DIONE MARI MORITA

**PREVENÇÃO E CONTROLE DA POLUIÇÃO DA ÁGUA E DO SOLO
CAUSADA POR RESÍDUOS INDUSTRIAIS PERIGOSOS**

Texto de sistematização crítica de parte da obra, apresentado ao Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para Concurso Público de Livre Docência.

SÃO PAULO

2010

FICHA CATALOGRÁFICA

Morita, Dione Mari

**Prevenção e controle da poluição da água e do solo causada por resíduos industriais perigosos / D. M. Morita. -- São Paulo, 2011.
527p.**

Tese (Livre-Docência) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária.

**1. Poluição da água [Controle] 2. Poluição do solo [Controle]
3. Resíduos perigosos I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária
II. t.**

Ao meu pai, Nelson Morita
In Memoriam

AGRADECIMENTOS

À Lana, minha cachorrinha, companheira de todas as horas, que sempre me comove com sua devoção;

À minha querida mãe, Ayako, exemplo de paciência e determinação;

À minha irmã Karen, pelas muitas horas de lazer e sono gastas neste trabalho. Sem seu apoio, eu não teria conseguido finalizá-lo.

À minha irmã Dilma e ao meu cunhado Nilton, pelo auxílio nos momentos mais difíceis;

Aos meus ex-orientados, por me proporcionarem um permanente aprendizado;

Aos professores titulares Pedro Alem Sobrinho e Kokei Uehara, pelo incentivo à minha carreira acadêmica;

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, que tornam minhas atividades rotineiras mais prazerosas;

À engenheira Iara Regina Soares Chao e à minha tia Luiza, pelo auxílio na preparação do memorial;

Ao engenheiro Américo de Oliveira Sampaio, pela revisão técnica de parte do texto;

Ao Doutor Paulo Ferreira e à D. Elizabeth Fátima da Silva, pelo constante apoio;

A todos aqueles que diretamente ou indiretamente contribuíram com este trabalho.

RESUMO

O presente texto tem a finalidade de sistematizar a produção científica da professora de 1993 a 1998 e de 2005 a 2010 na área de controle e prevenção à poluição da água e do solo causada por resíduos industriais perigosos, sendo esta uma de suas principais linhas de pesquisa. O texto também descreve as atividades desenvolvidas na Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) e na Secretaria de Meio Ambiente do Estado de São Paulo, de 1999 a 2003, onde a professora teve a oportunidade de colocar em prática os conhecimentos adquiridos na Universidade. Inicialmente, é feita uma descrição sucinta de cada pesquisa desenvolvida pela professora e por sua equipe. A seguir, é mostrada a contribuição do trabalho na época em que foi realizado. São também discutidos os erros cometidos. Em seguida, são interpretados os resultados obtidos a luz dos conhecimentos atuais e finalmente, são relatadas as lições aprendidas ao longo de vinte anos de pesquisa e aplicação na engenharia.

ABSTRACT

This text aimed at the systematization of the scientific production of the author from 1993 to 1998 and from 2005 to 2010 in the research area of control and prevention of water and soil pollution caused by hazardous industrial wastes. The text also describes the activities at São Paulo Environmental Protection Agency (CETESB) and São Paulo State Secretariat of the Environment from 1999 to 2003, where the author had the chance to put into practice the knowledge acquired at São Paulo University. Initially, there is a brief description of each research project developed by the author and her team. It also discussed the mistakes made. Then the results are interpreted in light of current knowledge and finally, the author describes the lessons learned over twenty years of research and engineering with her contribution at the time related.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Esquema de funcionamento de um biolavador</i>	41
<i>Figura 2 - Esquema de funcionamento de um biofiltro percolador para tratamento de fase gasosa com COVs</i>	42
<i>Figura 3 - Recuperação de metais através da redução biológica de sulfatos</i>	47
<i>Figura 4 – Remoção de nonil fenóis polietoxilados e nonil fenóis por adsorção nos biossólidos, biodegradação e remanescentes nos efluentes das ETEs de Kansas.</i>	61
<i>Figura 5 – Variação das concentrações de trihalometanos em amostras de água tratada, irradiadas em diferentes doses.</i>	65
<i>Figura 6 - Representação esquemática da instalação piloto de tratamento de água subterrânea contaminada com gasolina</i>	72
<i>Figura 7: DQO do despejo tratado com e sem adição de coagulante em função do pH</i>	76
<i>Figura 8 - MSH do despejo tratado com e sem adição de coagulante em função do pH</i>	76
<i>Figura 9 - STV do despejo tratado com e sem adição de coagulante em função do pH</i>	76
<i>Figura 10 - Resultados relativos ao ensaio de acidulação do despejo com alta concentração de óleo (MSH = 15.900 mg/L, DQO = 62.400 mgO₂/L, STV = 16.800 mg/L, pH = 10,4).</i>	77
<i>Figura 11 - Resultados relativos ao ensaio de acidulação do despejo com baixa concentração de óleo (MSH = 2.420 mg/L, DQO = 4.954 mgO₂/L, STV = 1.550 mg/L, pH = 7,8)</i>	77
<i>Figura 12 - Correlação entre dosagem de coagulante e concentração de MSH do despejo bruto, em pH de coagulação 4 e 5.</i>	78
<i>Figura 13 - Correlação entre dosagem de coagulante e DQO do despejo bruto, em pH de coagulação 4 e 5</i>	79
<i>Figura 14 - Correlação entre dosagem de coagulante e concentração de STV do despejo bruto, em pH de coagulação 4 e 5</i>	79
<i>Figura 15 - Variação do potencial zeta e da concentração de MSH do despejo tratado com a dosagem de coagulante - despejo concentrado (MSH do despejo bruto = 18.330 mg/L)</i>	80
<i>Figura 16 - Variação do potencial zeta e da concentração de MSH do despejo tratado com a dosagem de coagulante - despejo diluído (MSH do despejo bruto = 9.164 mg/L)</i>	80
<i>Figura 17 - Relação entre MSH e sólidos totais fixos no lodo flotado e nos subnadaantes do despejo tratado</i>	81
<i>Figura 18 - Variação da DQO dos despejos tratados em função do gradiente médio de velocidades na mistura rápida</i>	82

<i>Figura 19 - Variação de MSH dos despejos tratados em função do gradiente médio de velocidades na mistura rápida.</i>	82
<i>Figura 20 - Variação de ST, STF e STV dos despejos tratados em função do gradiente médio de velocidades na mistura rápida</i>	83
<i>Figura 21 - Variação da DQO dos despejos tratados em função do gradiente médio de velocidades na mistura lenta</i>	83
<i>Figura 22 - Variação de MSH dos despejos tratados em função do gradiente médio de velocidades na mistura lenta</i>	84
<i>Figura 23 - Variação de ST, STF e STV dos despejos em função do gradiente médio de velocidades na mistura lenta</i>	84
<i>Figura 24 - Correlação entre teor de sólidos no flotado e relação ar-sólidos</i>	86
<i>Figura 25 - Correlação entre MSH no flotado e relação ar-óleo</i>	86
<i>Figura 26 - Correlação entre teor de sólidos no flotado e relação ar-sólidos</i>	87
<i>Figura 27 - Correlação entre MSH no efluente e relação ar-óleo</i>	87
<i>Figura 28 - Resultados de DQO e MSH do despejo tratado com cloreto de cálcio (DQO e MSH da água residuária bruta iguais a 53211 mgO₂/L e 17530 mg/L, respectivamente).</i>	88
<i>Figura 29 - Esquema da instalação piloto de tratamento de águas residuárias da indústria de plastificantes.</i>	91
<i>Figura 30 - Variação da DQO da água residuária bruta e do efluente do tratamento físico-químico, ao longo da investigação experimental</i>	92
<i>Figura 31 – Variação da DQO dos efluentes do tratamento físico-químico e do biológico ao longo da investigação experimental.</i>	94
<i>Figura 32 - Esquema da instalação piloto de arraste com ar difuso</i>	101
<i>Figura 33 – Representação esquemática do sistema de lodos ativados de duplo estágio utilizado na investigação experimental</i>	103
<i>Figura 34 – Desempenho do sistema 1 na remoção de fenol nas três fases de adaptação</i>	105
<i>Figura 35 – Desempenho do sistema 1 na remoção de nitrogênio amoniacal nas três fases de adaptação</i>	105
<i>Figura 36 – Desempenho do sistema 2 na remoção de nitrogênio amoniacal nas três fases de adaptação</i>	106
<i>Figura 37 – Foto que mostra os sistemas de lodos ativados (escala piloto)</i>	107
<i>Figura 38 – Concentrações de nitrogênio na alimentação e no interior dos reatores</i>	110
<i>Figura 39 – Concentrações de amônia e nitrito no interior dos tanques de aeração</i>	111

<i>Figura 40 – Concentrações de sólidos em suspensão voláteis nos tanques de aeração e nos efluentes finais</i>	112
<i>Figura 41 – Variação do IVL dos tanques de aeração com diferentes idades do lodo</i>	113
<i>Figura 42 – Esquema do aparato utilizado no ensaio de oxidação com H_2O_2</i>	116
<i>Figura 43 – Remoção de COD obtida com diferentes dosagens de H_2O_2</i>	116
<i>Figura 44 – Esquema do ensaio de oxidação com Reação de Fenton em escala de laboratório.</i>	117
<i>Figura 45 – Remoção de COD em função do tempo e das dosagens de H_2O_2 e ferro</i>	118
<i>Figura 46 – Redução de COD para as diferentes formas de acidificação</i>	119
<i>Figura 47 – Remoção de COD obtida com reação de Fenton após precipitação.</i>	120
<i>Figura 48 – Esquema da bancada do ensaio de Foto-Fenton</i>	121
<i>Figura 49 – Resultados dos ensaios de Foto-Fenton em escala de laboratório.</i>	121
<i>Figura 50 – Esquema básico do processo de Foto-Fenton em escala real.</i>	122
<i>Figura 51 – Gráfico tipo Box Plot com a distribuição de COD do efluente antes e depois da segregação das linhas do plating e do precursor</i>	123
<i>Figura 52 – Especificação do sal de ácido tartárico em função do pH</i>	124
<i>Figura 53 – Correlação entre COD do efluente bruto e a eficiência de remoção de COD na acidificação</i>	126
<i>Figura 54 – Variação temporal da concentração molar de COD no processo de foto-Fenton</i>	127
<i>Figura 55 – Elevação do nível do tanque de reação associada à degradação rápida do H_2O_2.</i>	130
<i>Figura 56 – Variação temporal da temperatura no interior do tanque de reação e do reator de UV quando se empregou tempo de reação de 15 horas após a instalação do trocador de calor</i>	134
<i>Figura 57 – Variação temporal da concentração molar de COD para reação de 7 e 15 horas de duração</i>	135
<i>Figura 58 – Variação temporal de COD para testes de 15 h com adição de 680 e 980 L H_2O_2 50%</i>	137
<i>Figura 59 – Pontos de geração de águas residuárias na indústria química estudada</i>	140
<i>Figura 60 – Diagramas de concentrações de DQO remanescentes em função do pH e da dosagem de coagulantes – ensaios 1 e 2</i>	144
<i>Figura 61 - Diagramas de concentrações de DQO remanescentes em função do pH e da dosagem de coagulante – ensaios 3 e 4</i>	145

Figura 62 – Diagramas de concentrações d DQO remanescentes em função do pH e da dosagem de coagulantes – ensaios 5 e 6	146
Figura 63 - Fluxograma da estação piloto de tratamento de águas residuárias da indústria objeto de estudo	147
Figura 64 – Distribuição percentual dos valores de $K (d^{-1})$	149
Figura 65 – Isoterma de equilíbrio para a água residuária tratada com carvão ativado em pó	151
Figura 66 - Aparato experimental utilizado durante a pesquisa para remoção de nitrogênio usando fenol como fonte de carbono.	154
Figura 67 - Esquema do sistema piloto de lodos ativados de onde foi retirado o inóculo para os testes	155
Figura 68 – Relações $\frac{N - NO_2^-}{N - NO_2^- + N - NO_3^-}$ em função da concentração de amônia no início da etapa aeróbia	156
Figura 69 – Variação da taxa específica de desnitrificação ao longo dos ciclos	162
Figura 70 - Variação das concentrações de nitrito ao longo do tempo da fase anóxica.	163
Figura 71 – Decaimento das concentrações de 2 – NF (a) e 4 – NF (b) ao longo da etapa anóxica dos ciclos – $17^\circ C < T < 25^\circ C$.	168
Figura 72 – Variação da taxa específica de nitrificação ao longo das etapas da investigação experimental.	169
Figura 73 - Taxas volumétricas de remoção de $N-NH_3$ em função da temperatura no conteúdo do reator.	169
Figura 74 - Distribuição do número de estabelecimentos industriais levantados em 1997, na Região Metropolitana de Turin (LORENZI ; ROMANO, 2000)	186
Figura 75 – Manutenções na RCE devido ao lançamento de efluentes de indústrias alimentícias.	211
Figura 76 – Manutenções na RCE devido ao lançamento de efluentes de galvanoplastias.	212
Figura 77 – Manutenções na RCE devido ao lançamento de efluentes de metalúrgicas.	212
Figura 78 - Cromatograma de uma amostra coletada no afluente de uma estação de tratamento de esgoto com contribuição industrial de 13% – amostra 1.	223
Figura 79 - Cromatograma de uma amostra coletada no afluente de uma estação de tratamento de esgoto com contribuição industrial de 13% – amostra 2.	223
Figura 80 - Esquema do FBR modificado	228
Figura 81 - Resposta típica obtida no FBR modificado.	229

<i>Figura 82 - Variação da taxa específica de utilização de fenol com a concentração de fenol no interior do reator (lodo da ETE Barueri).</i>	229
<i>Figura 83 - Variação de taxa específica de utilização de fenol (q) e taxa de utilização específica de oxigênio (TEUO) com a concentração de fenol (F).</i>	230
<i>Figura 84 - Variação da taxa específica de utilização de fenol com a concentração de fenol no interior do reator para os lodos ativados das ETEs estudadas.</i>	231
<i>Figura 85 - Variação da taxa específica de utilização de fenol com a concentração de fenol no interior do reator para os lodos ativados das ETEs Jesus Netto, Suzano e Barueri.</i>	231
<i>Figura 86 - Variação da taxa específica de utilização de fenol com a concentração de fenol no interior do reator - ETE Barueri</i>	232
<i>Figura 87 - Variação da taxa específica de utilização de fenol com a concentração de fenol no interior do reator - ETE Jesus Netto</i>	232
<i>Figura 88 - Variação da taxa específica de utilização de fenol com a concentração de fenol no interior do reator - ETE piloto</i>	233
<i>Figura 89 – Variação de q com F, para o lodo da ETE Barueri e do sistema biológico de tratamento de efluente da indústria petroquímica</i>	234
<i>Figura 90 - Variação de q em função de TEUO para o conjunto de pontos obtidos nos testes 4, 5 e 6 da ETE Suzano e para os 5 testes da ETE Barueri.</i>	235
<i>Figura 91 – Gráfico típico da variação da DQO do interior do reator ao longo do teste RTA modificado</i>	238
<i>Figura 92 – Gráfico típico da variação da concentração de nitrato do interior do reator ao longo do teste RTA modificado</i>	238
<i>Figura 93 – Gráfico típico da variação da concentração de nitrogênio amoniacal do interior do reator ao longo do teste RTA modificado</i>	239
<i>Figura 94 – Gráfico típico da variação da taxa específica de utilização de oxigênio ao longo do teste RTA modificado</i>	239
<i>Figura 95 – Gráfico comparativo entre as remoções de DQO obtidas na ETE-Suzano e no teste de toxicidade refratária modificado</i>	248
<i>Figura 96 – Sobreposição de cromatogramas das fases gasosas em pH igual a 3,0 (linha azul) e pH igual a 11,0 (linha verde).</i>	253
<i>Figura 97 – Sobreposição de cromatogramas das fases gasosas das amostras submetida à aeração em pH igual a 11,0 (linha verde) e após 9 horas de aeração neste pH (linha azul).</i>	253
<i>Figura 98 - Comparação dos espectros de massas do padrão de 2-metil 2-butenal [M] (no alto) e do COV #2, presente na água residuária (embaixo). O espectro do meio corresponde às diferenças entre os espectros comparados.</i>	254
<i>Figura 99 – Arquitetura do sistema proposto para o controle do transporte de resíduos não domésticos no Estado de São Paulo.</i>	277

<i>Figura 100 – Localização e vista geral da região dos lados de Santa Gertrudes</i>	290
<i>Figura 101 – Revegetação de nascentes na Região dos lagos de Santa Gertrudes</i>	303
<i>Figura 102 – Exemplo de medida de Prevenção à Poluição implantada – reciclagem de resíduo sólido no processo produtivo</i>	305
<i>Figura 103 - Evolução tecnológica da produção de celulose versus o número kappa.</i>	317
<i>Figura 104 - Sistema combinado bioventing, extração com vapor e air sparging (Adaptado de USEPA, 1996c).</i>	338
<i>Figura 105 - Esquema de um sistema air sparging e extração de vapor (adaptado de Leeson et al, 2002).</i>	342
<i>Figura 106 - Leito preparado para remediação por landfarming</i>	348
<i>Figura 107 - Esquema da compostagem em pilhas estáticas aeradas</i>	352
<i>Figura 108 - Rotas alternativas na oxidação de sulfetos minerais sujeitas às condições ambientais.</i>	359
<i>Figura 109 – Esquema genérico de um processo de dessorção térmica aplicada à remediação de solo contaminado.</i>	368
<i>Figura 110 - Lavagem de solo aplicável de acordo com a faixa de tamanho de partícula.</i>	371
<i>Figura 111 – Esquema geral da unidade de tratamento empregada na lavagem de solo do sítio King of Prússia Technical Corporation Superfund.</i>	373
<i>Figura 112 – Esquema básico de um sistema de lavagem por aspersão para remediação de solo contaminado.</i>	375
<i>Figura 113 – Elementos genéricos de um processo típico de estabilização/solidificação ex situ de solos contaminados.</i>	380
<i>Figura 114 – Elementos genéricos de um processo típico de estabilização/solidificação in situ de solos contaminados.</i>	380
<i>Figura 115: Diagrama básico de um processo de vitrificação in situ para remediação de solos contaminados.</i>	383
<i>Figura 116 – Esquema básico de um sistema eletrocinético para remoção de compostos inorgânicos de solos contaminados.</i>	385
<i>Figura 117 – Pontos de amostragem do material dragado do rio Tietê</i>	389
<i>Figura 118 – Curvas granulométricas do material dragado do rio Tietê</i>	390
<i>Figura 119 – Consumo de ácido acético utilizado no ensaio de lixiviação dos corpos de prova para manter o pH da solução lixiviante em $5,0 \pm 0,2$.</i>	393
<i>Figura 120 – Recipiente desenvolvido e utilizado no ensaio de lixiviação dos corpos de prova</i>	394

<i>Figura 121 – Reator utilizado para o ensaio de infiltração do DEHP no solo</i>	398
<i>Figura 122 - Esquema do respirômetro de Bartha</i>	399
<i>Figura 123 - Produção de CO₂ em função do tempo de incubação (testes respirométricos com micro-organismos indígenas).</i>	400
<i>Figura 124 - Produção de CO₂ em função do tempo de incubação (testes respirométricos com micro-organismos adaptados).</i>	400
<i>Figura 125 - Esquema do reator de biodegradação.</i>	402
<i>Figura 126 - Material formado pela mistura da emulsão de DEHP no solo</i>	402
<i>Figura 127 – Teor de DEHP no solo em função do tempo</i>	404
<i>Figura 128 - Cromatograma e identificação dos picos pelos espectros de massa – início do experimento.</i>	405
<i>Figura 129 - Cromatograma e identificação dos picos pelos espectros de massa – final do experimento.</i>	405
<i>Figura 130: Geração acumulada de gás carbônico nos respirômetros dos ensaios 1, 2 e 3.</i>	407
<i>Figura 131 - Influência da acetona no teste de Bartha.</i>	410
<i>Figura 132 – Variação do pH durante o experimento de biolixiviação – reatores com A. ferrooxidans.</i>	412
<i>Figura 133 – Evolução da população de A. ferrooxidans durante o experimento.</i>	412
<i>Figura 134 – Comportamento do pH dos reatores com 300 g solo/L ao longo do tempo, com e sem a introdução de suspensão bacteriana de A. ferrooxidans.</i>	413
<i>Figura 135 – Variação do pH durante o experimento de biolixiviação – A. ferrooxidans</i>	413
<i>Figura 136 – Evolução da população de A. ferrooxidans durante o experimento.</i>	415
<i>Figura 137 – Variação do pH ao longo do tempo no experimento com redução de FeSO₄.</i>	415
<i>Figura 138 – Evolução da população de bactérias A. ferrooxidans durante o experimento de biolixiviação com redução de FeSO₄.</i>	416
<i>Figura 139 – Variação do pH durante o experimento de biolixiviação sem acidificação prévia do solo.</i>	417
<i>Figura 140 – Evolução da população de A. ferrooxidans durante o experimento com solo esterilizado e pré-acidificado (pH = 4,5).</i>	418
<i>Figura 141 – Evolução da população de A. thiooxidans durante o experimento com solo esterilizado e pré-acidificado (pH = 4,5).</i>	418
<i>Figura 142 – Concentração de chumbo na fase líquida durante o experimento de biolixiviação.</i>	419

<i>Figura 143 – Teor de chumbo remanescente na fase sólida durante o experimento de biolixiviação.</i>	419
<i>Figura 144 – Concentração de zinco na fase líquida durante o experimento de biolixiviação.</i>	420
<i>Figura 145 – Teor de Zn remanescente na fase sólida durante o experimento de biolixiviação.</i>	420
<i>Figura 146 – Efeito da água, dos substratos e nutrientes, do ácido sulfúrico e do A. ferrooxidans na solubilização do elemento Zn durante o experimento de biolixiviação.</i>	421
<i>Figura 147 – Evolução da população de bactérias heterotróficas durante o experimento de biolixiviação</i>	422
<i>Figura 148 – Teores mínimos, médios e máximos de Pb detectados na fase sólida da suspensão no ensaio com ácido sulfúrico</i>	424
<i>Figura 149 – Concentrações mínimas, médias e máximas de Pb detectadas na fase líquida da suspensão no ensaio com ácido sulfúrico</i>	425
<i>Figura 150 – Teores mínimos, médios e máximos de Zn detectados na fase sólida da suspensão no ensaio com ácido sulfúrico</i>	426
<i>Figura 151 – Concentrações mínimas, médias e máximas de Zn detectadas na fase líquida da suspensão no ensaio com ácido sulfúrico</i>	427
<i>Figura 152 – Teores mínimos, médios e máximos de Pb detectados no solo bruto e na fase sólida da suspensão no ensaio com peróxido de hidrogênio</i>	428
<i>Figura 153 – Teores mínimos, médios e máximos de Zn detectados no solo bruto e na fase sólida da suspensão no ensaio com peróxido de hidrogênio</i>	429
<i>Figura 154 – Planta geral da unidade de plastificantes estudada e localização do ponto de amostragem de solo para os ensaios preliminares e confirmatórios</i>	434
<i>Figura 155 – Evolução do pH nos ensaios com o solo natural (as barras apresentam a faixa de variação)</i>	442
<i>Figura 156 – Evolução do pH nos ensaios com o solo seco (as barras apresentam a faixa de variação)</i>	442
<i>Figura 157 - Pontos de amostragem para caracterização do solo da área contaminada e poços de extração existentes na área de plastificantes.</i>	444
<i>Figura 158 - Amostras de solo retiradas em diferentes profundidades</i>	444
<i>Figura 159 - Bandas de DGGE das amostras de solo S-05, S-06, S-07 e S-10</i>	446
<i>Figura 160 – Variação do pH das lamas nas betoneiras ao longo do tempo</i>	448
<i>Figura 161 – Cromatograma e identificação dos compostos presentes na amostra de solo inicial da betoneira B5</i>	449

<i>Figura 162 – Cromatograma e identificação dos compostos presentes na amostra do solo inicial da betoneira B6</i>	450
<i>Figura 163 – Cromatograma e identificação dos compostos da amostra do solo inicial da betoneira B8</i>	450
<i>Figura 164 – Fingerprint da comunidade total de bactérias presentes no reator durante a biorremediação e dendrograma de similaridades</i>	451
<i>Figura 165 – Gráfico típico da variação do teor de um contaminante em função do tempo</i>	452

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Lista de processos oxidativos avançados típicos</i>	26
<i>Tabela 2 - Resultados da aplicação de reatores aeróbios com biomassa imobilizada para remoção de COVs</i>	44
<i>Tabela 3 – Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares detectados em seis ETEs chinesas (base seca)</i>	62
<i>Tabela 4 - Influência da aeração na irradiação da água residuária da fabricação de equipamentos pesados (óleo de corte)</i>	67
<i>Tabela 5 - Variação da DBO, DQO e sólidos em suspensão de amostras de esgoto bruto e efluentes primário e secundário de sistema de lodos ativados, submetidas à irradiação com dose de 20 KGys.</i>	68
<i>Tabela 6 - Valores médios e desvio padrão obtidos na operação da instalação piloto de tratamento de água contaminada com gasolina</i>	73
<i>Tabela 7 - Parâmetros de operação obtidos</i>	73
<i>Tabela 8 - Relações SSV/SST dos conteúdos dos tanques de aeração em função dos tempos de detenção.</i>	95
<i>Tabela 9 – Acréscimo de pressão interna nas bolhas devido à tensão superficial em função do diâmetro da bolha</i>	97
<i>Tabela 10 – Relação e concentração dos constituintes do despejo sintético</i>	103
<i>Tabela 11 – Relação de compostos constituintes da água residuária sintética e suas concentrações</i>	105
<i>Tabela 12 – Concentrações de DQO e dos compostos orgânicos na alimentação e no efluente tratado em função da idade do lodo</i>	108
<i>Tabela 13 – Caracterização do efluente utilizado nos ensaios em escala de laboratório</i>	115
<i>Tabela 14 – Métodos utilizados para caracterização do precipitado e seus respectivos resultados.</i>	124
<i>Tabela 15 – Avaliação dos parâmetros de vazão de adição de H_2SO_4 e de frequência de agitação na eficiência de remoção de sal</i>	126
<i>Tabela 16 – Valores de TET e de k para os testes de 10 e 7 horas de reação</i>	128
<i>Tabela 17 – Valores de k e TET obtidos nos ensaios realizados na ausência e na presença de diferentes sais de ferro com diferentes volumes de H_2O_2.</i>	128
<i>Tabela 18 – Valores de k para volumes de batelada de 10 e 15 m^3 e vazões de recirculação de 5,5 e 9,0 m^3/h</i>	129
<i>Tabela 19 – Valores da k para três diferentes vazões de recirculação de 5,5; 7,5 e 9,0 m^3/h</i>	129

<i>Tabela 20 – Valores de k para diferentes vazões de recirculação e seus respectivos tempos de detenção no reator de UV</i>	131
<i>Tabela 21 – Valores de k para diferentes dosagens de H₂O₂ e tempos de reação</i>	132
<i>Tabela 22 – Valores de concentração e COD relativos ao ácido tartárico, ácido fórmico e formaldeído ao longo de 6 horas de reação</i>	136
<i>Tabela 23 – Variação temporal da DQO das principais correntes de águas residuárias da indústria</i>	141
<i>Tabela 24 – Cálculo do tempo de detenção hidráulico necessário para o tanque de equalização</i>	142
<i>Tabela 25 – Resultados dos testes de respirometria em bancada</i>	142
<i>Tabela 26 – Testes qualitativos de adsorção em CAP</i>	150
<i>Tabela 27 - Dosagem de produtos químicos utilizados no preparo da água residuária sintética.</i>	153
<i>Tabela 28 - Resumo das principais condições operacionais e resultados obtidos nas três etapas</i>	157
<i>Tabela 29 – Constantes das velocidades de desnitrificação durante e após a alimentação, concentrações de 2 e 4-nitrofenol e taxa de aplicação volumétrica de fenol.</i>	164
<i>Tabela 30 - Levantamento realizado pela Sabesp, em 1991, das fontes de ENDs consideradas grandes poluidoras, por categoria PREND e subsistema de Tratamento.</i>	175
<i>Tabela 31 – Tarifa em função das classes de consumo</i>	180
<i>Tabela 32 – Valores de K1 para os diferentes ramos de atividade</i>	181
<i>Tabela 33 – Coeficientes K1 em função das concentrações médias de DQO e SST</i>	181
<i>Tabela 34 – Padrões de emissão constantes na NBR 9800/87 e na legislação do Estado do Ceará (Portaria SEMACE 154/02)</i>	182
<i>Tabela 35 - Parâmetros e limites para lançamento de efluentes não domésticos na rede coletora pública de esgoto da Copasa</i>	184
<i>Tabela 36 - Distribuição das indústrias, em relação ao volume anual de efluentes, que contribuem para a ETE de Turin</i>	187
<i>Tabela 37 - Relação entre os coeficientes CIE e IP, estabelecendo a frequência mínima de inspeções anuais (Turin/Itália)</i>	188
<i>Tabela 38 - Limites para lançamento de ENDs em sistemas de esgoto, estabelecidos para algumas cidades canadenses</i>	194
<i>Tabela 39 – Limites de aceitação de ENDs com características similares ao esgoto doméstico no sistema público de esgoto e valores de referência para o esgoto doméstico</i>	196
<i>Tabela 40 – Limites de aceitação de ENDs com características não domésticas no sistema público de esgoto.</i>	197

<i>Tabela 41 – Composição do esgoto sintético utilizado no teste de toxicidade refratária (USEPA, 1989b)</i>	206
<i>Tabela 42 - Valores mínimos e máximos encontrados na caracterização das amostras compostas do efluente industrial.</i>	244
<i>Tabela 43: Taxas específicas de utilização de DQO e de remoção de nitrogênio amoniacal e toxicidade do sobrenadante nos testes de fracionamento seguidos de ensaios RTA modificados</i>	246
<i>Tabela 44: Taxas específicas de utilização de oxigênio e porcentagem de inibição no início e final dos ensaios RTA modificados</i>	247
<i>Tabela 45 – Características físico-químicas da água residuária da indústria produtora de resina poliéster</i>	250
<i>Tabela 46 – Resultados dos testes respirométricos com a água residuária fracionada.</i>	252
<i>Tabela 47- Resultados dos testes respirométricos realizados com as amostras de água residuária fracionadas com arraste com ar em pH 3,0 e 11,0, com biomassa adaptada e não adaptada.</i>	253
<i>Tabela 48 – Índices de retenção de Kovats (KI) calculados e de banco de dados da literatura para os compostos de interesse.</i>	255
<i>Tabela 49 – Compostos voláteis selecionados para melhor identificação</i>	256
<i>Tabela 50- Aspectos gerais dos testes de toxicidade mais usuais aplicados aos processos biológicos de tratamento</i>	258
<i>Tabela 51 - Evolução da produção de celulose e papel e dos indicadores das emissões hídricas no Projeto P-600.</i>	310
<i>Tabela 52 – Produção de celulose e papel e indicadores das emissões atmosféricas ao longo do Projeto P-600.</i>	311
<i>Tabela 53 - Comparação entre as emissões hídricas geradas antes e depois dos projetos com valores de referência BAT ou Nordic Swan.</i>	319
<i>Tabela 54 - Comparação das emissões atmosféricas antes e após a implantação do Projeto ECF e com valores de referência BAT e Nordic Swan.</i>	319
<i>Tabela 55 - Permeabilidade intrínseca ao ar de diferentes tipos de solo</i>	340
<i>Tabela 56 – Densidade de vários grupos fisiológicos de micro-organismos presentes em um solo durante a biorremediação de uma área contaminada, sob condições de campo.</i>	356
<i>Tabela 57 – Fatores e parâmetros que influenciam a oxidação biológica de minerais e a mobilização de seus metais.</i>	361
<i>Tabela 58 – Aplicações da fitorremediação em solos contaminados</i>	365
<i>Tabela 59 – Composição média do material dragado do Rio Tietê.</i>	388
<i>Tabela 60 – Resultados das análises químicas realizadas no material dragado do Rio Tietê (teores em mg/Kg)</i>	391
<i>Tabela 61 – Características do saprolito do Campo Experimental da USP</i>	397

