização na instalação radiativa. É um emissor beta-gama, com meia vida de 5,3 anos.

Em seu espectro pode-se observar dois picos que correspondem ao decaimento beta cujas energias são de 0,315 MeV (99,87%) e 1,488 MeV (0,12%). Também ocorre em seu espectro dois picos relacionados à emissão gama, com energias de 1,172 MeV e 1,332 MeV (Diehl, 1995).

O Cobalto 60 começou a ficar disponível para a fabricação de irradiadores gama para fins industriais no final da década de 50. A UK Atomic ENERGY Authority iniciou a esterilização de produtos médicos em 1960 e na Austrália, a esterilização de pêlo de cabra teve início na mesma época. A Radiação gama possui alto poder de penetração na água que é cerca de 50 cm e taxa de dose é pequena de 10^2 a 10^4 Gy/h em relação ao feixe de elétrons.

Os serviços por raios gama têm sido utilizados no processamento de fios e cabos elétricos, polimerização e modificação de polímeros, radioesterilização de produtos médicos, cirúrgicos e biológicos, degradação de polímeros, cura rápida de lacas, vernizes, tintas e adesivos sobre substratos de diferentes fins, reticulação de filme, beneficiamento de pedras preciosas, irradiação de semicondutores e no tratamento de efluentes complexos (Parejo, 2004).

Em 1962, a Johnson & Johnson construiu seu primeiro irradiador gama na Inglaterra com a finalidade de esterilizar seus produtos médicos (Morrissey & Herring, 2002)

3.9.2 Acelerador de Elétrons

Os Aceleradores de Elétrons, funcionam a base de eletricidade e produzem elétrons de alta energia cinética e alta velocidade. O elétron é retirado de um filamento de tungstênio, quando a tensão aplicada a esse filamento é aumentada. O campo elétrico vem diretamente dos eletrodos de alta voltagem ou indiretamente, originando-se da alteração dos campos magnéticos, nos aceleradores de alta frequência e indução nos aceleradores lineares (Borrely 2001).

Os aceleradores de elétrons possuem o mesmo princípio do tubo de televisão, sendo que a voltagem dos aceleradores é da ordem de bilhões de volts, enquanto que nas televisões a voltagem é de 25.000V (Bly, 1998). Na televisão, esses elétrons atingem uma tela multicolorida para gerar a imagem e nos aceleradores industriais, onde a diferença de potencial é da ordem de 100 vezes superior, há uma passagem (janela de titânio) pela qual os elétrons são direcionados para a amostra de água a ser tratada.

Após a Segunda Guerra Mundial, o desenvolvimento de aceleradores de elétrons bem como as pesquisas ganharam força e o primeiro acelerador comercial com a finalidade de esterilização foi construído em 1956, em Somerville, New Jersey.

O método da utilização do acelerador de elétron se baseia na interação da radiação ionizante, gerada pelo acelerador, com a água e seus poluentes de maneira a promover a degradação de compostos orgânicos, redução da carga orgânica, redução de coloração e desinfecção (IPEN, 1999).

Qualquer que seja a fonte de irradiação, a penetração da radiação ionizante é inversamente proporcional à densidade do produto a ser beneficiado. A espessura do material a ser tratado e a sua densidade são fatores determinantes na aplicação gama "versus" feixe de elétrons (Rela, 2003).

O poder de penetração do feixe de elétrons é menor do que o da radiação gama. Por exemplo, para a densidade da água, que é igual a 1g/cm^3 , o poder de penetração de um feixe de elétrons com energia de 10MeV é de 5 cm, enquanto que para um irradiador gama, utilizando Cobalto-60 com energia média de 1,25MeV, a penetração é de cerca de 50cm. O Acelerador de elétrons de baixa energia do feixe têm energia que pode variar de 0,5 a 1,5 MeV, enquanto que a corrente do feixe varia de 0,3 a 25 mA.

A dose de radiação é diretamente proporcional ao número de passadas pelo feixe de elétron e é inversamente proporcional a velocidade da esteira e inversamente

proporcional a largura da varredura do feixe de elétrons. Se a varredura utilizada é maior, a dose aplicada será menor. A taxa de dose produzida pelos aceleradores é alta e varia de 102Gy/s a 104Gy/s.

Os aceleradores de elétrons possuem sistema liga-desliga, que aumenta a segurança e facilita o transporte da máquina (Duarte, 1999). As máquinas de pequeno porte podem ser fabricadas facilitando o manuseio e o transporte para usos variados e transportados para diferentes locais, podendo ser usado em associação com outras técnicas (Pikaev, 1995).

A radiação ionizante proveniente de feixes de elétrons de alta energia gerado em aceleradores apresenta as seguintes vantagens no tratamento de águas de abastecimento, residuárias, lodos, efluentes industriais e/ou hospitalares: produção de espécies altamente reativas, independente do pH na faixa de 3 a 11, não necessidade a adição de reagentes químicos: decomposição de compostos orgânicos; reações em baixa temperatura; segurança na operação; processo facilmente controlado e sistema anti-poluição: processo limpo sem a formação de substâncias poluidoras e radioativas.

Os aceleradores de elétrons são indicados para o tratamento de materiais bem definidos com grandes superfícies e de espessuras finas. As doses são estabelecidas de acordo com o efeito da radiação desejada. Algumas das aplicações da radiação por feixe de elétrons incluem a inibição de brotamento, onde as doses utilizadas variam entre 100Gy e 200Gy, a esterilização por bactérias e fungos, a desinfecção de água e esgoto, polimerização de monômeros com doses entre 10 e 50 kGy, entre outras (Parejo, 2004).

3.9.3 Aplicação da Irradiação em Efluentes e Surfactantes

Dentre os motivos que podem ser citados para justificar a busca de alternativas para a desinfecção e tratamento de águas e efluentes encontram-se:

- a necessidade de preservação das águas como o recurso natural fundamental e limitado para a existência da vida (IPEN, 1999);
- a ocorrência de moléstias e mortes pela contaminação das águas;
- os elevados índices de contaminação de rios, represas, praias e lençóis freáticos;

- ineficiência do cloro para eliminar alguns tipos de organismos patogênicos;
- excesso de cloro utilizado na desinfecção das águas que leva a formação de compostos organoclorados altamente tóxicos e supostamente carcinogênicos, como os trihalometanos.

No caso de efluentes industriais com grande quantidade de substâncias tóxicas e de difícil degradação, para a purificação são necessárias aplicações de altas doses de radiação. Do ponto de vista econômico isso não é desejável. Entretanto, processos combinados utilizando radiação e processos químicos convencionais, como: flotação, tratamento biológico, ozonização, entre outros tem sido propostos. Segundo Pikaev et al., (1997) o efeito combinado é maior do que a soma dos efeitos dos tratamentos separados. A decomposição completa de um poluente é dependente de vários fatores: reatividade dos produtos primários da radiólise da água, presença de sais inorgânicos, compostos orgânicos, estrutura das moléculas, temperatura, pH, concentração de oxigênio, a dose e a taxa de dose da radiação (Duarte, 1999).

O uso das radiações ionizantes na degradação de surfactantes consta inicialmente no trabalho realizado por Rohrer (1975) no qual o Cobalto-60 foi empregado. Segundo esse estudo, a via de degradação desse composto ocorre pela clivagem do anel benzênico do surfactante e pelo ataque das espécies oxidantes que se formam a partir da radiólise da água

O trabalho realizado por Duarte (1999) combinou o tratamento por feixe de elétrons com tratamento biológico em amostras de efluentes da ETE Suzano. As amostras foram irradiadas na planta piloto do IPEN. Neste trabalho a combinação dos tratamentos se mostrou eficiente na degradação dos compostos orgânicos: dicloroetano, clorofórmio, metil isobutil cetona, benzeno, tolueno, xileno e fenol; assim como na degradação dos corantes presentes e clareamento global das amostras. Para remover mais que 90% da maioria dos compostos orgânicos foi necessária uma dose 30 kGy para as amostras da ETE da indústria, uma dose de 20 kGy a 50 kGy, para os pontos UNA, GG e GM e de 10 kGy a 20 kGy para o Decantador Primário e Efluente Final.

A avaliação da eficiência do processo foi realizada através das análises físico-químicas, DQO, Sólidos Suspensos (SS) e a cor, e análises de caracterização e quantificação de compostos orgânicos.

No estudo feito por Pikaev et al. (2001) sobre o tratamento de poluentes utilizando a combinação de radiação por feixe de elétrons e radiação gama com tratamentos convencionais (biológicos, coagulação, adsorção, flotação, etc.), foi analisada a participação da radiação como um instrumento adicional e facilitador na remoção de vários poluentes. Os poluentes investigados foram os metais pesados cádmio, chumbo, cromo e mercúrio, de água e efluentes, na purificação de efluente contendo surfactante "nekal", produtos de petróleo, efluente municipal, efluentes de complexo têxtil, fábrica de papel, etc. Os trabalhos foram realizados com fonte de ^{60}Co e dois aceleradores de elétrons (acelerador linear do tipo U-12 e acelerador tipo ELV). Os estudos demonstraram que o mecanismo para a conversão radiolítica pode ocorrer de várias maneiras diferentes, como a inibição dos poluentes pelos radicais formados a partir da radiólise da água (e^-_{aq} , radicais H e OH) e pelas espécies intermediárias formadas nos solutos.

No trabalho de Pikaev et al. (1997) realizado com Aceleradores de elétrons de energia 0,7 MeV e potência de 65 a 70 kW utilizado na conversão radiolítica do "nekal" (isobutilnaftaleno sulfonato) os autores combinaram o tratamento biológico com o tratamento por irradiação na degradação desse surfactante.

Esse estudo demonstrou que para a completa decomposição do surfactante em água, a dose necessária é de 0,3 mGy. Uma cultura de *Pseudomonas fluoresceus* (principal componente do lodo), também foi utilizada no tratamento, essa cultura não foi inativada com o efluente irradiado. Os experimentos demonstraram que doses entre 2 e 3 kGy são suficientes para degradar de 100 a 150 mg/L de nekal e com o posterior tratamento biológico a eficiência da remoção foi de 99,5%.

Podzorova et al. (1998) avaliou a decomposição de surfactantes em efluentes pulverizados, ou seja, na presença de ar induzida, pelo tratamento com feixes de elétrons.

Esse trabalho foi realizado com acelerador de elétrons (energia de 0,3 MeV, potência do feixe 15 kW, volume 500 m³/dia). Vários parâmetros de medida da qualidade da água foram empregados antes e após o tratamento com irradiação como: cor, transparência, sólidos suspensos, odor, carbono orgânico, entre outros. Os resultados demonstraram que, doses de irradiação entre 4kGy e 5kGy são capazes de decompor o surfactante de 13,25mg/L a 0,2mg/L.

O trabalho de Bansoo et al., (2002) combinou o tratamento biológico com aplicação de feixe de elétron em efluente de indústria têxtil. Uma planta piloto de 1000 m³

/dia, com acelerador de elétron ELV (energia 1MeV, poder do feixe 40kW) foi instalada junto ao Complexo Industrial Taegue Têxtil, para operar como tratamento preliminar, visando facilitar o tratamento biológico na estação. Ao combinar o processo de irradiação com o tratamento convencional, verificou-se maior eficiência no decréscimo de Carbono Total, Oxigênio Dissolvido e Demanda Bioquímica do Oxigênio. Os resultados demonstraram que doses 1kGy e 2kGy de irradiação, antes do tratamento convencional reduz o tempo de retenção do efluente de 17h para 8h, no tratamento biológico. Os parâmetros utilizados na avaliação do processo foram Carbono Total (COT), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Carbono Orgânico Dissolvido (COD).

Outros trabalhos foram realizados combinando o processo da radiação com tratamentos convencionais, como o trabalho realizado por Pikaev et al. (1997) que combinou o tratamento por feixe de elétrons com o método de coagulação na remoção de corantes orgânicos, o trabalho de Ponomarev et al., (1999) que utilizou o tratamento combinado na purificação de lodo de destilaria de melado e o tratamento por feixe irradiação e método de adsorção realizado por Ponomarev et al., (1999) e Kartasheva et al., (1998) aplicado em água contendo metais pesados.

3.9.4 Avaliação do tratamento por Radiação por meio de testes de toxicidade

A importância da avaliação da toxicidade antes e depois do processo por radiação é que ela constitui em um parâmetro para verificar se o tratamento proposto representará efetivamente um benefício à biota do corpo receptor do efluente tratado, ao reduzir as toxicidades aguda e crônica (Borrely, 2004).

A maioria dos novos processos de tratamento em desenvolvimento não tem sido avaliado quanto a sua eficiência do ponto de vista ecológico, podendo representar algum eventual problema se implicar na elevação da toxicidade.

Um dos primeiros trabalhos que avaliaram a tecnologia das radiações por meio de testes de toxicidade foi realizada pela Agência de Controle Ambiental dos Estados Unidos - USEPA (1995). Os testes foram realizados com o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia* e obtiveram CE50 entre 6,2% e 18% e com peixe *Pimephales promelas* a CE50 obtida entre 8,6% e 54%. Os valores da CE50 obtidos após o tratamento com irradiação estão provavelmente relacionados à formação de peróxido de hidrogênio como subproduto da radiação.

A desinfecção convencional de efluentes é efetuada principalmente via cloração, ozônio ou por radiação ultravioleta (UV). As mudanças que ocorrem na composição da água e a respostas tóxicas apresentadas após esses tratamentos são bem conhecidas. Thompson e Blatchley (1999) avaliaram o emprego da Radiação com Cobalto-60 na desinfecção de efluentes. As respostas apresentadas pelos organismos-teste após os tratamentos por radiação (γ) foram comparadas com as respostas obtidas nos tratamentos convencionais. A viabilidade da técnica da radiação foi feita por meio de testes de toxicidade crônica utilizando o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia*. Os experimentos demonstraram um significativo aumento da toxicidade do efluente quando tratado por cloração aos organismos-teste, porém quando tratado com radiação a toxicidade reduziu ou permaneceu inalterada, permitindo assim a sobrevivência e reprodução da *Ceriodaphnia dubia*.

No Brasil, o uso de testes de toxicidade na avaliação da tecnologia das radiações foi realizado por Borrelly et al. (2000). O trabalho com efluentes industriais e de esgotos das estações Barueri e Suzano e água de produção foram tratados pelo processo de oxidação avançado. Os resultados demonstraram alta toxicidade aguda obtendo CE50 < 10%, para a maioria dos efluentes avaliados, sendo que os efluentes provenientes da estação de Suzano necessitaram de doses maiores de radiação por apresentar maiores níveis de contaminação. A remoção da toxicidade das amostras foi de 87% após a aplicação da radiação.

Romanelli et al. (2004) avaliou a redução da toxicidade aguda do surfactante dodecil sulfonato de sódio (DSS) após ser tratado pelo processo da radiação ionizante. Os resultados foram avaliados por meio de testes de toxicidade aguda e os organismos-teste utilizados foram a bactéria *V. fischeri* e o microcrustáceo *D. similis*. Os resultados demonstraram que a aplicação da radiação ionizante foi um importante instrumento na redução da toxicidade nos dois ensaios realizados, reduzindo entre 70% e 96%, a toxicidade quando aplicadas doses 3,0kGy, 6,0kGy, 9,0kGy e 12,0kGy. Também foi verificada maior sensibilidade da bactéria em relação ao DSS do que o microcrustáceo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho contou, basicamente, com duas metodologias da ecotoxicologia e uma metodologia da química analítica, para avaliar a eficiência da radiação ionizante como alternativa de tratamento para a redução dos efeitos tóxicos do surfactante ao ambiente aquático.

A tecnologia empregada foi o acelerador industrial de elétrons que também se classifica entre os processos de oxidação avançada.

O desenvolvimento do trabalho experimental empregou o processo da irradiação em amostras de efluentes industriais, afluentes bruto e efluente tratado da Estação de Tratamento de Esgotos de Suzano, ETE Suzano, da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, SABESP.

Os experimentos foram realizados com amostras coletadas em diferentes períodos, totalizando oito campanhas. A primeira campanha teve início em 11/12/2002 e a última foi realizada em 07/01/2004.

Os efluentes foram coletados, fracionados, irradiados e submetidos à determinação dos surfactantes aniônicos no Centro de Tecnologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP.

Para avaliar o processo das radiações para o tratamento do surfactante presentes nos efluentes, foram realizados testes de toxicidade aguda e a quantificação do surfactante aniônico, conforme Figura 5 – fluxograma de caracterização.

Outra etapa da pesquisa avaliou o quanto da toxicidade da amostra de Efluente Industrial estava associada à presença do surfactante aniônico. Para isso, foram realizadas sucessivas extrações do surfactante por processo de aeração. O parâmetro físico-químico pH das amostras irradiadas e não irradiadas foi acompanhado durante todo trabalho experimental.

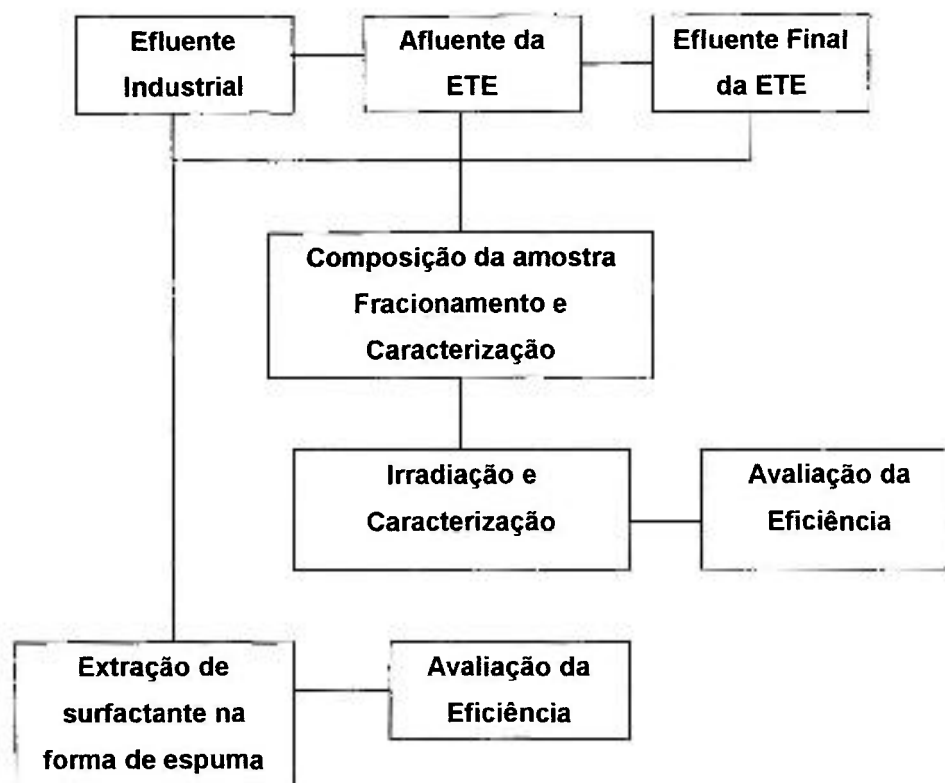


Figura 5 - Fluxograma dos procedimentos experimentais.

4.1 Estação de Tratamento de Esgotos Suzano - ETE Suzano

A Estação de Tratamento de Esgotos Suzano é um sistema que opera pelo processo de lodos ativados convencional, com sistema de aeração mecânica superficial, vazão média nominal de 1500 L/s, localizada no leste da região metropolitana de São Paulo de onde recebe e trata despejos domésticos e industriais dos municípios de Suzano, Poá, Ferraz de Vasconcelos, Itaquaquecetuba e de parte do município de Mogi das Cruzes. A Estação de Suzano foi inaugurada em 1982 e atende a uma população de 720.000 habitantes.