<i>Tabela 62 – Contagem de bactérias e teor de DEHP em função do tempo de tratamento do solo na betoneira</i>	403
<i>Tabela 63 – Principais características do solo proveniente da segunda área mais contaminada da Região dos Lagos de Santa Gertrudes.</i>	411
<i>Tabela 64 – Massas de Pb nas suspensões não acidificadas e naquelas tratadas com ácido sulfúrico concentrado</i>	425
<i>Tabela 65 – Massas de Zn nas suspensões não acidificadas e naquelas tratadas com ácido sulfúrico concentrado</i>	428
<i>Tabela 66 – Massas de Pb no solo bruto e nas suspensões tratadas com diferentes dosagens de peróxido de hidrogênio</i>	430
<i>Tabela 67 – Massas de Zn no solo bruto e nas suspensões tratadas com diferentes dosagens de peróxido de hidrogênio</i>	430
<i>Tabela 68 – Massas de Zn no solo bruto e nas suspensões tratadas com solução de ácido clorídrico 0,1 M</i>	432
<i>Tabela 69 – Massas de Pb no solo bruto e nas suspensões tratadas com solução de ácido clorídrico 0,1 M</i>	432
<i>Tabela 70 – Ensaios preliminares de biodegradação com o solo contaminado</i>	436
<i>Tabela 71 – Teores dos contaminantes nos diversos frascos usados nos ensaios preliminares</i>	438
<i>Tabela 72 - Descrição dos ensaios confirmatórios realizados com o solo contaminado</i>	439
<i>Tabela 73– Equações cinéticas, constantes de biodegradação e coeficientes de determinação obtidos nos ensaios confirmatórios</i>	440
<i>Tabela 74 – Teores de contaminantes nas amostras de solo utilizadas no ensaio de biorremediação</i>	445
<i>Tabela 75 – Teores de contaminantes (mg/kg) nas amostras de solo utilizadas no ensaio de biorremediação</i>	448
<i>Tabela 76 – Equações cinéticas, constantes de biodegradação e coeficientes de determinação obtidos no estudo piloto</i>	453
<i>Tabela 77 - Valores das constantes de biodegradação dos contaminantes obtidos neste estudo e comparação com os da literatura.</i>	454

LISTA DE SÍMBOLOS

β_i - relação entre os coeficientes de transferência de massa do composto i e do oxigênio entre as fases gasosa e líquida [-]

τ - força de cisalhamento por unidade de área [$M.L^{-1}.T^{-2}$]

σ - tensão superficial [$M.T^{-2}$]

η - Viscosidade aparente [$M.L^{-1}.T^{-1}$]

μ - viscosidade dinâmica do líquido [$M.L^{-1}.T^{-1}$]

μ_a - Viscosidade dinâmica da água [$M.L^{-1}.T^{-1}$]

ρ_a - massa específica da água [$M.L^{-3}$]

ρ_i - massa específica do composto i [$M.L^{-3}$]

θ_c - tempo de detenção celular [T]

Δp - acréscimo de pressão devido à tensão superficial [$M.T^{-2}.L^{-1}$]

A/S - relação ar/sólidos [-]

A/O - relação ar/óleo [-]

A_B - Área superficial da bolha [L^2]

A_S - Área superficial do tanque [L^2]

C_g - concentração final de glicose na solução [$M.L^{-3}$]

C - teor do poluente [-]

C_c - Valor a cobrar para lançamento de água residuária no sistema público de esgoto, transportada por caminhão [R.L^{-3}$]

C_{bg} - concentração final de glicose no controle do lodo [$M.L^{-3}$]

C_D - coeficiente de arrasto [-]

C_d - coeficiente de descarga [-]

CE50 = Concentração do efluente que causa efeito agudo a 50 % dos organismos aquáticos, em um determinado período de tempo [-]

CENO = Concentração do efluente que não causa efeito crônico observável [-]

$c_{L,i}$ - Concentração inicial do composto i no líquido [$M.L^{-3}$]

CL50 = Concentração do efluente que causa efeito agudo (letalidade) a 50% dos organismos aquáticos, em um determinado período de tempo [-]

CM - Conta mensal [R.L^{-3}$]

C_{og} - concentração inicial de glicose [$M.L^{-3}$]

C_r - potencial de risco [-]

D_{av} – dose média de radiação [Gys]

d_B – Diâmetro da bolha [L]

d_i – Diâmetro inicial da bolha na saída dos difusores [L]

dt – Intervalo de tempo para discretização [T]

dv/dy - gradiente de velocidade [T^{-1}]

g – aceleração da gravidade [$L.T^{-2}$]

G – Gradiente médio de velocidades [T^{-1}]

h – altura útil do tanque [L]

H - máximo decréscimo da concentração de OD antes da adição do poluente tóxico [$M.L^{-3}$]

H' - máximo decréscimo da concentração de OD após a adição do poluente tóxico [$M.L^{-3}$]

H_i – constante da Lei de Henry do composto i [-]

I - percentual de inibição dos micro-organismos [-]

I_b – porcentagem de inibição dos micro-organismos pela introdução da água residuária bruta [-]

I_f – porcentagem de inibição dos micro-organismos pela introdução da água residuária submetida ao fracionamento [-]

IR - redução da inibição pelo fracionamento [-]

k – coeficiente de degradação de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) [$mol.L^{-3}.T^{-1}$]

K^* - coeficiente de condutividade hidráulica [$L.T^{-1}$]

K_1 - Fator de carga poluidora para lançamento na rede pública operada pela SABESP [-]

K_1^* - Constante da velocidade de desnitrificação durante a alimentação [T^{-1}]

K_2 - Fator de carga poluidora para lançamentos em postos de recebimento operados pela SABESP [-]

K_2^* - Constante da velocidade de desnitrificação após a alimentação [T^{-1}]

K_{50} – taxa de degradação específica de DQO a adotar em projeto para as condições médias de descarga e cargas médias afluentes [T^{-1}]

k_A – permeabilidade intrínseca [L^2]

K_c - índice de consistência [$M.L^{-1}.T^{-1}$]

$k_{L,i}$ - coeficiente de transferência de massa do composto i da fase líquida para a gasosa [$L.T^{-1}$]

k_{L,O_2} – coeficiente de transferência de massa do oxigênio da fase gasosa para a líquida [$L.T^{-1}$]
 K_O - coeficiente de oportunidade [-]
 k_T - Fator de correção da temperatura [-]
 $\log K_{ow}$ - Coeficiente de partição n-octanol/água [-]
 M - Índice de atendimento dos usuários industriais pela ETE [-]
 m_{2-NF} - massa de 2-nitrofenol [M]
 m_{4-NF} - massa de 4-nitrofenol [M]
 M_B - fluxo de massa do composto i da fase líquida para a fase gasosa por área de superfície de bolha [$M.T^{-1}.L^{-2}$]
 m_i - massa inicial do composto i [M]
 m_{N-NO_2} - massa de nitrito [M]
 Mol_i – massa molecular do composto i [mol]
 M_S - fluxo de massa do composto i da fase líquida para a atmosfera por unidade de área superficial [$M.T^{-1}.L^{-2}$]
 N - “volume class” do estabelecimento [-]
 n - índice de comportamento do escoamento [-]
 N_B - Número de bolhas na série [-]
 n_i - número de mols do composto i no interior da bolha [-]
 O - parâmetro de qualidade [-]
 p - coeficiente estatístico para determinado intervalo de confiança [-]
 P - potência dissipada [$M.L^2.T^{-3}$]
 P_T - Preços estabelecidos pela estrutura tarifária vigente [R.L^{-3}$]
 P_{atm} – pressão atmosférica [$M.L^{-1}.T^{-2}$]
 q – Taxa específica de utilização de fenol [T^{-1}]
 Q_G – Vazão de ar na saída dos difusores [$L^3.T^{-1}$]
 R – Constante universal dos gases [$M.L^2.T^{-2}.mol^{-1}.K^{-1}$]
 r^2 - Coeficiente de determinação [-]
 Re – Número de Reynolds [-]
 R_i – Raio de influência dos poços de ventilação [L]
 r_s - taxa de utilização de oxigênio antes da introdução do poluente tóxico [$M.L^{-3}.T^{-1}$]
 r_s' - taxa de utilização de oxigênio antes da introdução do poluente tóxico [$M.L^{-3}.T^{-1}$]
 S_0 - DQO do efluente equalizado [$M.L^{-3}$]
 S_e - desvio padrão dos valores de DQO na saída do tanque de equalização [$M.L^{-3}$]

S_i - desvio padrão dos valores de DQO na entrada do tanque de equalização [$M.L^{-3}$]

T – temperatura [K]

t – tempo [T]

Taxa - taxa de aplicação volumétrica de fenol [$M.L^{-3}.T^{-1}$]

TDH - tempo de detenção hidráulico [T]

t_f – Tempo final de simulação [T]

TET – coeficiente de elevação de temperatura [$^{\circ}C.T^{-1}$]

TUO_c – taxa de utilização de oxigênio no reator controle [$M.L^{-3}.T^{-1}$]

TUO_t – taxa de utilização de oxigênio no reator teste [$M.L^{-3}.T^{-1}$]

v – Velocidade [$L.T^{-1}$]

v_B - Velocidade ascensional da bolha [$L.T^{-1}$]

V_B - Volume inicial da bolha [L^3]

V_L – volume do líquido [L^3]

x_i – fração molar do composto i na fase gasosa [-]

$X_{m\acute{a}x}$ - máximo dos valores de DQO na entrada do tanque de equalização [$M.L^{-3}$]

X_{med} - média dos valores de DQO na entrada do tanque de equalização [$M.L^{-3}$]

X_v - concentração de sólidos em suspensão voláteis no tanque de aeração [$M.L^{-3}$]

z - profundidade [L]

Δ - intervalo de tempo entre as análises de DQO da água residuária [T]

LISTA DE ABREVIATURAS

2EH - 2-etil-hexanol

2-NF – 2-nitrofenol

4-NF – 4-nitrofenol

a.C. – antes de Cristo

ABC – *Alumn, Blood and Clay*

ABRASCA - Associação Brasileira de Companhias Abertas

ABS - Alquil benzeno sulfonato de sódio

ACV – Análise de Ciclo de Vida

AOX – Compostos halogenados adsorvíveis

ASPACER - Associação Paulista das Cerâmicas de Revestimentos

BETX – Benzeno, etil benzeno, tolueno e xilenos

BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento

CAG – Carvão ativado granular

CAP – Carvão ativado em pó

CEFIC – *The European Chemical Industry Council*

CERES-Coalition for Environmentally Responsible Economies

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CG – Cromatografia a gás

CIDA - *Canadian International Development Agency*

CIE – *Carico Inquinante Equivalente*

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

COPASA – Companhia de Saneamento de Minas Gerais

COT – Carbono Orgânico Total

COV – Compostos orgânicos voláteis

CTA - Triacetato de celulose

CWA - *Clean Water Act*

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DBP – Dibutil ftalato

DEFRA - *Department for Environment, Food and Rural Affairs*

DEHP – Dietil-hexil ftalato

DER - Diluição do Efluente no Corpo Receptor

DfE – *Design for Environment*

DGGE - *Denaturing Gradient Gel Electrophoresis*

DIAP – Di-isoamil ftalato

DIBP – Di-isobutil ftalato

DIDA – Di-isodecil adipato

DIDP – Di-isodecil ftalato

DINA – Di-isononil adipato

DINP – Di-isononil ftalato

DOA – Di-n-octil adipato

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DTDP - Di-isotridecil ftalato

EDTA – ácido etileno diamino tetracético

EEA - EUROPEAN ENVIRONMENTAL AGENCY

EMAS – *European EcoManagement and Audit Scheme*

END - Efluente não doméstico

ERSDAC - *Earth Remote Sensing Data Analysis Center*

ESTAR – Estação de Tratamento de Águas Residuárias

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

FBR – *Fed Batch Reactor*

FC – Fator de carga

FEE- *Fédération des Experts Comptables Européens*;

FRTR – *Federal Remediation Technologies Roundtable*

GRI - *Global Reporting Initiative*;

HAP – hidrocarboneto aromático polinuclear

HPLC-UV – cromatografia líquida de alta pressão – detector de ultravioleta

IA - álcool isoamílico

IBA – isobutanol

IDA – isodecanol

IGC - *Institute for Global Communications*

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

IP – *Índice di Priorità*

IPPC – *Integrated Pollution Prevention and Control*

IPCS – *International Programme on Chemical Safety*

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

ISO – *International Organization for Standardization*

IVL – Índice Volumétrico do Lodo
LAB – Lodo ativado em batelada
LAS – Alquil benzeno sulfonato linear
LE – Limite de explosividade
MeV - Milhão de elétrons volts
MP – material particulado
MS – espectrometria de massa
MSH – Material solúvel em n-hexano
MTBE - Éter metil-terciobutílico
NATA - Núcleo de Pesquisa em Tecnologia Avançada para Monitoramento e Proteção Ambiental
NB - n-butanol
Nd – não detectado
NMP – Número mais Provável
NP – nonil fenol
NP10EO – Nonil fenol decaetoxilado
NPDES - *National Pollutant Discharge System*
NPnEO – nonil fenóis polietoxilados
OD – Oxigênio dissolvido
PCBs – bifenilas policloradas
PCR - *Polymerase Chain Reaction*
PDCA – *P: Plan; D: Do; C: Check; A: Act*
PER - Percloroetileno
PERI - *Public Environmental Reporting Initiative*
PNUMA - Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
POA – Processos Oxidativos Avançados
ppb – partes por bilhão
PREND – Programa de recebimento de efluentes não domésticos
Precend - Programa de Recebimento e Controle de Efluentes para Usuários Não Domésticos
PV – Poço de visita
RCE – Rede coletora de esgoto
RMSP – Região Metropolitana de São Paulo
RTA - *Refractory Toxicity Assessment*

S – Superfície

SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

SANEPAR - Companhia de Saneamento do Paraná

SES – Sistema de esgotamento sanitário

SMA – Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo

SST – sólidos em suspensão totais

SSTA – sólidos em suspensão no tanque de aeração

ST – sólidos totais

STEP - *Strategies for Today's Environmental Partnership*

STF – Sólidos totais fixos

STV – Sólidos totais voláteis

TCE – Tricloroetileno

THMs - Trihalometanos

TRS – Gases reduzidos de enxofre

UFC – Unidades Formadoras de Colônias

UNEP- *United Nations Environmental Programme*

USAEC – *United States Army Environmental Center*

USEPA – *United States Environmental Protection Agency*

USP – Universidade de São Paulo

UV – Ultravioleta

VCP – Votorantim Celulose e Papel

WBCSD - *World Business Council for Sustainable Development*

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS

LISTA DE ABREVIATURAS

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. PRINCIPAIS EVENTOS HISTÓRICOS SOBRE O CONTROLE DA POLUIÇÃO HÍDRICA E CONTEXTUALIZAÇÃO DO INÍCIO DAS MINHAS LINHAS DE PESQUISA NESTE ASSUNTO	4
3.1. TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA NA FONTE.....	16
3.1.1. COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO, SEDIMENTAÇÃO OU FLOTAÇÃO.....	16
3.1.1.1. Química dos óxidos e hidróxidos de ferro ou alumínio na interface sólido-líquido	17
3.1.1.2. Viscosidade.....	20
3.1.2. OXIDAÇÃO QUÍMICA.....	22
3.1.2.1. Permanganato de potássio.....	23
3.1.2.2. Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	24
3.1.2.3. Ozônio.....	25
3.1.2.4. Processos oxidativos avançados (LEITE, 2003)	25
3.1.3. ARRASTE COM AR E VAPOR.....	39
3.1.4. PROCESSO BIOLÓGICO	46
3.1.4.1. Propriedades químicas dos poluentes	46
3.1.4.2. Concentração do poluente.....	50
3.1.4.3. Concentração da biomassa.....	51
3.1.4.4. Concentração e natureza química de outros substratos.....	52
3.1.4.5. Adaptação	54
3.1.4.6. Espécies de organismos expostos aos poluentes	55
3.1.4.7. Características do meio	57
3.1.4.8. Mecanismos de remoção dos poluentes nos sistemas de tratamento biológico	58
3.2. TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE INDÚSTRIAS PERIGOSAS JUNTO COM O ESGOTO DOMÉSTICO	171
3.2.1. LEGISLAÇÃO E PROCEDIMENTOS PARA O RECEBIMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS NO SISTEMA PÚBLICO DE ESGOTO NO BRASIL E NO MUNDO.....	171
3.2.1.1. Região Metropolitana de São Paulo (RMSP).....	172
3.2.1.2. Estados de Minas Gerais, Rio Grande do Sul, Paraná e Ceará.	181
3.2.1.3. Região Metropolitana de Turin - Itália	185
3.2.1.4. Estados Unidos, Canadá, Chile, Porto Rico e Eslováquia	189
3.2.1.5. Sydney – Austrália.....	195
3.2.1.6. Japão	199
3.2.2. TESTES PARA AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE ELEMENTOS E COMPOSTOS QUÍMICOS E DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS INDUSTRIAIS AOS MICRO-ORGANISMOS DOS SISTEMAS BIOLÓGICOS DE TRATAMENTO.....	200
3.2.2.1. Método OECD 209 modificado (Volskay Jr.; Grady Jr., 1988, Volskay Jr.; Grady Jr.; Tabak, 1990).....	200
3.2.2.2. Fed-batch reactor - FBR (Eckenfelder, 1992).....	202
3.2.2.3. Teste da inibição da glicose (Larson; Schaeffer, 1982)	202
3.2.2.4. Teste respirométrico de Milenko Roš (1993).....	204
3.2.2.5. The Refractory Toxicity Assessment (RTA) method (USEPA, 1989b) e RTA modificado por Botts et al. (1994).....	205
3.2.3. ANÁLISE CRÍTICA DOS PROGRAMAS DE RECEBIMENTO DE ENDs NO SISTEMA PÚBLICO DE ESGOTO	209

3.2.3.1. Considerações sobre a legislação e as práticas de recebimento de ENDs no sistema público de esgoto no Estado de São Paulo e no Brasil	210
3.2.3.2. Considerações sobre a metodologia dos limites locais para prevenção da inibição dos processos biológicos de tratamento e garantia da qualidade dos efluentes e lodos gerados ...	216
3.2.3.3. Considerações sobre os testes de toxicidade aos processos biológicos de tratamento e aos organismos dos corpos d'água	226
3.2.3.4. Considerações sobre as metodologias disponíveis para proteção do sistema de coleta e transporte de esgoto, saúde e segurança de operadores	266
3.2.4. PROPOSTA DE CRITÉRIOS DE RECEBIMENTO DE ENDS PARA O SISTEMA PÚBLICO DE ESGOTO DA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO.....	267
3.2.4.1. Diagnóstico do Sistema Público de Esgoto.....	268
3.2.4.2. Estruturação de Banco de Dados do Sistema	269
3.2.4.3. Rastreamento das fontes responsáveis pelos problemas detectados no diagnóstico	270
3.2.4.4. Definição de alternativas de pré-tratamento e implementação de ações corretivas	271
3.2.4.5. Critérios de aceitação para novas fontes	271
3.2.4.6. Monitoramento do sistema de coleta, transporte e tratamento de esgoto.....	272
3.2.4.7. Considerações sobre os Postos de Recebimento	273
4. PREVENÇÃO À POLUIÇÃO (PIOTTO, 2003)	278
4.1. DIMENSÕES DA ECOEFICIÊNCIA	280
4.2. FERRAMENTAS DA ECOEFICIÊNCIA.....	281
4.2.1. PRODUÇÃO MAIS LIMPA, OU PREVENÇÃO À POLUIÇÃO:.....	281
4.2.2. ANÁLISE DE CICLO DE VIDA (ACV):.....	282
4.2.3. AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO AMBIENTAL	282
4.2.4. RELATÓRIOS DE DESEMPENHO AMBIENTAL	283
4.2.5. SISTEMAS DE GESTÃO AMBIENTAL.....	284
4.2.6. CONTABILIDADE AMBIENTAL.....	287
4.3. CONTEXTUALIZAÇÃO DAS MINHAS LINHAS DE PESQUISA EM PREVENÇÃO À POLUIÇÃO E PRINCIPAIS PROJETOS DESENVOLVIDOS EM INDÚSTRIAS	288
5. REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS.....	325
5.1. INTRODUÇÃO	325
5.2. PRINCIPAIS CASOS HISTÓRICOS DE CONTAMINAÇÃO DE SOLO E INÍCIO DAS MINHAS LINHAS DE PESQUISA NESTE ASSUNTO.....	328
5.3. TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS (MORITA; MOURA; CARRARA, 2009)	334
5.3.1. BIORREMEDIAÇÃO: CONSIDERAÇÕES GERAIS	334
5.3.1.1. Biorremediação <i>in situ</i>	336
5.3.1.2. Técnicas de biorremediação <i>ex situ</i>	345
5.3.2. BIOLIXIVIAÇÃO	352
5.3.3. FITORREMEDIAÇÃO	362
5.3.4. DESSORÇÃO TÉRMICA	367
5.3.5. LAVAGEM	370
5.3.6. ESTABILIZAÇÃO E SOLIDIFICAÇÃO	376
5.3.7. VITRIFICAÇÃO	381
5.3.8. SISTEMA ELETROCINÉTICO.....	383
5.4. EXPERIÊNCIAS DA MINHA EQUIPE DE PESQUISA	388
6. CONCLUSÕES.....	456
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	459

1. INTRODUÇÃO

Os poluentes perigosos, isto é, aqueles que têm potencial para causar explosão, inflamabilidade, toxicidade, carcinogenicidade, mutagenicidade, teratogenicidade, disfunções endócrinas, estão presentes nas águas, no solo, na atmosfera, nos fármacos, nos produtos de limpeza e de higiene pessoal, nos alimentos, etc. Seus efeitos no meio ambiente perduram por longo período de tempo, pois a maioria é biorefratário e cumulativo. Em se tratando de águas residuárias contendo poluentes perigosos, o impacto negativo não se limita à área onde está instalada a indústria, fonte destes efluentes, mas pode abranger o sistema de coleta e transporte de esgoto sanitário e a estação de tratamento, patrimônios da sociedade, se a concessionária de saneamento os receber. Os poluentes podem, ainda, exigir um tratamento adicional nas fases líquida e sólida, porém é injusto que este custo recaia sobre toda a sociedade. Da mesma forma, não é correto que a população arque com os custos da reabilitação de áreas contaminadas abandonadas pelas indústrias geradoras de tais contaminantes.

Iniciei as minhas pesquisas neste tema em 1989, tendo ainda dúvidas se o assunto era prioritário num país pobre, onde não se tinha nem tratamento de esgoto. Esta dúvida foi sanada ao longo do tempo, ao perceber, inclusive por experiência própria, que o Homem, acometido por doenças como o câncer, vai perdendo, gradualmente, suas funções vitais até a morte. É um processo extremamente desgastante tanto para o doente quanto para os familiares. Descobri cedo que é extremamente difícil a realização deste tipo de trabalho no Brasil. Além da solidão decorrente do número reduzido de pesquisadores na área, há a necessidade de uma excelente infraestrutura laboratorial e de conhecimentos muito específicos, que um engenheiro civil não possui. Mesmo com tais dificuldades, prossegui nesta linha de pesquisa, inicialmente, no tratamento de águas residuárias e depois, na remediação de solos contaminados. Após anos de atuação nestas áreas e com o meu trabalho na Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental e Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, constatei que os conceitos de final de tubo, que tinham sido a base da minha formação, na realidade, muitas vezes, não resolviam os problemas ambientais, mas somente os transferiam. Desta forma, iniciei nova linha

de pesquisa, voltada à prevenção e ao uso benéfico de resíduos. A maioria dos projetos desta nova linha não foi contemplada neste trabalho.

Na minha trajetória acadêmica e profissional, os meus orientados tiveram uma importância fundamental. Fazendo uma análise crítica de minha orientação, verifico que muitos fizeram um tremendo esforço para superar as muitas dificuldades mencionadas anteriormente. Tentei realizar várias parcerias com profissionais de áreas correlatas para reduzir este esforço, mas a maioria não obteve os resultados desejados. Inicialmente, os orientados tiveram que obter conhecimentos de campos tão diversos e complexos quanto a química analítica; a biologia molecular; a toxicologia; a análise de risco; a química e a microbiologia do solo; a química coloidal e de superfície, entre tantos outros. Em seguida, aprenderam a realizar as análises instrumentais em cromatógrafos; espectrômetros de massa; difratômetros de raios X; microscópios eletrônicos de varredura, etc. Sequencialmente, muitos foram realizar os estudos de tratabilidade nas próprias indústrias e finalmente, quando terminavam a parte experimental, começavam a analisar os resultados obtidos. Naturalmente, pela grande demanda física e intelectual anterior, esta última etapa não era realizada com o mesmo desempenho do início da pesquisa. Assim, o enfoque principal do presente trabalho foi a análise dos resultados obtidos nas dissertações e teses por mim orientadas à luz dos conhecimentos atuais.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos principais:

- Realizar uma análise crítica das pesquisas em controle e prevenção à poluição da água e do solo causada por resíduos industriais perigosos, desenvolvidas por mim e pela minha equipe;
- Interpretar os resultados obtidos nestas pesquisas com a visão atual;
- Relatar as lições aprendidas ao longo de vinte anos de pesquisa e aplicação na engenharia.

3. PRINCIPAIS EVENTOS HISTÓRICOS SOBRE O CONTROLE DA POLUIÇÃO HÍDRICA E CONTEXTUALIZAÇÃO DO INÍCIO DAS MINHAS LINHAS DE PESQUISA NESTE ASSUNTO

Embora registros históricos mencionem a preocupação do ser humano com a água desde a antiguidade, milhares de anos foram necessários para que se pudesse provar o nexo causal entre a sua qualidade e a saúde pública.

Originalmente, o tratamento tinha por finalidade melhorar a característica estética da água de abastecimento. Métodos para atingir tal objetivo têm sido utilizados desde 4000 a.C. Escritos sânscritos e gregos recomendavam o tratamento através da filtração em carvão, exposição à luz solar, ebulição e filtração em tecido (USEPA, 2000a).

Em relação ao esgoto, há relatos que indicam que, entre 2500 e 3500 a.C, na Babilônia, já existiam latrinas e o esgoto era conduzido, através de rede, para uma fossa negra, onde os sólidos sedimentavam e a parte líquida infiltrava no solo.

Arqueólogos encontraram no palácio real do Rei Minos, em Cnossos (Creta), quatro sistemas de drenagem que datavam de 1700 a.C. O esgoto era conduzido através de tubulações de terracota até redes construídas com pedras. Cisternas acumulavam a água de chuva e conduziam-na para banheiros e latrinas para o transporte dos dejetos (COOPER, 2000).

Os egípcios já usavam o alumínio para remover sólidos em suspensão da água de abastecimento em 1500 a.C.

Em Henan, China, foi encontrada uma tumba real, pertencente à dinastia Han do Oeste (206 a.C. a 24 d.C), com um banheiro que tinha um vaso sanitário (COOPER, 2000).

Em 800 a.C, foi construída a “Cloaca Máxima”, canal fechado por onde o esgoto de Roma era conduzido para o Rio Tiber.

O império romano foi considerado o mais avançado das civilizações antigas em termos de higiene e saneamento básico. Os romanos possuíam aquedutos, banheiros públicos e redes de esgoto (COOPER, 2000). Com a queda do império romano, iniciou-se a idade das trevas. Neste período, o esgoto e o resíduo sólido domiciliar das principais cidades européias, tais como Paris, Londres e Nova Iorque, eram dispostos diretamente nas ruas (BURIAN et al., 2000, WIESMAN; CHOI, DOMBROWSKI, 2007). A situação no Oriente não era muito diferente da Européia. No Japão, antes de 1868, águas residuárias contendo metais pesados, provenientes das atividades minerárias, eram lançadas diretamente nos corpos de água. Fazendeiros e pescadores protestavam contra a poluição e exigiam compensações por danos causados pela mesma (IIC/JICA, 2005).

Em 1370, foi implantado o primeiro sistema de coleta e transporte de esgoto na França, lançado no Rio Reno, próximo ao Louvre. Em 1596, Sir John Harington, poeta e escritor inglês, inventava o vaso sanitário com descarga¹.

Em 1700, a filtração foi estabelecida como uma forma eficiente para remover partículas em suspensão da água de abastecimento.

O primeiro tratamento físico-químico de esgoto doméstico, utilizando precipitação com cal, foi realizado em 1740, em Paris. De 1850 a 1910, haviam sido registradas centenas de patentes, entre elas, uma bizarra, que utilizava alumínio, sangue e argila (processo ABC – *alumn, blood and clay*). Porém, o tratamento físico-químico possuía as seguintes desvantagens: removia somente material em suspensão e coloidal, e produzia uma grande quantidade de lodo, de difícil desaguamento e disposição final (METCALF; EDDY, 1916).

Em 1790, foi construído o primeiro filtro lento para o tratamento de água de abastecimento em Lancashire, Inglaterra (STEVENSON, 1997).

De 1820 a 1850, houve um grande debate sobre as causas das doenças que assolavam a Inglaterra, como a cólera e o tifo, que Nightingale e Chadwick

¹ <http://www.sewerhistory.org/indexc.htm>

acreditavam serem veiculadas pelo ar, contrariamente a outro grupo de pesquisadores, que as consideravam transmissíveis por contato físico. Somente em 1855, John Snow, médico inglês, provou que a epidemia de cólera em Londres era causada pela ingestão de água subterrânea contaminada com esgoto (FRERICHS, 2001).

A primeira unidade de sedimentação de esgoto surgiu em Edinburg (Escócia), em 1829.

Em 1842, Edwin Chadwick, advogado e jornalista inglês, foi nomeado secretário da *Metropolitan Commission of Sewers* de Londres, que produziu um relatório intitulado "*Report on the Sanitary Conditions of the Labouring Population of Great Britain*", no qual recomendava, entre outras medidas (COOPER, 2000; HAMLIN, 1988):

- Suprimento de água potável para cada residência;
- Uso de vasos sanitários;
- Disposição de esgoto em áreas agrícolas.

Bazalgette, engenheiro-chefe do *Metropolitan Board of Works* de Londres, discordava da idéia de Chadwick, de dispor o esgoto no solo em áreas agrícolas, e propunha lançá-lo no rio, para diluí-lo.

Pasteur, através de pesquisas realizadas no período de 1857 a 1861, demonstrou que alguns micro-organismos precisavam de oxigênio para sobreviver, e outros não. Estes produziam ácido láctico, etanol, ácido butírico e ácido acético. Ele foi o fundador da moderna biotecnologia, que ganharia importância na área de saneamento básico nas décadas seguintes (WIESMAN; CHOI, DOMBROWSKI, 2007).

Em 1860, o francês Mouras projeta o que seria o embrião dos tanques sépticos, dando início ao tratamento anaeróbio de esgoto (McCARTY, 2001).

Frankland, químico inglês, em 1868, demonstrou que os parâmetros para avaliar a qualidade da água para consumo humano utilizados até então - matéria orgânica medida pela combustão e pela oxidação com permanganato de potássio - não eram

suficientes para garantir a segurança bacteriológica. Ele introduziu novos parâmetros, tais como nitrogênio orgânico e amoniacal, nitrito e nitrato, assim como novas formas de interpretar os resultados e de comunicá-los ao público (HAMLIN, 1990). Nesta mesma época, começavam as discussões sobre o destino dos poluentes lançados nos corpos d'água. Eduard Wiebe acreditava que o esgoto de Berlim, descarregado no rio Spree, era autodepurado quimicamente. Alexander Müller, químico alemão, foi o primeiro a suspeitar que os micro-organismos aeróbios fossem os responsáveis por tal decomposição (WIESMANN; CHOI; DOMBROWSKI, 2007).

Em 1890, Sergei Winogradsky, microbiologista russo, teve papel fundamental na compreensão do processo de nitrificação, ao descobrir que as bactérias nitrificantes eram quimioautotróficas, utilizavam o gás carbônico como fonte de carbono e obtinham a energia da oxidação do amônio a nitrato (MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 1997).

O mecanismo de remoção da matéria orgânica no corpo d'água ainda não estava totalmente esclarecido, e somente a partir de 1890 é que se tornou evidente que o processo era biológico, e não químico.

A idéia de tratar biologicamente o esgoto era revolucionária. Baldwin Latham instalou filtros artificiais em Merton, sul de Londres, com camadas de argila e solo, tendo sido construídos vários filtros como este no Reino Unido, de 1885 a 1891. Em Lawrence (Estados Unidos), em 1890, foi comissionado o primeiro filtro biológico, constituído de um tanque que continha brita e outros materiais inertes, onde ocorria o crescimento microbiológico. As bactérias decompunham a matéria orgânica do esgoto e, quando o filtro era esvaziado, o crescimento bacteriano era estimulado pela vazão de ar, através dos vazios do material filtrante.

Em 1887, William Dibdin, químico e chefe do *Metropolitan Board of Works* de Londres, ao escrever “... *the true way of purifying sewage...will be first to separate the sludge, and then turn into neutral effluent a charge of the proper organism, whatever that may be, specially cultivated for the purpose; retain it for a sufficient period, during which time it should be fully aerated, and finally discharge it into the*

stream in a purified condition.”², apresentava o embrião do conceito de tratamento primário e secundário de esgoto.

Scott Moncrieff, em 1890/91, construiu um sistema no qual o esgoto era purificado através da passagem em um leito de pedras, existente no interior de um tanque. Os sólidos sedimentavam e o lodo permanecia digerindo no fundo, durante sete anos. Após este período, ele era removido. Este foi o primeiro sistema anaeróbio híbrido de tratamento de esgoto (McCARTY, 2001).

Em 1898, o governo inglês constituiu a *Royal Commision on Sewage Disposal*, que elaborou uma série de dez relatórios sobre a situação sanitária do país, entre 1901 e 1915. Destes, o oitavo, de 1912, teve significativo impacto, dada sua preocupação com padrões de emissão. Recomendava o padrão denominado “20:30” (20 mgO₂/L de DBO e 30 mg/L de sólidos em suspensão), que foi copiado por muitos países. Na fixação de tais limites, levou-se em consideração uma diluição do esgoto de pelo menos oito vezes no corpo d’água.

Em 1899, os engenheiros Donald Cameron e Frederick James Commin obtêm a primeira patente do tanque séptico, que foi construído em Exeter, Inglaterra (CAMERON; COMMINS, 1899). Em 1906, surge, na Alemanha, o tanque Imhoff. A primeira unidade em escala real entrou em operação em Essen, em 1908 (SEEGER, 1999). Neste ano, o cloro foi utilizado pela primeira vez como desinfetante primário de água, na cidade de New Jersey. Na Europa, nesta época, iniciou-se o uso de ozônio, com esta mesma finalidade.

No período compreendido entre a Era Meiji do Japão até a primeira Guerra Mundial (1869 a 1914), foram promulgadas as primeiras leis ambientais: *Mining Law* (1905) e *Factories Act* (1911). No entanto, como o governo japonês entendia que a poluição era uma evidência de progresso e prosperidade, poucas foram as medidas efetivamente implantadas.

² “...a verdadeira forma de purificar o esgoto... será, inicialmente, separar os sólidos em suspensão (lodo) em seguida, expondo o clarificado a micro-organismos adaptados, retendo-o por um período de tempo suficiente, completamente aerado, e finalmente descarregando-o, purificado, no corpo d’água”

Em 1914, Ardern e Lockett (ARDERN; LOCKETT, 1914a, 1914b, 1915), orientados pelo Dr. Gilbert Fowler, da Universidade de Manchester (Inglaterra), aeraram o esgoto continuamente, durante semanas. Esperaram a sedimentação dos sólidos produzidos e verificaram que o sobrenadante possuía nitrato e pouca matéria orgânica. Completado o experimento, adicionaram porções de esgoto no material sedimentado, aerando-o. Verificaram que, após cada período de aeração, a quantidade de sólidos aumentava e reduzia-se o período necessário à oxidação da matéria orgânica, de semanas para 24 horas. Denominaram o processo de lodo ativado, pela aparência dos sólidos e por sua atividade. Surgia, assim, o sistema de lodos ativados em batelada. Neste mesmo ano, foi construído o primeiro sistema de lodos ativados contínuo, em Worcester, Massachusetts, Estados Unidos. A primeira cidade inglesa a aplicar tal tecnologia foi Sheffield, em 1920. Este atraso se deu, pois a Inglaterra já tinha construído vários filtros biológicos, entre 1890 e 1910, e não tinha condições de investir após a Primeira Guerra Mundial. Na Dinamarca, sistemas de lodos ativados começaram a ser implantados em 1922; na Alemanha, em 1924; na Holanda, em 1927.

Pela primeira vez nos Estados Unidos, em 1914, foram estabelecidos os padrões de qualidade bacteriológica para a água de abastecimento, posteriormente revistos e expandidos em 1925, 1946 e 1962.

As primeiras experiências com biodisco foram realizadas em 1930.

No período compreendido entre a Primeira e a Segunda Guerra Mundial (1914 a 1945), foi implantado, no Japão, o primeiro sistema de prevenção à poluição do mundo, na Sumitomo Metal Mining.

O período compreendido entre 1946 a 1964 foi o pior do Japão, em termos de saúde pública. A poluição ambiental aumentou, devido à reconstrução da nação e epidemias, tais como a doença de Minamata, a “Itai-Itai” e a asma de Yokkaichi, foram detectadas em várias partes do país. Somente em 1968 provou-se a correlação existente entre a doença e o mercúrio presente na água residuária de uma indústria, que a tinha lançado na baía de Minamata. A primeira medida formal de controle da poluição foi a *Factory Pollution Control Ordinance*, estabelecida pela

Tokyo Metropolitan Government, em 1959. Esta legislação não foi efetiva, devido aos critérios não restritivos e à pressão da indústria. No entanto, os governos locais impuseram padrões de emissão, construíram estações de tratamento, monitoraram a poluição e alteraram o procedimento administrativo até então vigente. Taxações e incentivos foram introduzidos para a adoção de medidas de controle da poluição pela indústria. Somente a partir de 1970 é que o Japão empreendeu uma série de ações legais contra os poluidores, resultando em vitórias nos quatro maiores problemas ambientais daquela época (Doença de Minamata em Niigata, Yokkaichi Asthma, Doença Itai-Itai e doença de Minamata em Kumamoto). Os padrões foram revistos e as vítimas receberam indenizações. Ao invés de se imporem limites de emissão sobre poluentes específicos, foram definidas metas a alcançar. A agência ambiental japonesa foi fundada em 1971 e, logo em seguida, passou a ser Ministério, que foi reorganizado em 2001.

A partir de 1940, um novo desafio impôs-se aos profissionais de meio ambiente: a eutrofização dos corpos de água. Este processo é causado pelos nutrientes presentes no esgoto, que ocasionam crescimento acelerado de algas em lagos e reservatórios, receptores do esgoto bruto ou tratado apenas para a remoção da matéria orgânica (STANGENBERG, 1941, SAWYER; LACKEY; LORENZ, 1943, 1945, LACKEY, 1945, LACKEY; SAWYER, 1945, HASLER, 1947, SMITH; WILLIAN; DAVIS, 1950). Em resposta a este desafio, foram desenvolvidas novas configurações de reatores biológicos, utilizando zonas aeróbias, anóxicas e anaeróbias e condições operacionais específicas (DOWNING; PAINTER; KNOWLES, 1964, JOHNSON, 1966, LUDZACK; ETTINGER, 1962, McCARTY; BECK; AMANT, 1969, LEVIN, SHAPIRO, 1965, BARNARD, 1973, BARNARD, 1976).

No final da década de 1960, Young; McCarty (1969) apresentaram um trabalho sobre o tratamento de matéria orgânica solúvel em filtros anaeróbios ascendentes, abrindo a perspectiva de aplicação do processo anaeróbio diretamente ao tratamento de águas residuárias e não apenas à digestão anaeróbia do lodo, ou à remoção de matéria orgânica concentrada. A partir de 1980, reatores anaeróbios começaram a ser utilizados no tratamento de esgoto sanitário.

Com o avanço da tecnologia industrial, novos problemas de poluição aquática foram identificados. De acordo com a agência ambiental norte-americana *Environmental Protection Agency - USEPA* (USEPA, 1999a), em decorrência do grande crescimento industrial ocorrido nos Estados Unidos entre 1950 e 1960, a poluição atingiu níveis nunca antes vistos naquele país, culminando com o acidente ocorrido em 22 de junho de 1969, quando o Rio Cuyahoga, perto de Cleveland, pegou fogo, devido a um derramamento de óleo. Como consequência, o presidente dos Estados Unidos criou a USEPA em dezembro de 1970 e, em 1972, surgiu o *Clean Water Act* (CWA), com o objetivo de restaurar e manter a qualidade das águas. Para este fim, foi estabelecido o *National Pollutant Discharge System* (NPDES), que requeria que todas as fontes de poluição fossem licenciadas e que os efluentes das estações de tratamento atendessem aos padrões de emissão e de qualidade. A preocupação com os poluentes perigosos ganhou importância nos Estados Unidos, a partir de 1974, quando os laboratórios de pesquisa da USEPA identificaram 154 compostos orgânicos, dentre os quais muitos carcinogênicos, nas águas de abastecimento das comunidades do Baixo Mississipi. No mesmo ano, um estudo epidemiológico de New Orleans concluiu que a incidência de câncer em ratos estava relacionada à qualidade da água (USEPA, 1974). Ainda em 1974, foi promulgado o *Safe Drinking Water Act*, que estipulava os padrões de potabilidade para a água de abastecimento público.

Em 1974-75, foi realizado um exame de reconhecimento dos compostos orgânicos, abrangendo as águas que abasteciam 80 cidades norte-americanas, com o objetivo de detectar trihalometanos, tetracloreto de carbono e 1,2-dicloroetano. Os resultados mostraram a predominância de clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio, que foram denominados trihalometanos – THMs (SYMONS et al., 1975).

Posteriormente, a USEPA conduziu um programa de monitoramento nas águas de abastecimento de 113 comunidades e determinou as concentrações de trihalometanos, 1,2-dicloroetano, tetracloreto de carbono, tricloroetileno, benzeno, cloreto de vinila, éter bis 2-cloroetílico, p-diclorobenzeno, 1,2,4-triclorobenzeno, 2,4-diclorofenol, pentaclorofenol, bifenilas policloradas, fluoranteno, 1,12-benzoperileno, 3,4-benzopireno e indeno(1,2,3-cd)pireno. O trabalho indicou a presença, em maior

concentração e freqüência, de trihalometanos, provenientes da desinfecção da água com cloro e, em menor quantidade, dos demais contaminantes oriundos do lançamento direto e indireto de águas residuárias industriais, do escoamento superficial urbano e rural e da desinfecção de esgoto municipal (COTRUVUO; WU, 1978).

Dos resultados obtidos nos trabalhos mencionados anteriormente, a USEPA publicou, em 1976, os padrões de lançamento de 65 classes de compostos tóxicos, escolhidos por estarem presentes nas águas residuárias industriais e nos efluentes de estações de tratamento de esgoto sanitário, no meio aquático, nos peixes e na água de abastecimento, por serem ou apresentarem potencial de carcinogenicidade, mutagenicidade e teratogenicidade, e pelo fato de a sua presença nos efluentes representar um risco substancial à saúde do homem. Sequencialmente, destas 65 classes, que incluíam centenas de poluentes, o órgão ambiental norte-americano restringiu-os a 129 e, mais tarde, a 126, que foram chamados de poluentes prioritários e compreendiam asbestos, cianeto, metais e compostos orgânicos (USEPA, 1986b). O órgão ambiental norte-americano estabeleceu também, em 1978, o Programa Nacional de Pré-Tratamento, que definia os requisitos necessários para o lançamento de águas residuárias industriais e comerciais no sistema público de esgoto. Entre estes requisitos, estavam as descargas proibidas, os padrões de lançamento para efluentes de 21 categorias industriais e os limites locais, cuja metodologia foi publicada em 1982.

Neste mesmo período, outros órgãos responsáveis pela proteção do meio ambiente, entre os quais a Comissão das Comunidades Européias, a Internacional do Reno e a Organização Mundial da Saúde divulgaram, também, listas contendo poluentes tóxicos (CEPIS, 1988).

Em 1977, a *National Academy of Sciences*, *National Cancer Institute*, *Occupational Safety of Health Administration* e o *National Institute of Environmental Health* concluíram que os poluentes orgânicos perigosos na água de abastecimento representavam um risco potencial de desenvolvimento de câncer, que devia ser reduzido tanto quanto possível (COTRUVUO; WU, 1978).

Em 1978, a USEPA propôs um regulamento, no qual limitava as concentrações de trihalometanos e compostos orgânicos sintéticos nas águas de abastecimento. No tratamento de água, durante a desinfecção, os compostos orgânicos halogenados são formados pela reação do cloro, principalmente com ácidos húmicos e produtos de decomposição de algas, sendo os mais conhecidos os trihalometanos, potencialmente carcinogênicos (ROOK, 1977; HOEHN et al., 1980). Alguns compostos orgânicos, considerados não prioritários, como a acetona, o fenol e a metil etil cetona, podem ser os precursores dos trihalometanos, em determinadas condições (JOHNSON; JENSEN, 1986).

Trihalometanos, haloacetônitrilas, halocetonas, ácidos haloacéticos, cloropicrin, cloral hidratado, cloreto de cianogênio, 2,4,6-triclorofenol, formaldeído, acetaldeído e ésteres do ácido ftálico são alguns dos subprodutos da desinfecção (KRASNER et al., 1989, JACANGELO et al., 1989).

Os poluentes perigosos não são geralmente removidos nas etapas do tratamento convencional de água, exigindo modificações nas estações existentes e a implantação de processos adicionais, como arraste com ar, adsorção em carvão ativado granular, ozonização, separação por membrana, etc., para atender à legislação (LYKINS; CLARK; ADAMS, 1988, GLAZE, 1984, BILELLO; SINGLEY, 1986).

É neste contexto que iniciei a minha carreira acadêmica, em 1987, com uma pesquisa sobre a tratabilidade de águas residuárias de uma indústria de recuperação de solventes e uma de refino de óleo lubrificante, que continham vários poluentes perigosos. Em termos de infra-estrutura, o Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo não possuía laboratório de saneamento. Eu não tinha auxílio pesquisa e nem bolsa. Trabalhava numa empresa de consultoria de engenharia para sobreviver. A estação piloto foi construída na indústria, localizada em Araras, interior do Estado de São Paulo. Eu fazia as análises corriqueiras no laboratório de engenharia sanitária do Instituto Mauá de Tecnologia e as por cromatografia gasosa, na indústria. Todos os insumos para as análises e transporte foram por mim pagos. Tinha sido formada na visão tradicional do saneamento básico da década de 1970, que para o caso deste

tipo de água residuária, é inadequada: os poluentes não são facilmente biodegradáveis; são removidos por outros mecanismos como a volatilização e a adsorção no floco biológico; os parâmetros convencionais de caracterização e monitoramento, muitas vezes, não podem ser utilizados, devido aos interferentes existentes; a qualidade e a quantidade da água residuária variam muito, pois a indústria trabalha de acordo com a demanda de mercado, etc. Foi um grande desafio, uma vez que o trabalho foi pioneiro no Brasil neste assunto e eu não tinha a mínima infra-estrutura. Sequencialmente a esta primeira pesquisa, surgiram várias outras no tema: tratamento de águas de abastecimento e residuárias industriais contendo poluentes perigosos. No entanto, como a legislação do Estado de São Paulo obriga o lançamento desses efluentes em sistema público de esgoto, em 1991, comecei a minha segunda linha de pesquisa: recebimento de efluentes não domésticos em sistemas públicos de esgoto. Os primeiros trabalhos utilizavam a metodologia dos limites locais, passando a seguir, para redução da toxicidade refratária nas ETEs, exigida pela legislação norte-americana em 1989 e no Brasil, somente em 2000.

Em 1993, houve um surto de criptosporidiose em *Milwaukee, Wisconsin*, Estados Unidos, no qual 403.000 pessoas foram infectadas, das quais 4.400 foram hospitalizadas. A parasitose foi confirmada por meio de análises laboratoriais realizadas em mais de 600 indivíduos e não foi encontrado nenhum outro organismo patogênico ao qual pudesse ser atribuído o surto. A água, proveniente do lago Michigan, que abastecia a cidade, era filtrada e clorada. O degelo, as chuvas e os problemas na estação de tratamento podem ter permitido a passagem dos oocistos para a água distribuída à população. Um aumento de turbidez (parâmetro utilizado para avaliação da eficiência do processo de filtração) foi registrado, porém dentro dos limites permitidos pela legislação; coliformes não foram encontrados. Somente duas semanas depois, foi associado o surto com a qualidade da água de consumo (SOLO-GABRIELE E NEUMEISTER, 1996).

Após esse episódio, novo desafio se impôs aos profissionais de meio ambiente: a detecção e a remoção de protozoários oportunistas (*Giardia e Cryptosporidium spp*) nos sistemas de abastecimento de água.

Recentemente, outro grupo de poluentes tem despertado o interesse dos cientistas: os desreguladores endócrinos (DE), definidos pelo Programa Internacional de Segurança Química (IPCS) em conjunto com o Japão, os Estados Unidos, o Canadá, a *Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD)* e a União Européia, como “uma substância ou um composto exógeno, que altera uma ou várias funções do sistema endócrino e tem, conseqüentemente, efeitos adversos sobre a saúde num organismo intacto, na sua descendência ou nas (sub) populações” (CEC, 1999). Os DEs podem danificar diretamente o órgão endócrino, interagir com um receptor de hormônios, ou alterar o metabolismo de um hormônio em um órgão endócrino.

Embora os efeitos causados por substâncias estrogênicas em animais de laboratório fossem conhecidos desde 1900, somente nas últimas décadas este assunto ganhou importância na comunidade científica, devido ao aumento na detecção de anomalias no sistema endócrino de seres humanos e de outros animais. Um dos primeiros relatos relacionando a presença de DDT, um DE, no meio ambiente, e o declínio na população de algumas espécies de animais, foi o livro “*Silent Spring*”, de Rachel Carson, em 1962. Outra constatação que causou impacto foi que as crianças nascidas de mulheres que haviam, durante a gravidez, ingerido dietil estil bestrol, um fármaco prescrito pelos médicos para evitar abortos e promover o crescimento fetal, nos anos de 1948 a 1970, quando atingiam a puberdade, apresentavam disfunção no sistema reprodutivo, gravidez anormal, redução na fertilidade, desordem no sistema imunológico e desenvolvimento de câncer vaginal (BIRKETT, LESTER, 2003).

Seguindo a tendência mundial, em 1997, comecei uma nova linha de pesquisas: controle de águas residuárias com ftalatos, comprovados DEs.

3.1. TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA NA FONTE

Os poluentes presentes nas águas residuárias podem ser removidos por tratamento físico, químico ou biológico.

Os parâmetros físico-químicos que descrevem as características dos poluentes podem ser usados para definir as tecnologias de tratamento das águas que os contêm. A constante de Henry descreve o particionamento de um determinado composto entre o ar e a água; um alto valor deste parâmetro (acima de 0,12) indica maior potencial de volatilização. O coeficiente de partição octanol/água descreve as características de particionamento do composto entre o n-octanol, que é um solvente apolar, e a água, polar. Um alto valor deste coeficiente ($\log K_{ow}$ maior que 3,5) indica que o composto é hidrófobo, mostrando uma tendência de adsorver no material particulado.

Os processos de tratamento podem ser classificados em destrutivos e de remoção. Os primeiros incluem a biodegradação e a oxidação química e os de remoção, a coagulação, a floculação e a sedimentação, o arraste com ar, a filtração, a troca iônica, a osmose reversa e a adsorção.

A seguir, são descritos os processos mais comumente empregados no tratamento de águas residuárias contendo poluentes perigosos.

3.1.1. COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO, SEDIMENTAÇÃO OU FLOTAÇÃO

A extensão de remoção dos poluentes através da coagulação, floculação e sedimentação ou flotação é função de suas solubilidades e das características de adsorção. Poluentes que possuem baixa solubilidade em água e tendem a adsorver nos sólidos são removidos através deste processo. Os produtos químicos mais utilizados como coagulantes são os sais de alumínio ou ferro e os polímeros.

Nas águas residuárias industriais, normalmente, os poluentes ficam adsorvidos no precipitado de ferro ou alumínio, que pode ter sua carga superficial alterada através da variação do pH.

3.1.1.1. Química dos óxidos e hidróxidos de ferro ou alumínio na interface sólido-líquido

O hidróxido de alumínio, na forma $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, originado da precipitação de sais de alumínio (III), apresenta-se como um precipitado gelatinoso, que se dissolve tanto em ácidos como em bases, isto é, apresenta um comportamento anfótero (que significa do grego, ambos):

Os lodos da coagulação, floculação e sedimentação são tipicamente ricos em óxidos, principalmente de ferro e de alumínio (termo usado aqui para, genericamente, designar também hidróxidos e oxidróxidos), sendo suas superfícies recobertas por hidroxilas na presença de água. Eles sofrem as seguintes reações no meio aquoso:

a) Equilíbrio ácido-base

O comportamento ácido ou básico de um hidróxido de um metal depende do modo de dissociação desse hidróxido na água. Se a dissociação produzir um OH^- , comportar-se-á como uma base, se produzir um H^+ , como um ácido.

Os hidróxidos de metais menos eletronegativos, como o $\text{Al}(\text{OH})_3$, embora sejam pouco solúveis em água, por sua característica anfótera, dissolvem-se e reagem, tanto em soluções aquosas de ácidos, indicando sua capacidade de atuar como base, como em soluções aquosas de bases, indicando sua capacidade de atuar como ácidos (QUAGLIANO & VALLARINO, 1985).

b) Formação de complexos superficiais com íons metálicos

As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de Van der Waals e interações eletrostáticas, compreendendo as interações de polarização, dipolo e quadrupolo. As contribuições de Van der Waals estão sempre presentes enquanto

as eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes, tais como as zeólitas, compostos por tetraedros SiO_4 e AlO_4 conectados pelos átomos de oxigênio dos vértices, que possuem uma estrutura iônica, obrigatoriamente cristalina.

Deste modo, nas vizinhanças da superfície do adsorvente ocorre uma mudança das propriedades da fase fluida, sendo esta região tratada como uma fase termodinamicamente diferente. É conveniente considerar esta camada interfacial como sendo composta pela camada da superfície do adsorvente e o espaço de adsorção no qual o enriquecimento do adsorvato pode ocorrer.

Este conceito de área superficial se aplica aos microporos dos flocos amorfs do hidróxido de alumínio ou ferro, pois nestes o espaço total de adsorção é ocupado pelo adsorvato, não ocorrendo a adsorção em camadas e sim o preenchimento dos poros com o adsorvato num estado condensado, devido a natureza amorfa de sua estrutura química.

Assim, o hidróxido de alumínio que se originou da precipitação de sais de alumínio em solução levemente alcalina, se redissolve em excesso de íons OH^- , formando o íon $\text{Al}[(\text{OH})_4]^-$ (QUAGLIANO & VALLARINO, 1985).

c) Troca de ligantes com ânions e ácidos fracos

O mecanismo de adsorção pode ocorrer através de troca de ligantes; as hidroxilas superficiais que recobrem as superfícies dos óxidos são trocadas por outros ligantes, num processo fortemente competitivo entre os íons OH^- com o íon central do ácido de Lewis (teoria do par de elétrons) dos óxidos-hidróxidos, resultando numa reação covalente (STUMM, 1992). Neste mecanismo, a adsorção de ânions ocorre simultaneamente ao descarte do OH^- , em baixos valores de pH, como por exemplo:

d) Formação de complexos ternários

Os compostos de coordenação, também chamados de complexos, contêm uma ou mais ligações coordenativas. Em soluções aquosas, todos os íons metálicos estão presentes sob a forma de íons hidratados, que são, na maioria dos casos, compostos de coordenação bem definidos.

Uma ligação coordenativa é extremamente covalente em que ambos os elétrons do par ligante são fornecidos por um dos átomos ligados – o átomo doador. Os grupos coordenativos ou ligantes são grupos que ficam ligados ao átomo ou íon central do complexo. Os ligantes de um complexo funcionam como doadores de pares de elétrons (bases de Lewis), enquanto que o átomo ou íon central atua como receptor do par de elétrons, conforme definição de Lewis.

Um aspecto interessante da química de coordenação é o do arranjo geométrico dos átomos de ligantes doadores em torno do metal central, chamada de estereoquímica da esfera de coordenação. Esta é parcialmente ocupada pelos ligantes superficiais, formando os complexos ternários tipo A ou tipo B, quando são formados a partir de ligantes polidentados (formam duas ou mais ligações covalentes).

S – superfície

Material solúvel em n-hexano, bifenilas policloradas (PCBs), ftalatos, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, surfactantes, pesticidas organoclorados, nitrocompostos e metais pesados são eficientemente removidos por coagulação, floculação, sedimentação ou flotação. Normalmente, os ftalatos, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, PCBs encontram-se na forma de emulsões nas águas residuárias.

A estabilidade de uma emulsão óleo-água é função, basicamente, de propriedades coloidais das gotículas de óleo, dentre as quais se podem ressaltar a repulsão eletrostática e o fator de hidratação. Ela decresce quando o potencial zeta atinge

valores próximos de zero. Supõe-se que íons de valência elevada e sinal oposto às partículas emulsionadas reduzem o potencial zeta, provocando a ruptura da emulsão (HUNTER, 1986; HUA et al., 1990).

A desestabilização das partículas dispersas é, por isso, induzida pela adição de coagulantes químicos que diminuem os efeitos do potencial zeta e do fator de hidratação. A esse fenômeno deve ser associada uma agitação do meio líquido, a fim de incrementar as colisões entre as partículas.

Na mistura, deve-se levar em consideração a viscosidade da emulsão. Uma viscosidade Newtoniana elevada, simplesmente, retarda a velocidade de sedimentação, coalescência das gotículas de óleo, etc., o que resulta em menor remoção dos poluentes. A formação de um retículo gelatinoso fraco, por exemplo, por dissolução de carboximetil celulose sódica em emulsão óleo-água, pode dar origem a uma estabilidade de emulsão (KIM et al., 1995).

3.1.1.2. Viscosidade

A viscosidade de um fluido mede a resistência interna oferecida ao movimento relativo das diferentes partes deste líquido. A viscosidade é denominada Newtoniana quando a força de cisalhamento por unidade de área τ , entre dois planos paralelos de líquido em movimento relativo, for proporcional ao gradiente de velocidade dv/dy entre os planos; isto é:

$$\tau = \mu (dv/dy) \quad \text{Equação 1}$$

onde μ é o coeficiente de viscosidade.

Os fluidos, nos quais a tensão de cisalhamento não é diretamente proporcional à taxa de deformação, são denominados não-Newtonianos.

Numerosas equações empíricas têm sido propostas relacionando τ e dv/dy para fluidos, independentes do tempo. Elas podem ser adequadamente representadas pelo modelo exponencial, que para escoamento unidirecional, é expresso por:

$$\tau = Kc (dv/dy)^n \quad \text{Equação 2}$$

onde o expoente, n , é chamado de índice de comportamento do escoamento e K_c , de índice de consistência. Esta equação reduz-se à lei de Newton para $n = 1$ com $K_c = \mu$

Se a equação (2) for reescrita na forma:

$$\tau = K_c \cdot (dv/dy)^{n-1} \cdot (dv/dy)$$

$$\tau = \eta (dv/dy)$$

Equação 3

então, $\eta = K (dv/dy)^{n-1}$, é denominada viscosidade aparente. A maioria dos fluidos não Newtonianos tem viscosidade aparente relativamente elevada em comparação à viscosidade da água.

a) Fenômenos estacionários:

A diminuição da viscosidade com o cisalhamento é caracterizada por um decréscimo gradual da viscosidade aparente, independente do tempo, à medida que aumenta a velocidade de cisalhamento. A diminuição da viscosidade com o cisalhamento é comum em sistemas contendo partículas assimétricas.

A plasticidade tem semelhança com a diminuição da viscosidade com o cisalhamento, exceto pelo fato do sistema não mostrar fluxo apreciável até que a força de cisalhamento ultrapasse certo valor mínimo. A plasticidade é devida a um retículo estrutural contínuo que comunica certa rigidez à amostra e que deve ser rompido antes de poder ocorrer algum fluxo (fluidos de Bingham).

A elevação da viscosidade com o cisalhamento é caracterizado por um aumento na viscosidade aparente com o acréscimo da viscosidade de deformação. Esse aumento da viscosidade é mostrado, em particular, como um efeito de dilatação, em pastas de partículas desfloculadas densamente empacotadas, com líquido suficiente apenas para preencher os vazios. À medida que aumenta a velocidade de cisalhamento, este empacotamento deve sofrer quebra, permitindo que as partículas se movam umas em relação às outras. A expansão resultante faz com que o líquido seja insuficiente para preencher os vazios; a esta expansão opõem-se forças de tensão superficial.

b) Fenômenos dependentes do tempo:

A tixotropia é o fenômeno análogo ao da diminuição da viscosidade com o cisalhamento e à plasticidade, mas dependente do tempo. Se um sistema tixotrópico ficar em repouso, e a seguir ser submetido a um cisalhamento, em velocidade constante, a viscosidade aparente decrescerá com o tempo até se atingir um equilíbrio entre o rompimento e a deformação da estrutura. Deixando o sistema, submetido ao cisalhamento, novamente em repouso, ele tenderá a adquirir sua estrutura inicial.

Reopexia trata do aumento da viscosidade com o cisalhamento, que depende do tempo, e pode ser observada, às vezes, quando se acelera a restauração tixotrópica.

Despejos emulsionados geralmente são conhecidos por serem fluidos tixotrópicos (SRIVATSA; ZUERNER, 1985) e, portanto, para o cálculo dos gradientes médios de velocidades, deve-se fazer um estudo da reologia da emulsão.

A coagulação, floculação e sedimentação/flotação possuem as seguintes desvantagens:

- Remove somente material coloidal ou em suspensão;
- Apenas transfere e concentra os poluentes no lodo;
- Produz grande quantidade de lodo de difícil desaguamento e disposição.