Essa Estação de tratamento opera por processo de lodo ativado convencional e em nível secundário, com grau de eficiência superior a 90% de remoção de carga orgânica DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio). A vazão média do projeto é de 1,5 m³/s, atualmente a vazão é de 1,0 m³/s. A principal característica é a concentração de despejos de origem industrial, que representa aproximadamente 35% da carga orgânica.

A estação recebe despejos industriais, principalmente de origem química, têxtil, farmacêutica, de curtume e galvanoplastia.

Os esgotos são transportados para a estação através de um sistema de esgotamento de interceptores e pelo emissário Guaió. O efluente que chega na estação passa por três etapas distintas de tratamento: Tratamento Preliminar, Tratamento Primário e Tratamento Secundário.

A fase Líquida corresponde a Grade Grosseira (GG), Grade Média mecanizada (GM), Caixa de areia, Decantador primário, Tanque de Aeração e Decantador secundário, é nessa fase que o Efluente Final (Ef F) será lançado no Rio Tietê.

O Tratamento Preliminar do esgoto bruto que chega na estação se inicia nas instalações de Gradeamento Grosseiro, após a passagem do esgoto bruto pela câmara de entrada da estação, na Gradeamento Grosseiro (GG), serão retidos os detritos de grandes dimensões, em seguida o efluente é bombeado até a Grade Média mecanizada (GM), nesse ponto serão removidos os materiais flutuantes do esgoto, o tratamento seguinte irá ocorrer nas Caixas de Areia que possuem sopradores para fornecer ar aos canais de areia. A lama de areia é bombeada para um canal lateral, onde é removida da corrente líquida.

A partir desse ponto se inicia o Tratamento Primário, onde o efluente alcança os decantadores que são responsáveis pela remoção dos resíduos sedimentáveis dos esgotos, gorduras e óleos flutuantes. A fase final do tratamento é chamada de tratamento secundário, nessa fase o efluente será conduzido até os tanques de aeração, em seguida o efluente e o lodo são conduzidos até os decantadores secundários, onde finalmente efluente e lodo são separados, o lodo é conduzido até a estação de recalque e o efluente final é lançado no rio Tietê (Cherbakian, 2002; SABESP, 2004).

A Figura 6 apresenta um desenho esquemático onde pode-se observar três pontos de coletas: Grade Grossa, Grade Média e Efluente Final que se localizam no interior da estação e as Figuras 7 e 8 apresentam uma panorama da estação.

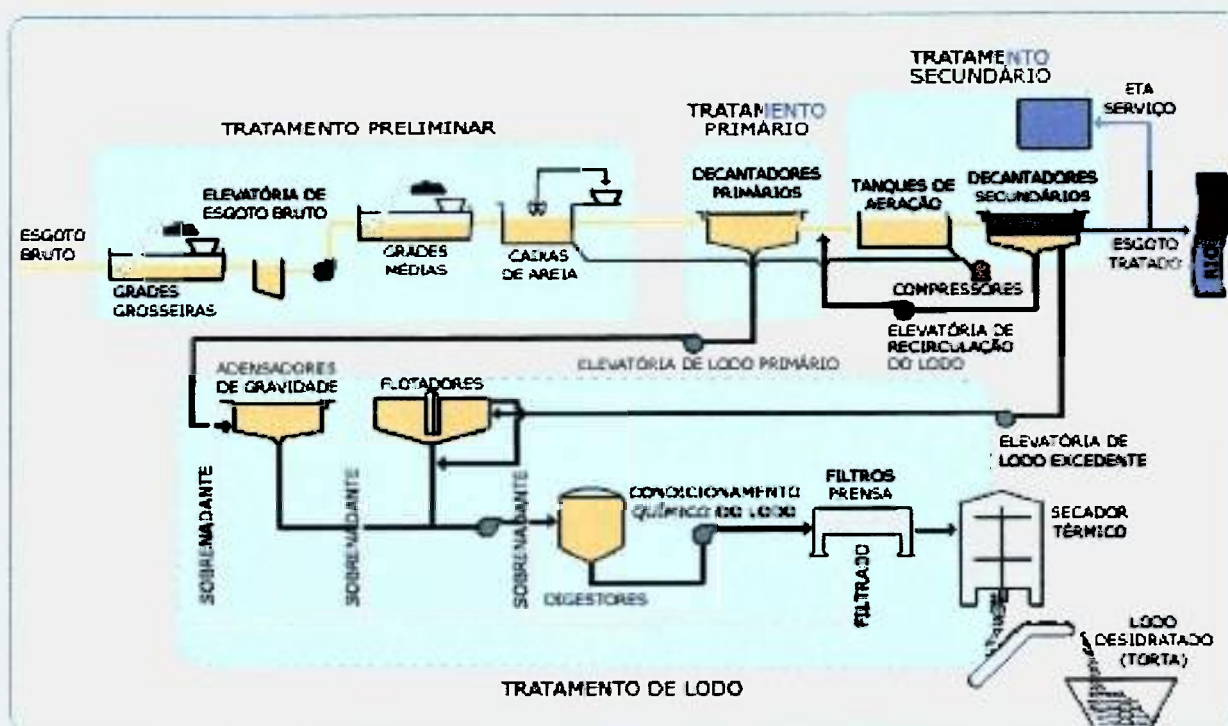


Figura 6 – Esquema demonstrando os três pontos de coleta (GG, GM Eff) localizados no interior da estação.



Figura 7 - Vista panorâmica da ETE Suzano.



Figura 8 - Foto da saída do efluente final.

4.2 Amostragem

Os efluentes foram coletados em cinco pontos distintos, sendo dois pontos localizados fora da estação, composto pelo efluente proveniente de Indústria química (Ind) com coloração forte e variável e o efluente Guaió que é proveniente do emissário (esgoto), e três pontos de coleta localizados dentro da estação, que são o efluente da Grade Grossa (GG) e o efluente Grade Média (GM) que recebem uma mistura de efluentes industrial com domésticos principalmente e muitos resíduos sólidos e o Efluente Final (EfF), efluente tratado que será liberado da estação, para o rio Tietê.

Durante o período de estudo foram analisadas 30 amostras irradiadas e 24 não irradiadas perfazendo um total de 54 amostras.

Apesar de terem sido coletadas amostras de cinco pontos distintos, nem todas as campanhas incluíram todos os pontos de coleta. As doses de irradiação selecionadas foram: 3kGy, 6kGy, 6kGy, 10kGy, 20kGy e 50 kGy, dependendo do ponto de coleta e da contaminação da amostra. A Figura 9 apresenta as amostras Ind, GM e Ef F e a Tabela 2 apresenta o número de amostras obtidos em cada ponto de coleta.

Tabela 2 – Número de amostras por ponto de coleta.

Amostragem	Nº de Amostras
Efluente Industrial (Ind)	6
Efluente Guaió	3
Efluente da Grade Grossa (GG)	3
Efluente Grade Média (GM)	4
Efluente Final	8



Figura 9 - Amostras Brutas (Ind, GM e EfF).

4.3 Amostras compostas

Os experimentos foram efetuados com amostras compostas, de modo a representar a maioria dos contaminantes que atingem a estação de tratamento no decorrer de 24 horas. As amostras compostas foram preparadas a partir de quatro frações coletadas a cada seis horas, por ponto estudado, em um período de 24 horas.

As amostras foram mantidas em refrigerador a uma temperatura de (4°C) na estação, até que a amostragem estivesse completa. As coletas foram realizadas de acordo com as recomendações do Guia de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB, 1988).

As amostras foram coletadas e transportadas por técnicos da SABESP, até o Laboratório de Ensaio Biológicos do Centro de Tecnologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares para serem submetidas à irradiação e às devidas análises.

4.4 Irradiações das Amostras

Os efluentes foram irradiados no *Acelerador Industrial de Elétrons*, do IPEN. O irradiador utilizado foi *Acelerador de elétrons*, modelo *Dynamitron – DC 1500/25/4 – Job 188*, (1978), fabricante RDI – Radiation Dynamics, Inc.

O equipamento apresenta potência de 37,5kW e energia fixada em 1,4MeV para estes experimentos. A corrente elétrica do equipamento variou entre 0,3 mA a 25mA e a velocidade da esteira foi fixada em 6,72 m/min. A espessura do feixe de elétrons é de uma polegada, e a largura da varredura pode variar de 60 cm a 112 cm. Fixados os parâmetros do acelerador de elétrons, somente a corrente elétrica foi selecionada e variou de acordo com as doses de radiação utilizadas.

Os efluentes foram irradiados em recipientes de vidro borossilicato, com volume de 222mL ou 246mL. A espessura da camada de amostra submetida ao tratamento foi fixada em 4,0mm, para assegurar a distribuição adequada da energia. Após os recipientes serem cobertos com filme polietileno, foram encaminhados para irradiação em sistema de esteiras do acelerador, conforme apresentado na Figura 10.

A Tabela 3 apresenta as doses de radiação utilizadas no tratamento dos efluentes e as datas de coleta. As doses foram selecionadas a partir dos experimentos preliminares e com base no levantamento bibliográfico.

Tabela 3 - Relação das datas das campanhas realizadas e das doses aplicadas em cada ponto tratado.

Campanha e Data da Coleta	Amostra	Dose Absorvida de Radiação Aplicada (kGy)
C1 (11/12/02)	Ef IND	6,0 - 20,0
	Ef GG	6,0
	Ef F	6,0
C2 (12/03/03)	Ef Guaió	6,0
	Ef GG	6,0
	Ef F	6,0
C3 (19/03/03)	Ef Guaió	10,0
	Ef GG	10,0
	Ef Ind	20,0 - 50,0
	Ef F	6,0
C4 (10/04/03)	Ef GG	10,0
	Ef Guaió	10,0
	Ef F	3,0 - 6,0
C5 (11/06/03)	Ef IND	50,0
	Ef GM	10,0
	Ef F	3,0
C6 (15/10/03)	Ef IND	20,0 - 50,0
	Ef GM	10,0
	Ef F	3,0
C7 (17/12/03)	Ef IND	20,0 - 50,0
	Ef GM	10,0
	Ef F	3,0
C8 (07/01/04)	Ef IND	50,0
	Ef GM	10,0
	Ef F	3,0



Figura 10 - Sistema de esteiras do Acelerador

4.5 Ensaio Ecotoxicológicos aplicados na avaliação do processo.

Os testes de toxicidade foram realizados no Laboratório de Ensaio Biológicos Ambientais do Centro de Tecnologia das Radiações. Esses testes baseiam-se na observação da resposta dada por um organismo a uma determinada toxina ou combinação de substâncias. Assim, os dois testes realizados para avaliação da toxicidade das amostras e da eficiência do processo de irradiação foram o teste com a bactéria *Vibrio fischeri* e o teste com o microcrustáceo *Daphnia similis*.

Os testes de toxicidade preliminares demonstraram a complexidade das amostras e o elevado grau de toxicidade da amostra de efluente industrial. A partir desses resultados foram definidas as doses de radiação a serem aplicadas em cada amostra estudada. Um resumo dos métodos e dos organismos-teste empregados é apresentado na Tabela 4.

Os ensaios de toxicidade aguda com a *Daphnia similis* e com a bactéria *Vibrio fischeri* são padronizados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e são seguidos pela CETESB para o controle de efluentes industriais e controle de qualidade das águas superficiais e subterrâneas (Borrely, 2001).

Tabela 4 - Metodologia empregada na avaliação da toxicidade dos efluentes antes e após o tratamento por irradiação.

Organismos-teste	Duração	Normas Técnicas	Métodos
Bactéria Marinha <i>Vibrio fischeri</i>	15 minutos	Norma CETESB L5.227 (1987) Manual M500 Microtox® (1994)	Teste Microtox® - Protocolo do teste básico
Microcrustáceo <i>Daphnia similis</i>	24/48 horas	ABNT-NBR 12713 (1993) – Norma CETESB L5-018 (1986)	Sistema estático

4.5.1 Teste da Toxicidade Aguda com a bactéria *Vibrio fischeri*

O teste com a bactéria *Vibrio fischeri* (descrita anteriormente como *Photobacterium phosphoreum*) utiliza um processo enzimático de emissão de luz do metabolismo bacteriano. Esse processo pode ser modificado ou sofrer danos causados por substâncias tóxicas (Borrelly, 2001). O resultado do teste consiste na medida da quantidade de luz emitida por essa bactéria na presença ou ausência da substância tóxica.

De modo geral, os ensaios com bactérias são bastante sensíveis, reprodutíveis e rápidos, exigem pequeno volume de amostras, além de oferecer as vantagens estatísticas associadas à utilização de um grande número de bactérias, em oposição ao pequeno número de organismos empregados em outros ensaios. Os ensaios com bactérias são particularmente úteis também para a realização de uma triagem inicial a partir da qual se pode determinar a necessidade de ensaios mais complexos (Sanchez e Sato, 2002). O Sistema Microtox® vem sendo utilizado na avaliação da toxicidade aquática e no monitoramento de estações de tratamento de água, esgotos e despejos industriais, de acordo com a Norma Técnica CETESB L5.227.

O aparelho mede a variação de luz emitida pela bactéria e consiste de um fotômetro de precisão, que permite medir a luminescência emitida pela bactéria na presença e na ausência da substância tóxica. A substância tóxica pode causar alterações das estruturas celulares em diferentes níveis: na membrana celular; na cadeia transportadora de elétrons – via sistema enzimático; nos constituintes citoplasmáticos, mas que sempre culminam em uma diminuição da bioluminescência (CETESB, 1987).

O teste foi desenvolvido por Bulich e a Beckman Instruments Inc patenteou e comercializou o Sistema Microtox[®]. O aparelho, que está representado na Figura 11, consiste em um fotômetro de precisão, que permite medir a intensidade da luz emitida pela bactéria. O aparelho é acompanhado por culturas liofilizadas de bactérias, contendo 10^8 células por ampola, que deve ser reidratada, cubetas especiais para leitura e reagentes necessários para a hidratação e diluição (CETESB, 1987 e APHA, 1995).



Figura 11 - Sistema analisador com a bactéria marinha *V. fischeri* (Microtox[®]).

Os ensaios foram realizados em equipamento Microbics, Sistema Microtox, modelo M-500. O aparelho consiste em um fotômetro de precisão, equipado com câmaras de incubação e reação e câmara de pré-resfriamento (entre 3,0 e 0,1°C). As câmaras de reação e incubação têm uma faixa de temperatura ajustável entre 10 °C e 25 °C. A amostra é encubada em 1,5°C durante os ensaios. O método de ensaio seguiu a Norma CETESB L5.227 (1987), adaptados aos procedimentos internos do Laboratório de Ensaio Biológicos Ambientais do CTR.

As condições fisiológicas ou “saúde” dos organismos foram avaliados com a utilização da substância referência fenol, que é um composto orgânico tóxico aos organismos aquáticos em concentrações muito baixas, para validação dos ensaios (CETESB, 2004).

Os ensaios com o fenol foram realizados seguindo-se a Norma ABNT 12713 (2004) e a partir dos resultados obtidos foi construída uma carta-control.

4.5.2 Preparo do teste de toxicidade aguda – *V. fischeri*

Os ensaios foram iniciados a partir da reconstituição do reagente (hidratação), cultura de bactéria liofilizada, da marca Biolux, UMWELT Ltda, utilizando-se 0,35mL da solução de reconstituição, água altamente purificada e diluente. Durante todo o ensaio as bactérias reidratadas foram mantidas a 3°C em câmara de pré-resfriamento ou cubeta estoque. Inicialmente, as amostras passaram por uma série de diluições e por um ajuste osmótico, com solução de cloreto de sódio a 2,0%. Cada ensaio utiliza dois conjuntos de cubetas, o primeiro para a diluição das amostras e o segundo para a leitura da intensidade de luz inicial (sem contato com a substância tóxica).

As amostras foram distribuídas em outro conjunto de cubetas, após serem fracionadas em concentrações decrescentes sendo que na primeira cubeta foi feito o ajuste osmótico.

As concentrações das amostras empregadas no teste foram: 45,45%, 22,72%, 11,36% e 5,68% e 0%. As amostras mais tóxicas foram submetidas à diluição prévia, em balão volumétrico. Nas cubetas controle foram acrescentadas somente a solução de diluição (reagente específico do sistema) e 10 μ L da solução reagente (cultura de bactéria).

A leitura da luminescência (I_0) inicial da bactéria foi realizada apenas com a suspensão bacteriana (10⁶ células/ml de solução de reconstituição) e 0,5 de diluente, que é específico para o Sistema da Microbics. A segunda leitura foi realizada após 15 minutos com a transferência de 1ml de cada amostra para as câmaras de incubação contendo a suspensão bacteriana.

Os cálculos estatísticos avaliaram a (CE50) com base no valor do efeito gama (γ), que é o coeficiente entre a luz perdida e a luz remanescente, e na concentração da amostra, o protocolo traça uma curva de absorbância com os valores da CE50, cujo valor máximo aceitável é de 50%, quando a amostra não necessita de ajuste osmótico ou 45,45% quando o ajuste é necessário (CETESB, 1987). Os resultados foram registrados e processados por um programa computacional (Versão 7.82 – Part N°. 50H070), que também emite um relatório.

4.5.3 Avaliação da sensibilidade da bactéria à substância de referência

O fenol (C₆H₆O) foi a substância de referência utilizada para validar os ensaios de toxicidade aguda realizados com a bactéria *Vibrio fischeri*, avaliando a sensibilidade do organismo-teste. As concentrações utilizadas nos ensaios, realizados periodicamente seguindo-se a metodologia descrita anteriormente, foram 45,45%, 22,72%, 11,36%, 5,68% e 0%. Os resultados obtidos foram utilizados para a elaboração de uma carta-controle de sensibilidade, segundo Norma ABNT 12713 (2004).

4.5.4 A *Daphnia similis*

A *Daphnia similis* é uma das espécies de cladóceros, que pode ser encontrada em lagos, represas e lagoas de água continental. A daphnia é um microcrustáceo filtrador, alimenta-se de algas, bactérias e detritos orgânicos presentes na água (Figura 12). O alimento é triturado na mandíbula e levado ao intestino para a digestão. Esse organismo mede cerca de 0,5 a 5,0 mm de comprimento, sua reprodução é geralmente por partenogênese, sendo produzidas somente fêmeas. Em condições ambientais adversas, há o aparecimento de machos e fêmeas com óvulos haplóides, que após a fecundação irão formar efípios. Os efípios são capazes de resistir a condições extremamente desfavoráveis, pois a sensibilidade normal dos organismos será alterada, comprometendo dessa forma os resultados dos testes CETESB (1997).

Quando as condições do ambiente voltam a se normalizar esses efípios eclodem dando origem a novas fêmeas, recomeçando o ciclo. A média de vida da daphnia é cerca de 40 dias à temperatura de 20 °C. A incubação ocorre na câmara existente na parte posterior do organismo. Após 3 ou 4 dias, neonatos são liberados para o ambiente, já similares à forma adulta. Isto irá ocorrer após a fêmea sofrer a muda, ou seja, liberação da carapaça. Dependendo da espécie a daphnia torna-se reprodutiva de 5 a 10 dias após ter nascido (CETESB, 1986).

A daphnia pode ser cultivada em diferentes tipos de água, como reconstituída, natural de superfície ou de rede de abastecimento desclorada. Um número grande desses organismos pode ser obtido em um curto espaço de tempo.