Atualmente, não se pode apenas transferir o problema. Deve-se dar um destino final ao lodo, principalmente visando seu uso benéfico.

3.1.2. OXIDAÇÃO QUÍMICA

A oxidação química é um processo unitário eficiente na remoção de compostos orgânicos refratários ou tóxicos que persistem após o tratamento biológico.

A principal desvantagem deste processo é o alto custo no tratamento de águas residuárias complexas com grande variedade de poluentes, pois a ação do oxidante, normalmente, é seletiva.

Um oxidante deve possuir as seguintes características: ser facilmente manuseável, economicamente viável e deve remover os poluentes sem produzir subprodutos mais tóxicos ou refratários do que os originais.

Para se determinar o tipo de oxidante, sua concentração, o período de contato e as condições operacionais, deve-se levar em consideração:

- a) As características químicas dos compostos orgânicos de interesse presentes nas águas residuárias;
- b) Revisão de literatura para avaliar quais os oxidantes e/ou catalisadores que reagem e destroem os poluentes de interesse;
- c) Realização de testes em escala de laboratório para determinar o melhor oxidante e sua dosagem;
- d) Realização de testes em escala piloto para obter os parâmetros de projeto e verificar a viabilidade econômica, quando comparada a outras alternativas.

3.1.2.1. Permanganato de potássio

O poder oxidante do permanganato de potássio varia conforme o pH da solução, sendo tão poderoso quanto o peróxido de hidrogênio em meio ácido.

O ataque do permanganato de potássio aos compostos orgânicos é confinado aos grupos funcionais específicos, principalmente, duplas ligações e clivagem de poucos anéis aromáticos.

Este processo tem como desvantagens: a dificuldade de dissolver o oxidante, a coloração da água se a dosagem for acima da ideal e a formação do precipitado de dióxido de manganês.

O permanganato de potássio tem sido empregado na remoção de sabor e odor de águas de abastecimento. No tratamento de águas residuárias, tem sido usado para remover cianetos e compostos fenólicos.

Embora o poder oxidante do permanganato seja insuficiente para romper a ligação carbono-halogênio, a oxidação parcial de compostos orgânicos halogenados poderá ocorrer se outro grupo funcional reativo ao permanganato de potássio estiver presente na estrutura do composto.

3.1.2.2. Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

Assim como o permanganato de potássio, o peróxido de hidrogênio tem sido empregado no tratamento de águas residuárias contendo cianetos livres e metálicos ou compostos fenólicos.

Uma das primeiras pesquisas, realizada com o intuito de remover compostos orgânicos refratários do efluente do tratamento biológico de esgoto sanitário, utilizou como oxidante, o peróxido de hidrogênio juntamente com sais de ferro (BISHOP, 1968). O H_2O_2 ou os sais de ferro, separadamente, não são eficientes na remoção de compostos orgânicos refratários, entretanto, quando combinados, o peróxido de hidrogênio decompõe-se e produz o radical hidroxila, o oxidante principal.

Uma melhoria deste processo foi sugerida por Koubek (1975), substituindo-se os sais metálicos por radiação ultravioleta. Neste caso, a reação não é limitada a uma estreita faixa de pH, nem altas temperaturas são requeridas. Além disso, não há perda de oxidante devido às reações paralelas. Porém, foram observados dois grandes inconvenientes (ZEFF; HARRIS, 1984): problemas operacionais devido ao acúmulo de sólidos sob a luz ultravioleta e o método é limitado a pequenas vazões.

Estes processos combinados, isto é, peróxido de hidrogênio com sais metálicos ou radiação, são denominados “processos oxidativos avançados (POA)” e serão descritos adiante.

3.1.2.3. Ozônio

Grande ênfase tem sido dada na última década à utilização do ozônio na destruição dos compostos orgânicos refratários, devido às seguintes vantagens:

- O ozônio possui um alto potencial de oxidação e reage rapidamente com a maioria dos grupos funcionais;
- Durante a oxidação, não se produz odor;
- Os produtos finais não são mais tóxicos ou refratários do que os iniciais;
- Em determinados casos, um pré-tratamento com ozônio produz compostos mais susceptíveis à biodegradação do que os originais.

As desvantagens deste processo são:

- Alto custo de capital, operação e manutenção;
- Baixa eficiência dos equipamentos existentes na geração do ozônio;
- Necessidade de mão-de-obra qualificada para operar equipamentos sofisticados.

3.1.2.4. Processos oxidativos avançados (LEITE, 2003)

O conceito de processo oxidativo avançado (POA) foi estabelecido por Glaze *et al.* (1988) *apud* Huang; Dong; Tang (1993) como sendo os processos oxidativos, que geram radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), em quantidade suficiente, para tratar águas residuárias industriais. O radical $\text{OH}\cdot$ é uma espécie extraordinariamente reativa, que oxida uma grande variedade de compostos orgânicos, com uma constante de reação de segunda ordem, que normalmente varia de 10^6 a $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Segundo Huang; Dong; Tang (1993), a maioria dos processos oxidativos avançados combina um oxidante forte, como o ozônio (O_3) ou o peróxido de hidrogênio (H_2O_2); catalisadores como metais de transição ou fotocatalisadores; irradiação como

ultravioleta (UV), ultrassom (us) ou feixe de elétrons. Na tabela 1, é mostrada uma lista de POAs típicos encontrados na literatura.

Tabela 1 – Lista de processos oxidativos avançados típicos

Sistemas homogêneos
Com irradiação
O ₃ /ultravioleta (UV)
H ₂ O ₂ /UV
Feixe de elétrons (fe)
Ultrassom (us)
UV/us
Sem irradiação
O ₃ /H ₂ O ₂
O ₃ /OH ⁻
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Reação de Fenton)
Sistemas Heterogêneos
Com radiação
TiO ₂ /O ₂ /UV
TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
Sem irradiação
Eletro-Fenton
Fonte: HUANG; DONG; TANG (1993)

A classificação entre sistemas homogêneos ou heterogêneos refere-se à utilização de catalisadores sólidos. Denomina-se sistema heterogêneo aquele que utiliza semicondutores no estado sólido, que em contato com a massa líquida, catalisa a reação de geração do radical livre OH•. Nos sistemas homogêneos, os catalisadores estão dissolvidos na massa líquida. Dá-se o nome de radical livre a todo átomo ou molécula que apresente um ou mais elétrons de valência desemparelhados:

Segundo Huang; Dong; Tang (1993), o radical OH• age sobre o composto alvo através de três diferentes mecanismos:

- adição de hidroxila;
- abstração de hidrogênio;
- transferência de elétrons.

De acordo com estes autores, os compostos orgânicos, que contêm anéis aromáticos ou múltiplas ligações carbono-carbono sofrem preferencialmente reação de adição de hidroxila, devido à rica nuvem de elétrons π no anel:

Por sua vez, a reação de abstração de hidrogênio ocorre, normalmente, com compostos orgânicos insaturados:

A transferência de elétrons ocorre com mais frequência em reações com íons inorgânicos, como a seguir apresentado:

a) Reagente de Fenton

Geralmente, quando a quebra das ligações químicas covalentes heteronucleares ocorre, há a formação de dois íons de carga diferentes. O átomo mais eletronegativo do par ligante ficará com a carga negativa e a carga positiva ficará com o menos eletronegativo. Quanto menor for a diferença de eletronegatividade entre estes dois átomos, maior a tendência da quebra da ligação ser homolítica, ou seja, cada átomo retém um elétron da ligação (MORRISON & BOYD, 2009). O H_2O_2 , por sua simetria molecular, sofre homólise. Ele apresenta uma ligação O-O relativamente fraca; sua energia de dissociação homolítica é de 50 ± 2 kcal/mol, o que torna a reação quase espontânea. Este fenômeno é facilitado quando um elétron está disponível para ser transferido. Este pode ser disponibilizado por íons de metais de transição, em especial o íon Fe^{2+} . A esta reação, dá-se o nome de reação de Fenton:

Os conceitos básicos contidos nesta tecnologia foram primeiramente observados em 1894 pelo pesquisador inglês H. J. H. Fenton, que notou que uma mistura de um sal de ferro (Fe^{+2}) com peróxido de hidrogênio era capaz de oxidar ácido tartárico (FENTON, 1894). Por esta razão, este tipo de reação recebeu a denominação de seu descobridor. Porém, somente quarenta anos depois foi que os pesquisadores

Haber e Weiss (1934) concluíram que a espécie oxidante gerada era o radical hidroxila.

Atualmente, a importância da reação de Fenton vem sendo reconhecida na medicina, na química de alimentos, na química industrial e no estudo de envelhecimento de materiais (STRLIC; KOLAR; PIHLAR, 1999).

São várias as referências que citam o potencial de utilização do reagente de Fenton (TEIXEIRA, 2002, BRILLAS; CALPE; CASADO, 2000; NOGUEIRA & GUIMARÃES, 2000) para o tratamento de águas residuárias de uma grande variedade de categorias industriais.

O mecanismo de formação do radical hidroxila pela reação de Fenton pode ser descrito como: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet + \text{Fe}^{3+}$, que tem como produtos o íon férrico, o radical hidroxila e o íon hidroxila. Esta é uma forma simples de geração do radical $\text{OH}^\bullet$, uma vez que não se necessita de aparato sofisticado. Sal de ferro é um produto bastante acessível e o peróxido de hidrogênio é fácil de manusear e ambientalmente adequado.

Segundo Andreozzi et al. (1999), somente a reação anteriormente citada não explica o que ocorre no processo de Fenton. Estes autores sugerem que, com a adoção de pH entre 2,7 e 2,8, pode-se obter uma redução do Fe^{+3} em Fe^{+2} de acordo com as seguintes reações:

b) Feixe de elétrons

Denomina-se radiação de alta energia, a radiação eletromagnética de comprimento de onda menor que 100 Å, isto é, energia superior a 100 elétrons volts e radiação corpuscular, tais como: nêutrons, partículas alfa, beta, prótons, elétrons e fragmentos de fissão (O' DONNELL; SANGSTARER, 1970, DENARO; AYSON, 1972).

Como a radiação de alta energia causa ionização no meio em que ela é absorvida, normalmente, é chamada de radiação ionizante.

Fontes de energia ionizante

Basicamente, as fontes de energia ionizante são: raios gama, raios X e elétrons energizados.

Raios gama

Os raios gama são unidades sem massa e sem carga de energia radiante, emitida em um espontâneo e imutável decaimento de certos núcleos atômicos instáveis ou isótopos. Eles diferem da luz visível por um maior conteúdo de energia do fóton. Cada isótopo constitui uma fonte única, pois apresenta uma energia específica de emissão de raios gama e uma particular taxa de desintegração. Somente duas fontes radioativas são de interesse: Cobalto 60, que é usada no mundo inteiro na radioterapia e Césio 137 (TRUMP, 1981).

A medida unitária da atividade de uma substância radioativa é o Curie. Um Curie é a quantidade de uma substância radioativa que sofre $3,7 \cdot 10^{10}$ desintegrações por segundo. O produto de Curies pela energia do raio gama por desintegração por $3,7 \cdot 10^{10}$ resulta na energia total ionizante de uma dada carga, num determinado intervalo de tempo. Uma carga de 67.000 Curies de Cobalto 60 produz 1 kilowatt de potência de raio gama ionizante.

A atividade de uma fonte radioativa diminui exponencialmente com o tempo. O Cobalto 60 tem meia vida de 5,26 anos; sua atividade sofre um decréscimo de 12,5% ao ano. Esta redução gradual na taxa de dose é facilmente compensada pelo aumento sistemático do tempo de exposição.

O Cobalto 60 é obtido pela exposição do cobalto 59, estável, a um intenso fluxo de nêutrons, em um reator nuclear, durante meses. A atividade específica do cobalto 60 varia de 20 a 100 Ci/g. Ele é, normalmente, produzido como *pellets*, que são duplamente encapsulados por cilindros de aço inoxidável, que têm por finalidade

protegê-los contra vazamentos causados por abrasão acidental, corrosão e oxidação.

O Césio 137 é um subproduto inevitável do processo de fissão nuclear. Ele difere do Cobalto 60 em muitos aspectos. Sua meia vida é de 30,2 anos e a perda de atividade é de 2,3% ao ano. A quantidade de raios gama emitida por Curie é aproximadamente um quarto da do Cobalto 60 e os raios têm menor poder de penetração. Por este motivo, aproximadamente 300.000 Ci são requeridos por Kilowatt de potência útil ionizante. Essa fonte radioativa é disponível no mercado, em pequenas quantidades, como cloreto de Césio, solúvel em água, com uma atividade específica de 24 Ci/g. Como o Cobalto 60, o Césio 137 é duplamente encapsulado em cilindros de aço inoxidável.

Os raios gama têm um alto poder de penetração e por esta razão, são adequados à irradiação de materiais espessos. Estes permanecem em movimento lento e sistemático ao redor do dispositivo radioativo e são continuamente reorientados, de tal forma que absorvam a dosagem uniformemente. Normalmente, uma quantidade considerável de radiação se perde, pois é emitida em direções desfavoráveis à sua utilização ou atravessam a matéria irradiada na capa protetora.

Raios X

Os raios X são produzidos por uma repentina desaceleração dos elétrons energizados no impacto com a matéria irradiada. Seu poder de penetração aumenta com a voltagem e em 3 MV, seu poder de penetração é maior do que o dos raios gama, emitidos pelo Cobalto 60. A conversão da energia do elétron em raios X aumenta com a voltagem e o número atômico da matéria irradiada. A pequena fonte e a grande penetração e direcionamento dos raios X, produzidos de megavoltagens, são vantajosas na radioterapia e em muitas outras aplicações. Porém, sua baixa eficiência de conversão de potência de feixe de elétrons torna-os antieconômicos para as aplicações que envolvem grandes volumes de material irradiado.

Feixe de elétrons de alta energia

Os elétrons constituem as partículas eletrificadas mais versáteis, abundantes e úteis da natureza. Têm uma função essencial na estrutura de qualquer matéria. Eles são também indispensáveis na conversão de energia, transferência de informação e atividades do corpo humano.

Em máquinas especialmente projetadas, os elétrons podem ser liberados de um metal sólido, tais como tungstênio, pelo aquecimento a uma temperatura suficientemente alta. Os elétrons são então acelerados no vácuo pela aplicação de um campo elétrico de milhões de volts. Estes elétrons representam uma forma muito especial de energia elétrica. Movimentam-se com velocidade próxima a da luz e podem atravessar qualquer material.

Os elétrons energizados penetram como “projéteis” no material irradiado, perdendo rapidamente sua energia pela colisão com átomos e moléculas, que se tornam excitadas e ionizadas, produzindo espécies ativas, que por sua vez, reagem com os compostos presentes na solução aquosa, através da oxidação, redução ou degradação de moléculas complexas (cisão das ligações químicas da cadeia principal). Com voltagem de 2 MV e potência ionizante de 100 kW, $3 \cdot 10^7$ elétrons por segundo são emitidos; cada elétron produzindo aproximadamente 60.000 colisões antes de perder a energia e voltar ao estado normal.

Ao contrário dos raios gama e raios X, os elétrons energizados são os que apresentam menor poder de penetração, maior direcionamento e maior disponibilidade. Eles são adequados para o tratamento de material sólido, líquido ou gasoso, desde que a espessura seja apropriada. Na água, o poder de penetração é de 0,5 cm por milhões de elétrons volts.

Outra diferença entre as radiações isotópicas e os elétrons energizados é a forma de expressar a densidade de energia ou taxa de absorção de energia pelo material irradiado. Nas primeiras, utiliza-se a atividade específica e no acelerador, potência útil ionizante, que é obtida através do produto da corrente de um feixe de elétrons pela voltagem (um feixe de 50 mA e uma voltagem de 2MV produz 100 kW de potência ionizante). A taxa na qual os aceleradores depositam a energia no material irradiado é 10^{12} rad/h ou 10^6 a 10^7 vezes mais rápidos do que as fontes isotópicas.

O acelerador de elétrons não deixa nenhuma radiação na água tratada. Ele é construído em uma estrutura com paredes de 1,2 metros de espessura para proteger os operadores dos raios X, que são produzidos no impacto dos elétrons com o material irradiado.

Como o acelerador é uma máquina estável, não é necessária a reposição do radioisótopo pelo decaimento de sua atividade. Mas, esta máquina requer maior manutenção e reposição de peças do que as fontes isotópicas.

Dosimetria

Até 1975, a unidade internacionalmente aceita de dose, aplicada a todas as formas de energia ionizante, era o rad. Um rad representava a absorção de 100 ergs por grama de material irradiado. Hoje, esta unidade foi abandonada e substituída pelo Gray (Gy), que equivale a 100 rads.

A dose depende do número de elétrons energizados emitidos para cada unidade de área de superfície do material irradiado e o poder de penetração depende da voltagem. Para uma dose de 400 Krads, ou 4 KGys, cada centímetro quadrado de superfície de material irradiado necessitaria receber aproximadamente $12 \cdot 10^{12}$ elétrons. Cada um destes elétrons produziria, por sua vez, dentro do material absorvente 30.000 eventos ionizantes secundários para cada MeV de energia primária. Doses mais altas ou mais baixas podem ser obtidas pelo ajuste apropriado da corrente de saída do feixe de elétrons do acelerador. Alternativamente, a velocidade do fluxo de material através do feixe pode ser ajustado.

A dose introduzida ao material irradiado está diretamente relacionada à corrente total do fluxo de elétrons e ao tempo gasto para atravessar a zona ionizante.

A dose média D_{av} pode ser determinada calorimetricamente, pela medida da diferença de temperatura entre a entrada e saída do líquido, ou seja, $D_{av} = k_r (T_2 - T_1)$, onde D_{av} é a dosagem média em rads; k_r , a constante de proporcionalidade igual a $4,18 \cdot 10^5$ rads por grau Celsius, T_2 e T_1 são as temperaturas do líquido na

entrada e na saída, em °C. A dose média para um aumento de temperatura da água de 1 °C é 418.000 rads.

Medidas indiretas da dose podem ser feitas por instrumentos de câmara de ionização, por dosimetria fotoluminescente, no qual os materiais cristalinos emitem luz proporcional à dose absorvida e pela análise colorimétrica de filmes plásticos contendo corantes que mudam a cor com a dose.

Química da radiação em meio aquoso

A interação entre a radiação ionizante com a água e com as águas residuárias inicia-se com uma série de eventos físicos, que dependem do tipo de átomos presentes no sistema. Essa interação, praticamente, independe da forma como estes átomos estão dispostos nos compostos químicos.

Os elétrons acelerados e os raios γ , com energias superiores a um milhão de elétrons volts (MeV), interagem com a matéria em frações de segundos (picossegundos), perdendo energia (menor do que 50 eV). Nesta interação, as moléculas são excitadas e ionizadas, proporcionando íons positivos e elétrons.

Em materiais que apresentem baixa constante dielétrica, tais como óleos minerais, a maioria dos elétrons não atravessa a barreira de íons positivos, que os atraem, neutralizando-os. Entretanto, na água e em soluções aquosas, onde a constante dielétrica é alta, a maioria dos elétrons está livre para reagir com a água ou com os poluentes nela presentes.

Os principais produtos da radiólise da água são os radicais hidroxila, $\bullet\text{OH}$, e os elétrons solvatados, e_{aq}^- . São também produzidos, só que em menores quantidades, o H_2O_2 , o $\text{HO}_2\bullet$, o $\text{H}\bullet$ e o H_2 , conforme mostram as seguintes reações (WOODS; PIKAEV, 1994, PONOMAREV; MAKAROV, 1994):

Em escala microscópica, a energia da irradiação de um elétron não é depositada uniformemente. Em cada grupo de eventos, aproximadamente 20 a 100 eV são depositados em regiões chamadas *spurs*, que têm 5 nm de diâmetro e centenas ou até milhares de nm de comprimento. As concentrações de radicais livres e íons nestes *spurs* são altas, da ordem de 10^{-2} mol/L. O e_{aq}^- encontra-se distribuído através do diâmetro do *spur*, enquanto que o $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{H}$ e H_3O^+ tendem a permanecer concentrados em seu núcleo. Portanto, os raios gama, os elétrons, os radicais hidroxila e os elétrons solvatados são produzidos em pequenos *spurs*.

O principal efeito da irradiação de águas residuárias é a produção simultânea de espécies oxidantes $\bullet\text{OH}$ e $\text{HO}_2\bullet$, e redutoras, e_{aq}^- e $\bullet\text{H}$, que por sua vez, reagem com os poluentes em microssegundos (WOODS; PIKAEV, 1994).

Reações das principais espécies ativas produzidas na radiólise da água com compostos orgânicos e inorgânicos.

Os elétrons solvatados agem como fortes agentes redutores, reduzindo íons metálicos, tais como o férrico a ferroso:

e o íon cúprico a cuproso:

Os compostos orgânicos são também reduzidos, como por exemplo, cetonas a alcoóis:

Outros tipos de reação que ocorrem entre o elétron solvatado e os compostos orgânicos são a ligação dissociativa (Reação 27) e a desaminação de aminoácidos (Reações 28 e 29).

O elétron ocupa um orbital vago do composto e as taxas de reação dependem da disponibilidade de tal orbital. Elas variam de 10^5 a $10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (PIKAEV et al, 1997).

Em sistemas aerados (CAPPADONA et al., 1975; GETOFF; SOLAR, 1988), o elétron solvatado reage com o oxigênio molecular para formar o ânion superóxido:

que também pode reduzir determinados elementos e compostos, tais como os íons férrico.

Em meio ácido, ele pode converter quinonas a semiquinonas e retirar o hidrogênio de diversas espécies, tais como os grupos sulfidril. Entretanto, seu poder redutor não é tão grande quanto o do e_{aq}^- .

Enquanto o elétron solvatado age como redutor, outro produto da radiólise, o radical hidroxila, oxida os compostos. Ele captura elétrons de íons para produção de hidroxila (OH^-):

Reação 32

é adicionado à dupla ligação em alcenos:

Reação 33

e também pode agir como radical livre na reação com compostos de alquila, retirando átomos de hidrogênio para produção de água:

Reação 34

As constantes de reação do radical hidroxila com nitrilas, amidas, ácidos carboxílicos, ésteres e carbonilas variam de 1.10^7 a $1.10^9 \text{ dm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Com hidrocarbonetos saturados, alcoóis, éteres, aminas, alcenos, compostos aromáticos, pirimidinas, tióis e dissulfetos, elas são maiores do que $2.10^9 \text{ dm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (BUXTON et al, 1988).

Radicais hidrogênio são produzidos, principalmente quando o meio é ácido. Tais radicais reagem com os compostos inorgânicos via transferência de elétron:

Reação 35

Com alcenos, o radical hidrogênio é adicionado à dupla ligação:

Reação 36

e com compostos de alquila, um átomo de hidrogênio é retirado para produção de H_2 :

Reação 37

Mecanismos de remoção dos poluentes em águas residuárias

Normalmente, a degradação dos poluentes em águas residuárias ocorre por três mecanismos principais:

a) Oxidação em cadeia

Para que este mecanismo ocorra é necessária que a água residuária esteja saturada com oxigênio. A oxidação radiolítica em dose moderada conduz à formação dos grupos carbonila, carboxila, hidroxila e peroxila nas moléculas orgânicas (WOODS; PIKAEV, 1994) e ocorre em três fases:

b) Formação de compostos insolúveis

Quando irradiados, alguns compostos orgânicos podem ser transformados em compostos insolúveis ou pouco solúveis em água (PONOMAREV et al, 1999). Isto ocorre devido à recombinação de radicais intermediários, formados durante a transformação radiolítica dos poluentes.

Quando a água residuária contém alta concentração de hidrocarbonetos insaturados, pode ocorrer a formação de um polímero, resultado da ocorrência da seguinte reação repetidas vezes:

c) Coagulação

Em águas residuárias contendo íons metálicos, hidróxidos, sulfetos, proteínas, polímeros, etc., pode ocorrer a redução (reações 47 e 49) ou o aumento (reação 48) das forças de repulsão, dependendo de suas cargas elétricas e de sua interação com os produtos da radiólise da água. Com a redução das forças de repulsão, pode ocorrer a aglutinação (WOODS; PIKAEV, 1994, PONOMAREV et al, 1999).

Onde P – poluente

Mecanismos de eliminação de bactérias e vírus

Desde que as células contêm 80% de água e que sua concentração na água é normalmente muito baixa, a radiação ionizante age principalmente através de efeitos indiretos, isto é, através da dissociação da água em radicais hidroxila, átomos de hidrogênio e elétrons solvatados. Estas espécies principais são altamente reativas e capazes de produzir uma variedade de reações químicas no ácido nucléico, proteínas e outras moléculas presentes nas células. Muitos pesquisadores (BLOK; VERHEY, 1968, ACHEY; DURYEA, 1974) têm reportado que o radical hidroxila é o principal responsável pelo dano nos ácidos nucléicos, que resulta na inativação de bactérias e vírus. Todavia, existem evidências de que o $\bullet H$ e o elétron solvatado contribuem, levando ao dano letal (DEWEY; STEIN, 1970, SINGH; SINGH, 1983). Esta contribuição é importante somente na ausência de oxigênio.

Normalmente, em baixas doses, existem dois efeitos concomitantes: um é o dano dos componentes chaves da célula, que conduz à sua morte. O outro é a reparação deste dano por um mecanismo inerente à célula.

Outro fator que afeta a radio sensibilidade das moléculas, tanto quanto das espécies vivas, é a presença de oxigênio. Quando ele está presente, a degradação do DNA e a morte da célula são mais significativas do que em sua ausência. Este fenômeno é chamado efeito do oxigênio. É normalmente importante na inativação bacteriana quando as águas residuárias são irradiadas na presença de ar.

Os esporos contêm todas as enzimas celulares essenciais e os componentes da célula, mas não são metabolicamente ativos e contêm pouca ou nenhuma água. Portanto, a relativamente alta resistência dos esporos à radiação em suspensões

aquosas pode ser atribuída em parte ao estado desidratado dos esporos e às camadas exteriores impermeáveis.

Os vírus não tem estrutura celular no sentido biológico convencional e são então, parasitas obrigatórios de células. Embora alguns vírus possam mostrar considerável complexidade estrutural, eles nunca contêm todas as partes essenciais ao metabolismo. Os vírus mais primitivos consistem, basicamente, de um genoma do ácido nucléico (DNA ou RNA), simplesmente encapsulada por uma camada protéica. O dano ao genoma pela radiação resulta na inativação dos vírus.

Os componentes do ácido nucléico são os pontos de ataque da radiação na inativação dos micro-organismos, pois o DNA tem uma singular importância na função da célula e há somente uma cópia ou ao menos poucas cópias de DNA por célula e estas são grandes e estruturalmente frágeis. Entretanto, as lesões da radiação em outros componentes da célula podem também contribuir para a injúria celular. O mais importante destes outros alvos parece ser a membrana celular.

3.1.3. *ARRASTE COM AR E VAPOR*

Unidades de arraste com ar e vapor têm-se mostrado eficientes na remoção de compostos orgânicos voláteis (COVs) de águas residuárias e de abastecimento. A transferência destes compostos da fase líquida para a gasosa pode ser realizada através de colunas recheadas, ar difuso, aeração superficial, colunas de bandejas e nebulizadores.

Baseado na eficiência de remoção de COVs e no custo, a coluna recheada constitui a melhor opção. Em seguida, aeração superficial, ar difuso e finalmente colunas de bandejas e nebulizadores (USEPA, 1987a, USEPA, 1980, BILELLO; SINGLEY, 1986, ROBERTS; LAVEY, 1985, HAND et al., 1986, MATTER-MÜLLER; GUJER; GIGER, 1981). Porém, as colunas recheadas apresentam como efeitos secundários:

- Crescimento microbiano no enchimento da coluna;
- De uma forma semelhante à volatilização dos compostos orgânicos, o dióxido de carbono pode ser retirado da solução, aumentando o pH e possibilitando o depósito de carbonato de cálcio no material de enchimento;

- Se as águas possuírem grande quantidade de ferro e manganês reduzido, estes podem oxidar dentro da coluna e precipitar no material de enchimento.

O parâmetro operacional que mais influencia a eficiência do processo é a relação volumétrica ar/água. Um aumento nesta relação ocasiona um aumento na eficiência (BILELLO; SINGLEY, 1986, MUNFORD apud PATTERSON, 1985, PEKIN apud PATTERSON, 1985, MATTER-MÜLLER; GUJER; GIGER, 1981 e TATA; WITHERSPOON; HING, 2003).

A eficiência de remoção é tanto maior quanto mais alta for a temperatura (GAUDY Jr.; ENGELBRECHT; TURNER, 1961, BILELLO; SINGLEY, 1986, HUNTER-SMITH; BALLS; LISS, 1983, LEIGHTON; CALO, 1981, LINCOFF; GOSSETT, 1984, NICHOLSON; MAGUIRE; BURSILL, 1984, MUNZ; ROBERTS, 1986).

A remoção de COVs independe do tempo de detenção hidráulico nas unidades de arraste com ar difuso (BILELLO; SINGLEY, 1986, ROBERTS; MUNZ; DÄNDLIKER, 1984). Nestas, a taxa de transferência de massa depende dos coeficientes de transferência e do grau de saturação das bolhas (MATTER-MÜLLER; GUJER; GIGER, 1981, ROBERTS; MUNZ; DÄNDLIKER, 1984).

O arraste com ar apresenta as seguintes desvantagens:

- Grandes volumes de ar são requeridos;
- O processo não destrói os compostos orgânicos, somente os remove e os transfere para a atmosfera.

Em 1990, a Seção 112 do *Clean Air Act* definiu os 189 poluentes perigosos (atualmente, este número reduziu para 187), que deveriam ser controlados nas emissões gasosas pelo órgão de proteção ambiental norte-americano (ESTADOS UNIDOS, 1990). Para cumprir tal missão, a USEPA estabeleceu padrões de emissão para fontes estacionárias (96 categorias industriais e comerciais); regras para fontes móveis e programas para as fontes residenciais. A partir de 1997, o órgão ambiental passou a incentivar a pesquisa sobre o uso de reatores biológicos para a remoção dos poluentes perigosos (USEPA, 1997g). No momento, esses reatores ainda não são utilizados em escala real, devido às limitações com a

aderência da biomassa, difusão do gás para o interior do biofilme e degradação ácida do meio suporte. A aplicação da biotecnologia para degradação de COVs na fase gasosa requer o estrito controle das condições do meio, tais como, temperatura entre 20 e 35 °C; pH em torno de 7,0; adequado contato entre poluentes e biomassa e disponibilidade de micro e macronutrientes, essenciais ao crescimento celular.

Os principais reatores estudados são: biolavadores e biofiltros percoladores. As principais diferenças entre eles advêm do modo de operação e das condições de projeto (biomassa aderida ou em suspensão; escoamento contra ou cocorrente).

Biolavadores são constituídos de duas unidades: 1) uma torre de absorção (Figura 1) e 2) um biorreator. Ao longo da unidade de absorção, transferem-se os COVs da fase gasosa (COVs) para a líquida. As duas fluem em contracorrente através de uma coluna recheada. A presença do enchimento confere significativo aumento da área de contato e, portanto, da eficiência de remoção dos poluentes (KELLNER e FLAUGER, 1998). A fase gasosa tratada é liberada no topo da coluna e a líquida, encaminhada para um reator aeróbio, que na prática, funciona como um tanque de aeração de um sistema de lodos ativados. Estudos recentes mostram que a aplicação de agentes emulsificantes favorece a solubilização de compostos altamente voláteis, melhorando a eficiência geral de remoção (SWANSON e LOHER, 1997; YEOM e DAUGULIS, 2001).