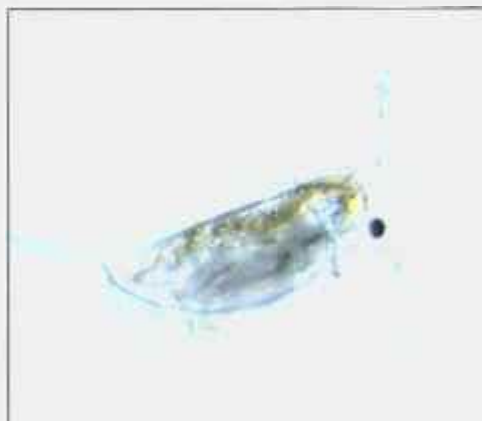


Figura 12 - *Daphnia similis* adulta.

4.5.5 Ensaio de Toxicidade aguda - *Daphnia similis*

O teste de toxicidade aguda com a *Daphnia similis* tem como princípio a exposição de jovens entre (6 e 24h) a diferentes concentrações de substância tóxica. O efeito observado no final do período de 24 a 48 horas de exposição, é a imobilidade, ou seja a incapacidade do organismo se movimentar no corpo d'água ou a letalidade dos organismos (CETESB, 1986).

Com os dados obtidos da imobilidade ou letalidade foi determinada através de método estatístico a CE(I)50 (concentração efetiva mediana). Esse método é padronizado pela Associação Brasileira de Normas Técnicas, (ABNT NBR 12713, 1993), atualizada como a Norma ABNT NBR 12713 (2004). Para os cálculos dos valores de CE(I)50 e intervalores de confiança foi aplicado o teste estatístico com o programa "Trimmed Spearman Karber", com correção de Abbott (CETES, 1986), que é um fator utilizado para se ajustar o número de organismos afetados em cada concentração do ensaio em relação ao número de organismos afetados no controle (Niper, 2000).

4.5.6 Cultivo do organismo-teste

A daphnia foi cultivada em água natural proveniente do Município de Salesópolis, São Paulo, em condições adequadas de temperatura, luminosidade e alimento, a fim de garantir a sobrevivência, crescimento e reprodução.

Durante as exposições, os organismos foram mantidos a $20^{\circ}\text{C} \pm 0,5$, no escuro e sem alimentação. O equipamento utilizado foi uma incubadora modelo Q 315 D26, Quimis, com iluminação artificial.

Os organismos foram alimentados com uma suspensão de algas *Selenastrum capricornutum* e um composto complementar a base de ração de peixe e leveduras.

Apesar da daphnia resistir a baixas concentrações de oxigênio dissolvido na água, a concentração de oxigênio mantida na faixa de 60 a 100% de saturação e os parâmetros físico-químicos pH, condutividade e oxigênio dissolvido foram controlados. A dureza da água de manutenção foi ajustada entre 40 e 48 mg de CaCO_3 /L, de acordo com o Método de Ensaio CETESB L5018 e Norma ABNT 12713 (2004). Os experimentos foram acompanhados por ensaios de viabilidade para se avaliar a qualidade da água de cultivo e de diluição. Neste teste 20 organismos-teste foram expostos a água de cultivo por 48 horas.

4.5.7 Avaliação da toxicidade aguda com *D. similis* em efluentes irradiados e não irradiados

Inicialmente foram realizados testes preliminares com a *Daphnia similis* para avaliar o grau de toxicidade das amostras. As concentrações utilizadas no teste preliminar: (% v/v – 16 h no mínimo) 0,1%, 1,0%, 10% e 50% para os efluentes, Ind, GG, Guaió e GM. As amostras do efluente final (EFF) não foram fracionadas, uma vez que apresentaram pouca ou nenhuma toxicidade.

Com os valores obtidos nos testes preliminares determinou-se as concentrações das amostras para a montagem dos testes definitivos.

No teste definitivo os neonatos foram expostos durante um período de 24 horas e 48 horas a diferentes concentrações de substâncias tóxicas. Para a realização dos testes foram utilizadas três réplicas por concentração com seis organismos jovens ou quatro réplicas com cinco organismos, totalizando vinte jovens expostos por concentração, mantidos em tubo de ensaio de borossilicato calibrado em 10 mL. Durante o período da execução dos testes os organismos não foram alimentados e permaneceram no escuro.

Com os resultados obtidos nos testes definitivos, isto é, o número de organismos imóveis contados em cada uma das concentrações, calculou-se a CE50 (concentração mediana que causou 50% de imobilidade aos organismos).

O teste estatístico Trimmed Spermán Karber, com correção de Abbot foi utilizado para os cálculos dos valores da CE50% de acordo com a Norma ABNT NBR 12713 (2004). O cálculo estimou o efeito deletério causado por agentes tóxicos contidos nas amostras.

4.5.8 Avaliação da sensibilidade de *D. similis* à substância de referência

Tanto a sensibilidade dos organismos-teste quanto a validação dos resultados foram avaliados por meio de ensaios realizados com substância referência, o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Os ensaios foram realizados de acordo com a metodologia prescrita pela norma ABNT NBR 12713 (2004) (CETESB, 1997). Com os resultados calculou-se o valor-médio (\bar{x}), o desvio-padrão e o coeficiente de variação (CV) para a elaboração da carta-controle (ABNT, 2004).

4.6 Parâmetro físico-químico monitorado

Foram monitorados os valores de pH de todas as amostras irradiadas e não irradiadas, com pHmetro Micronal, modelo B374. O potencial hidrogeniônico (pH) define o caráter ácido/básico das amostras, devendo portanto ser acompanhado, uma vez que poderá alterar as condições de toxicidade do meio. Os valores do pH da água de cultivo da *Daphnia similis* foram acompanhados, pois variações no pH ($7,0 \pm 0,6$) podem causar efeito deletério a esses organismos.

4.7 Determinação do Surfactante Aniônico

A determinação do surfactante foi realizada por um método de extração por solvente e espectrofotometria no comprimento de onda de 652nm, obtendo-se assim o valor da absorbância. O espectrofotômetro utilizado nas leituras de absorbância foi o UV-Vis, modelo UV-1601, da Shimadzu Co. Essa técnica é conhecida como MBAS (Methylene blue active substances) e foi realizada segundo Norma CETESB L5.122 e

segundo descrição no "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (APHA-AWWA-WPCFA, 1989).

A técnica consiste na formação de um complexo surfactante-azul de metileno, que é extraído pelo solvente. O método é aplicado a concentrações de MBAS abaixo de 0,025 mg/L. O cálculo da determinação do surfactante pelo Método do Azul de Metileno é obtido pela seguinte fórmula:

$$\text{mgMBAS/L} = \mu\text{g LAS (aparente)} / \text{mL amostra original}$$

4.7.1 Procedimentos do Método Azul de Metileno

Inicialmente as alíquotas das amostras de efluentes irradiados e não irradiados foram diluídas em água destilada até 100ml. As alíquotas foram neutralizadas colocando-se gotas de hidróxido de sódio e ácido sulfúrico. Em seguida foram adicionadas 25ml de azul de metileno, e realizadas três extrações com 50ml de clorofórmio em funil de separação. A fase clorofórmica foi recolhida em um segundo funil de separação onde foram adicionados 50ml de solução de lavagem, solução formada por 20,5mL de ácido sulfúrico, 250mL de água destilada e 25g de fosfato de sódio monobásico. Com essa solução foram realizadas mais duas extrações com 50ml de clorofórmio cada uma. Com a fase clorofórmica foram feitas as leituras de absorvância no espectrofotômetro (652 nm) UV-Vis, modelo UV-160, da Shimadzu Co.

Para calcular as concentrações (mg/L) de surfactante presentes nas amostras dos efluentes foi realizada uma curva de calibração, a partir da absorvância medida e das correções dos volumes das alíquotas de cada uma das amostras.

4.8 Extração do surfactante na forma de espuma

O processo de aeração foi aplicado em amostras de Efluentes Industriais obtidos nas campanhas V e VII, a fim de se verificar o quanto da toxicidade da amostra pode estar associada à presença dos surfactantes totais. Para isso, as amostras foram submetidas a um processo de aeração, utilizando-se um compressor, precedido de avaliação da toxicidade aguda utilizando a bactéria luminescente, *Vibrio fischeri*.

No decorrer da aeração (Figura 13), que durou 60 minutos, as amostras do efluente industrial (A1) foram dividida em seis sub-amostras, sendo retiradas as alíquotas A2, A3, A4, uma a cada 20 minutos. Uma quarta fração, A5 concentrou a espuma removida após todo o procedimento de aeração. A última fração formada correspondeu a concentração dos contaminantes restantes, exceto os voláteis que podem ter sido eliminados durante o processo da aeração. A espuma formada foi retirada do frasco com auxílio de pipetas.

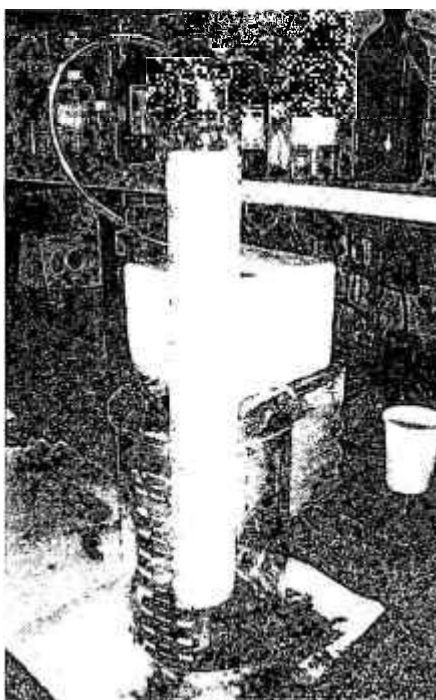


Figura 13 – Extração do detergente.

4.9 Análises estatísticas e avaliação da eficiência da Irradiação

A avaliação da eficiência da irradiação na redução da toxicidade aguda do efluente contendo detergente foi realizada pela análise estatística que calculou os valores da CE(I)50 obtidos nos testes de toxicidade aguda.

A análise estatística que calculou os valores da CE50% obtidos nos testes de toxicidade aguda com o microcrustáceo *Daphnia similis* foi o método estatístico Trimmed Serman Karber, com correção de Abbot . Esse cálculo estimou o efeito deletério causado pelos agentes tóxicos contidos nas amostras, a partir do número de organismos imóveis ou mortos durante a exposição.

A partir dos resultados da CE(l)50 foram calculados os valores das Unidades Tóxicas (UTs) a fim de obter valores diretamente proporcionais. A UT é a unidade que exprime a transformação da relação inversa da toxicidade em relação direta. Os valores são calculados a partir dos resultados de CE50(%) obtidos para cada amostra, conforme a equação (CETESB, 1997).

$$UT = 100/CE50$$

Com os valores das UTs obtidos nos testes preliminares foi possível calcular o percentual de redução da toxicidade aguda das amostras irradiadas e não irradiadas, e a partir desses resultados foram definidas as doses mais significativas para cada um dos cinco pontos de amostragem para a montagem dos testes definitivos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos realizados neste trabalho fornecem dados sobre a presença de surfactante aniônico em amostras de efluentes coletadas em diferentes pontos da estação de tratamento de Suzano, e a degradação desses compostos pela aplicação da radiação ionizante.

A eficiência do tratamento foi avaliada pelas respostas obtidas em ensaios de toxicidade aguda realizados com dois organismos-teste, a bactéria *Vibrio fischeri* e o microcrustáceo *Daphnia similis*, que foram submetidos às amostras de efluentes antes e após o tratamento com feixe de elétrons.

5.1 Determinação dos Surfactantes Aniônicos Presentes nos Efluentes

5.1.1 Amostras Não-irradiadas

Os valores do surfactante aniônico presentes no conjunto de amostras, coletadas na ETE- Suzano, antes de serem submetidas ao tratamento por irradiação estão sintetizados na Tabela 5.

Tabela 5 – Surfactante aniônico determinado em efluentes antes de serem submetidos ao tratamento por irradiação.

Origem das amostras	Surfactante aniônico (ppm)/CAMPANHAS							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Efluente Industrial	3,21	-	8,52	-	3,50	3,65	-	41,24
Efluente Guaió	-	3,63	2,28	1,58	-	-	-	-
Afluentes Grades Média e Grossa (GM e GG)	1,01	2,01	-	0,28	3,33	4,25	3,31	9,85
Efluente final (biologicamente)	0,25	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	5,86

N.A.: não analisado.

De acordo com a Tabela 5, o efluente industrial apresentou concentrações de surfactantes que variaram entre 3,21mg/L e 41,24mg/L. A variação dos valores de surfactante no emissário Guaió foi de 1,58mg/L até 3,63mg/L; entre 0,28mg/L e 9,85mg/L nos efluentes das grades média e grossa e 0,25mg/L a 5,86mg/L no efluente final da estação. Os resultados mostram que houve uma significativa redução do surfactante durante a passagem do efluente pela estação. A redução do surfactantes aniônicos

presentes no afluente (GG e GM) em relação ao efluente final (EfF) foi de 40,51% a 75,24%.

A metodologia é estabelecida pela Norma (CETESB, 1978) para surfactante e pode ser aplicada para uma faixa de 0,025mg/L a 100mg/L, desde que observadas as interferências de outros contaminantes. A determinação do surfactante não ocorreu principalmente com o efluente final, devido à baixa concentração de surfactantes presentes nessas amostras.

Quando Zagatto et al. (1987) avaliaram a eficiência da ETE - Suzano, realizando quatro amostragens, a presença de surfactante aniônico também foi considerada, sendo obtidas concentrações de surfactantes aniônicos entre 3,37mg/L e 24,6mg/L no afluente e entre 0,82mg/L e 10,5mg/L, no efluente final. Os resultados obtidos nesse estudo estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Surfactante aniônico presente em despejos líquidos da ETE Suzano (Zagatto, 1987).

Campanhas/ Períodos	Amostras	Surfactante valores(mg/l)	Redução (%)
2 ° (07/87)	Afluente da ETE	18,4	
	Efluente final	10,5	47
3° (09/87)	Afluente da ETE	24,6	
	Efluente final	1,8	95
4° (11/87)	Afluente da ETE	3,37	
	Efluente final	0,82	77

No presente trabalho as concentrações mais elevadas de surfactantes encontradas foram 9,85mg/L, para os afluentes, e 5,86mg/L, para os efluentes, enquanto que Zagatto et al, (1987) obtiveram concentrações entre 24,6mg/L e 10,5mg/L, respectivamente.

Em termos de eficiência do tratamento biológico da ETE Suzano, a remoção de surfactante aniônicos obtida por Zagatto et al., (1987) variou entre 47% e 95%, enquanto que neste trabalho a remoção do surfactante variou entre 40,51% e 75,24%.

Uma elevada variação na concentração de surfactante contido nos afluentes também foi observada por Cherbakian (2002) na ETE Barueri. A quantidade de surfactantes na entrada da estação de tratamento foi variável, de 1,67mg/L a 10,93mg/L,

janeiro e fevereiro de 2002 respectivamente, com uma média anual de 5,47mg/L, segundo (Cherbakian, 2002).

A preocupação com os ambientes aquáticos, e suas comunidades fizeram com que diversos trabalhos de determinação e caracterização de surfactantes fossem desenvolvidos, assim como estudos da influência desse composto na determinação de outros compostos orgânicos.

Os principais interferentes da metodologia MBAS são os compostos orgânicos quimicamente semelhantes, como os fosfatos, sulfatos, sulfonatos e carboxilatos, que complexam com o azul de metileno, podendo superestimar a concentração. Além desses compostos, os cianatos, cloretos, nitratos, entre outros, interferem positivamente no resultado. As aminas, por outro lado, competem negativamente, subestimando a concentração de surfactantes aniônicos presentes nas amostras (CETESB, 1978).

Devido às dificuldades relacionadas à utilização da metodologia MBAS e devido ao fato dos surfactantes serem biodegradáveis no ambiente e em estações de tratamento, alguns autores têm proposto novas metodologias para a determinação de surfactantes aniônicos. Bosquilha (2000) também destaca a limitação do método MBAS para amostras que contém importante quantidade de matéria orgânica (efluentes) e sugere a utilização dos polifosfatos como indicadores da presença desses compostos, uma vez que eles são resistentes a biodegradação. Entretanto, o Método do Azul de Metileno ainda é aplicado por órgãos oficiais no monitoramento de águas naturais e águas residuárias (Bosquilha 2000).

A fim de evitar a interferência da salinidade, por exemplo, Bosquilha (2000) quantificou os surfactantes aniônicos presentes em sistema estuarino, pelo método que utiliza o reagente co-PADAP (extração por solvente e espectrofotometria).

Outros métodos de determinação de surfactantes aniônicos têm sido empregados, como por exemplo, a cromatografia gasosa e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (Rand, 1995).

Além disso, os surfactantes sintéticos quando em ambientes aquáticos causam interferência em análises de água, pois modificam a separação e extração dos poluentes, por serem substâncias tensoativas. Por exemplo, na determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, compostos considerados altamente cancerígenos Madichie et al, (1999).

Portanto é fundamental incluir os surfactantes no monitoramento das águas, visando manter a qualidade dos corpos hídricos e a diversidade dos organismos aquáticos. Para que casos como o do Rio Tietê, na região de Pirapora do Bom Jesus, em São Paulo, cujas concentrações de surfactantes encontradas são muito variáveis e elevadas, possam ser evitados (Hatamura et al. 1993). Outros dados sobre a presença de surfactantes em ambientes aquáticos e em estações de tratamento estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Determinação de surfactantes em corpos hídricos e em efluentes.

Origem das Amostras	Surfactante	Concentrações (mg/L)	Referência
Sistema estuarino Santos-São Vicente	Surfactante aniônico	0,09 - 0,10 (verão) 0 - 0,26 (inverno)	Bosquilha, 2002
Rio Macacu Niterói-RJ	LAS	0,014 - 0,155	Eichhorn et al., 2002
Esgoto sanitário-SP	LAS	3 - 6	Piveli, 2001
Efluente - ETE Rantingen - Alemanha	Surfactantes aniônicos	0,007 - 0,016	Schröder, 1998
Rios localizados no Vale da Paraíba - SP	Surfactantes	0,04 - 0,16	Zagatto & Goldstein., 1991
Afluente de esgoto Efluente de esgoto	LAS	3 - 4 0,5 - 2	Panter & Zabel, 1989
Efluente (ETE Suzano - SP) Afluente	Surfactante aniônico	0,82 - 10,5 3,37 - 24,6	Zagatto et al., 1987

5.1.2 Amostras Irradiadas

A determinação dos surfactantes aniônicos presentes nas amostras irradiadas teve como objetivo, avaliar a eficiência do processo da radiação ionizante na degradação dos surfactantes aniônicos, para as diferentes doses de radiação estudadas, conforme a complexidade das amostras.

As concentrações de surfactantes aniônicos presentes nas amostras de **efluentes industriais** não irradiados variaram entre 3,21mg/L e 41,24mg/L. Para as amostras de efluente industrial irradiados com as doses de 6,0kGy e 20,0kGy foram obtidos

percentuais de redução entre 68,20% e 93,40% e redução média de 75,90%. Os dados estão apresentados na Tabela 8 e Figura 14.

Tabela 8- Degradação do surfactante aniônico pela irradiação em amostras de efluentes Industriais.

Amostra e Dose da Radiação (kGy)	Surfactante aniônico (mg/L)	Redução (%)
Ind br	3,21	
Ind (6,0)	0,46	85,00
Ind (20,0)	0,21	93,40
Ind br	8,52	-
Ind (50,0)	2,82	66,90
Ind br	3,50	
Ind (50,0)	1,83	76,28
Ind. br	3,65	
(20,0)	1,16	68,20
(50,0)	1,08	74,40
Ind. br	41,24	
Ind (50,0)	13,28	67,79

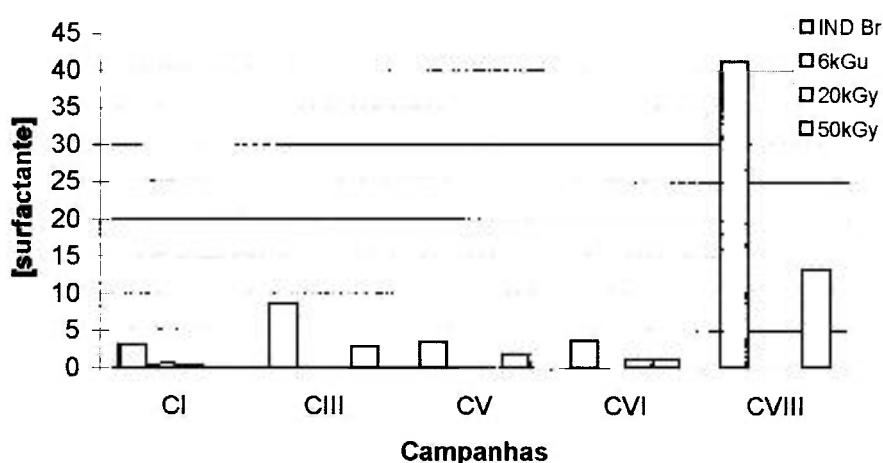


Figura 14 - Eficiência do tratamento aplicado ao Efluente Industrial em função da dose.

Os efluentes **grade grossa** e **grade média** apresentaram concentrações entre 0,28mg/L e 9,85 mg/L do surfactante aniônico antes do tratamento por radiação. Após o tratamento obteve-se uma redução média de 71,80%, Tabela 9 e a Figura 15.

Tabela 9 - Degradação do surfactante aniônico pela irradiação em amostras Grade grossa/Grade média.

Amostras e Dose da Radiação (kGy)	Surfactante aniônico (mg/L)	Redução (%)
GG br	1,01	
GG (6,0)	0,27	73,00
GG br	2,01	
GG (6,0)	0,50	74,60
GG br	0,28	
GG (10,0)	0,08	71,40
GM br	3,33	
GM(10,0)	3,12	6,30
GM br	4,25	
GM (10,0)	0,95	77,60
GM br	3,31	
GM (10,0)	1,24	62,53
GM br	9,85	
GM (10,0)	2,82	71,30

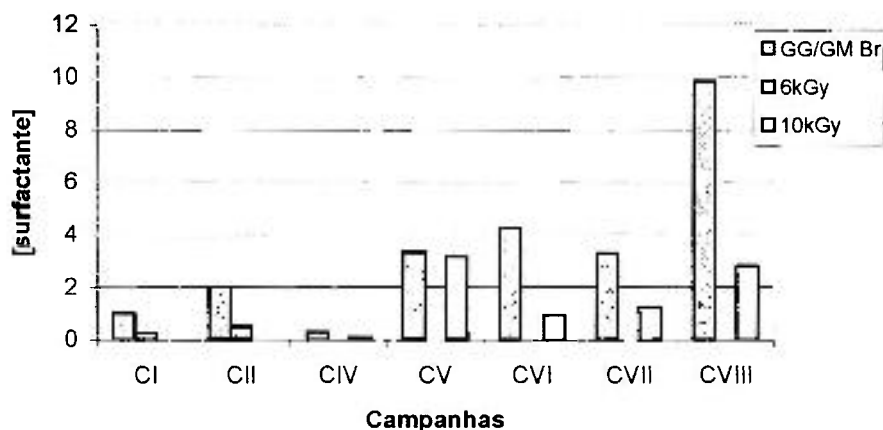


Figura 15 - Eficiência do tratamento aplicado ao Efluente Grade Grossa e Grade Média em função da dose.

A Tabela 10 e a Figura 16 apresentam a degradação do surfactante pela radiação, em amostras de efluente Guaió. Tanto a dose 6,0kGy como a dose 10,0kGy apresentaram eficiências elevadas de remoção do surfactante aniônico. As concentrações de surfactante presentes nos **efluentes guaió** variaram entre 1,58mg/L e 3,63mg/L antes do tratamento. Após o tratamento a redução média obtida foi de 82,7%.

Tabela 10 - Degradação do surfactante aniônico pela irradiação em amostras Guaió.

Amostras e Dose da Radiação (kGy)	Surfactante aniônico (mg/L)	Redução (%)
Guaió br Guaió (6,0)	3,63 0,53	85,60
Guaió br Guaió (10,0)	2,28 0,61	72,90
Guaió br Guaió (10,0)	1,58 0,16	89,80

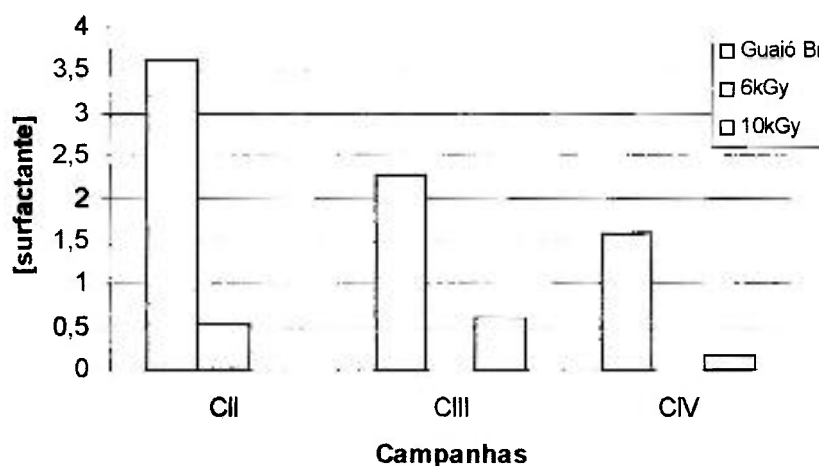


Figura 16 – Eficiência do tratamento aplicado ao Efluente Guaió em função da dose.

A Tabela 11 e a Figura 17 apresentam a degradação do surfactante pela radiação, em amostras de efluente final. No geral, o **efluente final**, apresentou uma redução média menor, possivelmente devido à baixa concentração do surfactante na amostra. Assim, o tratamento por radiação utilizado somente em duas campanhas. As doses aplicadas foram 3kGy e 6kGy, como indica a Tabela 11. As concentrações antes do tratamento variaram entre 0,25 mg/L e 5,86 mg/L, sendo reduzidas de 0,22 mg/L a 5,27 mg/L. A redução média obtida foi de 11,0 %.

Tabela 11 - Degradação do surfactante aniônico pela irradiação em amostras de efluente final.

Amostras e Dose da Radiação (kGy)	Surfactante aniônico (mg/L)	Redução (%)
Final br	0,25	12,00
Final (6,0)	0,22	
Final br	5,86	10,07
Final (3,0)	5,27	

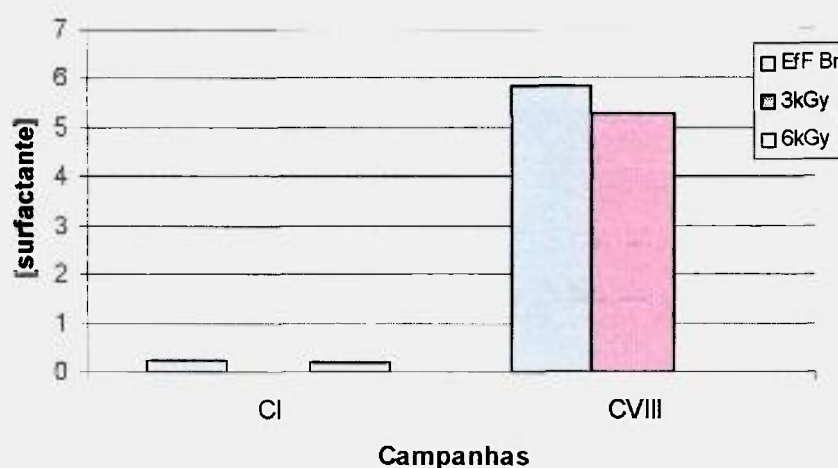


Figura 17 - Eficiência do tratamento aplicado ao Efluente Final em função da dose.

Métodos comumente utilizados no tratamento de efluentes que contenham surfactantes aniônicos, além do tratamento biológico, são os tratamentos físico-químicos que envolvem os processos de coagulação e precipitação e ainda a adsorção com carvão ativado. A eficiências de remoção de surfactantes obtidas por esses processos variam entre 31,7% e 67,4%, segundo Cserháti et al. (2002). Cabe ressaltar que esses métodos apenas retiram os surfactantes do efluente, gerando resíduos que devem ser tratados posteriormente, enquanto que a irradiação trata diretamente os efluentes, causando a degradação dos surfactantes e outros compostos presentes, não gerando resíduos.

A Figura 18 apresenta a média dos percentuais de redução da concentração de surfactantes aniônicos, de cada ponto de coleta das amostras de efluentes. Para o efluente Industrial foi obtida uma média de redução de 75,98%; a média obtida para o efluente Grade Grossa foi igual a 71,80% e de 82,77% para o efluente Guaió. O efluente Final obteve uma redução inferior de surfactantes, de aproximadamente 11,04%, pelo processo da irradiação provavelmente por apresentar concentrações de surfactante

menor em relação aos demais pontos.



Figura 18 - Eficiência média do processo da irradiação aplicado aos diferentes pontos de amostragem.

A Tabela 12 apresenta dados obtidos em diferentes publicações sobre a aplicação da radiação ionizante no tratamento de efluentes contendo ou não surfactantes aniônicos.

Tabela 12 - Tratamento de surfactante e efluentes por irradiação

Métodos de tratamento	Amostra	Dose (kGy)	Eficiência (%)	Parâmetro Avaliado	Referência
Cobalto-60	Solução de DSS	0,1 - 1	75 e 90	[surfactante]	Rohrer, 1975
Acelerador/ Tratamento Biológico	Nekal	2 - 3	99,50	[surfactante]	Pikaev, 1997
Acelerador (aerosol)	Surfactante em efluente	4 - 5	98,50	[surfactante]	Podzorova, 1998
Acelerador de elétrons	Efluente de Indústria	20	90	[orgânicos]	Duarte, 1999
Acelerador de elétrons	Efluente de Indústria	5 - 50	75-95	toxicidade	Borrely, 2001
Acelerador/ Tratamento Biológico	Efluente de corantes	1 - 2	-	Parâmetros físico-químicos	Bumsoo, 2002
Acelerador de elétrons	Solução de DSS	3-12	70-96	toxicidade	Romanelli et al., 2004

Comparando-se os percentuais de redução de surfactante aniônico obtidos por estes autores, que estiveram entre 70,00% e 99,50%, com os percentuais de redução obtidos neste trabalho, verifica-se que o tratamento por feixe de elétrons foi eficiente na degradação do surfactante presente nas amostras dos efluentes provenientes da ETE – Suzano.

No trabalho realizado por Romanelli (2004) a eficiência do tratamento por feixe de elétrons foi observada utilizando-se as doses 3,0kGy e 6kGy na redução do surfactante DSS. Partindo de soluções a 100mg/L, o processo de tratamento por irradiação foi capaz de reduzir a 9,75mg/L, representando redução de 90%. Porém, com as doses de radiação 9,0kGy e 12kGy apesar da eficiência na degradação dos surfactantes ter sido maior, essas doses foram menos eficientes na redução da toxicidade.

Tratamentos eficientes na degradação de surfactantes aniônicos, como a irradiação, são importantes considerando que entre 20% a 50% dos surfactantes podem escapar do tratamento biológico nas ETEs, associados a sólidos suspensos, que são tratados anaerobicamente (Dentel et al., 1993). Além disso, o processo anaeróbico não é capaz de degradar os surfactantes, que acabam sendo liberados para o ambiente.

5.2 Ensaio de Toxicidade Aguda com *Vibrio fischeri* e com *Daphnia similis*

No presente trabalho o efeito tóxico causado pelos efluentes da ETE – Suzano (irradiados e não irradiados) foram avaliados por meio de testes de toxicidade aguda, realizados com os organismos-teste, a bactéria *Vibrio fischeri* e microcrustáceo *Daphnia similis*.

5.3 Efluente Industrial

A toxicidade das amostras do **efluente industrial**, provenientes da ETE – Suzano foi avaliada durante a realização das campanhas (CI, CIII, CV, CVI, CVII e CVIII) e expressas pelos resultados da CE50(%) e unidade tóxica (UT) obtidos nos testes de toxicidade aguda realizados com a bactéria *V.fischeri* e com o microcrustáceo *D.similis*.

Os resultados demonstraram que os efluentes provenientes das indústrias apresentaram elevada toxicidade para a bactéria *V.fischeri*, antes da irradiação, cujos

valores de CE50(%) obtidos foram de 0,89% a 1,75% e para a *D.similis*, a CE50(%) foi de 0,35% a 5,07%. Os valores da Unidade Tóxica (UT) obtidos para a bactéria foram de 112,3 a 57,7 e de 285,30 a 19,72 para a *D.similis*. Após o tratamento por radiação ionizante os valores obtidos de CE50(%) para a *D.similis* variaram de 0,5% a 50,00% com a dose 50kGy e os valores de UT foram de 200,00 a 2,00. Para a bactéria os valores de CE50(%) obtidos após a irradiação das amostras foram de 0,90% a 80,00% e valores de unidade tóxica de 1,25 a 111,11 com aplicação da dose 50kGy, conforme apresentado na Tabela 13 e nas Figuras 19 e 20.

Tabela 13 - Efeito da irradiação na Toxicidade aguda observada em amostras do efluente Industrial, ETE Suzano.

Campanha	Dose de Radiação (kGy)	Teste com a Bactéria <i>V. fischeri</i>		Teste com o micro-crustáceo <i>D. similis</i>	
		CE50 (% v/v, 15 min)	U.T.	CE50 (% v/v, 24h)	U.T.
CI	0	1,01	99,00	4,01	24,94
	20,0	3,30	30,30	14,90	6,71
CIII	0	0,12	833,33	5,07	19,72
	50,0	0,90	111,11	4,70	21,28
C V	0,0	0,89	112,3	0,35	285,70
	20,0	21,40	4,67		
	50,0	16,19	6,10	2,93	34,10
C VI	0,0	1,21	82,60	3,73	26,80
	50,0	23,30	4,29	50,00	2,00
C VII	0,0	1,75	57,10	3,13	31,90
	50,0	80,00	1,25	10,00	10,00
CVIII	0	1,52	65,79	0,5	200,00
	50,0	1,12	89,28	0,5	200,00

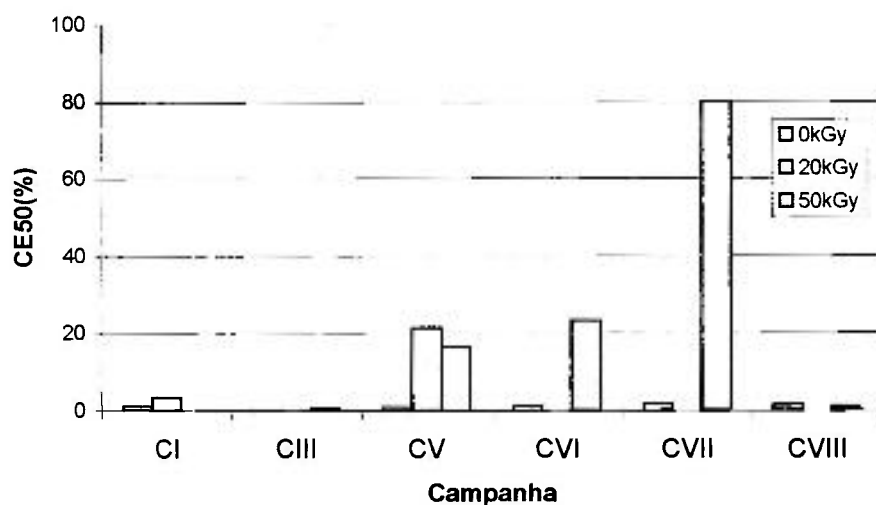


Figura 19 - Valores de CE50 obtidos nas diferentes campanhas do Efluente Industrial para *V. fischeri*.

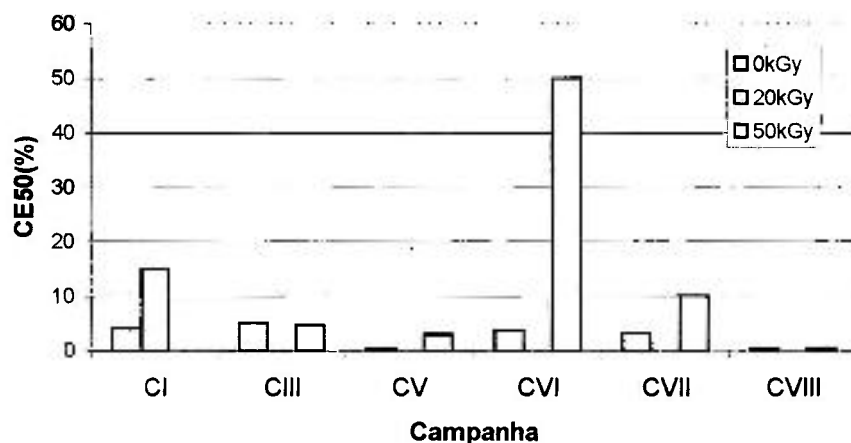


Figura 20 - Valores de CE50 obtidos nas diferentes campanhas do Efluente Industrial para *D. similis*.

A presença de concentrações elevadas de surfactantes durante o tratamento biológico pode levar à ineficiência da estação de tratamento. Isso porque, esses compostos irão reduzir a tensão superficial, podendo alterar a floculação, compactação e desidratação do lodo, diminuindo assim a eficiência da estação e conseqüentemente elevando os custos do tratamento do lodo (Dentel et al., 1993). De acordo com os autores, nos E.U.A cerca de 16% do esgoto municipal é aplicado ao solo e espera-se que esse número aumente ainda mais.

5.3.1 Efluentes Grade Grossa e Grade média

As amostras dos efluentes da grade grossa e grade média foram obtidas em 8 campanhas, sendo que os efluentes (GG) foram avaliados nas campanhas (CI, CII, CIII e CIV) e os efluentes (GM) avaliados durante as campanhas (CV, CVI, CVII e CVIII). Os valores de CE50(%) obtidos com a bactéria *V.fischeri* variaram de 2,29% a 18,2% e de 2,24% a 50,0% para a *Daphnia similis*, e valores de UT igual a 43,6 a 5,49 para a bactéria e entre 45,45 e 2,00 para o microcrustáceo. Após o tratamento por acelerador de elétrons com as doses 6kGy e 10kGy, os valores de a CE50(%) obtidos para a *D.similis* foram de 12,76% a 100,00% e valores de UT de 7,80 a 1,00 e para a bactéria os valores de CE50(%) obtidos após a irradiação foram de 11,94% e 45,45% e UT igual a 8,30 a 2,2 (Tabela 14 e Figuras 21 e 22).

Tabela 14 - Efeito da irradiação na Toxicidade Aguda observada em amostras do efluente da Grade Grossa e Grade Média, ETE Suzano.