Figura 1 - Esquema de funcionamento de um biolavador

Fonte: adaptado de Delhoménie; Heltz (2005)

A figura 2 mostra a operação de um biofiltro percolador típico. A fase gasosa com os COVs percorre um leito fixo que, por sua vez, é continuamente irrigado com uma solução contendo os nutrientes. Forma-se um biofilme no material de enchimento e os micro-organismos degradam os COVs, que são transferidos da fase gasosa para a líquida. O modo de operação (contra ou cocorrente) não influencia significativamente no desempenho do biofiltro (COX e DESHUSSES, 1998). Neste processo, a taxa de aplicação volumétrica da fase gasosa e a taxa de reciclo da fase líquida são os parâmetros críticos para o alcance de elevadas eficiências de remoção (KENNES e THALASSO, 1998; ZHU e SUIDAN, 1999; ATTAWAY, GOODING e SCHIMDT, 2001; LU; LIN; CHU, 2002). A principal desvantagem deste sistema é o próprio acúmulo de biomassa na superfície do meio suporte, que pode causar um aumento significativo de perda de carga no filtro; criar canais preferenciais de escoamento, que impedem a difusão dos poluentes para o interior do biofilme e formam zonas anaeróbias (ARMON et al., 2000; CHEN e STEWART, 2000; COHEN, 2001; JANNI et al., 2001; MORGAN-SAGASTUME et al., 2001; DELHOMÉNIÉ et al., 2003).

Figura 2 - Esquema de funcionamento de um biofiltro percolador para tratamento de fase gasosa com COVs

Fonte: adaptado de Delhoménie; Heltz (2005)

A Tabela 2 mostra alguns trabalhos que avaliaram o desempenho de reatores biológicos com biomassa imobilizada para remoção de COVs isoladamente ou em misturas.

Tabela 2 - Resultados da aplicação de reatores aeróbios com biomassa imobilizada para remoção de COVs.

Reator	Características do Afluente	Dados Operacionais	Eficiências	Referência
Filtro biológico percolador	Gás contaminado com Benzeno	Tx. de apl. vol. = 64 g Benzeno.m ⁻³ .h ⁻¹ Temp: 24 ± 1 °C. Recirculação: não	Remoção ~ 90%	LU; LIN; CHU (2000)
Filtro biológico percolador	Gás contaminado com Tolueno	Tx. de apl. vol. = 110 g Tolueno.m ⁻³ .h ⁻¹ Temp: 24 ± 1 °C. Recirculação: não	Remoção ~ 90%	LU; LIN; CHU (2000)
Filtro biológico percolador	Gás contaminado com Etilbenzeno	Tx. de apl. vol. = 53 g Etilbenzeno.m ⁻³ .h ⁻¹ Temp: 24 ± 1 °C. Recirculação: não	Remoção ~ 90%	LU; LIN; CHU (2000)
Filtro biológico percolador	Gás contaminado com o-Xileno	Tx. de apl. vol. = 55 g o-Xileno.m ⁻³ .h ⁻¹ Temp: 24 ± 1 °C. Recirculação: não	Remoção ~ 90%	LU; LIN; CHU (2000)
Filtro biológico percolador com membrana de silicone	Gás contaminado com uma mistura de BTEX (1037 mg.L ⁻¹)	Tx. de apl. sup. < 23 µg. h ⁻¹ . cm ⁻² 250 < Q < 350 mL.min ⁻¹	Remoção entre 75 e 99% os pesquisadores encontraram uma redução da eficiência de remoção de BTEX (< 90%) quando o tempo de contato entre o vapor e a membrana foi inferior a 6,0 segundos. As melhores eficiências foram alcançadas para taxa de aplicação superficial < 23 µg. h ⁻¹ .cm ⁻² .	ATTAWAY et al. (2001)
Filtro biológico percolador	Gás contaminado com uma mistura de BTEX	Tx. de apl. Vol. = 143 g BTEX.m ⁻³ .h ⁻¹ Temp: 26 ± 1 °C. 7,5 < pH < 8,0 Recirculação: não	Remoção > 80%. As melhores eficiências foram obtidas com alimentação em contracorrente, pois permitiu uma melhor distribuição dos poluentes ao longo do leito filtrante. Porém, a perda de carga foi significativamente maior que a obtida na operação cocorrente.	LU; LIN; CHU (2002)
Filtro biológico percolador	Vapor de gasolina contendo: 720 mg BTEX.m ⁻³	Tempo de contato = 10 minutos Velocidade do gás = 6 m.h ⁻¹	Após quatro meses de operação, a eficiência de remoção foi sempre superior a 75%.	NAMKOONG; PARKA; VANDERGHEYNSTB (2003)

Continua

Conclusão

Reator	Características do Afluente	Dados Operacionais	Eficiências	Referência
Filtro biológico percolador preenchido com CAG	Mistura líquida de COVs ($1,1 \text{ g.m}^{-3} \text{ ar}$) e volatilizada no ar atmosférico. Os COVs utilizados foram: metanol; acetona, metil isobutil cetona; butil e acetato de etila; tolueno, etilbenzeno, p-xileno, diclorometano e 1,2-dicloroetano	$Q = 0,8 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ Tx. De apl. Vol. = $110 \text{ g COV. m}^{-3}.\text{h}^{-1}$	Metanol = 100% Acetona = 100% Metil isobutil cetona = 100% Acetato de etila = 100% Acetato de butila = 100% Etilbenzeno = 82% Tolueno = 72% p-xileno = 64% Diclorometano = 27% 1,2-dicloroetano = 20%	AIZPURU et al. (2003)
Filtro biológico percolador	Gás contaminado com uma mistura de BTX.	Materiais de enchimento utilizados: carvão; vermiculita; mistura de vermiculita e carvão ativado granular; casca de árvore e anéis de vidro Tx. de apl. vol. = $400 \text{ gC m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ Recirculação: não	Para o filtro preenchido com a mistura de vermiculita e carvão ativado granular, as eficiências de remoção foram superiores a 95%. Para os demais enchimentos, as eficiências foram inferiores a 85%. Em todos os casos, fez-se necessária a adição de uma solução de micronutrientes.	ORTIZ et al. (1998)
Filtro biológico percolador	Mistura contendo: tolueno, estireno, metil etil cetona e metil isobutil cetona em razões molares iguais.	Carga vol. = 500 mg. m^{-3} Temp > 20°C Recirculação: não	Remoção ~ 99%	CAI; KIMA; SORIAL (2007)

3.1.4. PROCESSO BIOLÓGICO

A escolha do processo biológico para o tratamento de águas residuárias industriais contendo poluentes perigosos depende dos seguintes fatores:

3.1.4.1. Propriedades químicas dos poluentes

A solubilidade, a volatilidade e o coeficiente de partição octanol/água do composto são propriedades que determinam sua disponibilidade aos micro-organismos. A seguir, descrevem-se como as propriedades de classes de compostos interferem na biodegradabilidade.

a) Metais

Os metais pesados (Ag, Hg, Cu, Cd, Zn, Pb, Cr e Ni) são tóxicos devido a sua habilidade em combinar, irreversivelmente, com o grupo sulfidril (-S-H). Este grupo deve estar numa forma livre e reduzida para que as enzimas e coenzimas possam desempenhar sua função no metabolismo microbiano (BROWER et al., 1986). Portanto, os metais serão tóxicos aos micro-organismos só se estiverem numa forma biodisponível.

A propriedade dos metais de se ligarem ao sulfeto tem sido usada, recentemente, para recuperá-los de águas ácidas de minas. Estas normalmente contêm altas concentrações de sulfato, alta acidez, metalóides (arsênio) e metais, tais como o cobre, níquel, zinco, chumbo e ferro. Alvarez; Crespo; Mattiasson (2007) propuseram a precipitação de metais através da produção contínua de sulfeto de hidrogênio num reator anaeróbio, onde era introduzida fonte de carbono orgânico facilmente assimilável, tais como, ácidos graxos voláteis, ácido láctico, etanol, entre outros. Para que não ocorresse inibição das bactérias redutoras de sulfato pelos metais, a precipitação era realizada antes do reator (Figura 3). Este processo apresentou menor custo e menor geração de lodo do que o físico-químico clássico. O excesso de sulfetos, após a utilização na precipitação de metais, pode ser oxidado biologicamente a enxofre elementar (reação 50), que pode ser reusado

(ANNACHHATRE; SUKTRAKOOLVAIT, 2001 *apud* LIAMLEAM; ANNACHHATRE, 2007).

Figura 3 - Recuperação de metais através da redução biológica de sulfatos

Fonte: Alvarez; Crespo; Mattiasson (2007)

Reação 50

b) compostos organohalogenados

Durante anos se pensou que era impossível metabolizar 3-clorocatecóis via meta clivagem, pois os produtos desta reação inativavam a enzima *dioxigenase estradiol* e, portanto, os compostos organoclorados não podiam ser biodegradados em meio aeróbio (BARTELS; KNACKMUS; REINEKE, 1984). No entanto, descobriu-se, no final da década de noventa, que *Pseudomonas putida* GJ31 podia, efetivamente, quebrar o 3-clorocatecol na posição 2,3-, conduzindo à simultânea clivagem do anel e à descloração. Desta forma, era possível degradar aerobiamente os clorobenzenos via metaclivagem (ARENSDORF; FOCHT, 1994, MARS et al., 1997). No entanto, a múltipla substituição produz um material muito refratário em meio aeróbio (VOGEL; CRIDDLE; McCARTY, 1987, KOBAYASHI; RITTMANN, 1982, TABAK et al., 1981).

Vogel; Criddle; McCarty (1987) reportaram que aumentando o número de átomos de cloro ou substituindo o bromo pelo cloro tornam o composto mais susceptível à redução e menos predisposto à oxidação. Assim, surgiram vários trabalhos sobre degradação de organohalogenados em meio anaeróbio, que é comumente denominada de desalogenação redutiva. Por exemplo, Shen; Liu; He (2005) conseguiram remover 181 mg/L de pentaclorofenol de um efluente sintético em um

reator anaeróbio de fluxo ascendente com manto de lodo e concluíram que o mecanismo principal foi a desalogenação redutiva e não a adsorção no lodo.

Recentemente, Borja et al. (2005) confirmaram as conclusões de seus antecessores e chegaram às seguintes conclusões em seu trabalho com PCBs: a taxa de degradação decresce com o aumento do número de átomos de cloro; PCBs contendo dois cloros na posição orto de um mesmo anel aromático apresentam uma resistência maior à biodegradação aeróbia; PCBs que continham todos os átomos de cloro no mesmo anel aromático eram mais rapidamente degradados em meio aeróbio do que aqueles que possuíam o mesmo número de átomos de cloro em anéis distintos. Esses pesquisadores também concluíram que ocorria maior biodegradação de bifenilas monocloradas em um consórcio de bactérias onde pelo menos uma espécie de micro-organismo fosse capaz de degradar os ácidos clorobenzóicos, produzidos no início da degradação. Essa constatação indica que a degradação dos clorobenzoatos, possivelmente, seja o passo limitante na mineralização aeróbia dos PCBs.

Além da extensão da cloração, a taxa de assimilação microbiana também está relacionada com a localização do halogênio. O cloro adjacente à hidroxila no fenol pode afetar a reatividade normal do grupo e produzir maior refratibilidade. O mesmo acontece com a substituição na posição meta do benzeno (KOBAYASHI; RITTMANN, 1982).

O peso molecular e a natureza de outros substituintes afetam a biodegradabilidade. Se o cloro for o substituinte em um grande grupo alcoíla ou se a substituição for em um aromático que contém dois ou mais grupos hidroxila, o efeito, provavelmente, não será a biorefratibilidade.

c) alcoóis

Em meio aeróbio, a introdução do grupo hidroxila no carbono primário de um alcano aumenta a biodegradabilidade em relação ao homólogo não substituído em compostos que possuem até doze carbonos (GERHOLD; MALANEY, 1966; HAAS;

VAMOS, 1995); a adição no carbono secundário ou no terciário torna-o mais resistente à oxidação biológica (GERHOLD; MALANEY, 1966).

d) aldeídos e cetonas

Em geral, aldeídos são mais facilmente oxidados biologicamente do que alcanos e alcoóis similares. As cetonas são mais resistentes que os correspondentes alcoóis, aldeídos, ácidos e ésteres (LUDZACK; ETTINGER, 1960, GERHOLD; MALANEY, 1966).

e) éteres

A presença de um átomo de oxigênio no composto, formando ligações do tipo -C-O-C- (éteres) torna-o mais recalcitrante em meio aeróbio (LUDZACK; ETTINGER, 1960). Por exemplo, éter metil-térciobutílico (MTBE), um dos principais aditivos da gasolina, possui alta solubilidade em água (5,0 g. L⁻¹ a temperatura ambiente), baixo coeficiente de partição octanol-água e relativa resistência ao ataque microbiano (DEEB; SCOW; ALVAREZ-COHEN, 2000 e DAVIS; ERICKSON, 2004). Éteres glicólicos produzem metabólitos tóxicos em meio aeróbio, como o teratogênico ácido metoxiacético (FISCHER; HAHN, 2005).

f) nitrocompostos

A adição do radical nitro decresce a biodegradabilidade do anel aromático (TABAK et al., 1981) em meio aeróbio. No entanto, no ambiente anaeróbio, os nitrocompostos podem ser metabolizados, como por exemplo, o nitrobenzeno, que é degradado à anilina (ZHANG et al., 2007) e os pigmentos azóicos, que são transformados em aminas aromáticas, que por sua vez, podem ser biodegradadas pela via aeróbia (WEISBURGER, 2002 *apud* CERVANTES; PAVLOSTATHIS, 2006).

g) hidrocarbonetos aromáticos polinucleares

Quanto maior o número de cadeias cíclicas em hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, maior a resistência à biodegradação (TABAK et al., 1981).

h) Compostos ramificados

Uma forma de modificação molecular que confere à substância características refratárias é a existência de cadeias ramificadas sobre um grupo alquila. As substâncias de cadeia ramificada são refratárias, devido aos fatores estruturais, que impedem o acesso da enzima ao ponto crítico de ataque.

3.1.4.2. Concentração do poluente

Um poluente é tóxico dependendo de sua concentração. Porém, em alguns casos, em baixas concentrações, os poluentes podem não ser eficientemente removidos, pelos fatores apontados por Kobayashi; Rittmann (1982):

- Em baixas concentrações, a energia obtida pela lenta utilização do substrato é insuficiente para manter os micro-organismos. McCarty; Reinhard; Rittmann (1981) demonstraram que a utilização de substrato e a síntese celular tornavam-se desprezíveis, quando a concentração do substrato num reator com crescimento aderido à superfície aproximava-se de um valor limite. Tem sido reportado na literatura (RITTMANN; McCARTY, 1980) que este valor varia de 0,1 mg/L a 1,0 mg/L para sistemas aeróbios.
- As concentrações podem ser insuficientes para induzir a produção das enzimas, necessárias à degradação do substrato.

Em baixas concentrações, quando se tem uma alta remoção dos poluentes biorrefratários/tóxicos, normalmente, é pelo cometabolismo ou outros mecanismos abióticos, tais como a volatilização ou a adsorção.

Os substratos principais, que têm sido normalmente utilizados no cometabolismo de solventes clorados em meio aeróbio, são o metano, o propano, o tolueno, o fenol e o nitrogênio amoniacal (ALVAREZ-COHEN; SPEITEL JR., 2001). Kocamemi; Çeçen (2005) operaram um reator em bateladas seqüenciais, alimentado com água residuária contendo 200 mg N-NH₃.L⁻¹ e aumentaram gradativamente a concentração de tricloroetileno (TCE), com a finalidade de observar o cometabolismo desse composto por culturas nitrificantes. As concentrações iniciais de TCE variaram entre 50 e 4500 ppb e já na menor concentração, os pesquisadores observaram

decréscimo nas taxas de degradação específica de nitrogênio amoniacal; sem a presença do solvente, essa taxa esteve entre 20 a 24 mg NH₄-N. g SSV⁻¹. h⁻¹. Com o aumento das concentrações de TCE para valores entre 1000 e 2000 ppb, a inibição atingiu 50%. Entretanto, os pesquisadores concluíram, após a correção da quantidade de TCE volatilizada, que uma porção significativa do solvente foi cometabolizada: 34% em um período de 3 horas em 50 ppb; 36% em 100 ppb; 21% em 500 ppb; 21% em 1.000 ppb; 14% em 2.000 ppb e 13% em 4.500 ppb.

Azizian, Istok e Semprini (2005) avaliaram, em água subterrânea, a remoção de TCE por cometabolismo. O substrato principal era o tolueno. Os pesquisadores provaram que os micro-organismos foram capazes de transformar o composto organoclorado em *cis* e *trans*-dicloroetileno. No entanto, não foi possível atingir a completa mineralização do TCE.

Nardi *et al.* (2005) avaliaram a eficiência de um reator anaeróbico de fluxo horizontal com biomassa imobilizada e tempo de detenção de 20 horas no tratamento de água subterrânea contaminada com gasolina. Verificaram, também, a possibilidade dos micro-organismos removerem o benzeno, o tolueno, o etil benzeno e o xileno por cometabolismo. O etanol, na concentração de 2000 mg/L, foi utilizado como fonte principal de carbono. Para imobilização da biomassa, foram utilizados pequenos cubos de espuma de poliuretano de 23 kg/m³ de massa específica. Os compostos aromáticos mononucleares foram efetivamente removidos, mas suas concentrações não atingiram os limites em água subterrânea estipulados pela legislação.

3.1.4.3. Concentração da biomassa

A quantidade de células expostas ao composto afeta a extensão do metabolismo. Compostos de difícil degradação podem ser removidos mais facilmente quando se tem um grande número de células (MOOS *et al.*, 1983, MELCER; BEDFORD, 1988; CHUDоба; ALBOKOVA; CECH, 1989, BROWER *et al.*, 1986, SAÉZ; RITTMANN, 1991; CARDINAL; STENSTRON, 1991).

Segundo Farhadian *et al.* (2008), ainda que diversos trabalhos em escala de laboratório, utilizando culturas isoladas, na sua maioria de estações de tratamento

de águas residuárias da indústria do petróleo, tenham atestado a biodegradabilidade de compostos aromáticos mononucleares, o uso de reatores biológicos com biomassa imobilizada tem se mostrado promissor, principalmente pelas seguintes características: partida rápida; capacidade de retenção de alta concentração de biomassa e possibilidade de aplicação de tempos de detenção hidráulicos menores. Por outro lado, reatores aeróbios com biomassa imobilizada consomem uma quantidade de oxigênio elevada, o que implica em um alto consumo de energia.

Waul; Arvin; Schmidt (2007) também recomendaram reatores aeróbios com biomassa imobilizada para o tratamento de água residuária contendo MTBE. Eles informaram que as elevadas concentrações de biomassa nestes reatores (5000 a 10000 mg SSV.L⁻¹) conferiram elevada resistência às cargas de choque e estabilidade ao processo.

Langford et al. (2005) levantaram outro aspecto importante. Segundo estes autores, com o aumento da idade do lodo, há um aumento da concentração de sólidos em suspensão voláteis no lodo ativado, que resulta em maior número de bactérias e potencial para uma maior diversidade de espécies, que incrementa a degradação dos nonil fenol polietoxilados. Embora a biodegradação dos compostos de cadeia mais longa seja mais rápida com elevadas idades de lodo, há maior acumulação de compostos de cadeia mais curta, que são mais tóxicos, sendo os teores dos metabólitos nonil fenol e os nonil fenóis mono ou dietoxilados maiores na fase sólida do que na aquosa. Oligômeros com mais de cinco grupos etoxilados na molécula foram encontrados em maiores concentrações na fase aquosa do que no lodo biológico. Este padrão de distribuição de compostos reflete a maior natureza hidrofílica quanto maior for a cadeia. Por exemplo, NP (nonil fenol) apresenta um coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$) igual a 4,1, enquanto que NP10EO (Nonil fenol decaetoxilado), 0,7 (LANGFORD et al., 2005).

3.1.4.4. Concentração e natureza química de outros substratos

Metais, principalmente o cobre, quando combinados com o cianeto, são mais tóxicos do que os metais sozinhos. Por outro lado, EDTA-4, HEDTA-3 e sulfetos diminuem a

toxicidade dos metais, uma vez que se formam complexos metálicos (ANTHONY; BREIMHURST, 1981).

Se a biorefratabilidade é induzida por um substituinte, a probabilidade dos compostos substituídos persistirem é diretamente proporcional à relação entre eles e os compostos não substituídos, isto é, a presença de substratos facilmente biodegradáveis pode ajudar na assimilação dos de difícil degradação (PAPANASTASIOU; MAIER, 1982, BROWER et al., 1986, ORHON; TALINLI; TUNAY, 1989; CARDINAL; STENSTRON, 1991).

Tanto experimentos de laboratório ou em escala real têm demonstrado que a presença de BTEX pode inibir a biodegradação do MTBE. Estudos em escala real mostraram que a biodegradação do MTBE só ocorreu após a completa remoção do BTEX. Experimentos conduzidos em um reator operado em bateladas, em escala de bancada, apontaram que a presença de xileno inibiu a biodegradação do MTBE (KOENIGSBERG et al., 1999).

Pruden et al. (2003) operaram um reator aeróbio de leito fluidizado de laboratório com carvão ativado granular (CAG) como meio suporte para crescimento da biomassa. Inicialmente, o reator foi alimentado com água subterrânea contaminada com MTBE ($7,8 \text{ mg.L}^{-1}$), a uma vazão de $22,7 \text{ L.dia}^{-1}$ e tempo de contato de uma hora. Após um período de adaptação de 30 dias, a concentração média de MTBE no efluente foi igual a $18,5 \pm 10 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Após 225 dias de operação estável, os pesquisadores passaram a avaliar a remoção simultânea de MTBE e BTEX. A introdução de BTEX ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$) não causou nenhum desequilíbrio e os poluentes foram espontaneamente degradados, sem a necessidade de adaptação adicional. A investigação prosseguiu com o acréscimo da vazão afluenta ao reator (acréscimos graduais de 20%), e constatou-se que com uma vazão 60% superior à inicial, a biomassa necessitou de 30 dias para atingir eficiências iguais às anteriormente obtidas.

Trably e Patureau (2006) operaram três reatores biológicos aerados, inoculados com lodo ativado oriundo de uma ETE francesa contaminada com hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HAPs) por mais de 10 anos. Os sistemas foram

alimentados com carga orgânica de 1,2 kg DQO/m³.dia, com a finalidade de simular digestores aeróbios de lodo de ETEs. Os pesquisadores também operaram três reatores estéreis, a fim de quantificar as perdas abióticas desses compostos. A temperatura nos reatores biológicos foi mantida em 35°C; 45°C e 55°C. Em uma determinada etapa do estudo, adicionou-se metanol (250 mM) no reator operado a 35°C. Para a maioria dos compostos estudados, as melhores taxas de biodegradação foram alcançadas no reator submetido à temperatura de 45°C. Os pesquisadores também relataram que os resultados obtidos com a adição de metanol foram similares àqueles do reator operado na temperatura ótima, o que os levou a concluir que a adição do álcool ou a temperatura de aproximadamente 45°C favoreceram a solubilização dos HAPs. Os autores reportaram que as taxas de biodegradação foram inversamente proporcionais ao peso molecular dos HAPs e aparentemente, limitadas pela baixa biodisponibilidade dos compostos mais pesados. As perdas abióticas, observadas ao longo da pesquisa, foram significativas, principalmente para os compostos de menor peso molecular (fluoreno, fenantreno e antraceno). A elevação da temperatura para 55°C aumentou significativamente as perdas abióticas, que os pesquisadores atribuíram à volatilização.

3.1.4.5. Adaptação

A biorefratibilidade da maioria dos poluentes pode ser atribuída à falta de sistemas enzimáticos capazes de metabolizá-los como substratos. A adaptação, em alguns casos, torna-os viáveis à biodegradação, na medida em que se desenvolvem estruturas enzimáticas adequadas por indução ou depressão da existente ou por mutação genética, que conferem aos micro-organismos a capacidade de produção de novas enzimas.

Grande parte dos compostos fenólicos, ésteres ftálicos, aromáticos mono e polinucleares, acrilonitrila, acroleína e benzidina são biodegradados após adaptação (PITTER, 1976; TABAK et al., 1981, VAN LUIN; VAN STARKENBURG, 1985, KIM; MAIER, 1986; ORHON; TALINLI; TUNAY, 1989).

De acordo com VEERESH; KUMAR; MEHROTRA (2005), pelo menos 80 estações de tratamento de compostos fenólicos por processos anaeróbios estão em operação em indústrias químicas e petroquímicas, sendo que 23 são reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manto de lodo. A partida do sistema leva de seis semanas a 10 meses, dependendo do inoculo utilizado e do substrato a ser degradado. O fenol, em concentrações de até 500 mg/L, pode ser eficientemente biodegradado neste tipo de reator, desde que o mesmo tenha sido adaptado.

Patureau e Trably (2006) operaram dois digestores de lodo aeróbios, em escala de laboratório, com tempo de detenção hidráulico de 20 dias, temperatura controlada próxima a 35°C e pH mantido em 7,2. Os reatores foram alimentados com um lodo não digerido (concentração de sólidos totais ~ 26 g ST.L⁻¹), coletado em uma estação de tratamento de esgoto doméstico contaminado com PCBs por mais de 10 anos. Um dos reatores foi esterilizado com azida sódica (0,2 g/g ST), com a finalidade de quantificar as perdas abióticas. Os pesquisadores observaram que estas representaram cerca de 20% da concentração afluyente de PCBs e que foram mais significativas para os compostos de menor peso molecular. No que concerne à disposição final do lodo na agricultura, o processo de digestão aeróbia não foi capaz de reduzir os teores de PCBs, de tal forma a atingir os valores limites para lodo, preconizados pela legislação europeia.

3.1.4.6. Espécies de organismos expostos aos poluentes

Diferentes espécies de organismos degradam diferentes tipos de poluentes. Tem sido constatado que bactérias metanotróficas (STRAND; WODRICH; STENSEL, 1991), fungos (GIBSON, 1978) e algas (ESAAC; MATSUMURA, 1980) podem degradar poluentes perigosos, tais como hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, compostos fenólicos e PCBs.

Srinath *et al.* (2002) avaliaram o potencial de três espécies de bactérias para remover cromo de efluente tratado de curtume, que possuía concentração de 0,96 mg Cr⁶⁺/L, sendo este valor superior ao padrão de lançamento vigente em seu país (0,1 mg Cr⁶⁺/L). As bactérias estudadas foram *Bacillus circulans*, *Bacillus megaterium* e *Bacillus coagulans*. Todas apresentaram bom desempenho

(concentração afluyente de 50 mg/L) tanto na bioacumulação como na biossorção, garantindo atendimento ao padrão de lançamento em 24 horas. Entre as três bactérias estudadas, somente a *Bacillus circulans* é anaeróbia.

Cinco anos mais tarde, Chang; Kim (2007) utilizaram as mesmas espécies de bactérias na remoção de cromo (VI) e sulfatos em reator anaeróbio de fluxo ascendente com manto de lodo. A redução biológica desses últimos foi acompanhada pela do primeiro, sendo que para a completa redução, duas condições deveriam ser atendidas: fornecimento de 63% dos elétrons através da matéria orgânica e excedente de 30 mg/L de sulfeto. Os pesquisadores propuseram a seguinte reação para explicar a redução do cromo.

Assim como Chirwa; Wang (1997); Srinath *et al.* (2002); Chang; Kim (2007); Wang *et al.* (1989) e Ishibashi; Cervantes; Silver (1990) já tinham observado esta mesma habilidade, respectivamente em *Enterobacter* e *Pseudomonas sp.*

A biodegradação aeróbia de PCBs requer, em geral, o desenvolvimento de um conjunto de enzimas específicas, que atacam os compostos por diferentes rotas. A degradação em meio aeróbio de bifenilas mono; di e tricloradas é relativamente comum, mas somente poucos micro-organismos mostram-se capazes de degradar PCBs com mais de quatro carbonos neste meio. A rota metabólica de biodegradação de bifenilas mono; di e tricloradas em meio aeróbio, é marcada pelo ataque da enzima 2,3-dioxigenase e subsequente *metaclivagem* do anel aromático, produzindo clorobenzoato (PIEPER, 2005). Algumas bactérias (*Pseudomonas LB40* e *Alcaligenes eutrophus H850*) conseguem degradar PCBs com mais de três átomos de cloro, através de uma rota metabólica alternativa ainda não muito bem elucidada. Esses micro-organismos expressam a enzima 3,4-dioxigenase, formando *cis*-dihidrodiol a partir da 2,5,2'6'-tetraclorobifenila. Os relatos de Pieper (2005) apontaram que, através dessa via metabólica, esse composto era mais rapidamente biodegradado que os similares monoclorados. Seus estudos também indicaram a formação de cloracetofenonas através de uma rota metabólica ainda não entendida. Porém, ele observou que todas as culturas de bactérias submetidas aos PCBs não

eram capazes de degradar os metabólitos subsequentes (ácidos clorobenzóicos) quando cultivadas isoladamente. Para a completa mineralização, foi necessário um consórcio de micro-organismos (PIEPER, 2005).

Aráoz e Viale (2004) isolaram a espécie *Alcaligenes sp*, capaz de consumir 50% de PCBs (concentração inicial igual a 200 ppm) em apenas 24 horas e 100% da concentração inicial em 7 dias. Os resultados obtidos através das análises de cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa (GC – MS) sugeriram que a maioria dos compostos halogenados é transformada em compostos com menos átomos de cloro sem o envolvimento de enzimas oxigenases.

3.1.4.7. Características do meio

As características do meio, no qual o poluente se encontra, influenciam as propriedades de toxicidade e biorefratibilidade.

Alguns compostos orgânicos halogenados, tais como os hidrocarbonetos clorados, o DDT e o clorofenol parecem ser menos tóxicos em um meio anaeróbio do que em um aeróbio (VOGEL; McCARTY, 1985, VARGAS; AHLERT, 1987, SAÉZ; RITTMANN, 1991, STRAND; WODRICH; STENSEL, 1991, BOUWER; RITTMANN; McCARTY, 1981, BOUWER; McCARTY, 1983, RHEE et al., 1989).

A biodegradação dos isômeros do cresol é favorecida sob condições redutoras de sulfato quando comparadas às condições metanogênicas (SMOLENSKI; SUFLITA, 1987).

O pH, a temperatura, o potencial de óxido-redução e a influência da luz são parâmetros importantes que devem ser considerados na avaliação da biodegradabilidade. Por exemplo, o pH influencia a hidrólise de ftalatos: em meio alcalino, eles são mais solúveis em água e, portanto, mais biodegradáveis. A enzima responsável pela remoção do cloroacetato tem sua atividade máxima em pH igual a 9,5. Em baixo valor de pH, ela é desnaturada. Os metais pesados são mais tóxicos aos micro-organismos em pH baixo e temperatura elevada.

O potencial de óxido-redução favorece certas reações químicas e bioquímicas e a penetração de luz regula a extensão da conversão fotocatalítica que é, algumas vezes, substancial em organohalogenados com três a quatro átomos de carbono (MILANO; GUIBOURG; VERNET, 1988).

3.1.4.8. Mecanismos de remoção dos poluentes nos sistemas de tratamento biológico

Os principais mecanismos de remoção dos poluentes perigosos nos sistemas de tratamento biológico são:

- volatilização;
- adsorção na biomassa;
- biodegradação.