Campanha	Dose de Radiação (kGy)	Teste com a Bactéria <i>V. fischeri</i>		Teste com o microcrustáceo <i>D. similis</i>	
		CE50 (% v/v, 15 min)	U.T.	CE50 (% v/v, 24h)	U.T.
CI – (GG)	0,0	17,80	5,60	28,50	3,50
	6,0	39,35	2,50	60,00	1,00
CII - (GG)	0,0	10,00	10,00	<10,0	10,00
	6,0	45,45	2,20	100,00	1,00
C III – (GG)	0,0	11,64	8,50	27,00	3,60
	10,0	45,45	2,20	100,00	1,00
C IV – (GG)	0,0	12,00	8,30	2,24	45,45
	10,0	18,97	5,20	12,76	7,80
C V – (GM)	0,0	2,29	43,60	11,05	7,26
	10,0	11,94	8,30	25,00	4,00
C VI – (GM)	0,0	10,00	9,90	50,00	2,00
	10,0	18,37	5,44	75,00	1,30
CVII – (GM)	0,0	18,2	5,49	3,97	25,19
	10,0	45,45	2,20	10,00	10,00
CVIII – (GM)	0,0	2,29	43,67	11,05	9,05
	10,0	18,2	5,49	27,9	3,58

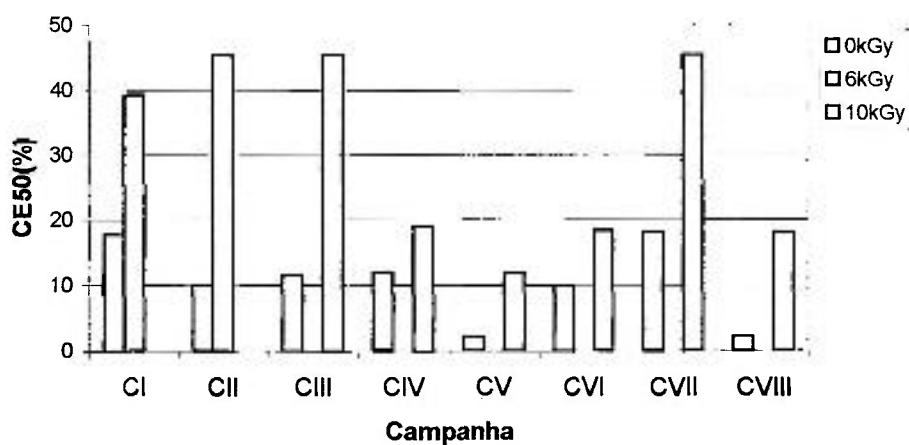


Figura 21 - Valores de CE50(%) obtidos nas campanhas do Efluente GG/GM para *V. fischeri*.

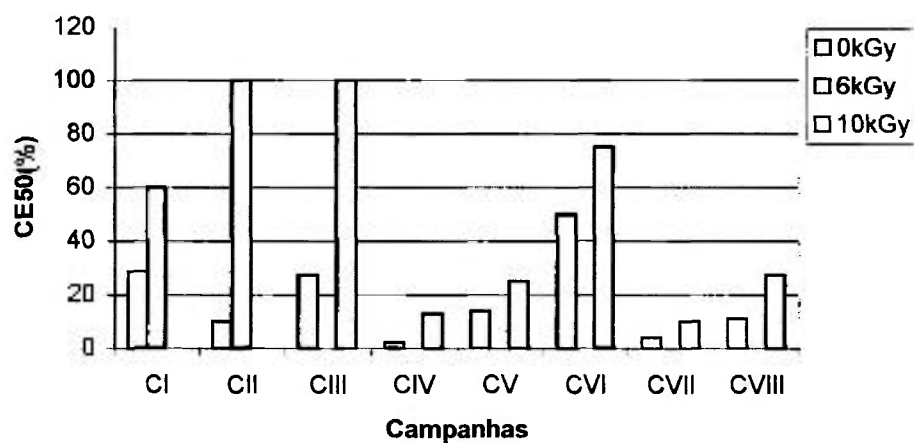


Figura 22 - Valores de CE50 obtidos nas campanhas do Efluente GG/GM para *D. similis*.

Os percentuais de redução da toxicidade aguda entre o afluente (GG/GM) e o efluente final (antes do tratamento por irradiação) obtidos nesse trabalho foram comparados com os percentuais obtidos em dois trabalhos anteriores, que também avaliaram redução da toxicidade aguda dos efluentes da ETE-Suzano, utilizando os organismos *D. similis* e a bactéria *V. fischeri*, conforme apresentado na Tabela 15.

Tabela 15 - Comparação dos dados de toxicidade obtidos em períodos distintos com amostras da ETE Suzano.

% Redução da toxicidade aguda efluentes da ETE Suzano		
<i>V. fischeri</i>	<i>D. similis</i>	Referência / Data da coleta
-----	94,80	Zagatto et al., 1987
94,44	97,75	Borrely, 1998 a 2001
87,13	95,52	Moraes, 2002 a 2004

Ao comparar os percentuais de redução de toxicidade obtidos nos trabalhos de Zagatto et al. (1987) e de Borrely (2001) com o presente trabalho, verifica-se que a eficiência da Estação em reduzir a toxicidade aguda dos efluentes esteve muito próxima. Além disso, pode-se verificar que houve melhora da redução do surfactante.

5.3.2 Efluente Guaió

As amostras dos efluentes Guaió foram obtidas em 3 campanhas (CII, CIII e CIV). A toxicidade das amostras antes do tratamento por radiação ionizante apresentaram valores de CE50(%) baixos e variados. Os valores de CE50(%) obtidos com a bactéria *V.fischeri* variaram de 14,50% a 27,50% e de 1,60% a 13,87% para a *Daphnia similis*, e valores de UT de 3,60 a 6,89 para a bactéria e de 7,20 a 63,20 para o microcrustáceo. Após o tratamento por acelerador de elétrons com as doses 6kGy e 10kGy, os valores obtidos de CE50(%) para a *D.similis* foram de 1,00% a 25,00,00% e valores de UT de 4,00 a 100,00. Para a bactéria os valores de CE50(%) obtidos após a irradiação foram de 36,50% e 45,45% e UT igual a 2,19 a 2,70 (Tabela 16 e Figuras 23 e 24).

Tabela 16 - Efeito da irradiação na Toxicidade aguda observada em amostras do efluente Guaió, ETE Suzano.

Campanha	Dose de Radiação (kGy)	Teste com a Bactéria <i>V. fischeri</i>		Teste com o microcrustáceo <i>D. similis</i>	
		CE50 (% v/v, 15 min)	U.T.	CE50 (% v/v, 24h)	U.T.
C II	0,0	27,50	3,60	13,87	7,20
	6,0	45,45	2,20	25,00	4,00
C III	0,0	14,50	6,89	1,60	63,20
	10,0	45,45	2,19	1,00	100,00
C IV	0,0	25,20	3,90	2,13	46,90
	10,0	36,50	2,70	25,00	4,00

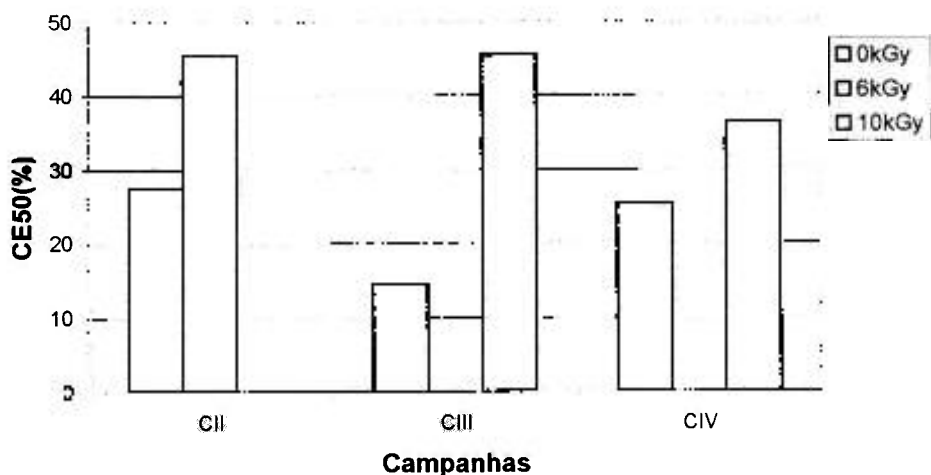


Figura 23 - Valores de CE50 obtidos nas campanhas do Efluente Guaió para *V.fischeri*.

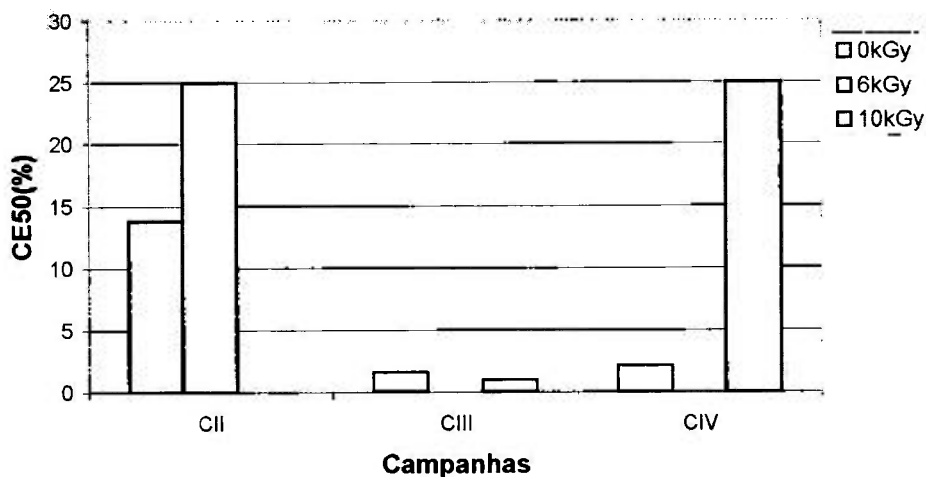


Figura 24 - Valores de CE50 obtidos nas campanhas do Efluente Guaió para *D.similis*

5.4 Efluente Final

As amostras dos efluentes final (Ef F) foram obtidas em 8 campanhas (CI, CII, CIII, CIV, CV, CVI, CVII e CVIII). A toxicidade das amostras antes do tratamento por radiação ionizante apresentou valores de CE50(%) elevados no teste de toxicidade aguda com a bactéria *V.fischeri*, indicando que o efluente apresentou baixa toxicidade para organismo. No teste com a *D.similis* houve maior variação nos valores de CE50(%). Os valores de CE50(%) obtidos com a bactéria *V.fischeri* em todas as oito campanhas realizadas foram 45,45%, e a unidade tóxica obtida foi 2,2 em todos os teste. Para a *Daphnia similis*, os valores de CE50(%) variaram de 5,00% a 100,00%, os valores de UT foram de 1,00 a 6,90. Após a irradiação com as doses 3kGy e 6kGy, os valores obtidos de CE50(%) para a *D.similis* foram de 20,60% a 100,00% e valores de UT de 4,80 a 1.00. Para a bactéria os valores de CE50(%) obtidos após a irradiação foram de 2,20% e 45,45% e UT igual a 2,20 a 7,00 (Tabela 17 e Figuras 25 e 26).

Tabela 17 - Efeito da irradiação na Toxicidade aguda observada em amostras do efluente Final, ETE Suzano.

Campanha	Dose de Radiação (kGy)	Teste com a Bactéria <i>V. fischeri</i>		Teste com o microcrustáceo <i>D. similis</i>	
		CE50 (% v/v, 15 min)	U.T.	CE50 (% v/v, 24h)	U.T.
C I	0,0	45,45	2,20	100,00	1,00
	6,0	45,45	2,20	100,00	1,00
C II	0,0	45,45	2,20	100,00	1,00
	6,0	14,40	7,00	67,20	1,48
C III	0,0	45,45	2,20	100,00	1,00
	10,0	17,90	5,58	27,08	3,60
C IV	0,0	45,45	2,20	33,40	2,90
	3,0	45,45	2,20	40,6	2,40
C V	0,0	45,45	2,20	5,00	2,00
	3,0	45,45	2,20	20,60	4,80
C VI	0,0	45,45	2,20	100,00	1,00
	3,0	45,45	2,20	100,00	1,00
C VII	0,0	45,45	2,20	14,50	6,90
	3,0	2,20	2,20	96,8	1,00
C VIII	0,0	45,45	2,20	100,00	1,00
	3,0	2,20	2,20	100,00	1,00

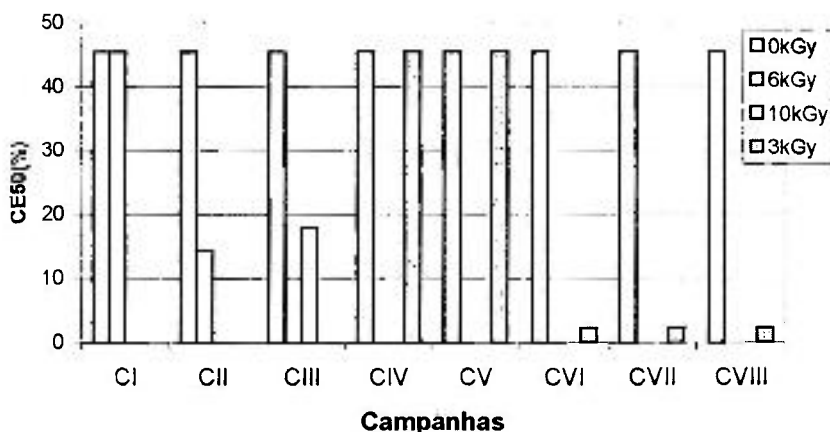


Figura 25 - Valores de CE50 obtidos nas campanhas do Efluente Final para *V.fischeri*.

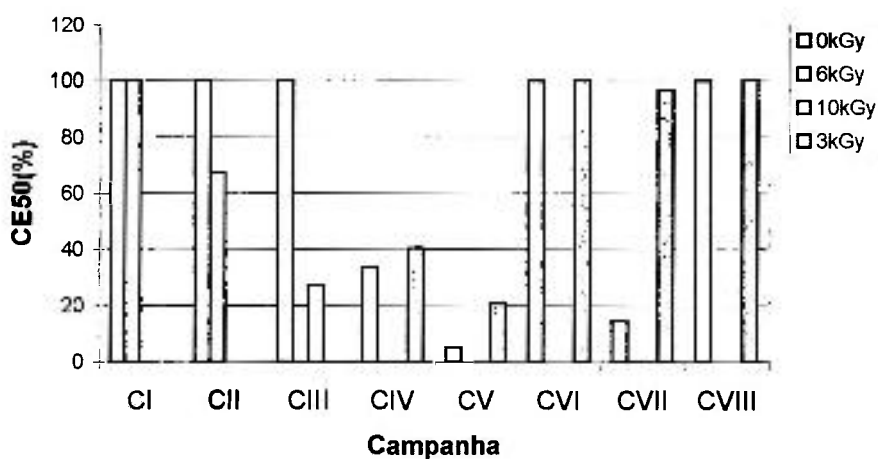


Figura 26 - Valores de CE50 obtidos nas campanhas do Efluente Final para *D.similis*

Quando Borrely, (2001) determinou a toxicidade do efluente final (Ef F) da ETE – Suzano com a *D. similis*, o valor da CE50(%) igual a 2,07% foi considerado muito baixo, por se tratar de um efluente secundário, o mesmo foi observado no teste com a bactéria *V.fischeri* (CE50(%) > 45,45). Nesse caso a *Daphnia similis* se mostrou mais sensível que a bactéria *V.fischeri*. Porém, após a aplicação do feixe de elétrons com a dose 10kGy houve redução importante da toxicidade aguda, evidenciando, assim a eficiência da radiação ionizante.

Já, o efluente final (Ef F) da ETE – Suzano avaliado neste trabalho três anos após o trabalho de Borrelly, não apresentou toxicidade aguda para a bactéria *V. fischeri*, e após o tratamento por feixe de elétrons ocorreu a elevação da toxicidade nas campanhas CII, CIII, CVII e CVIII. No teste de toxicidade aguda com a *D. similis*, o efluente final (não irradiado) apresentou toxicidade em três campanhas (CIV, CV e CVII). Após o tratamento por radiação ionizante houve redução da toxicidade, porém nas campanhas (CII e CIII) a irradiação induziu a elevação da toxicidade para a *D. similis*. Neste trabalho, tanto a *D. similis*, quanto a bactéria se mostraram sensíveis ao tratamento por feixe de elétrons..

Em um trabalho realizado por Thompson & Blatchley (1998), a utilização do cloro na desinfecção de efluentes domésticos induziu a elevação da toxicidade aguda ao organismo *Ceriodaphnia dubia*, em comparação ao tratamento com radiação gama.

5.5 Eficiência da radiação ionizante na redução da toxicidade aguda

A Tabela 18 e as Figuras 27 e 28 apresentam os percentuais de redução de toxicidade aguda com a *Daphnia similis* e com a bactéria *Vibrio fischeri* que foram obtidos após a aplicação da radiação ionizante nas amostras em oito campanhas realizadas.

Os **efluentes da indústria** quando submetidos à dose de radiação 50,0kGy apresentaram percentual de redução de 82,3% a 94,5% no teste com a bactéria *V. fischeri* e de 68,6% a 92,5% no teste de toxicidade aguda com a *D. similis*. Com a dose 20kGy o percentual de redução obtido nos dois testes foi de 69,39% e 73,08% respectivamente. Nos dois testes os organismos-teste se mostraram sensíveis ao tratamento com a dose 50,0kGy (Figuras 27 e 28).

Tabela 18- Eficiência da radiação na redução da toxicidade

Campanha	Dose de Radiação (kGy)	EF IND		GG e GM		Guaió		Ef F	
		Redução (%)		Redução (%)		Redução (%)		Redução (%)	
		V. f.	D.s.	V. f.	D.s.	V. f.	D.s.	V. f.	D.s.
C I	6,0	43,00	-53,80	49,00	71,00			0	0
	10,0	-	-	-	-	N.A.	N.A.	-	-
	20,0	70,00	73,0	-	-			-	-
C II	6,0			78,00	90,00	40,00	44,40	-216,00	-48,00
	10,0	N.A.	N.A.	-	-	-	-	-	-
	20,0			-	-				
C III	6,0	-	-	-	-	-	-	-153,00	-58,20
	10,0	70,00	-	74,50	72,20	68,20	-58,20	-	-
	20,0			-	-	-	-	-	-
	50,0	86,67	-7,91	-	-	-	-	-	-
C IV	3,0			-	-	-	-	0	17,24
	10,0	N.A.	N.A.	37,30	82,80	30,70	91,40	-	-
	20,0			-	-	-	-	-	-
	50,0			-	-	-	-	-	-
C V	3,0	-	-	-	-			0	-58,33
	10,0	-	-	81,00	44,90	N.A.	N.A.	-	-
	20,0			-	-			-	-
	50,0	94,50	88,80	-	-			-	-
C VI	3,0	-	-	-	-			0	0
	10,0	-	82,50	45,50	35,00	N.A.	N.A.	-	-
	20,0			-	-			-	-
	50,0	94,80	92,50	-	-			-	-
C VII	3,0	-	-	-	-			0	0
	10,0	-	-	59,93	60,30	N.A.	N.A.	-	-
	20,0			-	-			-	-
	50,0	82,30	68,60	-	-			-	-
C VIII	3,0	-	-	-	-			85,5	0
	10,0	-	-	57,43	60,44	N.A.	N.A.	-	-
	20,0			-	-			-	-
	50,0	-34,90	0	-	-			-	-

N.A.: não analisado

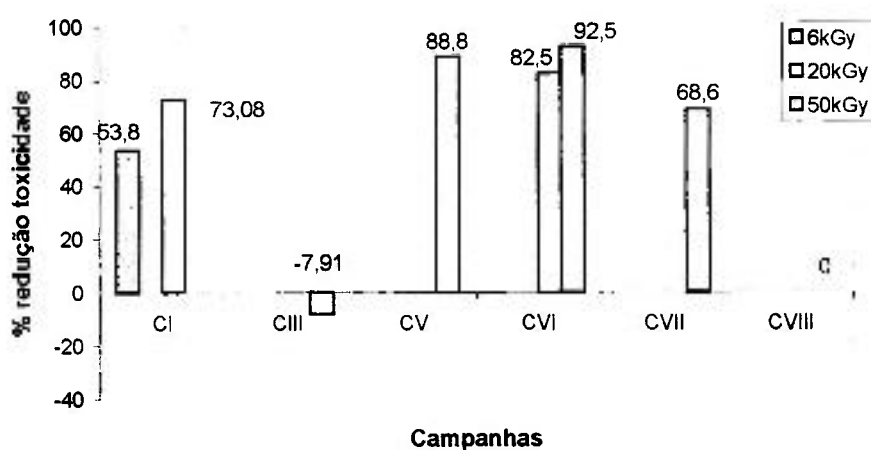


Figura 27 - Redução da toxicidade aguda (*D.similis*) dos Efluentes Industriais tratados pela Radiação Ionizante.

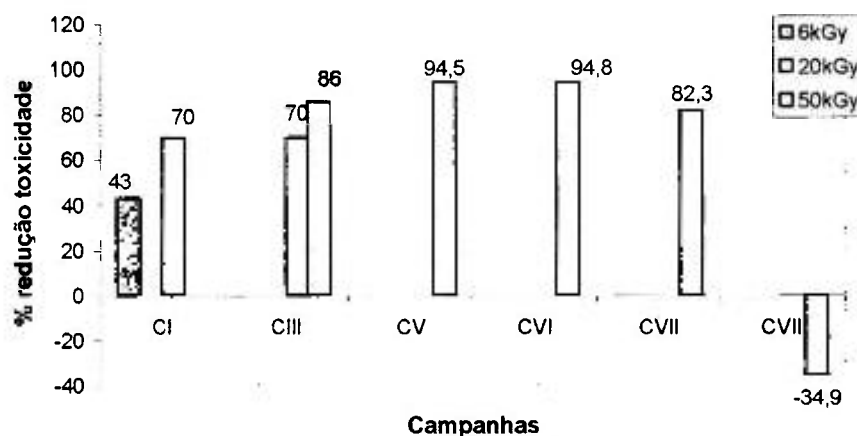


Figura 28 – Redução da toxicidade aguda (*V.fischeri*) dos Efluentes Industriais tratado pela Radiação Ionizante

Os resultados demonstram que a dose 50kGy para o efluente industrial foi mais eficiente na redução da toxicidade, do que as doses 6kGy e 20kGy. Embora, a aplicação da dose 50kGy tenha produzido toxicidade aguda, para a *D.similis*, na campanha CIII, e para a bactéria *V.fischeri* na campanha CIV, conforme apresentado nas Figuras 29 e 30. De acordo com o trabalho realizado por Duarte (1999) a formação de ácidos orgânicos

como subprodutos da degradação dos compostos orgânicos após a irradiação dos efluentes, pode justificar o aumento da toxicidade para os organismos uma vez que esses compostos são responsáveis pela redução dos valores de pH.

A redução da toxicidade obtida no efluente industrial está associada à redução de compostos inorgânicos e orgânicos que representam boa parte desses contaminantes (tri e percloroetileno, metil-isobutil-cetona, benzeno, tolueno, xileno e fenol). Esses contaminantes foram quantificados e tratados por irradiação no trabalho realizado por Duarte (1999).

Os efluentes da grade grossa e grade média obtiveram percentuais de redução entre 37,3% e 81% nos testes com a bactéria *Vibrio fischeri* e percentuais de redução entre 35% e 90% com testes com o microcrustáceo *D. similis*, após serem submetidos às doses 6,0kGy e 10,0kGy de radiação, Tabela 18 e Figuras 29 e 30.

Os dois organismos-teste apresentaram a mesma resposta nos testes de toxicidade para a dose 10,0kGy. Já, nos testes realizados com a dose 6,0kGy o percentuais de redução obtidos foram de 49% para o teste com a bactéria *V. fischeri* e 54,2% para o teste com a *D. similis*

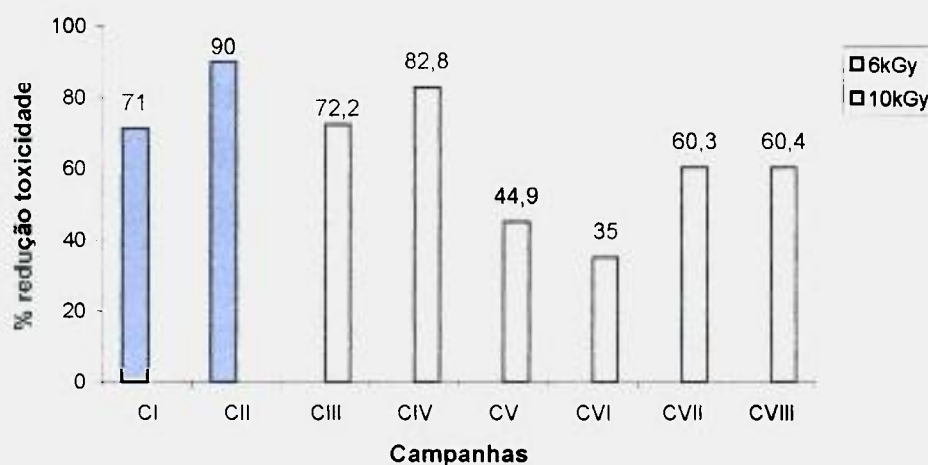


Figura 29 - Redução da toxicidade aguda (*D. similis*) dos Efluentes Grade Grossa e Grade média tratado pela Radiação Ionizante.

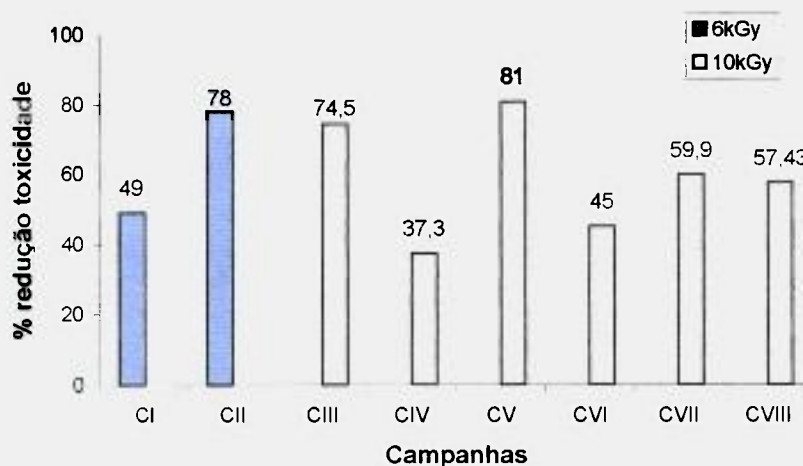


Figura 30 - Redução da toxicidade aguda (*V.fischeri*) dos Efluentes Grade Grossa e Grade média tratado pela Radiação Ionizante.

Na avaliação da toxicidade aguda do **efluente Guaió** com o microcrustáceo *Daphnia similis*, cujas doses aplicadas foram 6,0kGy e 10,0kGy, o percentual de redução obtido foi de 44% e 91%, sendo que a irradiação induziu à toxicidade da amostra (CIII) provavelmente decorrente de um possível subproduto formado durante o tratamento. A dose 6kGy quando aplicada aos efluentes do ponto Guaió resultou em respostas do ensaio de toxicidade muito próximas para os dois organismos-teste, enquanto a amostra irradiada com 10kGy mostrou maior variabilidade na redução da toxicidade (Figuras 31 e 32).

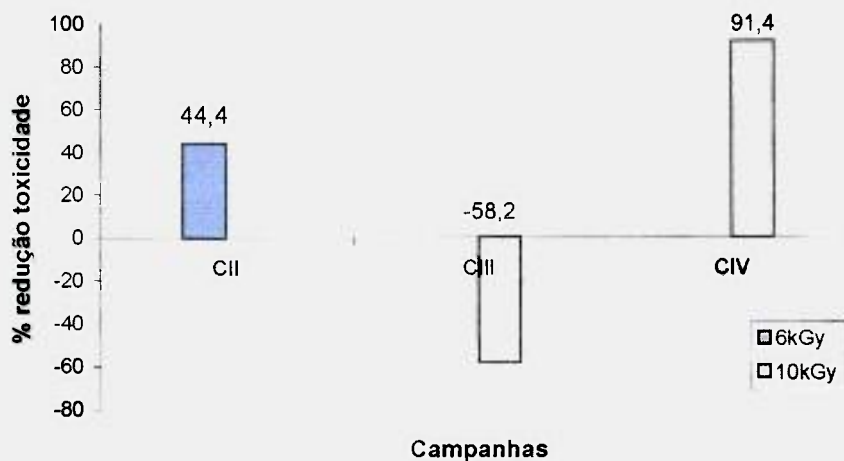


Figura 31 - Redução da toxicidade aguda (*D. similis*) dos Efluentes Guaió tratado pela Radiação Ionizante.

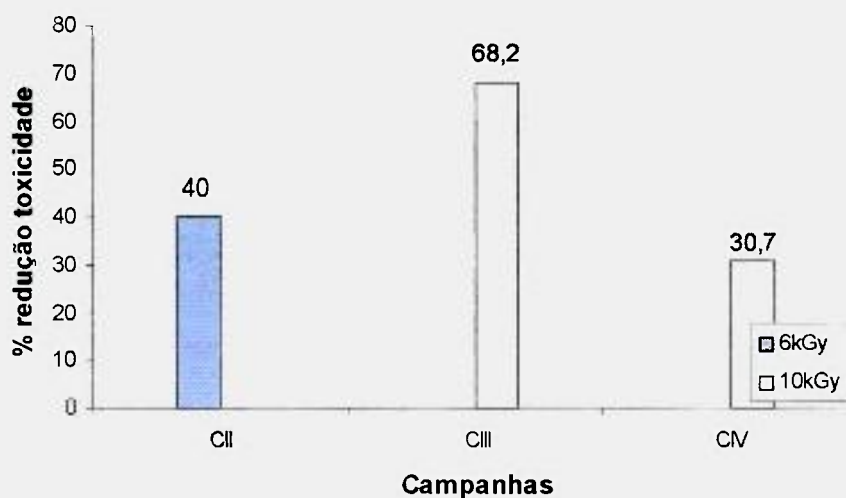


Figura 32 - Redução da toxicidade aguda (*V. fischeri*) dos Efluentes Guaió tratado pela Radiação Ionizante.

As amostras de **efluente final** (não irradiadas) não apresentaram toxicidade em nenhuma nas oito campanhas realizadas com a bactéria *V. fischeri*. Porém, após as amostras das campanhas (CII, CIII, CVII e CVIII) serem submetidas às doses 3kGy, 6kGy e 10kGy de irradiação, houve indução da toxicidade aguda para a bactéria *V. fischeri*. No teste de toxicidade aguda com a *Daphnia similis*, os efluentes (Ef F) irradiados com a doses 3kGy e 6kGy apresentaram elevação da toxicidade nas campanhas CII, CIII, e nas

campanhas CIV, CV e CVII o tratamento por feixe de elétrons melhorou a qualidade dos efluentes, conforme apresentado na Tabela 18 e Figuras 33 e 34.

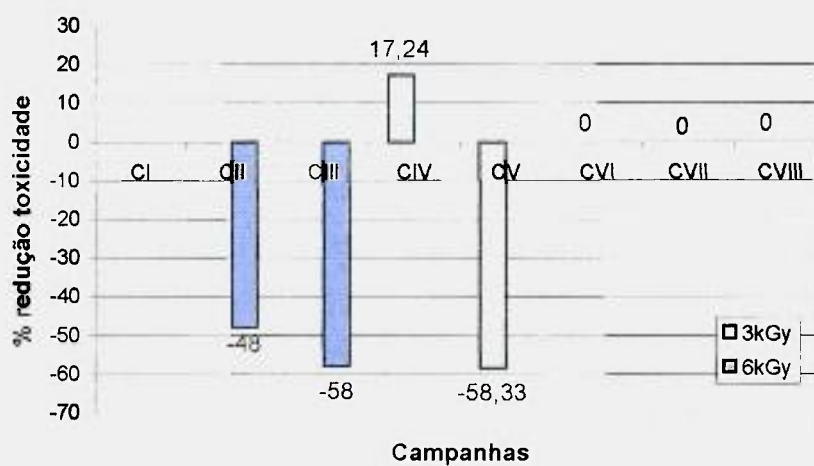


Figura 33 - Redução da toxicidade aguda (*D. similis*) dos Efluentes Final tratados pela Radiação Ionizante.

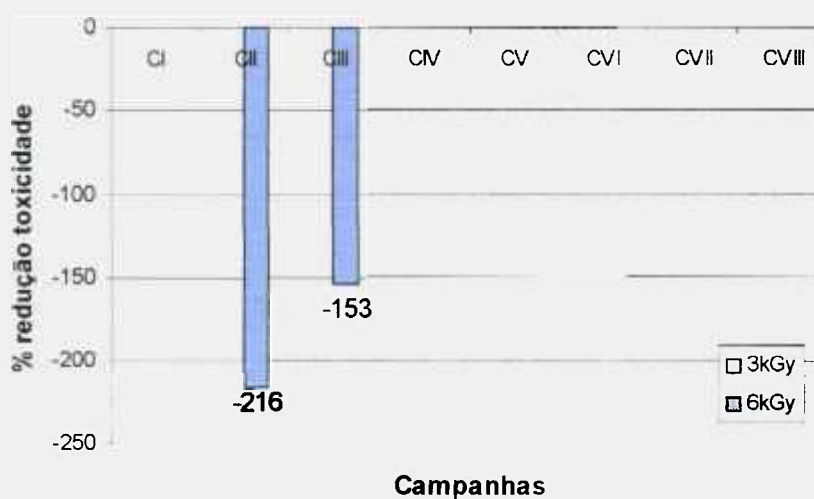


Figura 34 - Redução da toxicidade aguda (*V. fischeri*) dos Efluentes Final tratados pela Radiação Ionizante.

5.6 Remoção da toxicidade por meio da Aeração

As amostras dos efluentes industriais foram subdivididas e submetidas à aeração por até 60 minutos e resultaram em seis alíquotas. As amostras extraídas foram avaliadas por meio de ensaios de toxicidade aguda com a bactéria *V. fischeri*. À medida que a amostra A1 perdeu espuma pela aeração, as alíquotas resultavam em unidades de toxicidade inferiores, conforme dados apresentados na Tabela 19. Assim, de 104,71 unidades tóxicas passaram a 13,53 unidades tóxicas após 60 minutos de aeração. Ainda na Tabela 19 são apresentados os percentuais de redução de toxicidade obtidos a partir da aeração do efluente industrial, durante a campanha V, bem como na Figura 35.

Tabela 19 - Redução da toxicidade aguda em amostras de efluente industrial (campanha V).

Amostras	Tempo de aeração	CE50(%)	UT	Redução (%)
A1 (amostra bruta)	0	0,9556	104,71	-
A2	20 min	2,912	34,34	67,20%
A3	40 min	7,078	14,12	86,51%
A4	60min	7,39	13,53	87,07%
A5	(Soma das espumas)	1,558	64,18	38,70%
A6	(Resíduo final)	0,4971	201,1	-92,05%

Após a aeração foi obtida significativa redução de toxicidade aguda possivelmente devido à eliminação dos surfactantes, presentes no efluente, na forma de espuma (frações A2, A3 e A4). Os percentuais de redução da toxicidade obtidos com a aeração para as diferentes alíquotas, pode estar também associada à perda de compostos orgânicos voláteis e ainda aos compostos tóxicos associados à espuma estão representados na fração A6. Nessa fração observou-se a elevação da toxicidade que foi praticamente duplicada (104,71 unidade tóxica para 201,1).

No geral, a fração A6 apresentou maior toxicidade devido principalmente à concentração de resíduos tóxicos que permaneceram na amostra após o processo de

aeração, resultando em uma toxicidade duas vezes superior à inicial A1 e num percentual de redução de toxicidade negativo. A alíquota A5 foi formada a partir do total da espuma recolhida no final da aeração. A toxicidade apresentada por essa alíquota corresponde aos surfactantes presentes e outros compostos tóxicos também retirados pela aeração.

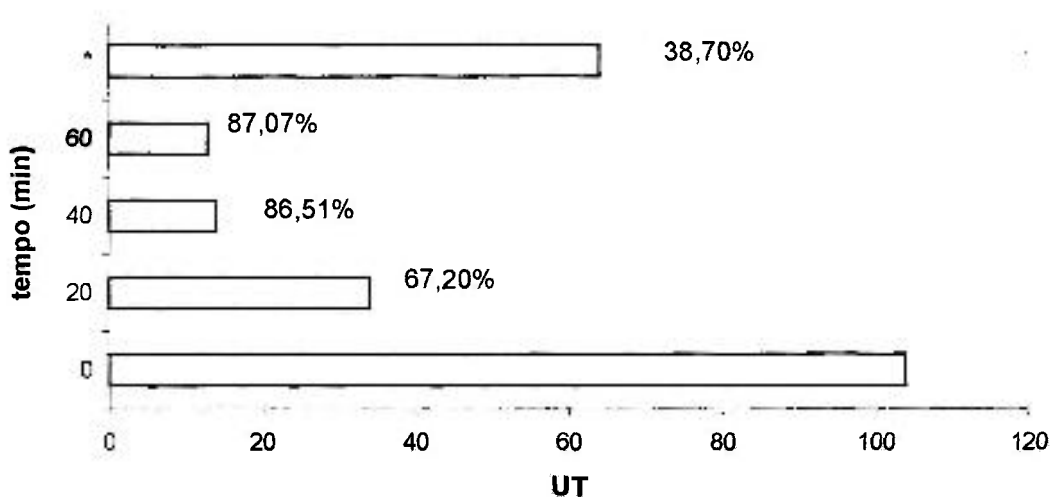


Figura 35 – Redução de Unidade Tóxica após a aeração (campanha V). (-) soma de todas as alíquotas.

A Tabela 20 e a Figura 36 apresentam os percentuais de redução obtidos após fracionamento da amostra do efluente industrial da campanha VII, por processo de aeração. Nesse segundo experimento de aeração também foram obtidos elevados percentuais de redução da toxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri*.

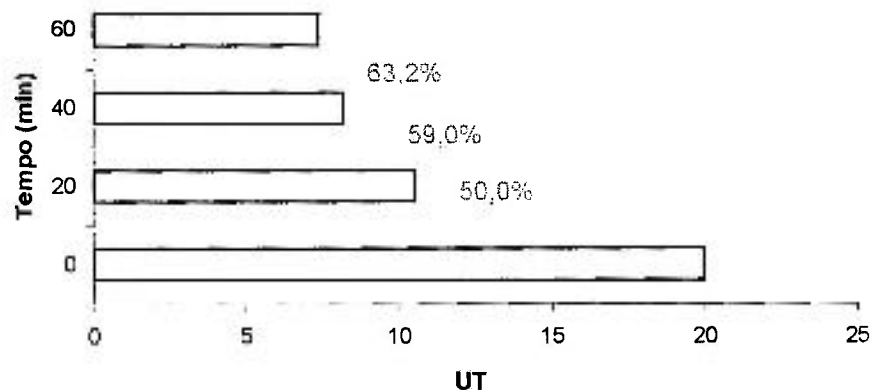


Figura 36 - Redução da Unidade Tóxica após a aeração (campanha VII).

Tabela 20 - Redução da toxicidade aguda em amostras de efluente industrial

Amostras	Tempo de aeração	CE50 (%)	UT	Redução (%)
A1 (bruta)	0	5,069	20	-
A2	20 min	9,515	10,5	50,00%
A3	40 min	12,20	8,19	59,00%
A4	60min	13,57	7,36	63,20%
A5	(Resíduo final)	2,334	42,9	-

De uma forma geral, a aeração por 20 minutos contribuiu com aproximadamente 50,00% a 67,20% de redução da toxicidade, enquanto que em 40 e 60 minutos a redução obtida foi de 59,00% a 86,51% e 63,20% a 87,07%, respectivamente.