A importância relativa de cada um deles depende das características físicas e químicas de cada poluente, das condições específicas do sistema de tratamento, tais como quantidade de oxigênio introduzido no tanque de aeração, tipo de aerador, submersão, concentração de sólidos em suspensão voláteis, tempo de detenção celular e grau de adaptação dos micro-organismos aos poluentes.

Tem-se observado que num sistema de tratamento aeróbio, estes mecanismos são concorrentes. Por exemplo, se a biodegradação ou a adsorção estiverem presentes, o grau de volatilização é menor do que num sistema em que somente este último mecanismo é o responsável pela remoção dos poluentes (LURKER; CLARK; ELIA, 1982, NAMKUNG; RITTMANN, 1987, PETRASEK et al., 1983, KINCANNON et al., 1983).

3.1.4.8.1. Volatilização

A remoção dos poluentes por volatilização pode-se dar nos tanques de equalização, de correção de pH, caixa de areia aerada, nos tanques de aeração, nos decantadores do processo de lodos ativados, nas lagoas aeradas e nos filtros biológicos (ENGELBRECHT; GAUDY Jr.; CEDERSTRAND, 1961, GAUDY; ENGELBRECHT; TURNER, 1961, MUNZ; ROBERTS, 1989, ROBERTS; MUNZ;

DÄNDLIKER, 1984, MATTER-MÜLLER; GUJER; GIGER, 1981, LURKER; CLARK; ELIA, 1982, NAMKUNG; RITTMANN, 1987, PINCINCE, 1991).

Existe uma correlação intrínseca entre o valor da constante da lei de Henry e o potencial de volatilização. Compostos que apresentam valores superiores a 0,024 são facilmente volatilizados (USEPA, 1986b). Hidrocarbonetos clorados prioritários, exceto o cloreto de metileno, que é biodegradado, são removidos predominantemente por volatilização.

Deve-se levar em consideração a existência dos mecanismos concorrentes (adsorção e biodegradação), a adaptação da biomassa (em sistemas adaptados o grau de volatilização é menor do que em não adaptados), o tipo de reator (reatores em batelada e tendendo ao tubular apresentam perdas por volatilização maiores do que reatores de mistura completa) e o tempo de detenção celular (tendo os demais parâmetros constantes, quanto maior o tempo de detenção celular, menor a remoção por volatilização).

3.1.4.8.2. Adsorção na biomassa

O coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) é um parâmetro útil para estimar as características de adsorção do poluente na biomassa. Em geral, compostos que apresentam um coeficiente superior a 3,5 ($\log K_{ow}$) são significativamente hidrófobos e adsorvem preferencialmente na matéria particulada. Os que não se enquadram nesta condição, normalmente, são removidos por biodegradação ou volatilização (PETRASEK et al., 1983; USEPA, 1986b). Assim, metais, pesticidas organoclorados, bifenilas policloradas, ftalatos de bis-2-etil hexila e di-n-octila, fluoranteno, pireno, criseno, fenantreno e antraceno são removidos predominantemente por adsorção no lodo.

A presença de múltiplos substratos, material solúvel em n-hexano, sais dissolvidos e temperatura influenciam no grau de adsorção.

Embora reatores de leito fluidizado com carvão ativado granular (CAG) sejam utilizados em algumas unidades industriais, já se sabe que a presença de um

espesso biofilme na superfície do carvão acresce a resistência à transferência de massa do poluente da fase líquida para a superfície do carvão, o que, em longo prazo, prejudica a eficiência global de remoção do poluente (KOVÁROVÁ-KOVAR; EGLI, 1998).

Pesquisadores franceses realizaram o monitoramento da concentração de HAPs no afluente e no efluente tratado de seis diferentes estações de tratamento de esgoto doméstico (sistemas de lodos ativados) na Região Metropolitana de Paris ao longo de um ano. Estas ETEs juntas tratavam uma vazão de esgoto da ordem de $43 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e todas recebiam algum tipo de despejo industrial. HAPs com 2 a 3 anéis aromáticos foram os poluentes mais frequentes no afluente, por outro lado, estes mesmos compostos foram identificados no lodo em teores bem menores, o que sugeriu uma específica degradação durante o processo de tratamento de esgoto (BLANCHARD et al., 2001).

Estudo similar ao francês foi conduzido em uma estação de tratamento na Suécia (ETE Umea – $0,35 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) e outra na Lituânia (ETE Siauliai – $0,23 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Os pesquisadores investigaram, isoladamente, a presença de 24 HAPs no afluente e no efluente destes dois sistemas de lodos ativados. A maior quantidade de HAPs no afluente à ETE sueca pertencia à classe dos metilados (2-metil naftaleno; 1-metil naftaleno; 2,6-dimetil naftaleno; 2,3,5-trimetil naftaleno). Estes compostos foram removidos durante o processo de tratamento, entretanto os pesquisadores não avaliaram sua presença na fase sólida do tratamento (lodo biológico). Por outro lado, na ETE Siauliai, a remoção de HAPs constituídos de 4 a 5 anéis aromáticos (benzo(a)antraceno; criseno; fluoranteno; pireno; benzo(a)pireno e perileno) foi desprezível (BERGQVIST; AUGULYT; JURJONIEN, 2006).

Keller; Xia; Bhandari (2003) investigaram três estações municipais de tratamento de esgoto no estado do Kansas (EUA), onde foram encontrados nonil fenóis polietoxilados (NPnEO) e nonil fenóis (NP) nos afluentes destas em concentrações de até $200 \text{ } \mu\text{g/L}$. Processos convencionais de tratamento utilizados nestas estações não foram completamente efetivos na remoção destes contaminantes. Concentrações de até $23 \text{ } \mu\text{g/L}$ de NPnEOs e NP foram detectadas nos efluentes das ETEs e descarregadas no rio Kansas. Uma grande fração de NPnEOs e NP foi

adsorvida no lodo, sendo detectados teores de até 898 mgNP/kg nos biossólidos da estação 3. Esta era a única que possuía decantação primária e foi a que apresentou maior percentagem de NP nos biossólidos. Embora a digestão anaeróbia nesta estação tivesse promovido a transformação de NPnEOs em NPs, a quantidade de NP associada aos biossólidos foi 93,5% da quantidade total entrando na ETE. Apenas a estação 2 apresentou um percentual de remoção por biodegradação de relativa importância, conforme pode ser visto na Figura 4.

Figura 4 – Remoção de nonil fenóis polietoxilados e nonil fenóis por adsorção nos biossólidos, biodegradação e remanescentes nos efluentes das ETEs de Kansas.

Fonte: KELLER; XIA; BHANDARI (2003)

Devido ao fato que uma significativa fração de nonil fenóis e nonil fenóis polietoxilados não foram degradados durante os processos de tratamento, mas suas massas foram transferidas para os biossólidos, o estudo de caso chegou às seguintes conclusões:

- Sendo que aproximadamente sete milhões de toneladas de biossólidos são produzidos anualmente em estações de tratamento de esgoto nos Estados Unidos da América, milhares de toneladas de NPnEOs e seus metabólitos podem ser potencialmente liberados para o solo e águas subterrâneas através de *landfarming*, um método muito difundido de disposição de lodo desaguado naquele país;
- Para minimizar os efeitos potencialmente negativos dos biossólidos ao meio ambiente, é essencial a realização de pesquisas sobre estratégias efetivas

para a remoção de contaminantes orgânicos como os nonilfenóis polietoxilados e seus metabólitos dos lodos;

- A compostagem dos biossólidos parece ser efetiva na degradação de NP1EO, NP2EO e NP. O fator temperatura, neste caso, desempenha papel fundamental, promovendo elevadas taxas de degradação bioquímica dos compostos mencionados. As temperaturas na pilha de composto chegam a 40 e 50°C.

Pesquisadores chineses realizaram um monitoramento em seis estações de tratamento de esgoto doméstico em Pequim, que recebiam efluentes industriais, a fim de detectar a presença de 16 HAPs no lodo biológico. O maior valor detectado foi igual a 25,9 mg.kg⁻¹ (base seca) na ETE que recebia efluentes de indústrias siderúrgica e de pigmentos. A Tabela 3 mostra os valores encontrados por estes pesquisadores (DAÍ et al., 2007).

Tabela 3 – Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares detectados em seis ETEs chinesas (base seca).

Composto*	Estações de tratamento de esgoto					
	GBD	BXH	FZH	JXQ	QH	WJC
Naftaleno	97,9	23,9	180,9	17,7	16,2	64,2
Acenaftileno	29,3	29,3	21,6	54,9	20,1	289,9
Acenafteno	21,3	26,9	131,1	6,5	3,1	75,3
Fluoreno	37,6	54,1	91,7	17,3	19,7	65,3
Fenantreno	196,9	360,1	466,4	68,4	48,4	226,7
Antraceno	46,1	52,9	58,7	32,7	22,5	214,4
Fluoranteno	249,5	323,9	293,5	146,3	138,4	658,3
Pireno	247,7	290,9	236,3	187,0	120,5	317,3
Benzoantraceno	238,9	328,3	274,2	170,5	302,1	2.171,2
Criseno	493,9	595,7	463,9	528,5	603,9	2.958,7
Benzo(b)fluoranteno	955,1	797,9	572,7	800,5	659,9	8.514,1
Benzo(k)fluoranteno	226,6	235,6	115,1	305,2	170,1	2.138,1
Benzo(a)pireno	395,9	327,2	226,7	585,5	342,6	6.174,1
Dibenzo(a,k)antraceno	735,9	514,6	1.134,6	366,8	ND	ND
Benzo(g,h,i)perileno	150,4	109,0	93,1	113,7	ND	1.038,7
Indeno(1,2,3,c,d)pireno	1.076,0	1.128,2	2.682,7	ND	ND	1.017,4

Legenda:

ND – não detectado

* Todos os compostos foram quantificados em base seca (µg.kg⁻¹)

ETE Gaobeidian (GBD), ETE Beixiaohe (BXH), ETE Fangzhuang (FZH), ETE Jiuxianqiao (JXQ), ETE Qinghe (QH) e ETE Wujiacun (WJC).

Fonte: adaptado de Daí et al. (2007).

HAWARI; MULLIGAN (2006) avaliaram a capacidade de adsorção de metais do lodo granulado de reator anaeróbio de fluxo ascendente com manto de lodo, submetido a um tratamento por íons de cálcio. Dentre as vantagens apontadas para a utilização deste material, foram citadas as propriedades mecânicas, o baixo custo, a facilidade de obtenção, a elevada porosidade e a boa sedimentabilidade. Os resultados mostraram que o lodo anaeróbio adsorveu 1,25 mg Pb/g, 0,87 mg Cu/g, 0,53 mg Cd/g e 0,44 mg Ni/g.

3.1.4.8.3. Biodegradação

Quando a biodegradação está presente, a remoção dos poluentes é maior do que quanto ocorre apenas a volatilização ou a adsorção (USEPA, 1986b).

O tempo de detenção celular e a operação do sistema influenciam significativamente na biodegradação. Tempos de detenção celular próximos aos utilizados em sistemas de lodos ativados, modalidade aeração prolongada, tratando esgoto doméstico, têm sido indicados para a efetiva biodegradação de acrilonitrila, pentaclorofenol, benzeno, tolueno, benzidina, diclorobenzenos, 2,4-diclorofenol, etil benzeno, naftaleno e 2-clorofenol (MELCER; BEDFORD, 1988, MOOS et al., 1983, EDGEHILL; FINN, 1983, TABAK et al., 1981, TEMPLETON; GRADY, 1988).

A adição de carvão ativado em pó nos tanques de aeração do processo de lodos ativados tem sido utilizada para melhorar o desempenho do sistema na remoção de poluentes de difícil degradação; para minimizar o efeito de cargas de choque de poluentes tóxicos; para aumentar o tempo de contato entre o poluente e a biomassa e para diminuir a volatilização dos compostos orgânicos.

A seguir, serão descritos e analisados os principais estudos referentes ao tratamento de águas residuárias na fonte, desenvolvidos por mim e por minha equipe de pesquisa.

UTILIZAÇÃO DE FEIXE DE ELÉTRONS DE ALTA ENERGIA, GERADO EM ACELERADOR, NO TRATAMENTO DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO E RESIDUÁRIAS CONTENDO POLUENTES PERIGOSOS.

Em 1992, realizei uma pesquisa, em parceria com o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), que tinha por objetivo principal, estudar o potencial da irradiação com feixe de elétrons de alta energia, gerado em acelerador, no controle da poluição hídrica. Para atingir este objetivo, foram avaliadas:

- a remoção de turbidez, cor e trihalometanos de uma água para abastecimento, tratada pelo processo convencional;
- a remoção de DBO, DQO, material solúvel em n-hexano, sólidos e sulfatos de uma água residuária de indústria de sabão;
- a redução de cor, material solúvel em n-hexano, DQO, sólidos totais, em suspensão e dissolvidos de uma água residuária de indústria de tintas;
- a remoção de DBO, DQO e sólidos em suspensão do esgoto em um sistema de lodos ativados, que recebia 70% da carga orgânica de indústrias e a redução de cor e turbidez do efluente tratado;
- a remoção de coliformes totais e fecais do esgoto bruto e do efluente de um sistema de lodos ativados convencional;
- a redução de DBO, DQO e material solúvel em n-hexano de uma água residuária provenientes da fabricação de equipamentos pesados e
- a destruição de bifenilas policloradas (PCBs), estocadas em tambores por indústrias químicas.

Na época, a comunidade científica (TRUMP, 1981; PIKAEV; SHUBIN, 1984; SAKUMOTO; MIYATA, 1984; TAKEHISA et al., 1985; GETOFF, 1986, QUINCHO, 1990) despertava para a aplicação desta tecnologia no tratamento de águas de abastecimento, residuárias e lodo, devido a três razões principais:

- novos aceleradores estavam sendo desenvolvidos, que permitiam produzir a radiação a um menor custo do que as fontes isotópicas;
- Havia uma crescente preocupação da sociedade com os efeitos dos poluentes prioritários;
- Havia a possibilidade de se utilizar doses mais baixas e reduzir os custos através de tratamentos combinados.

O presente trabalho foi pioneiro no Brasil nesta linha de pesquisa.

As amostras foram irradiadas com Acelerador Industrial de Elétrons de 1,5 Mev, 25 mA, da *Radiation Dynamics, Inc.*, EUA. A dose absorvida foi quantificada por meio de dosímetros de filmes plásticos de triacetato de celulose (CTA).

As amostras, em bateladas, foram introduzidas em sistemas de irradiação de alumínio e/ou vidro borossilicato, com capacidades que variaram de 50 a 500 mL, especialmente projetados, e foram irradiadas a temperatura ambiente, em presença de ar, com doses de irradiação entre 0,37 KGy a 100 KGy.

A espessura da lâmina de água (4 mm), a energia dos elétrons (1,4 MeV) e a velocidade de deslocamento da esteira com as amostras (6,72 m/min) foram mantidas constantes em todos os experimentos. As doses aplicadas resultaram de uma única passagem sob o feixe de elétrons.

a) Remoção de trihalometanos (THMs) de água de abastecimento público

Como esperado (CAPPADONA et al., 1975, SPIRO; STIGLIAMI, 1980, GETOFF; SOLAR, 1988), quanto maior a dose, maior foi a remoção de trihalometanos (Figura 5). Para todas as amostras analisadas de água tratada, a dose de aproximadamente 2 kGys foi suficiente para reduzir as concentrações de trihalometanos (9,8 a 43,5 µg/L) a níveis não detectáveis (< 0,1 µg/L).

As barras referem-se ao desvio padrão relativo a nove amostras

Figura 5 – Variação das concentrações de trihalometanos em amostras de água tratada, irradiadas em diferentes doses.

Na maioria das amostras, a alcalinidade e o pH tenderam a decrescer com o aumento da dose, provavelmente, devido à formação de íons H^+ na radiólise da água. A concentração de cloretos nas amostras irradiadas não mostrou nenhuma tendência com a eficiência de remoção de trihalometanos, portanto, este parâmetro não foi um bom indicador da destruição dos compostos halogenados, como citado por Getoff (1989). Com relação à turbidez, notou-se, inicialmente, um aumento com a dose até um determinado valor, a partir do qual este parâmetro começou a decair. Na maioria das amostras, com doses de 1 kGy, houve um aumento significativo da turbidez, devido à coagulação. Esta constatação foi uma das primeiras relatadas na literatura. Tal fenômeno foi mencionado em trabalhos posteriores, realizados por Woods; Pikaev (1994) e Ponomarev et al (1999).

Com a finalidade de comparar a tecnologia com o tratamento convencional de águas de abastecimento, irradiaram-se amostras da água bruta com várias doses. Os resultados mostraram que os valores dos parâmetros convencionais nas amostras irradiadas ficaram abaixo daqueles obtidos com as amostras de água tratada, o que indicou a possibilidade do uso do acelerador de elétrons de alta energia no tratamento de águas que apresentassem características semelhantes ao do manancial estudado.

Com relação à cor, ela diminuiu com o aumento da dose e em todas as amostras, foi 100% removida em dose de 1 kGy.

b) Água residuária de indústria de tintas

Para este tipo de água residuária, obteve-se uma remoção de 80% na cor e aproximadamente 50% na concentração de material solúvel em n-hexano, com uma dose de irradiação de 10 kGys. Entretanto, a remoção de DQO foi de apenas 14% nesta dose, o que levou, na época (1992), à hipótese de que a irradiação transformava os compostos orgânicos presentes na amostra em formas mais solúveis em água e portanto mais biodegradáveis. Hoje, se sabe que isto é verdadeiro (ZHAO et al, 2001, HAN et al, 2002, KIM; LEE; LEE, 2007). Com o aumento da dose, ocorreu um decréscimo do pH e da concentração de sólidos dissolvidos, simultaneamente à diminuição da concentração de sólidos em

suspensão voláteis em 1 kGy. Entre 1 e 8 kGys, houve uma significativa redução dos sólidos sedimentáveis e dos sólidos em suspensão fixos.

c) Água residuária de indústria de sabão

A irradiação não foi eficiente na remoção de DBO e DQO da água residuária da indústria de sabão. Obteve-se somente 23% de remoção de DBO e 54% de DQO em uma dose de 20 kGys. Verificou-se que havia uma dose ótima e um aumento no valor da mesma não ocasionava, necessariamente, uma maior remoção. Por outro lado, quanto maior a dose, maior a remoção de material solúvel em n-hexano até 20 kGys, valor a partir do qual não ocorria aumento significativo da remoção deste parâmetro. Se as remoções de DBO e de DQO foram insignificantes, a de material solúvel em n-hexano foi de 95% para doses acima de 50 kGys. Este fato reforça a hipótese de que a irradiação torna os compostos mais solúveis em água, provavelmente, pela introdução dos radicais hidroxila. Desta forma, é necessário um tratamento complementar. Assim como nas amostras irradiadas do despejo da indústria de tintas, o pH diminui com a dose. As concentrações de todas as formas de sólidos diminuíram entre 10 a 20 kGys e neste intervalo de dose, ocorria também, uma diminuição de 33% da concentração de sulfatos.

d) Águas residuárias de fabricação de equipamentos pesados

Ao realizar experiências com esta água residuária, verificou-se que a aeração melhorava a eficiência da técnica, para uma mesma dose de irradiação - 100 kGys (Tabela 4). Esses resultados indicaram a provável formação de compostos polares com a irradiação, que resultaram na remoção de 87% de material solúvel em n-hexano.

Tabela 4 - Influência da aeração na irradiação da água residuária da fabricação de equipamentos pesados (óleo de corte)

Amostra	Parâmetros		
	DBO (mgO ₂ /L)	DQO (mgO ₂ /L)	Material solúvel em n-hexano (mg/L)
Bruto	6257	30588	920
Após irradiação (100 kGys)	6104	29902	500
Após aeração e irradiação (100 kGys)	5818	29706	120

e) Esgoto sanitário tratado por sistema de lodos ativados convencional

A tabela 5 mostra os resultados obtidos na irradiação de amostras provenientes de uma estação de tratamento de esgoto sanitário, que recebia 70% da carga orgânica de indústrias. Com relação à DBO, o seu valor foi reduzido em torno de 50% nas duas primeiras etapas do tratamento e sofreu um aumento na terceira etapa, provavelmente face à formação de subprodutos biodegradáveis e não oxidados pelo dicromato. Os sólidos em suspensão aumentaram após a irradiação devido à coagulação ocorrida.

Tabela 5 - Variação da DBO, DQO e sólidos em suspensão de amostras de esgoto bruto e efluentes primário e secundário de sistema de lodos ativados, submetidas à irradiação com dose de 20 KGys.

Parâmetros	Amostra	Unidade	Esgoto bruto	Efluente primário	Efluente secundário
DBO	Não irradiada	mgO ₂ /L	683	725	35
	Irradiada		378	360	58
DQO	Não irradiada	mgO ₂ /L	1363	1616	313
	Irradiada		1426	1476	253
Sólidos em suspensão	Não irradiada	mg/L	326	664	28
	Irradiada		294	554	86

Os valores da DBO das amostras sofreram alterações, mas não indicaram nenhuma tendência em função da dose de irradiação, ao contrário da DQO, que diminuiu com o aumento da dose. Os valores das cores aparente e real do efluente secundário diminuiram em função do aumento da dose, ao contrário dos parâmetros turbidez e sólidos em suspensão.

f) Remoção de coliformes totais e fecais do esgoto bruto e do efluente do sistema de lodos ativados.

As remoções de coliformes totais e fecais, presentes no esgoto bruto e no efluente da estação de tratamento de esgoto, foram excelentes, sendo as densidades menores do que o limite de detecção do método analítico (10 NMP/100 mL) em doses superiores a 2 kGys. Este resultado já era esperado, pois desde 1956 já se sabia que doses entre 0,25 e 1 kGy, aplicadas a águas residuárias e a vários tipos

de bactérias (*Escherichia coli*, *Salmonella*, *Bacillus Mycobacteria*, etc.), removiam aproximadamente 90% dos micro-organismos, enquanto uma dose de 10 kGys, geralmente, eliminava-os totalmente (RIDENAUER; ARMBRUSTER, 1956).

g) Remoção de PCBs

Com a finalidade de investigar preliminarmente a eficiência do acelerador de elétrons na destruição de PCBs, irradiaram-se amostras com doses variando entre 4 kGy a 10 kGy. Na análise dos espectros de infravermelho, observou-se na estrutura do composto, o aparecimento de radicais hidroxila, grupos de aldeídos e a diminuição da ligação C-Cl. Supôs-se que houve a redução do PCB pelo elétron solvatado, seguida da oxidação dos produtos pelo radical hidroxila. Estes resultados apresentaram concordância com os obtidos por MIT (1980), que mostrou que a irradiação com feixe de elétrons de alta energia, gerado em aceleradores, poderia ser uma das alternativas para a destruição de PCBs. Trump (1981) demonstrou que uma dose de 200 kGys reduzia em dez vezes a concentração de PCBs em óleo de transformador contaminado. Essa redução era devido à volatilização do cloro e à quebra dos anéis aromáticos. Múčka et al (1997) também observaram que o grau de descloração de PCBs (0,3 a 1,0 % em volume), presentes em solução alcalina de 2-propanol, aumentava à medida que a dose de irradiação crescia de 2 para 100 kGys.

O Laboratório de Saneamento “Prof. Lucas Nogueira Garcez” do Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo tinha sido recém-inaugurado quando foi realizada esta pesquisa. Ele só tinha capacidade para realizar as análises corriqueiras e não dispunha de cromatógrafos, espectrômetros de massa e espectroscópios de infravermelho. As determinações das concentrações de trihalometanos e PCBs foram realizadas em equipamentos emprestados, o que limitou o número de análises. Não foi possível também a realização de testes de toxicidade, tanto para micro-organismos de sistemas biológicos de tratamento quanto para a biota aquática. Certamente, se a pesquisa fosse realizada hoje, estes parâmetros deveriam ser avaliados. Mesmo com as limitações mencionadas anteriormente, duas constatações merecem destaque: a coagulação e o aumento da biodegradabilidade após a irradiação de águas residuárias que continham poluentes pouco solúveis em água (óleos e pigmentos).

Em minha opinião, é difícil viabilizar economicamente um sistema de irradiação por feixe de elétrons de alta energia para o tratamento de esgoto de grandes metrópoles, como sugere a Agência Internacional de Energia Nuclear (IAEA) no relatório intitulado *“Radiation process: environmental applications”* (IAEA, 2007). Os poluentes perigosos, que atravessam intactos as ETEs, isto é, que não são biodegradados (supondo que a biodegradação seja o único mecanismo de remoção) nas mesmas, devem ser removidos nas fontes e não após a ETE, para que a sociedade não seja onerada com os custos decorrentes desta remoção. Além disso, as vazões das águas residuárias industriais normalmente são bem inferiores às do esgoto sanitário proveniente de cidades de médio e grande porte, o que torna mais fácil a aplicação da tecnologia, uma vez que ela exige uma fina lâmina líquida para operar (menos do que 10 mm). Assim, acredito que a ênfase na pesquisa deveria ser dada ao tratamento de efluentes industriais que, realmente, possuem poluentes tóxicos ou biorecalcitrantes e não daqueles que, sabidamente, podem ser tratados por processos biológicos, tais como os oriundos de indústrias têxteis, de papel e celulose, tintas e vernizes, matadouros, etc. A irradiação também não é uma tecnologia que tem um custo comparável ou menor do que o de outras convencionais, no que diz respeito à desinfecção de esgoto para fins de reúso e à higienização de lodos. Infelizmente, passados aproximadamente 20 anos, grande parte das pesquisas ainda tem como temas os mencionados anteriormente.

TRATABILIDADE DE ÁGUA SUBTERRÂNEA CONTAMINADA POR VAZAMENTOS DE GASOLINA

O presente estudo foi realizado em 1995, quando foram constatados no Estado de São Paulo, os primeiros vazamentos em tanques de armazenamento de postos de distribuição de combustível, devido ao rompimento da tubulação de bombeamento e à corrosão destes tanques. Estes vazamentos causaram, nos últimos dez anos, contaminação da água subterrânea e em alguns casos, graves problemas de saúde e de segurança pública, uma vez que a maioria dos postos localiza-se em áreas urbanas e no caso de um vazamento de combustível, este se encaminha às galerias de águas pluviais, rede de esgoto e garagens de prédios, criando riscos de explosão. No banco de dados de acidentes ambientais da CETESB constam vários registros desta natureza.

O tratamento dessas contaminações, basicamente, consiste em uma primeira etapa, na retirada da fase livre que se forma acima do lençol freático. Tal retirada se faz pelo bombeamento, em poços, da parte superior do lençol, de forma a trazer consigo a lâmina de combustível. Deste bombeamento, surgem duas fases: uma de combustível e a outra de água altamente contaminada com hidrocarbonetos. O combustível retirado é enviado para as estações de tratamento de efluentes das refinarias e a água contaminada deve ser tratada para remoção dos hidrocarbonetos antes de ser descartada.

Entre os sistemas biológicos de tratamento da água contaminada com hidrocarbonetos, o de Lodos Ativados por Batelada (LAB) é o mais adequado para zonas urbanas com limitação de área (instalações pequenas), o que normalmente ocorre em postos de serviço. Possui versatilidade de operação, permitindo variações nas taxas de aplicação de carga orgânica e de aeração, pela simples mudança na duração dos períodos do ciclo, sem necessidade de instalação de mais equipamentos ou de execução de obras civis.

Assim, o presente estudo foi desenvolvido tendo por objetivos: avaliar a tratabilidade de água contaminada com alta concentração de hidrocarbonetos de petróleo (gasolina) por sistemas de lodos ativados por batelada e obter parâmetros para o projeto e a operação deste sistema de tratamento. A fim de atingir tais objetivos, foi construída uma instalação piloto, cujo esquema é mostrado na figura 6.

Figura 6 - Representação esquemática da instalação piloto de tratamento de água subterrânea contaminada com gasolina

A investigação experimental foi dividida em três fases operacionais, cujas características são descritas a seguir.

- 1ª fase: DQO média de 900 mgO₂/L, com alimentação por 6 horas, aeração por 16 horas, decantação por 1 hora e descarte/preparação por 1 hora.
- 2ª fase: DQO média de 450 mgO₂/L, com alimentação por 6 horas, aeração por 16 horas, decantação por 1 hora e descarte/preparação por 1 hora.
- 3ª fase: DQO média de 750 mgO₂/L, com dois períodos de alimentação e aeração de 3 e de 8 horas, respectivamente, decantação por 1 hora e descarte/preparação por 1 hora. Em cada período de alimentação e aeração, introduzia-se metade do volume de alimentação.

A estabilização e a operação da instalação piloto só foram possíveis com a adição de 0,3 mg/L de polieletrólito catiônico, devido à perda excessiva de sólidos em suspensão no efluente final (média de 126 mg/L).

Os principais resultados obtidos na operação da instalação piloto são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores médios e desvio padrão obtidos na operação da instalação piloto de tratamento de água contaminada com gasolina

Parâmetro		Unidade	Fase de Operação		
			1ª	2ª	3ª
DQO da alimentação		mgO ₂ /L	899 ± 204	467 ± 68	771 ± 150
DQO (filtrada) do efluente tratado		mgO ₂ /L	29 ± 14	20 ± 20	18 ± 13
Eficiência média de remoção de DQO		%	96,8	95,5	97,6
DBO da alimentação		mgO ₂ /L	-	261 ± 12	389 ± 40
DBO (filtrada) do efluente tratado		mgO ₂ /L	-	2 ± 2	1 ± 1
Eficiência média de remoção de DBO		%	-	99,23	99,74
BTX da alimentação		µg/L	-	9.350	16.400
BTX do efluente tratado		µg/L	-	< 10	< 10
Eficiência de remoção de BTX		%	-	> 99,9	> 96,9
Sólidos no reator	Em suspensão totais (SST)	mg/L	1.840 ± 106	1.933 ± 311	2.776 ± 369
	Em suspensão voláteis (SSV)	mg/L	1.681 ± 79	1.780 ± 276	2.567 ± 348
Sólidos no efluente tratado	Em suspensão totais	mg/L	71 ± 75	11 ± 9	14 ± 3
	Em suspensão voláteis	mg/L	59 ± 62	11 ± 8	13 ± 2

Nota: BTX: benzeno, tolueno e xileno

O sistema piloto mostrou-se bastante eficiente na remoção de matéria orgânica, atingindo uma eficiência média de remoção de DBO acima de 99% na 1ª e 2ª fases, e de remoção de DQO acima de 95 % nas três fases.

Com os dados mostrados na tabela 6, foi possível determinar os parâmetros de operação, ilustrados na tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros de operação obtidos

Parâmetro obtido	Unidade	Fase de operação		
		1ª	2ª	3ª
Fator de Carga	kg DQO/kg SST.dia	0,25±0,06	0,14±0,03	0,15±0,04
	kg DBO/kg SST.dia	-	0,08±0,01	0,07±0,02
Crescimento celular	kg SSV/kg DQOremovida.dia	0,06± 0,02	0,12± 0,03	0,15± 0,05
	kg SSV/kg DBOremovida.dia	-	0,19±0,02	0,29±0,06

Observa-se que a produção específica líquida de SSV foi menor na 1ª fase, que operou com fator de carga de 0,25 kg DQO/kg SSTA.dia do que na 2ª e 3ª fases, que operaram, respectivamente, com fatores de carga de 0,14 e 0,15 kg DQO/kg SSTA.dia, o que pode indicar inibição dos micro-organismos na primeira fase.