A partir desses experimentos foi possível conhecer a fração tóxica dos efluentes industriais que é devida à presença de surfactantes, que corresponde a 38,70%, considerando ainda a toxicidade de outros compostos tóxicos associados às frações, isto é, à espuma.

5.7 Ensaio de Toxicidade Aguda com as Substâncias de Referência

5.7.1 Organismo-teste *Vibrio fischeri* - Fenol

Os ensaios de toxicidade aguda com o organismo-teste *Vibrio fischeri* foram acompanhados por ensaios com a substância de referência fenol, em 15 minutos de exposição. Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 21, foram utilizados para a elaboração da carta-control (Figura 37).

Tabela 21 - Toxicidade aguda do fenol ao organismo *V. fischeri*.

Teste	C ₆ H ₆ O		
	CE(I)50mg/L	Intervalo	FC
1	21,39	15,06 – 30,38	0,8624
2	15,35	12,98 – 18,16	0,8880
3	30,14	24,23 – 37,48	0,8202
4	15,67	12,58 – 19,52	0,9121
5	16,47	9,77 – 27,78	0,8295
6	17,72	15,6 – 20,14	0,8568
7	15,88	11,35 – 22,21	0,7674
8	17,34	12,34 – 24,96	0,9786
9	19,33	17,68 – 21,13	0,8662
10	21,13	19,85 – 22,49	1,0148
11	18,83	10,64 – 33,32	0,7117
12	13,83	9,01 – 21,23	0,9395
X ± s = 18,59mg/L ± 4,31			
Faixa de sensibilidade (mg/L): 13,83 a 30,14			
Coefficiente de Variação: 23,2%			

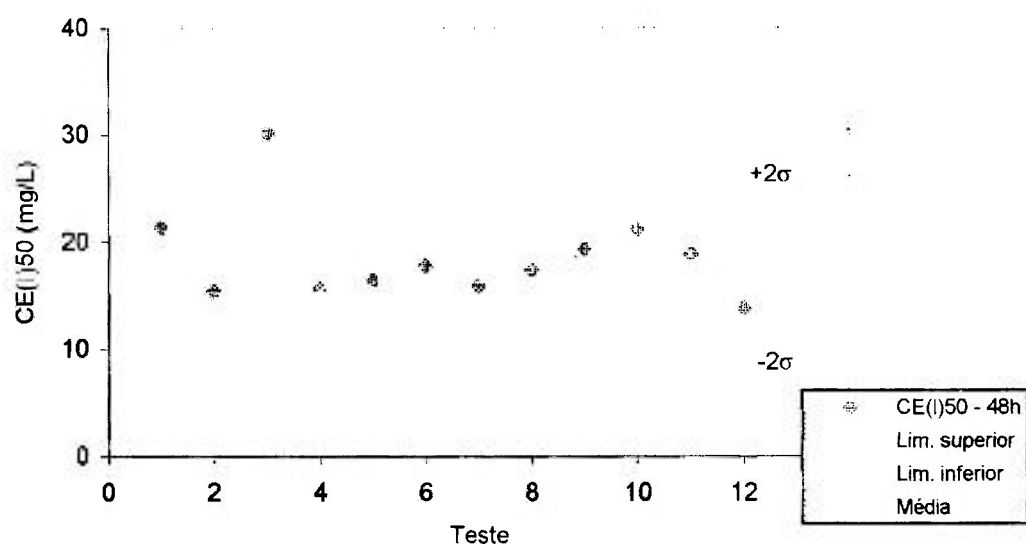


Figura 37 - Sensibilidade do organismo *V. fischeri* ao fenol.

Os resultados obtidos de CE(I)50 variaram entre 13,83mg/L e 21,39mg/L, sendo que o teste 3 apresentou valor acima do limite superior; os ensaios realizados nesse período foram desprezados. O valor médio obtido foi igual a 18,59mg/L. Este valor esteve próximo de já encontrados por outros autores, como Borrely et al. (2002), cujos valores obtidos estiveram entre 19,75mg/L e 26,22mg/L. Os ensaios com a substância de referência permitiram a validação dos ensaios realizados com a bactéria para os efluentes.

5.7.2 Organismo-teste *Daphnia similis* – Dicromato de Potássio

Os ensaios de toxicidade aguda com o organismo-teste *Daphnia similis* foram acompanhados por ensaios com a substância de referência dicromato de potássio, em 48 horas de exposição. Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 22, foram utilizados para a elaboração da carta-control (Figura 38).

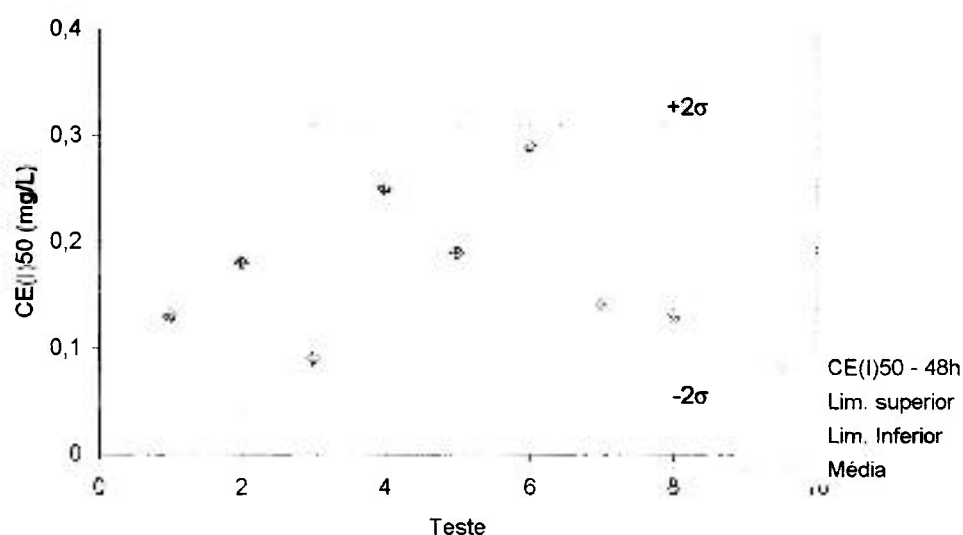
Tabela 22 - Toxicidade aguda do dicromato de potássio ao organismo *D. similis*.

Teste	K ₂ Cr ₂ O ₇ (48h)	
	CE(I)50mg/L	Intervalo
1	0,13	0,11 – 0,15
2	0,18	0,07 – 0,11
3	0,09	0,08 – 0,11
4	0,25	0,20 – 0,28
5	0,19	0,16 – 0,34
6	0,29	0,13 – 0,45
7	0,14	0,12 – 0,18
8	0,13	0,10 – 0,18

$X \pm s = 0,18 \text{ mg/L} \pm 0,07$

Faixa de sensibilidade (mg/L): 0,09 a 0,29

Coefficiente de Variação: 39,0%

Figura 38 - Sensibilidade do organismo *D. similis* ao dicromato de potássio.

Os resultados de CE(I)50 obtidos variaram entre 0,09mg/L e 0,29mg/L. O valor médio obtido foi igual a 0,18mg/L. Este valor esteve próximo ao valor obtido por Borrelly (2001), de 0,17m. Esse resultado garantiu a qualidade dos ensaios realizados com a *Daphnia similis*.

5.8 Avaliação do pH dos efluentes

5.8.1 pH

As Figuras 39, 40, 41 e 42 apresentam os valores de pH de Efluentes Industriais, Grade Grossa e Grade Média, Guaió e Final, irradiados e não irradiados, obtidos nas diferentes campanhas.

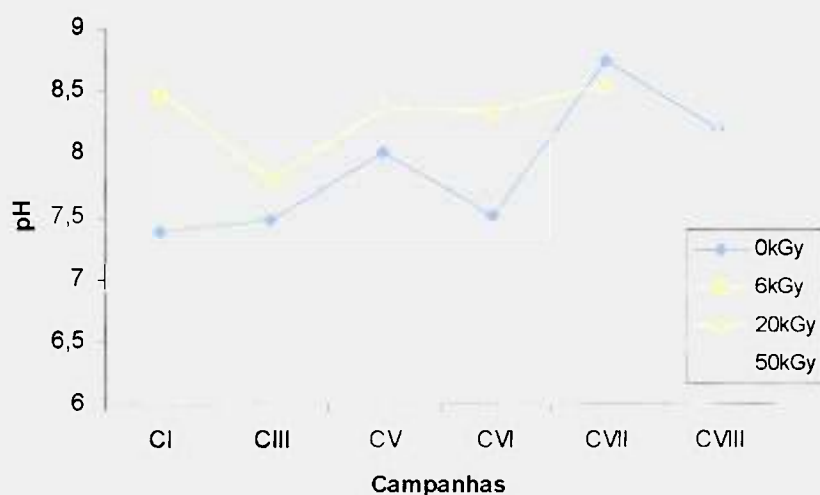


Figura 39 - pH determinado em amostras de efluentes industriais em função da dose de radiação.

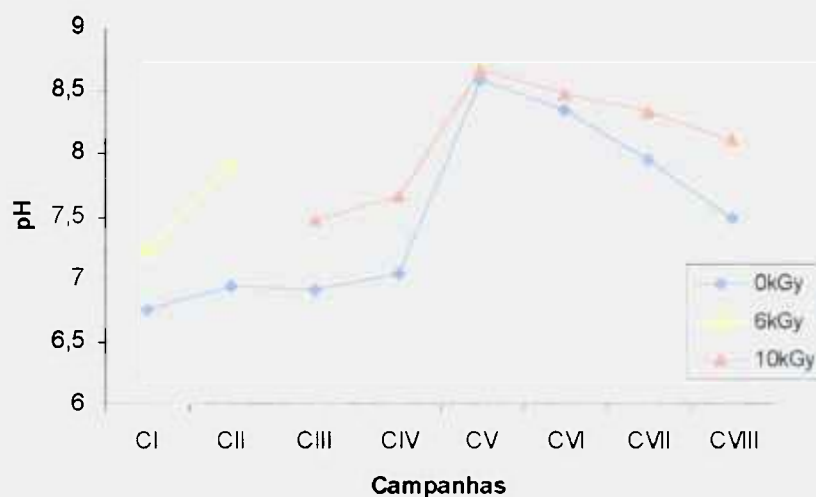


Figura 40 - pH determinado em amostras de efluentes GG e GM em função da dose de radiação.

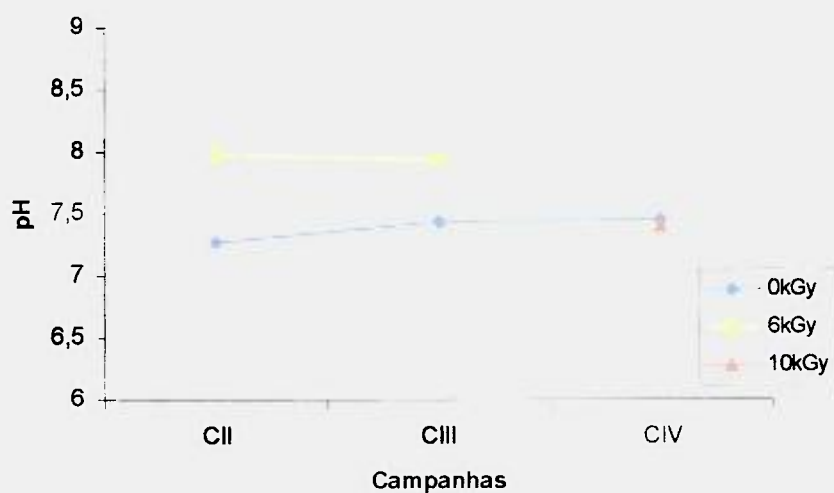


Figura 41 - pH determinado em amostras de efluente Guaió em função da dose de radiação.

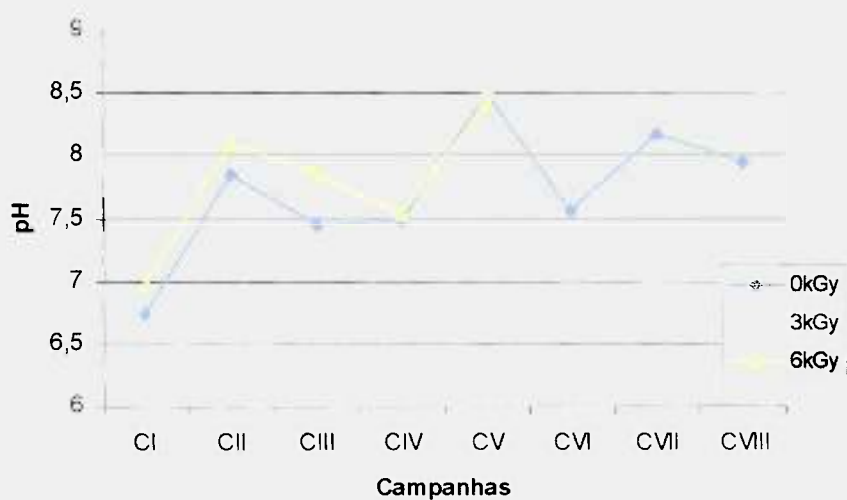


Figura 42 - pH determinado em amostras de efluente final em função da dose de radiação.

O pH (potencial hidrogeniônico) é um parâmetro importante para organismos aquáticos que vivem normalmente em condições de neutralidade. Alterações nos valores de pH podem influenciar na eficiência das estações de tratamento biológico de efluentes, uma vez que os valores de pH ideais para a atividade biológica dos lodos ativados estão entre 5,0 e 9,0 (Branco, 1996). Os resultados obtidos indicam que o pH das amostras dos efluentes, durante o processo de irradiação, não sofreu alterações significativas,

permanecendo entre os valores 6,5 e 9,0. Esse resultado é importante considerando a possibilidade de utilização da radiação ionizante como um pré-tratamento de efluentes em um tratamento combinado com o biológico.

Além disso, os valores de pH obtidos após a irradiação estiveram dentro dos limites ideais para a sobrevivência dos organismos-teste utilizados, entre 5,0 e 9,0 (Kaiser & Palabrica, 1991; ABNT, 1993), não influenciando na avaliação da toxicidade aguda dos efluentes.

Com relação à presença de surfactantes em estações de tratamento, a biodegradação desses compostos causa redução dos valores de pH devido à formação de substâncias ácidas, como o ácido carboxílico, que é um subproduto do tratamento biológico. O LAS quando presente em concentrações acima de 20 mg/L em estações de tratamento convencional pode alterar as condições das culturas de bactérias durante o tratamento biológico. Isto porque concentrações altas de LAS irão provocar a queda do pH alterando o meio, prejudicando desse modo o processo de degradação aeróbico. (Scott & Jones, 2000).

A maioria dos detergentes é rico em fósforo que auxiliam os surfactantes no controle do pH, porém, o fósforo em excesso provoca aumento na produção de algas e de organismos anaeróbios nos corpos hídricos e em estações de tratamento e como consequência redução do zooplâncton (Branco, 1996).

Por outro lado, a irradiação dos efluentes contribui com uma grande redução da concentração dos surfactantes aniônicos, o que foi observado nesse trabalho, sem causar acidificação do meio, além de contribuir também com a redução da toxicidade aguda.

5.9 Considerações Finais - Aplicação da Tecnologia e Viabilidade do Processo

Os elevados valores de toxicidade determinados nos afluentes da ETE Suzano e em todos os efluentes industriais demonstram a importância de se utilizar um tratamento preliminar que reduza a carga tóxica que entra na estação e que reduza o tempo de permanência do efluente no interior da estação de tratamento.

A aplicação do processo de oxidação pela radiação ionizante na degradação e redução da toxicidade de efluentes que contenham ou não surfactantes é uma alternativa

para a melhoria da qualidade das águas e efluentes. A radiação ionizante quando utilizada como um pré-tratamento de efluente reduz a chance do surfactante voltar aos corpos hídricos e conseqüentemente de causar danos aos organismos aquáticos e ao homem. Além disso, diversos estudos têm demonstrado as mais variadas aplicabilidades e o custo competitivo dessa moderna tecnologia.

A radiação para o tratamento de efluentes já vem sendo aplicada em vários países, entre os quais, Estados Unidos, Japão, Áustria, Alemanha, Itália, Coréia e outros. Na Coréia, foi instalada uma unidade completa para atender um complexo de 180 indústrias do setor de coloração de tecidos (tipo de atividade industrial que gera efluentes com altos riscos ambientais: agentes tóxicos e mutagênicos, além da cor).

A maioria dos processos de tratamento de esgoto, principalmente os de origem industrial, nem sempre apresenta boa eficiência e são de alto custo. Os métodos tradicionais nas estações de tratamento requerem a introdução de outras substâncias, como cloro para a desinfecção, o cloreto férrico ou polímeros para a separação de lodos e outros reagentes químicos para o tratamento de efluentes industriais (Sampa, 2004).

Outra técnica é a do carvão ativado, que tem um custo competitivo com a radiação, mas com a desvantagem de gerar sólidos que precisam ser regenerados ou descartados na natureza de alguma forma. A grande vantagem da tecnologia por radiação ionizante em relação às convencionais é que ela não gera resíduos em seu processo, portanto não degrada o meio ambiente. Além disso, não há nenhum risco de se gerar material radioativo porque o tipo de radiação utilizada não interfere no núcleo das moléculas da água (Sampa 2004).

Segundo Rela (2003) a estimativa de custos da técnica de irradiação por feixe de elétrons em efluentes depende do custo unitário do tratamento, que por sua vez depende da eficiência do processo e dos equipamentos e instalações necessárias para a sua utilização. O cálculo do custo unitário de processamento é obtido dividindo-se o custo operacional da planta de irradiação pela quantidade processada. Para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos e de concentrações elevadas, requerendo doses acima de 5kGy, o acelerador de elétrons com energia de 1,5MeV é o mais indicado. O custo unitário dos sistemas de irradiação estimados por Rela (2003), na degradação de concentrações de 5000 mg/L de compostos orgânicos e capacidade de processamento de 576ton/dia, a dose necessária para obter-se uma eficiência de 80% é de 5kGy e o custo unitário é de US\$2,7/m³. Comparando-se o tratamento por irradiação com o tratamento por UV/O₃ oxidação, o custo unitário da técnica por UV/O₃ oxidação é de US\$ 0,17 para uma faixa de concentração de 900ppm e capacidade de

processamento de 240ton/dia. Segundo Rela (2003) pelo fato de que diferentes tecnologias possuem desempenho econômico único, torna-se difícil uma comparação entre elas.

Neste trabalho, a eficiência da irradiação para a redução da toxicidade em efluentes críticos ficou comprovada, bem como a sugestão das doses de radiação que poderiam vir a ser aplicadas.