Devido à falta de recursos, a falha do presente estudo foi no monitoramento das concentrações de BTX, pois para determinar sua remoção só foi realizada uma amostragem no tanque de alimentação e uma no efluente final na 2ª e 3ª fases e, para verificar os mecanismos de remoção, foram coletadas amostras na fase gasosa e no efluente tratado durante as três horas do primeiro período de alimentação na 3ª fase de operação. Fazendo-se o balanço de massa com os resultados obtidos, pôde-se verificar que a biodegradação foi o principal mecanismo de remoção de BTX e que 93 % desta remoção ocorria no período de alimentação e os 7 % restantes eram biodegradados ou arrastados pelo ar no período da reação. A despeito desta limitação, os resultados foram consistentes com os valores obtidos na literatura da época (TABAK et al., 1981; KINCANNON et al., 1983; STOVER; KINCANNON, 1983; PARKER et al., 1993).

Atualmente, não se recomenda a remediação de água subterrânea pela técnica do “*pump and treat*” e os postos de combustíveis lançam a fase aquosa contaminada com hidrocarbonetos no sistema público de esgoto.

DESEMULSIFICAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE INDÚSTRIAS DE REFINO DE ÓLEO LUBRIFICANTE: ESTUDO DE CASO

Como na minha tese de doutorado, não se alcançou a remoção de material solúvel em n-hexano (MSH) desejada no efluente final da estação piloto, decidiu-se pesquisar sua remoção na água residuária da indústria de refino de óleo lubrificante, antes de misturar com a da indústria de recuperação de solventes, uma vez que na mistura, os solventes poderiam solubilizar o óleo, dificultando sua remoção. O processo escolhido foi a desemulsificação com cloreto férrico. Para separação de fases, investigou-se a sedimentação e a flotação com ar dissolvido.

Na época em que foi feita a pesquisa, verificou-se, através de um levantamento no cadastro da CETESB (1995), que a maioria das indústrias de refino de óleo lubrificante lançava seus despejos no sistema público de esgoto, sem pré-tratamento ou com tratamento preliminar insatisfatório. Uma revisão de literatura indicou, também, que havia uma escassez de dados sobre a tratabilidade de águas residuárias desta natureza, devido ao abandono do processo ácido-argila de refino

de óleo lubrificante pelos países desenvolvidos, em função da grande perda de óleo no processo e formação de uma emulsão óleo-água muito estável (MOREIRA, 1970; MOURA, CARRETEIRO, 1987; LIVTNOVA et al., 1987; MORITA, 1993).

A água residuária da indústria de refino de óleo lubrificante apresentou, durante a investigação experimental, valores de pH que variaram de 6,9 a 10,4 e DQO, de 1.030 mgO₂/L a 69.120 mgO₂/L. Dos sólidos totais (1.410 mg/L a 30.000 mg/L), a maior parcela era volátil (130 mg/L a 27.900 mg/L). As concentrações de MSH no despejo da indústria de refino de óleo lubrificante variaram de 212 mg/L a 18.330 mg/L. Esta grande variação dos valores de DQO, MSH e sólidos totais voláteis (STV) pode ser explicada, principalmente, pelo fato da indústria trabalhar conforme a demanda de mercado e pela diluição com as águas superficiais providas dos pátios ou áreas descobertas da indústria. Os agentes emulsificadores consistiam, basicamente, de sólidos finamente divididos (terra “fuller” e bentonita) e sais de ácidos naftênicos (DZIDIC et al., 1988; AJIENKA; OGBE; EZEANIEKWE, 1993). Os primeiros localizam-se na interface óleo-água e formam um forte filme interfacial (YAN; MASLIYAH, 1993). Os naftenatos são adsorvidos na interface óleo-água, proporcionando um aumento da densidade de cargas e portanto, um acréscimo nas forças de repulsão, o que impede a coalescência (FALBE, 1987).

Foram testadas 100 condições operacionais diferentes e em todas elas, o pH ótimo esteve entre 4,0 e 5,0. Nesta época, eu não conhecia os mecanismos de remoção de óleos com cloreto férrico, assim, supus que este pH ótimo fosse devido à quebra da emulsão, promovida ao se adicionar o ácido sulfúrico ao despejo, na correção de pH. Esta hipótese foi comprovada ao se verificar que, somente com a adição de ácido, conseguia-se uma remoção de MSH, DQO e sólidos totais voláteis (STV) de 68%, 95% e 80%, respectivamente, em pH 4,3 (figuras 7 a 9). Aumentando os valores de pH, a eficiência do processo diminuía, tornando-se ineficaz em pH igual a 10,0.

DQO do despejo bruto: 62.400 mgO₂/L. Dosagem de coagulante: 900 mgFeCl₃.6H₂O/L
 Figura 7: DQO do despejo tratado com e sem adição de coagulante em função do pH

MSH do despejo bruto: 15.900 mg/L. Dosagem de coagulante: 900 mgFeCl₃.6H₂O/L
 Figura 8 - MSH do despejo tratado com e sem adição de coagulante em função do pH

STV do despejo bruto: 16.800 mg/L. Dosagem de coagulante: 900 mgFeCl₃.6H₂O/L
 Figura 9 - STV do despejo tratado com e sem adição de coagulante em função do pH

Além disso, ensaios acidulando o despejo concentrado e o diluído foram realizados e obtiveram-se os resultados, mostrados nas figuras 10 e 11, respectivamente.

Figura 10 - Resultados relativos ao ensaio de acidulação do despejo com alta concentração de óleo (MSH = 15.900 mg/L, DQO = 62.400 mgO₂/L, STV = 16.800 mg/L, pH = 10,4).

Figura 11 - Resultados relativos ao ensaio de acidulação do despejo com baixa concentração de óleo (MSH = 2.420 mg/L, DQO = 4.954 mgO₂/L, STV = 1.550 mg/L, pH = 7,8)

Com a adição do ácido, provavelmente, ocorreu a diminuição da densidade de cargas na interface óleo-água, pela protonação dos naftenatos, o que permitiu a coalescência das gotículas de óleo.

Em despejos concentrados, a probabilidade de uma gotícula de óleo entrar em contato com outra e coalescer é bem maior do que em despejos diluídos, o que poderia explicar a menor remoção de MSH nestes últimos.

Foi possível correlacionar a dosagem ótima de coagulante com as concentrações de MSH, DQO e STV do despejo bruto (figuras 12 a 14). Desta forma, era possível prever a dosagem ótima de cloreto férrico, sabendo-se as características do efluente industrial. Quanto maior fosse a concentração de MSH, maior era a dosagem de cloreto férrico requerida no processo, até um determinado valor de MSH (9.000 mg/L), a partir do qual a dosagem mantinha-se relativamente constante. Provavelmente, para concentrações superiores a este valor, seria necessária uma dosagem bem superior a 900 mg FeCl_3/L (máxima estudada) para se obter uma remoção adequada, visto que além da quebra de emulsão, tinha-se também a adsorção como mecanismo de remoção de MSH.

Figura 12 - Correlação entre dosagem de coagulante e concentração de MSH do despejo bruto, em pH de coagulação 4 e 5.

Figura 13 - Correlação entre dosagem de coagulante e DQO do despejo bruto, em pH de coagulação 4 e 5

Figura 14 - Correlação entre dosagem de coagulante e concentração de STV do despejo bruto, em pH de coagulação 4 e 5

Os melhores resultados de remoção de MSH foram obtidos no menor potencial zeta (figuras 15 e 16). A provável explicação reside no fato de que as espécies hidrolisadas de ferro solúveis e a carga superficial dos precipitados de hidróxido de ferro são positivas em baixo pH. Portanto, eles atraem as gotículas de óleo dispersas, de cargas negativas, arrastando-as (SUN et al., 1990). Para despejos

diluídos, verifica-se que a dosagem ótima foi obtida em potencial zeta igual a zero, o que não ocorreu em amostras de despejos concentrados. Para estes, deveria ser utilizada maior dosagem de cloreto férrico para se ter potencial zero.

Figura 15 - Variação do potencial zeta e da concentração de MSH do despejo tratado com a dosagem de coagulante - despejo concentrado (MSH do despejo bruto = 18.330 mg/L)

Figura 16 - Variação do potencial zeta e da concentração de MSH do despejo tratado com a dosagem de coagulante - despejo diluído (MSH do despejo bruto = 9.164 mg/L)

Visualmente, verificou-se que quando a concentração de MSH do despejo bruto era inferior a 3.000 mg/L, os flocos tendiam a sedimentar. Quando esta concentração situava-se acima deste valor, os flocos eram mais susceptíveis à flotação, o que mostrou a importância da adsorção na desemulsificação do óleo. Fixando a dosagem de cloreto férrico e o pH e variando-se as concentrações de óleo do despejo bruto, notou-se que a relação entre as massas de MSH e sólidos fixos no lodo foi cerca de 100 vezes superior ao do despejo tratado (figura 17), o que indicou que o óleo tinha adsorvido nos flocos, constituídos de partículas e precipitados de ferro formados.

Figura 17 - Relação entre MSH e sólidos totais fixos no lodo flotado e nos subnadantes do despejo tratado

Quanto ao efeito do gradiente médio de velocidades, constatou-se que para valores inferiores a 800 s^{-1} , as concentrações de DQO e MSH do despejo tratado decresceram com o acréscimo do gradiente (figura 18 a 20). Provavelmente, isto ocorreu pelo aumento do número de colisões entre as gotículas de óleo e os flocos de hidróxido férrico, melhorando a eficiência do processo. De 800 a 1.600 s^{-1} , notou-se um crescente aumento de valores de DQO e MSH do despejo tratado. A partir de 1600 s^{-1} , não houve alteração significativa destes parâmetros. Na mistura lenta, as concentrações de MSH e DQO cresceram em função do aumento do gradiente médio de velocidades (figuras 21 a 23). Quanto maior a intensidade de mistura,

maior a possibilidade de quebra ou erosão da superfície dos flocos. Das figuras 21 e 23, verifica-se que não houve variação significativa da concentração de sólidos totais fixos em função do gradiente de velocidades. No entanto, as concentrações de MSH e DQO foram crescentes. Provavelmente, gotículas de óleo aderidas ao floco foram separadas pela agitação imposta, ocorrendo a re-emulsificação do despejo (MASON; MAY; HARTLAND, 1995)

Dosagem de coagulante = 600 mg de $FeCl_3 \cdot 6H_2O/L$. Tempo de mistura = 1 minuto. pH de coagulação = 4,3

Figura 18 - Variação da DQO dos despejos tratados em função do gradiente médio de velocidades na mistura rápida

Dosagem de coagulante = 600 mg de $FeCl_3 \cdot 6H_2O/L$. Tempo de mistura = 1 minuto. pH de coagulação = 4,3

Figura 19 - Variação de MSH dos despejos tratados em função do gradiente médio de velocidades na mistura rápida.

Dosagem de coagulante = 600 mg de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{L}$. Tempo de mistura = 1 minuto. pH de coagulação = 4,3

Figura 20 - Variação de ST, STF e STV dos despejos tratados em função do gradiente médio de velocidades na mistura rápida

Dosagem de coagulante = 600 mg de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{L}$. Tempo de mistura = 30 minutos. pH de coagulação = 4,3

Figura 21 - Variação da DQO dos despejos tratados em função do gradiente médio de velocidades na mistura lenta

Dosagem de coagulante = 600 mg de $FeCl_3 \cdot 6H_2O/L$. Tempo de mistura = 30 minutos. pH de coagulação 4,3

Figura 22 - Variação de MSH dos despejos tratados em função do gradiente médio de velocidades na mistura lenta

Dosagem de coagulante = 600 mg de $FeCl_3 \cdot 6H_2O/L$. Tempo de mistura = 30 minutos. pH de coagulação 4,3

Figura 23 - Variação de ST, STF e STV dos despejos em função do gradiente médio de velocidades na mistura lenta

Através dos resultados obtidos neste trabalho, concluiu-se que não era necessário dividir, como usualmente é feito, a agitação em mistura rápida e lenta. No Brasil, ainda hoje, permanece esta prática.

A tríade dosagem de coagulante: MSH do despejo bruto: eficiência de remoção era explicada pela maioria dos pesquisadores na época da realização da presente pesquisa, somente pela ação de cargas elétricas (CHIEU; GLOYNA; SCHECHTER,

1977; AVRANAS; STALIDIS; RITZOULIS, 1988; SUN et al., 1990). No estudo realizado, foi proposto, na época, o seguinte mecanismo de remoção de MSH da água residuária da indústria de refino de óleo lubrificante: inicialmente, a acidulação do despejo promoveu a quebra da emulsão, devido à protonação dos naftenatos adsorvidos. Após a adição do cloreto férrico, ocorreu a formação de precipitados de ferro, que apresentavam cargas positivas, atraindo e arrastando as gotículas livres de cargas negativas. As partículas presentes no despejo aumentaram a área superficial disponível e funcionaram também como núcleos de adsorção. A agitação moderada favoreceu a adsorção do óleo ao conjunto floco-partícula. E finalmente, após um período de repouso, ocorreu a separação de fases por gravidade e a coalescência das gotículas de óleo adsorvidas. O que era uma hipótese, hoje é um fato. Sabe-se que em pH entre 4,0 e 5,0, que foi o ótimo para qualquer condição estudada, parte do ferro, adicionado através da dosagem de cloreto férrico, precipita (devido à alta dosagem) e outra parte fica dissolvida no meio líquido. Esta última está na forma de espécies hidrolisadas positivas, pelo fato do meio ser ácido. Quanto ao precipitado, ele possui carga superficial elétrica positiva, pois segundo Stumm (1992):

Reação 52

Onde: S – Superfície

Além disso, como o potencial de carga zero do hidróxido de ferro amorfo é 8,5, abaixo deste valor de pH, a carga superficial da fração precipitada é positiva (STUMM, 1992). Assim, as gotículas de óleo, que tem cargas negativas, são atraídas pelas espécies hidrolisadas de ferro e pelos precipitados e adsorvem na superfície. O precipitado de hidróxido de ferro tem alta área superficial (MAKRIS et al., 2005) e portanto, alta capacidade de adsorção.

Comparação da separação de fases por gravidade e flotação com ar dissolvido

Neste trabalho, foram determinadas, também, as relações ar-óleo para despejos concentrados e diluídos, obtendo-se os valores de 0,5 a 4,5 gar/kgóleo e 5,0 a 25,0 gar/kgóleo, respectivamente. Foram obtidas relações ar-sólidos e ar-óleo ótimas (figuras 24 e 25) para despejo concentrado. A partir destes valores, provavelmente ocorria ruptura dos flocos em função do acréscimo de turbulência. Para o despejo

diluído, quanto maior a relação ar-sólidos e ar-óleo, menor a eficiência de remoção de MSH (figuras 26 e 27).

Sólidos Totais do despejo bruto = 16550 mg/L

Figura 24 - Correlação entre teor de sólidos no flotado e relação ar-sólidos

MSH do despejo bruto = 18330 mg/L

Figura 25 - Correlação entre MSH no flotado e relação ar-óleo

Sólidos Totais do despejo bruto= 4140 mg/L

Figura 26 - Correlação entre teor de sólidos no flotado e relação ar-sólidos

MSH do despejo bruto= 4600 mg/L

Figura 27 - Correlação entre MSH no efluente e relação ar-óleo

As concentrações de MSH dos despejos tratados por coagulação, floculação e flotação com ar dissolvido variaram de 100 a 600 mg/L, tanto para a condição concentrada como para a diluída. Considerando-se somente a separação de fases por gravidade, com tempo de repouso de 24 horas, estes valores foram de 100 a 400 mg/L. Somente para a condição de despejo diluído, a flotação com ar dissolvido apresentou melhores resultados.

Investigou-se, ainda, a desestabilização da emulsão óleo-água com cloreto e hidróxido de cálcio. Os resultados obtidos com o primeiro são mostrados na figura 28.

Figura 28 - Resultados de DQO e MSH do despejo tratado com cloreto de cálcio (DQO e MSH da água residuária bruta iguais a 53211 mgO₂/L e 17530 mg/L, respectivamente).

Observa-se que as concentrações de DQO e de MSH diminuem à medida que se aumenta a dosagem de cloreto de cálcio até aproximadamente 1.000 mgCa²⁺/L. A partir desta dosagem, as remoções de DQO e de MSH não aumentam significativamente.

Com a introdução do cloreto de cálcio, provavelmente, formou-se o naftenato de cálcio, composto pouco solúvel em água, que precipitou, arrastando as gotículas de óleo (FALBE, 1987). Em 1.000 mgCa²⁺/L, provavelmente, ocorreu a máxima produção do naftenato de cálcio e portanto, a partir desta dosagem, as remoções de DQO e de MSH não aumentaram significativamente.

Com relação ao hidróxido de cálcio, nos ensaios realizados com o despejo contendo alta concentração de óleo (MSH = 17.530 mg/L), não se observou separação entre as fases aquosa e oleosa, quando se adicionou o hidróxido de cálcio nas dosagens de 250, 500, 1.000, 1.500, 2.000 e 2.500 mg Ca(OH)₂/L. No entanto, quando ele continha baixa concentração de óleo (MSH = 2.420 mg/L), observou-se separação

das fases oleosa-aquosa nas dosagens de 1.000, 1.500, 2.000 e 2.500 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{L}$. As remoções de MSH, DQO e STV foram superiores a 90%, nas dosagens em que se observou a quebra da emulsão.

Comparando-se os resultados obtidos com o cloreto e com o hidróxido de cálcio, constatou-se que não ocorreu separação entre as fases aquosa e oleosa em despejos concentrados, quando se utilizou o hidróxido de cálcio como desemulsificante. Provavelmente, isto ocorreu devido à sua baixa solubilidade em pH igual a 12,0. Desta forma, a concentração de íon cálcio disponível não foi suficiente para produzir quantidade significativa de naftenato de cálcio, que permitisse a separação de fases.

TRATABILIDADE DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE INDÚSTRIAS DE PLASTIFICANTES

Na época da realização desta pesquisa (1996), havia dados limitados sobre a tratabilidade de águas residuárias de indústrias de plastificantes. As raras informações disponíveis referiam-se à presença de ftalatos nos corpos d'água (MORITA; NAKAMURA; MIMURA, 1974; WHO, 1992); à sua biodegradabilidade (TABAK et al., 1981); ao destino destes nas estações de tratamento de esgoto sanitários (USEPA, 1980; PETRASEK et al., 1983; HANNAH et al., 1986) e às tecnologias de pré-tratamento para posterior lançamento em sistemas públicos de esgoto (PETROSKY; VIDIC, 1996). No Brasil, não existiam e ainda não existem padrões de emissão para ftalatos, adipatos e trimelitatos, comumente presentes em águas residuárias de indústrias de plastificantes.

Assim, o presente trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar, em escala piloto, a tratabilidade de águas residuárias de uma indústria de plastificantes por coagulação, floculação e sedimentação, seguidas de lagoas aeradas e lagoas de decantação.

Minha orientada, Maria Olívia Argüeso Mengod, que estava desenvolvendo sua tese (MENGOD, 2000) concomitantemente com este estudo, já tinha concluído que as altas eficiências de remoção dos plastificantes, em valores de pH inferiores a 6,0, indicavam a necessidade de uma etapa de acidulação antes da coagulação,

floculação e sedimentação. Desta forma, antes de ser encaminhada à estação piloto (Figura 29), a água residuária era submetida a uma hidrólise ácida. O sobrenadante, contendo grande quantidade de ésteres, retornava ao processo industrial. O subnadante da acidulação era conduzido para uma unidade de mistura rápida e em seguida, para uma de mistura lenta, sendo esta utilizada como tanque de sedimentação. A operação dessas unidades era em batelada. Após as 24 horas, o lodo sedimentado no fundo do tanque de mistura lenta era retirado e o sobrenadante seguia, por gravidade, para os tanques de correção de pH, onde era introduzido ácido ou base até pH próximo de 7,0, além dos nutrientes necessários. O despejo dos tanques de correção de pH/adição de nutrientes era conduzido, através de 5 bombas dosadoras, para o sistema biológico, que era composto de tanques de aeração com tempos de detenção distintos, seguidos de tanques de sedimentação. As características das partes constituintes da instalação, bem como os materiais e métodos utilizados na pesquisa foram detalhados em Morita (1999).

A água residuária deste tipo de indústria contém ácidos ftálico, adípico e maléico; alcoóis com cadeias longas; agentes de superfície ativa e plastificantes: ftalatos, maleatos, adipatos e trimelitados.

A variação da DQO da água residuária bruta e do efluente da coagulação, floculação e sedimentação, ao longo da investigação experimental, é mostrada na Figura 30.

Figura 29 - Esquema da instalação piloto de tratamento de águas residuárias da indústria de plastificantes.

Figura 30 - Variação da DQO da água residuária bruta e do efluente do tratamento físico-químico, ao longo da investigação experimental

Observa-se da Figura 30 que a remoção de DQO na coagulação, floculação e sedimentação não foi significativa. Entretanto, os resultados obtidos pela cromatografia gasosa indicaram uma excelente remoção de ésteres nestas unidades. As concentrações de ésteres totais na água residuária bruta variaram de 4 a 8.998 mg/L, sendo na maior parte das amostras superior a 50 mg/L. Em todas as determinações realizadas no efluente tratado, elas estiveram abaixo de 5 mg/L, padrão de emissão norte-americano para lançamento em sistema público de esgoto (USEPA, 1987a). Mengod (2000) chegou à mesma conclusão no estudo de coagulação, floculação e sedimentação de águas residuárias de indústrias produtoras de di-isodecil adipato (DIDA), dietil-hexil ftalato (DEHP) e di-isoamil ftalato (DIAP).

Ao longo da investigação experimental, o pH ótimo de coagulação esteve sempre entre 11,0 e 12,0. Nesta faixa de pH, os ftalatos, adipatos, maleatos e trimelitatos sofrem hidrólise alcalina, transformando-se nos respectivos alcoóis e ácidos orgânicos, conforme mostra a seguinte reação:

Reação 53

Esta é a provável razão para a remoção insignificante de DQO no tratamento físico-químico. Assim, o mecanismo de remoção dos ésteres pode não ser a adsorção no precipitado de hidróxido férrico como ocorreu com o óleo lubrificante no estudo anteriormente citado, mas a transformação em outras espécies que não são quantificadas nas condições cromatográficas em que é feita a determinação dos mesmos. Mengod (2000) concluiu que os mecanismos responsáveis pela remoção dos plastificantes na coagulação, floculação e sedimentação foram a acidulação e a adsorção para o DIDA; a adsorção para o DEHP e a acidulação para o DIAP.

A dosagem ótima de coagulante foi variável para cada batelada (124 a 207 mg Fe^{3+}/L) e por esta razão, será necessário determiná-la diariamente, durante a operação da estação de tratamento, através da realização do teste de jarros.

A figura 31 mostra a variação da DQO do efluente do tratamento físico-químico e dos efluentes filtrados do tratamento biológico (efluentes finais), ao longo da investigação experimental.

Aumentando o tempo de detenção, ocorreu um aumento na eficiência de remoção de DQO e na estabilidade do sistema de tratamento.

O sistema que apresentou maior eficiência de remoção de DQO foi o de 80 dias de detenção no tanque de aeração. Aproximadamente 95% das amostras do efluente final analisadas apresentaram valores de DQO inferiores a 500 mgO_2/L .

Os resultados das análises para determinação das concentrações de ftalatos, adipatos, maleatos e trimelitatos nos sobrenadantes dos tanques de sedimentação mostraram que as mesmas estiveram sempre abaixo do limite de detecção do cromatógrafo (0,1 mg/L).

Figura 31 – Variação da DQO dos efluentes do tratamento físico-químico e do biológico ao longo da investigação experimental.

Observa-se da Figura 31 que o tempo de detenção de 10 dias foi inferior ao tempo de detenção limite mínimo, que é definido como aquele acima do qual o sistema passa a ter alguma eficiência. O efluente final foi deteriorando ao longo do tempo até que as concentrações efluentes tornaram-se iguais às afluentes. Neste momento, o sistema foi desativado e o tanque colocado em série com o de 40 dias, totalizando 50 dias de detenção.

Ao longo de toda a investigação experimental, observou-se formação de grande quantidade de espuma nos tanques de aeração com tempos de detenção inferiores a 40 dias. Provavelmente, os sais de sódio dos ácidos p-tolueno sulfônico e xileno sulfônico, produzidos durante o processamento industrial, foram os responsáveis pela espuma. Estes compostos são agentes de superfície ativa e são lentamente biodegradados, a exemplo do ABS (alquil benzeno sulfonato de sódio). Desta forma, no tanque de aeração com tempo de detenção de 80 dias, estes agentes, possivelmente, já tinham sido biodegradados e por isso, havia uma reduzida formação de espuma. Para não ocorrer perdas de sólidos do interior dos tanques de aeração, foi adicionado um antiespumante, a base de ácidos carboxílicos e alcoóis.

As concentrações de sólidos em suspensão totais (SST) e voláteis (SSV) no interior dos tanques de aeração oscilaram muito durante a investigação experimental. Isto pode ser explicado pela alta flutuação das características da água residuária bruta e pelos problemas operacionais ocorridos. As concentrações de sólidos em suspensão totais e voláteis no interior dos tanques de aeração estiveram na faixa de 1.280 a 8.660 mg/L e de 380 a 6.340 mg/L, respectivamente. Observou-se que as concentrações de SSV nos tanques de aeração apresentaram uma tendência a aumentar ao longo do tempo, indicando provável crescimento dos micro-organismos.

A Tabela 8 indica a relação SSV/SST dos conteúdos dos tanques de aeração em função dos tempos de detenção.

Tabela 8 - Relações SSV/SST dos conteúdos dos tanques de aeração em função dos tempos de detenção.

Tanque de aeração	Tempo de detenção (dias)	Relação SSV/SST
1	10	0,62
1 (em série com a 4)	10	0,55
2	20	0,66
3	30	0,68
4	40	0,70
5	40	0,71
6 (em série com a 5)	40	0,64

A relação entre SSV e SST variou de 0,55 a 0,71. De uma forma geral, esta decresceu com a diminuição do tempo de detenção dos tanques de aeração.

As taxas médias de consumo de oxigênio totais foram de:

- 0,14 kgO₂/dia para o segundo tanque de aeração (10 dias) do sistema com tempo de detenção total de 50 dias;
- 0,61 kgO₂/dia para o tanque de aeração com 20 dias de detenção;
- 0,49 kgO₂/dia para o tanque de aeração com 30 dias de detenção;
- 0,79 kgO₂/dia para o tanque de aeração com 40 dias de detenção;
- 0,22 kgO₂/dia para o segundo tanque de aeração (40 dias) do sistema com tempo de detenção total de 80 dias.

Infelizmente, foi realizado apenas um teste de toxicidade aguda com *Daphnia similis* no despejo bruto e no efluente final do tanque de aeração com 80 dias de detenção.

A CE(I)50,48 horas do despejo bruto foi de 0,08% e a do efluente tratado, 90,00%. Isto indica que o despejo bruto era extremamente tóxico e que houve remoção significativa da toxicidade aguda no sistema de tratamento. Se o presente estudo fosse realizado hoje, certamente, a avaliação da toxicidade do efluente final teria maior ênfase, devido à existência de restrições legais. Na época, esta legislação não existia e a indústria não quis custear a realização destes testes, que são extremamente importantes para avaliação do impacto deste tipo de água residuária ao meio aquático.

MODELO MATEMÁTICO DE REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EM UNIDADES DE ARRASTE COM AR DIFUSO, CONSIDERANDO OS EFEITOS HIDRODINÂMICOS

Após a realização da minha tese, restou uma dúvida sobre a influência da hidrodinâmica no arraste com ar difuso.

Na época em que o presente trabalho foi realizado (1994-1998), tanto a transferência de massa de compostos orgânicos voláteis (COVs) em coluna recheada quanto em unidades de aeração superficial tinham sido extensivamente investigadas (ROBERTS et al., 1985; DVORAK et al., 1996; THOM & BYERS, 1993; ROBERTS; MUNZ; DÄNDLIKER, 1984; MUNZ, ROBERTS, 1989), entretanto, a bibliografia encontrada sobre o arraste com ar difuso considerava apenas a influência de parâmetros globais de transferência de massa, desprezando importantes aspectos hidrodinâmicos (ROBERTS; MUNZ; DÄNDLIKER, 1984). Por esta razão, o objetivo principal do trabalho foi propor um modelo de transferência de massa de COVs em unidades de arraste com ar difuso, aplicável a reatores por batelada, fluxo contínuo ou variado no tempo, considerando o grau de turbulência na fase líquida, medida pelo gradiente médio de velocidades.

Como qualquer modelo, este tinha as seguintes hipóteses:

- considerou-se a troca múltipla de diversos compostos simultaneamente e não apenas de um único componente;
- ao invés de um coeficiente global de transferência de massa para toda a instalação e de valores médios de diâmetro de bolha, velocidade ascensional

da mesma, etc., estes parâmetros foram considerados localmente, integrando-se os resultados ao longo da coluna e na superfície;

- o coeficiente de transferência de massa do composto i na fase líquida ($k_{L,i}$) foi obtido em função do gradiente médio de velocidades (grau de mistura no tanque) e da relação β_i (relação entre os coeficientes globais de transferência de massa do composto i e do oxigênio na fase líquida) de cada composto;
- não foi considerada coalescência e nem a ruptura das bolhas ao longo da coluna d'água;
- admitiu-se reator em batelada.

Além das hipóteses mencionadas anteriormente, considerou-se no cálculo da pressão interna nas bolhas, apenas a pressão atmosférica mais a devido à profundidade, pois o acréscimo correspondente à tensão superficial era desprezível (Tabela 9).

Tabela 9 – Acréscimo de pressão interna nas bolhas devido à tensão superficial em função do diâmetro da bolha

Diâmetro da bolha (mm)	Acréscimo de pressão devido à tensão superficial - Δp (atm)¹
0,1	0,02874
1,0	0,00287
10,0	0,00029

¹calculado através da seguinte expressão: $\Delta p = \frac{4 \cdot \sigma}{d_B}$, sendo d_B – diâmetro da bolha [L] e σ - tensão superficial [M.T⁻²]

São dados de entrada do modelo:

- V_L – volume do líquido (m³);
- h – altura útil do tanque (m);
- A_S – área superficial do tanque (m²);
- $c_{L,i}$ – concentração inicial do composto i no líquido (kg/m³);
- H_i – constante da Lei de Henry do composto i;
- $\beta_i = \frac{k_{L,i}}{k_{L,O_2}}$;
- Mol_i – massa molecular do composto i (g);
- x_i – fração molar do composto i na fase gasosa;

- Q_G – vazão de ar na saída dos difusores (m^3/s);
- d_i – diâmetro inicial da bolha na saída dos difusores (m);
- dt – intervalo de tempo para discretização (s);
- t_f – tempo final de simulação (s);
- R – constante universal dos gases = $8,3144 \text{ N.m/mol.}^\circ\text{K}$;
- P_{atm} – pressão atmosférica (N/m^2);
- T – temperatura ($^\circ\text{K}$);
- g – aceleração da gravidade = $9,81 \text{ m/s}^2$;
- ρ_a - massa específica da água = 1000 kg/m^3 ;
- μ_a - viscosidade dinâmica da água = $0,001 \text{ N.s/m}^2 = 0,001 \text{ kg/m.s}$;
- $k_{L,i} (G)$ - variação do coeficiente de transferência de massa do composto i em função do gradiente médio de velocidades e da temperatura = $k_{L,O_2}(G).k_T.\beta_i$, sendo: $k_{L,O_2}(G)$ - função obtida pela calibração do modelo e k_T = Fator de correção da temperatura = $1,024^{(T-20)}$
- $v_B(d_B)$ – velocidade ascensional da bolha em função do diâmetro (d_B) da mesma.