6. CONCLUSÃO

- Foi possível evidenciar toxicidade aguda elevada nos afluentes da ETE Suzano, pelos valores de CE50 (%) inferiores a 5,0% obtidos em todos os efluentes industriais e inferiores a 30% no afluente da ETE (classificação muito tóxicos).
- A maior fração de toxicidade aguda do efluente industrial é devida a compostos orgânicos e inorgânicos, sendo o surfactante aniônico responsável por aproximadamente 40% da toxicidade total.
- A sensibilidade dos dois organismos-teste foi muito próxima para a maioria dos ensaios.
- A eficiência da irradiação para a degradação do surfactante foi de 75,98% para o efluente da indústria, e entre 71,80% e 82,77% para os afluentes da estação.
- O processo da radiação aplicado ao efluente industrial resultou em uma eficiência de 43% a 94,80% na redução da toxicidade aguda para a daphnia e para a bactéria *V.fischeri*. Para os afluentes a eficiência do processo variou de 30% a 91,40%. A mesma eficiência não foi verificada para o tratamento do efluente final.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Implementar novas metodologias para a determinação de surfactantes em efluentes complexos.
- Verificar os possíveis compostos formados pela irradiação que causaram elevação da toxicidade em alguns experimentos.
- Inserir avaliação de efeitos crônicos para estudos que envolvam o efluente final.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABD-ALLAH, A. M. A.; SRORR, T. Biodegradation of anionic surfactants in the presence of organic contaminants. **Wat. Res.** v.32, n. 3, p. 944-947, 1998.
- AIDAR, E.; KUTNER, T. C. S. S.; NISHIHARA, L; SCHINKE, K. P.; BRAGA M. C. C.; FARAH, R. E.; KUTNER, M. B. B. Marine Phytoplacton Assays: Effects of Detergentes. **Mar. Environ. Res.**, v. 43, n. 1, p. 55-59, 1995.
- ALEM S. P.** Estudos dos fatores que influenciam no desempenho do processo dos lodos ativados – Determinação de parâmetros de projetos para esgotos predominantemente doméstico. **I Curso Internacional sobre controle da poluição das águas.** Agência Nacional de Cooperação. 79 p., 1995.
- ALTENBURGER, R.; BOEDEKER, W. FAUST, M.; GRIMME, L. H. Regulations for combined effects os pollutants: from risk assessment in aquatic toxicology. **Food Chem. Toxicol.**, v. 34, p. 1155-1157, 1996.
- AMERICAM PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 17^{ed.}, APHA, AWWA, WEF, New York, 1989.
- ARAUJO, R. P. A. **Toxicologia Aquática: Metodologias e Aplicação.** Apostila do curso Diagnóstico de Ecossistemas Aquáticos. São Paulo: Faculdade de Saúde Pública - USP, 2002. (Dado não publicado).
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade aguda – Método de Ensaio com *Daphnia* spp (Cladocera, Crustácea).** ABNT, 1993. (NBR 12713).
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade aguda – Método de Ensaio com *Daphnia* spp (Cladocera, Crustácea).** ABNT, 2004. (NBR 12713).
- AZEVEDO, S.M.F.O. Cianobactérias Tóxicas: Causas e Conseqüências para Saúde Pública. **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento.** v. 3, n. 2, 2001.
- BADARÓ-PEDROSO, C. **Avaliação dos efeitos e identificação da toxicidade da água de produção de petróleo sobre algumas espécies marinhas.** 1999. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos.
- BAILEY, H. C.; KRASSOL, R.; ELPHICK, J. R.; MULHALL, ANN-MAREE; HUNT, P.; TEDMANSON, L.; LOVELL, A. Whole effluent toxicity of sewage treatment plants in the Hawkesbury-Nepean Watershed, New South Wales, Austrália, to *Ceriodaphnia dubia* and *Selenastrum capricornutum*. **Environ. Toxicology and Chemistry.** v. 19(1), p. 72-81, 2000.
- BAMSOO, H.; KO, J.; KIM, J.; KIM, Y.; CHUNG, W. MAKAROV, I.E.; PONOMAREV, A. V.; PIKAEV, A. K. Combined electron-beam and biological treatment of dyeing complex wastewater. Pilot plant experiments. **Radiation Physics and Chemistry.** v. 64, p. 53-59, 2002.
- BARBIERI, E.; NGAN, P. V.; GOMES, V. Efeito do LAS-C₁₂ no metabolismo de retina de tainhas em função da temperatura em três salinidades. In:

Ecotoxicologia: Perspectivas para o Século XXI. Rima Editora: São Carlos, 2000.

BERTOLETTI, E.O. **O monitoramento ecotoxicológico no Estado de São Paulo.** Anais do Congresso Brasileiro de ecotoxicologia. Florianópolis, outubro de 2004.

BLY, J. H. **Electron beam processing.** Yardley, Pennsylvania, 1988.

BORRELY, S. I. **Avaliação da redução da toxicidade de efluentes tratados por irradiação com feixe de elétrons, por meio de testes de toxicidade aguda.** 2001. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP, São Paulo.

BORRELY, S. I. **Desinfecção de esgotos por radiação.** Apostila – IPEN, 2001.

BORRELY, S. I. **Tratamento de esgoto sanitário com o uso de acelerador de elétrons.** 1995. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP, São Paulo.

BOSQUILHA, G. E. **Estudo da distribuição de surfactantes e de polifosfatos no Sistema Estuarino de Santos/São Vicente e Baía de Santos (SP, Brasil) e avaliação das metodologias aplicadas.** 2002. Dissertação (Mestrado) – Instituto Oceanográfico – USP, São Paulo.

BOTELHO, M. J. C. **Zooplâncton.** São Paulo, SP, Faculdade de Saúde Pública-USP. Apostila. 2002. 22 p.

BRAGA, E. S. **Bioquímica Marinha e efeitos da poluição nos processos bioquímicos.** 2ª edição. São Paulo, SP: FUNDESPA, 2002. 93p.

BRAILE, P. M. & CAVALCANTE, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais.** São Paulo, CETESB, 1979. 764 p.

BRANCO, S. M. **Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária.** São Paulo, CETESB/ASCETESB, 3ª ed., 1986. 640 p.

BRUNNER, P. H.; CAPRI, S.; MARCOMINI, A.; GIGER, W. Occurrence and behaviour of Linear alkylbenzenesulphonates in sewage and sewage sludge treatment. *Wat. Res.*, v.22 , n. 12, p.1465-1472, 1988.

BULICH, A. A. A practical and reliable method for monitoring the toxicity of aquatic samples. *Process. Biochem.*, March/April, 45-47, 1982.

CETESB/JICA - **Japan Internacional Cooperation Agency/ABC** – Agência Brasileira de Cooperação, 79 p., 1995.

CETESB L5. 018. São Paulo. **Água – Teste de toxicidade aguda com *Daphnia similis*.** Claus, 1876 (Cladocera, Crustácea). 1986. 27 p. (Método de Ensaio).

CETESB L5.122. São Paulo. – **Determinação de Surfactantes Aniônicos em Águas. Método do Azul de Metileno.** 1978. 9 p. (Método de Análise).

CETESB L5.227. São Paulo. **Bioensaio de toxicidade aguda com *Photobacterium phosphoreum*, Sistema Microtox.** 1987. (Método de Ensaio).

CETESB. **Métodos para a avaliação da toxicidade de poluentes a organismos aquáticos**. São Paulo. v. 1, 1997.

CETESB. Levantamento de surfactantes encontrados no maio aquático. **Revista Ambiente**. vol 1, n 1, 1991.

CHERBAKIAN, E. H. **Estudo comparativo de sistemas de aeração para uma estação de tratamento de esgotos pelo processo de lodos ativados**. 2001. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002.

CHERBAKIAN, E. H. **Informações Técnicas sobre a ETE Barueri**. Comunicação pessoal, 2002.

COMÉSTICOS & PERFUMES. A perfumaria funcional: sabão em pó, amaciante e detergente. **Crhodia**, n. 11, 2001.

CSERHÁT, T.; FORGÁCS, E.; OROS, G. Biological activity and environmental impact of surfactants. **Environ. Intern.**, v. 28, p. 337-348, 2000.

DENTEL, S. K.; ALLEN, H. E.; SRINIVASARAO, C.; DIVINCENZO, J. **Effects os surfactants on sludge dewatering and pollutant fate**. Relatório de Projeto – Water Resources Center – University of Delaware, 1993.

DIEHL, J. F. **Safety of Irradiated Foods**. Marcel Dekker Inc, Second Edition New York, 1995. 454 p.

DUARTE, C. L. **Aplicação do Processo Avançado de Oxidação por feixe de elétrons na degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes industriais**. 1999. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP, São Paulo.

EICHHORN, P.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W.; KNEPPER, T. P. Incomplete degradation of linear alkylbenzene sulfonate surfactants in Brazilian surface water and pursuit of their polar metabolites in drinking waters. **Sci. Total Environ.**, v. 284, p. 123-134, 2002.

GOLDSTEIN, E. G.; ZAGATTO, P. A.; ARAUJO, R. P. A.; BERTOLETTI, E. Avaliação dos principais despejos industriais da região da ERQ-Suzano, através de ensaios biológicos. **Revista DAE**, n. 132, p. 42-48, 1983.L

HAN, B.; KO, J.; KIM, J.; KIM, Y.; CHUNG, W.; MAKAROV, I.E.; PONOMARCV, A. V.; PIKAEV, A. K. Combined electron-beam and biological treatment of dyeing complex wastewater. Pilot plant experiments. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 64, p. 53-59, 2002.

HAMATURA, E.; EYSINK, G. J.; BEVILACQUA, J. E. MORAES, R. P. **Enriquecimento das espumas por substâncias químicas como agente de exportação de poluentes no Rio Tiête**. Relatório Técnico. CETESB, 1993.

IPEN. **Meio Ambiente**. Publicação Interna: 1997.

JANSSEN, C.R. E PERSOONE. **Rapid Toxicity screening tests for aquatic biota. Methodology and experiments with *Daphnia magna***. Annual Meeting of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Arlington, p, 11-15,1992.

KAISER, K. L. E.; PALABRICA, V. S. *Photobacterium phosphoreum* Toxicity Data Index. **Water Pollut. Res.**, v. 26 (9), p. 361–431, 1991.

KURUCZ, C. N.; WAITE, T. D.; OTAÑO, S. E.; COOPER, W. J.; NICKELSEN, M. G. A comparison of large-scale electron beam and bench-scale ⁶⁰Co irradiations of simulated aqueous waste streams. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 65, p. 367-378, 2002.

LAMPARELLI, M. C. **O Ambiente Aquático: Características Gerais**. Apostila do curso Diagnóstico de Ecossistemas Aquáticos. São Paulo: Faculdade de Saúde Pública - USP, 2002. (Dado não publicado).

LI, H. Q. & SCHRÖDER, H. F. Surfactants – standard determination methods in comparison with substance specific mass spectrometric methods and toxicity testing by *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri*. **Wat. Sci. Technol.**, v. 42, p. 391-398, 2000.

MADICHIE, C.; GREENWAY, G. M.; MCCREEDY, T. The effects of surfactants on the analysis of organic pollutants in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 392, p. 39-46, 1999.

MALAGRINO, W.; PEREIRA, N.; ROCHA, A. A. Estudos preliminares sobre os efeitos de baixas concentrações de detergentes aniônicos na formação do bisso em *Brachidontes solisianus*. **Revista Ambiente**, v. 1, n. 1, p. 37-40, 1987

MORAES, M. C. F.; BORRELY, S. I.; SAMPA, M. H. O.; OIKAWA, H.; ROMANELLI, M. F. **Redução da Toxicidade de Surfactante Submetido à Irradiação com Feixe de Elétrons. Resultados Preliminares**. In: VI MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS, 2002, Rio de Janeiro. CD –ROM do INAC 2002 International Nuclear Atlantic Conference. 2002. p.E03-1-E03-4.

MORAES, M. C. F.; ROMANELLI, M. F.; SENA, H. C.; SILVA, G. P.; SAMPA, M. H. O.; BORRELY, S. I. Whole acute toxicity removal from industrial and domestic effluents treated by electron beam radiation: emphasis on anionic surfactantes. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 71, p. 463-465, 2004.

MORRISSEY, R. F.; HERRING, C. M. Radiation Sterelization: Past, Prtesent and Future. **J. Physics and Chemistry**. 2002. 63, 217-221.

NAIR, L. M.; SAARI-NORDHAUS, R. Recent developments analysis by ion chromatography. **J. Chromatogr. A**. v. 804, p. 233-239, 1998.

NAVARRO, A. V.; GONZÁLEZ, M. C. R.; LÓPEZ, E. R. Evaliation of *Daphnia magna* as an indicator of toxicity and treatment efficacy of textile wastewaters. **Environment International**, v. 25, p. 619-624, 1999.

NAVARRO, A. V.; SANTIAGO, M. R.; PÉREZ, F. TORRES, R. R.; ABULARACH, T. D.; REYES, J. L. Determination of LC₅₀ from *Daphnia magna* in treated industrial waste waters and non-treated hospital effluents. **Environment International**, vol. 23, n. 4, p. 535-540, 1997.

NIPPER, M. **Avaliação de Toxicidade de Efluentes**. São Paulo. Apostila. 2000.

PAINTER, H. A.; ZABEL, T. F.; The behavior of LAS in sewage treatment. **Tenside Surf. Det.**, v. 26, p. 108-115, 1989.

PAREJO, W. C. A. Informações Técnicas sobre a Aplicação da Radiação Ionizante. Comunicação Pessoal. 2004.

Northern Prairie Wildlife Research Center. **Acute Toxicity of Fire-Control Chemicals, Nitrogenous Chemicals, and Surfactants to Rainbow Trout.** Disponível em: <<http://www.npwrc.esgs.gov/resource/2000/tchem/discuss.htm>>. Acesso em: 09 jun. 2003.

PEREIRA, D. N.; GOLDSTEIN, E. G.; ZAGATTO, P. A.; SASSI, R. Bioensaios: um programa a serviço do controle de poluição. Resultados Iniciais. **Revista Ambiente**, v. 1, n. 1, p. 32-36, 1987.

PEREIRA, D. N. **Biologia e Poluição.** Apostila do Curso Diagnóstico de Sistemas Aquáticos. São Paulo: Faculdade de Saúde Pública – USP, 2002. (Dado não publicado).

PIKAEV, A. Current state of radiation processing. **Russian Chem. Rev.**, v. 64, n. 6, p. 569-598, 1995.

PIKAEV, A. K.; KABOKCHI, S. A.; PUTILOV, V.; VANYUSHKIN, B. M. Combined Electron-Beam and Biological Purification of Industrial Wastewater from Surfactant. **J. Adv. Oxid. Technol.** V.2, n°1, 1997.

PIVELI, R. P. **Qualidade das Águas.** Apostila do curso Qualidade Ambiental I. São Paulo: Faculdade de Saúde Pública – USP, 2002. (Dado não publicado).

PODZOROVA, E. A.; PIKAEV, A.; BELYSHEV, V. A.; LYSENKO, S. L. New data on electron-beam treatment of municipal wastewater in the aerosol flow. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 52. p. 361-364, 1998.

RADOMYSKI, T.; MURANO, E. A, OLSON, D. G., MURANO, P. S. Elimination of pathogens of significance in food by low-dose irradiation: a review. **J. Food Prot.** v. 57, n. 1, p. 73-86, 1994.

RAND, G. M. **Fundamental of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate and Risk Assessment.** 2ª. Edição. Taylor & Francis, 1995.

RELA, P. R. **Desenvolvimento de dispositivo da irradiação para tratamento de fluentes industriais com feixe de elétrons.** 2003. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP, São Paulo.

RIBO, J. M.; ZARUK, B. M.; HUNTER, H.; KAISER, K. L. E. Microtox Toxicity Test Results for Water Samples from the Detroit River. **J. Great Lakes Res.** v. 11, n. 3, p. 297-304, 1985.

ROCHA, A. A.; Pereira, N.; MALAGRINO, W. Efeitos de baixas concentrações de detergentes aniônicos sobre o hábito de escavação de *Tivela mactroides* (BORN, 1778), Bivalvia, Veneridae. **Revista DAE**, v. 45, n. 142, p. 313-315, 1985.

ROHER, D. M. Effects of gamma radiation from ⁶⁰Co on dilute aqueous solutions of linear alkyl sulfonate surfactants and other organic pollutants. In: **Radiation for a Clean Environment of a Symposium**, March 17-21, 1975, Munich. Proceedings of a Symposium, p. 241-248.

ROMANELLI, M. F. **Avaliação da toxicidade aguda e crônica dos surfactantes DSS e LAS submetidos à irradiação com feixe de elétrons**. 2004. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP, São Paulo.

ROMANELLI, M. F.; MORAES, M. C. F.; VILLAVICENCIO, A. L. C. H.; BORRELY, S. I. Evaluation of toxicity reduction of sodium dodecyl sulfate submitted to electron beam radiation. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 71, p. 411-413, 2004.

SABESP. **Tratamento da água**. Disponível em: <<http://www.sabesp.com.br>>. Acesso em: 10 jan. 2004.

SAMPA, M.H.O. Radiação Ionizante é eficaz para o tratamento de efluentes industriais. **Revista Meio Filtrante**. n 9, junho de 2004. p. 20-22.

SANCHEZ, P. S. & SATO, M. I. Z. **Microbiologia Aquática: Metodologias e Aplicações**. Apostila do curso Diagnóstico de Ecossistemas Aquáticos. São Paulo: Faculdade de Saúde Pública – USP, 2002. (Dado não publicado).

SECRETARIA ESTADUAL do MEIO AMBIENTE. **Resolução SMA - 3**. (22-2-2000).

SCOTT, M. J.; JONES, M. N. The biodegradation of surfactants in the environment. **Biochim. Biophys. Acta**. v. 14, p. 61-68, 2000.

SANCHEZ, P.S.; SATO, M.I.Z.; PASCHOAL, C. M. R.; ALVES, M. N.; FURLAN, E. V. Toxicity assessment of industrial effluents from São Paulo State, Brazil, using short term microbial assays. **Toxicity Assessment: An Int. J.** v. 3, 55-80, 1988.

SLABBERT, J.L.; VENTER, E. a. Biological Assays for Aquatic Toxicity Testing. **Wat. Sci. Tech.** v. 39, n. 10-11, p. 367-373, 1999.

SIRISATTHA, S.; MOMOSE, Y.; KITAGAWA, E.; IWAHASHI, H.; Toxicity of anionic detergents determined by *Saccharomyces cerevisiae* microarray analysis. **Water Res.**, v.38, p.61-70, 2004.

SOLOMONS, T. W. G. **Organic Chemistry**. John Wiley & Sons, Inc. Estados Unidos: 1976.

THOMPSON, J. E.; BLATCHEY, E. R. Toxicity effects of irradiated wastewater effluents. **Wat. Res.** v. 33, n. 9, p. 2053-2058, 1999.

USEPA 1995. **Site Technology capsule HVEA electron beam technology**. (EPA/540 R-94 Report).

VANIN, J. A. Alquimistas e químicos: o passado, o presente e o futuro. São Paulo: Editora Moderna, 9 ed. p. 49-53, 1994.

VERGE, C.; MORENO, A.; BRAVO, J.; BERNA, J. L. Influence of water hardness on the bioavailability and toxicity of linear alkylbenzene sulfonate (LAS). **Chemosphere**, v. 44, p. 1749-1757, 2001.

VILLEGAS-NAVARRO, A.; GANZÁLEZ, M. C. R.; LÓPEZ, E. R. Evaluation of *Daphnia magna* as an indicator of toxicity and treatment efficacy of textile wastewaters. **Environ. Internat.**, v. 25, n. 5, p. 619-624, 1999.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Drinking water quality**. Disponível em: <<http://who.int/m/topics/drinking.html>>. Acesso em: 20 maio 2001.

YEBER, M. C.; RODRIGUEZ, J.; BAEZA, J.; FREER, J.; ZAROR, C.; DURÁN, N.; MANSILHA, H. Toxicity abatement and biodegradability enhancement of pulp mill bleaching effluent by advanced chemical oxidation. **Water Sci. Technol.**, v. 40, p. 337-342, 1999.

ZAGATTO, P. A.; GOLDSTEIN, E. G. Toxicidade em águas do Estado de São Paulo. **Revista CETESB de Tecnologia: Ambiente**, v. 5, p. 13-20, 1991.