E o seu algoritmo:

- Inicialmente, calcula-se a massa específica de cada componente na fase gasosa (ρ_i) através da seguinte expressão:

$$\rho_i = \frac{x_i \cdot p_{atm} \cdot \text{Mol}_i}{R \cdot T}$$

Equação 4

- Incrementa-se o tempo: $t = t + dt$
- Cria-se nova série de bolhas, considerando:
 - profundidade: $z = h$ ($z=0$ na superfície do líquido);
 - diâmetro inicial da bolha: $d_i = d_B$;
 - Volume inicial da bolha: $V_B = \frac{\pi \cdot d_B^3}{6}$;
 - Número de bolhas na série: $N_B = \frac{Q_G \cdot dt}{V_B}$;
 - Área superficial da bolha: $A_B = \pi \cdot d_B^2$;

- Pressão na profundidade z : $p = p_{atm} + z \cdot \rho_a \cdot g$
- Calcula-se o número de mols de cada composto i presente no interior da bolha $n_i = \frac{x_i \cdot p \cdot V_B}{RT}$ e sua massa inicial $m_i = n_i \cdot Mol_i$
- Calcula-se a velocidade ascensional da bolha através do seguinte processo iterativo:
 - considera-se, inicialmente, o coeficiente de arrasto $C_D=0,4$;
 - calcula-se a velocidade ascensional da bolha através da expressão $v_B = \sqrt{\frac{4gd_B}{3C_D}}$ onde g – aceleração da gravidade [$L.T^{-2}$] e d_B é o diâmetro da bolha [L]
 - calcula-se o número de Reynolds: $Re = \frac{v_B \cdot d_B}{\nu}$ Equação 5
 - recalcula-se C_D de acordo com o número de Reynolds, através das seguintes expressões:

$C_D = \frac{24}{Re}$ para $Re \leq 1$ Equação 6

$C_D = 0,4$ para $Re \geq 2000$ Equação 7

$C_D = \frac{24}{Re} + \frac{3}{\sqrt{Re}} + 0,34$ para $1 < Re < 2000$ Equação 8

Retorna-se ao cálculo da velocidade ascensional até ocorrer a convergência do resultado.
- Calcula-se a potência dissipada através da seguinte expressão:

$$P = \sum_{i=1}^n V_B \cdot \rho_i \cdot g \cdot v_B \cdot N_B$$
 Equação 9
- Calcula-se o gradiente médio de velocidades (G) através da equação:

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu_a \cdot V_L}}$$
 Equação 10
- Calcula-se o fluxo de massa por unidade de área na superfície do líquido (M_s):

$$M_s = k_{L,i} \cdot \left(\frac{C_{G,i}}{H_i} - c_{L,i} \right)$$
 Equação 11
- Corrige-se $c_{L,i}$ pelo fluxo de massa na superfície

$$c_{L,i} = c_{L,i} + \frac{M_S \cdot A_S \cdot dt}{V_L} \quad \text{Equação 12}$$

- Calcula-se o fluxo de massa através das bolhas (M_B):

$$M_B = k_{L,i} \cdot \left(\frac{m_i}{V_B \cdot H_i} - c_{L,i} \right) \quad \text{Equação 13}$$

- Calcula-se a massa de composto i que foi transferida através das bolhas:

$$dm_i = M_B \cdot A_B \cdot dt \quad \text{Equação 14}$$

- Se $dm_i > m_i$, considera-se $dm_i = m_i$
- Corrige-se a massa do composto i na bolha: $m_i = m_i - dm_i$
- Recalcula-se o número de moles do composto i na bolha: $n_i = \frac{m_i}{\text{Mol}_i}$
- Acrescenta-se n_i à somatória do número de moles na bolha: $n_B = n_B + n_i$
- Corrige-se $c_{L,i}$ pelo fluxo de massa através das bolhas

$$c_{L,i} = c_{L,i} + dm_i \cdot \frac{n_B}{V_L} \quad \text{Equação 15}$$

- Se $n_B < 10^{-12}$, considera-se que toda a transferência já ocorreu e a bolha deixa de existir; caso contrário, recalculam-se novos dados para $t+dt$

$$z = z - v_B \cdot dt$$

$$p = p_{\text{atm}} + z \cdot \rho_a \cdot g$$

$$V_B = \frac{n_B \cdot R \cdot T}{p}$$

$$d_B = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V_B}{\pi}} \quad A_B = \pi \cdot d_B^2$$

- se z for menor do que zero, a série de bolhas foi liberada para a atmosfera;
- Repete-se o processo iterativo até que t seja igual ou superior a t_f .

A calibração do modelo foi realizada através dos resultados de transferência de oxigênio obtidos em uma instalação piloto de arraste com ar difuso. Esta era constituída, basicamente, de um tanque de aeração de 2,5 metros de diâmetro e 6 metros de altura. Em seu interior, foi instalada uma malha de tubos por onde circulava o ar comprimido, que era gerado em compressor e purificado com filtros de água, óleo e partículas. Sua pressão era regulada por meio de uma válvula com manômetro. As bolhas eram formadas pela passagem do ar da malha de tubos

através de domos cerâmicos. A dois metros e quatro metros de altura da base, foram inseridos eletrodos de membrana, que registravam automaticamente a concentração de oxigênio dissolvido (OD). Do lado externo do tanque de aeração, foi instalada uma bomba centrífuga para a dosagem de sulfito de sódio e cloreto de cobalto. Uma representação esquemática da instalação piloto é apresentada na Figura 32.

Figura 32 - Esquema da instalação piloto de arraste com ar difuso

Foram executados cinco ensaios por batelada com diferentes vazões de ar (entre 10 e 80 m³.h⁻¹), medindo-se em cada um, a variação da concentração de OD após redução com solução de sulfito de sódio e cloreto de cobalto.

Obteve-se a seguinte função $k_{L,O_2}(G)$:

$$k_{L,O_2} = 33 + \frac{6100}{G} \quad \text{Equação 16}$$

Foram feitas simulações com o modelo proposto para quatro compostos orgânicos voláteis (tetracloreto de carbono, tricloroetileno, benzeno e tolueno) e para diferentes

condições operacionais da unidade de arraste com ar difuso, no entanto, não foram medidas as concentrações de tais compostos ao longo do tempo e da profundidade, para verificar o desvio entre os resultados previstos pelo modelo e os obtidos experimentalmente. Isto não foi realizado na presente pesquisa pela simples falta de recursos e de tempo, porém, eu deveria ter prosseguido com o trabalho, o que será feito nos próximos anos.

TRATABILIDADE DE ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA SIMULANDO DESPEJO LÍQUIDO DE COQUERIAS

A pesquisa iniciou em 1996 e tinha como enfoque não apenas a remoção de nitrogênio amoniacal, mas a de compostos orgânicos prioritários, presentes em águas residuárias de coquerias, principalmente, hidrocarbonetos aromáticos mono e polinucleares. Na época, para alcançar remoções satisfatórias de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal, geralmente, eram empregadas duas variações do processo de lodos ativados, comumente denominadas de simples ou duplo estágio. Embora o sistema de simples estágio apresentasse vantagens, devido ao seu dimensionamento relativamente simples e sua facilidade em termos operacionais (WPCF, 1990), o de duplo estágio era o mais indicado para o tratamento de águas residuárias contendo compostos tóxicos e biorrefratários (GANCZARCZYK, 1979, SILVA; CARNEIRO, 1993, ECKENFELDER; GRAU, 1992, ECKENFELDER; MUSTERMAN, 1995). Por esta razão, ele foi o inicialmente escolhido.

Como não se conseguiu água residuária de coqueria para a simulação deste tipo de efluente industrial, empregou-se um despejo sintético, constituído de uma mistura básica e selecionada de compostos orgânicos de fácil degradação e micronutrientes (Tabela 10), na qual foram adicionados os poluentes de interesse. A composição da mistura básica era a utilizada por Stover; Kincannon (1983) e Kincannon et al. (1983).

A figura 33 mostra uma representação esquemática da instalação piloto de lodos ativados de duplo estágio utilizada na investigação experimental.

Tabela 10 – Relação e concentração dos constituintes do despejo sintético

Compostos	Concentração (mg/L)
Etileno glicol	1.000
Ácido acético	1.000
Ácido glutâmico	1.500
Glicose	2.000
Ácido fosfórico	256
Sulfato de magnésio	1.100
Sulfato de manganês	200
Solução tampão	20 mL
Cloreto de cálcio	110
Cloreto férrico	15

Figura 33 – Representação esquemática do sistema de lodos ativados de duplo estágio utilizado na investigação experimental

Inicialmente, empregou-se como inoculo, o conteúdo do tanque de aeração da ETE Barueri. O primeiro tanque foi alimentado com a mistura básica de compostos orgânicos de fácil degradação e micronutrientes mais uma concentração de 1.000 mg/L de fenol, enquanto no segundo tanque, foi introduzida a mistura básica mais uma concentração de 750 mg N-NH₃/L.

O sistema foi operado durante dois meses e não foi possível a adaptação. As concentrações de fenol no efluente do decantador 1, frequentemente, ultrapassavam 150 mg/L. Foram necessárias várias interrupções na alimentação para que o sistema pudesse entrar novamente em equilíbrio. A instabilidade, provavelmente, era causada pela significativa perda de sólidos no decantador 1, devido às péssimas características de sedimentação do lodo ativado. O efluente do decantador 2 apresentou concentrações de nitrogênio amoniacal variando de 53 a 457 mg N-NH₃/L. Provavelmente, as causas da inibição foram a concentração de amônia livre (pH no interior do tanque de 8,0 a 9,0) e a temperatura (valores de 4°C no período noturno).

Na segunda tentativa de adaptação, utilizou-se o lodo proveniente do sistema de tratamento biológico de uma refinaria de petróleo para a partida. O primeiro sistema foi alimentado com a mistura básica mais uma concentração de 1.000 mg/L de fenol e 750 mg N-NH₃/L. O segundo recebeu alimentação contínua da mistura básica, acrescida de uma concentração de nitrogênio amoniacal de 750 mg N-NH₃/L. Uma importante modificação introduzida nesta etapa foi a retirada dos compostos facilmente biodegradáveis (etileno glicol, ácido glutâmico, ácido acético e glicose) da composição do despejo sintético, que dificultavam a adaptação da biomassa, em razão da preferência dos micro-organismos por sua utilização, em detrimento do fenol.

Mais dois meses de operação foram avaliados e chegou-se à conclusão que a má sedimentação do lodo e, portanto, a perda de sólidos para o efluente final não permitia a adaptação do lodo ao fenol e ao nitrogênio amoniacal. Para este último poluente, um fator que agravava a dificuldade de adaptação era a temperatura.

Assim, na terceira tentativa de adaptação, empregou-se o lodo oriundo do sistema de tratamento biológico de uma indústria petroquímica. Esta fase caracterizou-se pela modificação na composição do despejo sintético, que passou a ser mais próxima daquela originada na linha de processo de coquerias (Tabela 11), com a inclusão dos compostos aromáticos mononucleares (50 mg/L de benzeno, 30 mg/L de tolueno e 50 mg/L de xileno) e polinucleares (30 mg/L de naftaleno) e diminuição da concentração dos principais sais e micronutrientes. Foram instalados, também, aquecedores nos tanques de aeração, de tal forma a manter a temperatura em 25°C. O primeiro sistema foi alimentado com 1.000 mg/L de fenol e 750 mg N-NH₃/L e o segundo, com apenas 750 mgN-NH₃/L. Durante toda esta fase, os valores de pH no interior dos tanques de aeração 1 e 2 foram mantidos entre 6,5 e 7,0, com eventuais quedas (pH da ordem de 5,0 unidades) no período noturno. O lodo adaptou-se bem às altas cargas de fenol e na presença de compostos aromáticos mono e polinucleares. As concentrações de fenol e de nitrogênio amoniacal no efluente final ficaram abaixo de 0,4 mg/L e de 0,3 mgN-NH₃/L, respectivamente.

Tabela 11 – Relação de compostos constituintes da água residuária sintética e suas concentrações

Composto	Concentração (mg/L)
Sulfato de magnésio	330
Sulfato de manganês	53
Fosfato de potássio bibásico	200
Cloreto de cálcio	53
Ferrocianeto de potássio	133

As figuras 34 e 35 mostram, respectivamente, o desempenho do sistema 1 na remoção de fenol e de nitrogênio amoniacal nas três fases de adaptação. A figura 36 ilustra a remoção de nitrogênio amoniacal obtida no sistema 2 durante a adaptação.

Figura 34 – Desempenho do sistema 1 na remoção de fenol nas três fases de adaptação

Figura 35 – Desempenho do sistema 1 na remoção de nitrogênio amoniacal nas três fases de adaptação

Figura 36 – Desempenho do sistema 2 na remoção de nitrogênio amoniacal nas três fases de adaptação

A fase de adaptação mostrou que não era necessário usar sistemas de duplo estágio para a remoção dos poluentes e a nitrificação do despejo sintético, conclusão diferente da encontrada pela maioria dos pesquisadores da época, mas de acordo com várias pesquisas recentes (LI et al., 2003, AMOR et al., 2005, VÁZQUEZ et al., 2006)

Foram gastos aproximadamente 150 dias para a escolha do inoculo e das condições mais adequadas à adaptação do mesmo ao despejo sintético. Com o teste *Fed-Batch Reactor* (FBR) modificado, descrito mais adiante, esta fase não demoraria mais do que cinco dias (MORITA et al., 1997).

Terminada a fase de adaptação, iniciou-se a de monitoramento do sistema. Ela foi conduzida em dois sistemas de lodos ativados, de único estágio, em paralelo, submetidos a diferentes idades do lodo (10, 15, 20, 30, 40 e 50 dias), para verificação da degradação de fenol, dos compostos aromáticos e do desempenho do processo de nitrificação.

A figura 37 ilustra o esquema dos sistemas utilizados na pesquisa, constituídos cada um por um tanque de aeração seguido de decantador secundário, mais os respectivos sistemas de bombeamento de lodo. Os tanques de aeração e

decantadores secundários de cada sistema possuíam volumes úteis iguais a 100 e 20 L, respectivamente.

Figura 37 – Foto que mostra os sistemas de lodos ativados (escala piloto)

Os dois sistemas eram alimentados com uma vazão de 30 L/dia de despejo sintético, cuja composição era a mostrada na tabela 11, mais uma concentração de 1.000 mg/L de fenol e 750 mg/L de nitrogênio amoniacal. Além destes, introduziam-se os compostos aromáticos mononucleares (50 mg/L de benzeno, 30 mg/L de tolueno e 50 mg/L de xileno) e polinucleares (30 mg/L de naftaleno e 30 mg/L de antraceno). Para manter a alcalinidade do tanque de aeração, uma solução de 9 g/L de bicarbonato de sódio era aplicada a uma vazão de 30 L/dia.

A DQO, os compostos fenólicos e os hidrocarbonetos aromáticos mono e polinucleares foram efetivamente removidos no sistema biológico, em todas as idades do lodo estudadas (Tabela 12). Os valores de DQO filtrada dos efluentes finais indicaram a formação de metabólitos, uma vez que não correspondiam às concentrações dos compostos orgânicos.

Houve uma significativa variação nas concentrações dos compostos aromáticos mononucleares e do naftaleno na alimentação, devido à volatilização no tanque de preparo do despejo sintético, maximizada pela alta concentração de sais do mesmo e pela intensa turbulência (ZAMBON, 1998).

As concentrações de compostos aromáticos mono e polinucleares nos efluentes finais mostram que houve uma excelente remoção e que não causam qualquer

efeito inibitório no processo de nitrificação, independentemente da idade do lodo. Um erro cometido no trabalho foi não ter fechado os tanques de aeração e medido as concentrações desses compostos orgânicos na fase gasosa. Assim, teria sido possível quantificar a parte volatilizada e a biodegradada.

As concentrações de nitrogênio amoniacal nos efluentes dos sistemas com idades do lodo de 20 e 30 dias apresentaram uma considerável variação (Figura 38), ao contrário das dos efluentes nas demais idades, que estiveram abaixo de 5 mg N-NH₃/L. Isto se deve ao fato de que, frequentemente, as concentrações de amônia estiveram acima dos valores considerados inibitórios às nitratantes - 0,1 a 1,0 mg NH₃/L (Anthonisen et al., 1976), o que explica, também, as acumulações transientes de nitrito (Figuras 38 e 39). Reduzidas as concentrações de amônia, o sistema voltava ao normal; a máxima relação $\frac{N - NO_2^-}{N - NO_2^- + N - NO_3^-}$ foi de aproximadamente 3%.

Tabela 12 – Concentrações de DQO e dos compostos orgânicos na alimentação e no efluente tratado em função da idade do lodo

Parâmetro	Idade do lodo (dias)	Alimentação	Efluente final	
			Filtrado	Total
DQO (mgO ₂ /L)	10	2.353±248	67±15	72±22
	15	2.353±248	79±19	74±20
	20	2.690±299	119±31	173±57
	30	2.690±299	112±33	155±38
	40	2.988±141	94±17	118±24
	50	2.988±141	97±17	137±34
Compostos fenólicos (mg/L)	10	1.008±5	0,11±0,01	
	15	1.008±5	0,10±0,01	
	20	1.065±38	0,08±0,03	
	30	1.065±38	0,08±0,03	
	40	1.015±19	0,08±0,03	
	50	1.015±19	0,07±0,03	
Benzeno (µg/L)	10	15.366,7±18.582,6	0,5±0	0,5±0
	15	15.366,7±18.582,6	0,5±0	0,5±0
	20	15.172,0±5.277,6	0,5±0	1,9±4,1
	30	15.172,0±5.277,6	6,7±17,5	4,2±10,4
	40	7.507,7±7.313,1	892,6±1769,7	651,1±1120,8
	50	7.507,7±7.313,1	278,0±799,6	534,2±1063,9

Continua

Parâmetro	Idade do lodo (dias)	Alimentação	Efluente final		Conclusão
			Filtrado	Total	
Tolueno (µg/L)	10	6.900,0±4.483,3	0,5±0	0,5±0	
	15	6.900,0±4.483,3	0,5±0	0,5±0	
	20	10.792,0±3.756,5	0,5±0	1,9±4,1	
	30	10.792,0±3.756,5	17,9±49,3	0,9±1,2	
	40	13.061,5±13.025,6	12,7±30,9	240,4±829,6	
	50	13.061,5±13.025,6	0,5±0	0,5±0	
Etil benzeno (µg/L)	10	1.666,7±1.191,1	0,5±0	0,5±0	
	15	1.666,7±1.191,1	0,5±0	0,5±0	
	20	5.981,1±6.402,7	0,5±0	1,8±3,7	
	30	5.981,1±6.402,7	12,9±35,2	0,5±0	
	40	7.100,0±8.705,6	31,9±85,1	19,6±55,3	
	50	7.100,0±8.705,6	2,0±3,7	1,2±2,6	
Xileno (µg/L)	10	16.466,7±12.387,0	0,5±0	0,5±0	
	15	16.466,7±12.387,0	0,5±0	0,5±0	
	20	15.782,0±18.943,0	0,8±0,9	5,9±10,0	
	30	15.782,0±18.943,0	30,4±84,7	3,8±7,0	
	40	23.046,2±27.103,7	56,5±137,7	18,8±34,2	
	50	23.046,2±27.103,7	6,5±12,4	11,2±22,0	
Naftaleno (µg/L)	10	5.466,7±4.137,0	0,5±0	0,5±0	
	15	5.466,7±4.137,0	0,5±0	0,5±0	
	20	3.749,0±5.271,5	0,5±0	0,5±0	
	30	3.749,0±5.271,5	0,5±0	0,5±0	
	40	15.100,0±23.886,1	438,8±1140,4	46,5±112,5	
	50	15.100,0±23.886,1	54,3±194,0	0,5±0	
Antraceno (µg/L)	20	419,0±534,8	0,5±0	0,5±0	
	30	419,0±534,8	0,5±0	0,5±0	

Uma vez que as concentrações de amônia não ultrapassaram 0,1 mg NH₃/L; as temperaturas eram mantidas numa faixa de 25 a 30°C por meio de termostatos e as concentrações de oxigênio dissolvido estavam acima de 2 mgO₂/L nos sistemas com idades do lodo de 10, 15, 40 e 50 dias, a inibição às oxidantes do nitrito deve estar relacionada à formação de ácido nitroso. Isto ocorria devido à redução do pH, que atingia valores inferiores a 5,0 durante o período noturno. Tais reduções tinham como causa a interrupção do fornecimento da solução de bicarbonato de sódio para os tanques de aeração, devido à falta de energia ou por problemas mecânicos nas bombas. Alberto José Moitta Pinto da Costa relatou que tais problemas eram constatados e corrigidos somente a partir das primeiras horas do dia seguinte à ocorrência (COSTA, 1999). A grande falha neste trabalho foi o controle manual do pH. Sabia-se da importância deste parâmetro (ANTHONISEN et al., 1976, TURK; MAVINIC, 1989, NOWAK; SVARDAL; SCHWEIGHOFER, 1995), mas na época, não se tinha o recurso disponível para a aquisição de um sistema automático.

Figura 38 – Concentrações de nitrogênio na alimentação e no interior dos reatores

Figura 39 – Concentrações de amônia e nitrito no interior dos tanques de aeração

Apesar dos problemas enfrentados durante a operação dos sistemas, a eficiência do processo de nitrificação foi elevada, apresentando uma considerável produção de nitrato, 160 a 762 mg $\text{N-NO}_3^-/\text{L}$, durante todas as fases de monitoramento (Figura

38). Ocorreu desnitrificação nos decantadores secundários, o que provocou o arraste de sólidos para o efluente final (Figura 40). Como os tanques com idades do lodo de 40 e 50 dias possuíam maiores concentrações de sólidos em suspensão voláteis do que os de 10 e 15 dias, eles apresentaram maiores perdas de sólidos. Porém, estas não foram superiores aos observados nos sistemas com idades do lodo de 20 e 30 dias, pois nestes não era aplicado polieletrólito. Decidiu-se dosar 0,3 mg/L de polieletrólito catiônico de alta densidade de cargas e peso molecular no interior dos tanques, após observar que os lodos de 20 e 30 dias apresentavam baixas velocidades de sedimentação, constatadas a partir dos resultados de IVL (Figura 41), e que não era intumescimento filamentoso.

Figura 40 – Concentrações de sólidos em suspensão voláteis nos tanques de aerção e nos efluentes finais

O processo industrial, cuja água residuária foi escolhida para o estudo, foi a fabricação de catalisadores químicos. Esta é dividida em duas etapas básicas: preparação do precursor e *plating*. Na primeira etapa, metais preciosos como paládio, platina, rutênio, ródio e irídio, são finamente dispersos em carvão ativado. No *plating*, cria-se uma camada de cobre sobre os cristais de metal precioso, fixos nos poros de carvão ativado, formados durante a fabricação do precursor.

As matérias-primas utilizadas no processo são: metais preciosos, carvão ativado, carbonato de sódio, peróxido de hidrogênio, formaldeído, sulfato de cobre, sal de Rochelle, hidróxido de sódio e EDTA (ácido etileno diamina tetra-acético). Gera-se o ácido tartárico como subproduto.

A rigor, existem outros processos mais adequados ao tratamento deste tipo de água residuária, no entanto, como a indústria também comercializa peróxido de hidrogênio e o intuito da pesquisa era justamente a aplicação em escala real, eu e o meu orientado Jader Vieira Leite a convencemos a implantar o sistema.

A investigação experimental foi dividida em duas etapas, a saber:

Etapas 1 - Nesta primeira parte, foram realizados ensaios com a água residuária, em escala de laboratório, que utilizaram H_2O_2 , reagente de Fenton e Foto-Fenton. Como a indústria ainda não estava funcionando, o efluente foi coletado numa fábrica similar, situada nos Estados Unidos.

Etapas 2 - Nesta etapa, operou-se uma estação de tratamento em escala real e foi executada uma série de testes com a mesma.

Os materiais e métodos encontram-se descritos detalhadamente na tese de Leite (2003).

A tabela 13 mostra a caracterização do efluente utilizado nos ensaios em escala de laboratório:

Tabela 13 – Caracterização do efluente utilizado nos ensaios em escala de laboratório

Parâmetro	Efluente dos EUA	Unidade
pH	9	
Sólidos Totais	85.700	mg/L
Sólidos Totais Fixos	61.800	mg/L
Sólidos Totais Voláteis	23.900	mg/L
Sólidos em Suspensão Totais	174	mg/L
Sólidos em Suspensão Fixos	79	mg/L
Sólidos em Suspensão Voláteis	95	mg/L
Sólidos Dissolvidos Totais	85.527	mg/L
Sólidos Dissolvidos Fixos	61.721	mg/L
Sólidos Dissolvidos Voláteis	23.806	mg/L
DQO	38.500	mgO ₂ /L
DBO	15.350	mgO ₂ /L
Nitrato	ND	mg/L
Nitrogênio (NTK)	4	mg/L
Nitrogênio amoniacal	ND	mg/L
Fósforo	ND	mg/L
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	16.400	mgC/L

ND – Não detectado

A figura 42 mostra o aparato empregado no ensaio com peróxido de hidrogênio em laboratório.

Os resultados (Figura 43) demonstraram que este procedimento não apresentou uma remoção de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) satisfatória. A melhor remoção foi de 7%, obtida com 30 gH₂O₂/L. Não obstante o aumento da concentração de H₂O₂ até 75 g/L, os valores de remoção de COD foram iguais a 5%. Esta baixa eficiência para oxidação somente com peróxido também foi obtida por outros pesquisadores, que estudaram a degradação de outros compostos orgânicos (SCHULTE et al. 1995; BENITEZ et al. 2000; TEIXEIRA, 2002).

Coletas de amostras com 2 horas de reação para as determinações de COD e pH

Figura 42 – Esquema do aparato utilizado no ensaio de oxidação com H_2O_2

Figura 43 – Remoção de COD obtida com diferentes dosagens de H_2O_2 .

Como a eficiência da oxidação com o peróxido foi baixa, decidiu-se aplicar o reagente de Fenton, com o aparato mostrado na figura 44.

Figura 44 – Esquema do ensaio de oxidação com Reação de Fenton em escala de laboratório.

Como esperado, os resultados obtidos com o reagente de Fenton (Figura 45) foram superiores àqueles encontrados na fase anterior, onde a simples adição de H_2O_2 acarretou remoções de COD inferiores a 10%. Com a reação de Fenton, obteve-se um valor máximo de remoção de COD de aproximadamente 40%, com dosagens de 45.000 mg $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ e de 45 mg Fe^{2+}/L , em 24 horas de reação.

O incremento das dosagens de peróxido de hidrogênio e de ferro, com a manutenção da relação de 1000:1 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{+2}$), causou um decréscimo nos valores de remoção de COD. Este comportamento corrobora com os resultados encontrados por Ghiselli (2001); Teel et al. (2001) e Ghaly et al. (2001).

Figura 45 – Remoção de COD em função do tempo e das dosagens de H_2O_2 e ferro

No decorrer dos testes com o reagente de Fenton, observou-se que quando as amostras eram acidificadas, havia liberação de bolhas e formação de um precipitado branco. Para se avaliar o impacto desta precipitação na remoção de COD, foram realizados ensaios somente com a acidificação. Porém, ao fazê-los, notou-se que a velocidade de adição do ácido tinha uma influência pronunciada na remoção de COD. Por este motivo, optou-se por realizar ensaios em diferentes condições, a saber:

- **Condição 1** - Amostra sem tratamento;
- **Condição 2** - Amostra acidificada com H_2SO_4 até pH 1, rapidamente;
- **Condição 3** - Amostra acidificada com H_2SO_4 até pH 1, lentamente;
- **Condição 4** - Amostra acidificada com H_2SO_4 até pH 3, rapidamente;
- **Condição 5** - Amostra acidificada com H_2SO_4 até pH 3, lentamente;

Os resultados são mostrados na figura 46.

Figura 46 – Redução de COD para as diferentes formas de acidificação

A máxima remoção de COD foi obtida em pH igual a 3,0. A adição lenta do ácido acarretou maior eficiência do que a rápida.

O aumento do tempo de sedimentação para 2 horas quase não influenciou na remoção de COD para a condição otimizada (pH = 3 com adição lenta). Por outro lado, para o valor de pH próximo a 1,0, nota-se que, com o passar do tempo, houve a ressolubilização do precipitado.

Os resultados obtidos com a reação de Fenton precedida de precipitação ácida são mostrados na figura 47.

Figura 47 – Remoção de COD obtida com reação de Fenton após precipitação.

A despeito do longo tempo de reação, as reduções de COD não superaram 14 %. Como a redução obtida na acidificação para a condição ótima foi de 26%, a remoção de COD total, para a melhor condição, foi de 37%. Mediante este resultado, decidiu-se pela catálise do processo com a radiação ultravioleta UV. A figura 48 mostra o aparato usado para realizar o teste.

Os resultados são mostrados na Figura 49. O pH manteve-se inalterado em 3,0 durante os ensaios.

A reação com 15.000 mgH₂O₂/L, já nas primeiras horas, atingiu um patamar de cerca de 25% de remoção de COD, mantendo este valor nas 5 horas restantes. Por sua vez, a reação com 30.000 mgH₂O₂/L desenvolveu-se com um aumento praticamente linear de remoção de COD ao longo das 5 primeiras horas, atingindo um valor máximo de 68%, que permaneceu praticamente inalterado até o final do ensaio. Portanto, a aplicação da radiação uv causou melhoria sensível na remoção de COD.

Figura 48 – Esquema da bancada do ensaio de Foto-Fenton

Concentração de H₂O₂: 15 e 30 H₂O₂ / L. Concentração de ferro: 15 mg Fe²⁺/L. pH = 3,0
 Figura 49 – Resultados dos ensaios de Foto-Fenton em escala de laboratório.

Assim, com os resultados obtidos em escala de laboratório, foi projetada a estação de tratamento, ilustrada na figura 50.

Figura 50 – Esquema básico do processo de Foto-Fenton em escala real.

A sequência de tratamento adotada foi a seguinte:

- O efluente industrial era encaminhado para um tanque de equalização de 25 m³, dotado de misturador vertical e um par de bombas helicoidais que o recalcam a uma vazão constante;
- Um volume de 15 m³ era transferido para um reservatório, denominado “Tanque de Acidificação”, onde pela adição de ácido sulfúrico sob agitação, o pH era reduzido até um valor de 3,5. Ao se obter esta condição, havia a formação de cristais, que precipitavam após 1 hora de repouso;
- O sobrenadante do tanque de acidificação era então transferido para um segundo reservatório, denominado “Tanque de Reação”. Sob agitação, adicionava-se o sal de ferro e o peróxido de hidrogênio, em concentrações pré-determinadas;
- Acionava-se a bomba de recirculação, que encaminhava o conteúdo do tanque de reação para o reator de ultravioleta (lâmpada de média pressão, 20 kW), de onde retornava para o interior do tanque, que tinha seu pH e potencial redox monitorados continuamente;

- Após o tempo de reação pré-estabelecido, o reator de UV era desligado e o pH do conteúdo do tanque de reação era neutralizado ($\text{pH} \approx 7,0$) e encaminhado para o sistema de lodos ativados em batelada.

No início da operação da estação de tratamento Foto-Fenton, ela recebia tanto o efluente do precursor quanto o do *plating* após equalização. Como a variação de COD do efluente conjunto era muito elevada (figura 51), a linha correspondente ao precursor passou a não ser mais encaminhada para o tratamento químico, indo diretamente para um tanque de equalização e em seguida, para o sistema de lodos ativados.

Figura 51 – Gráfico tipo *Box Plot* com a distribuição de COD do efluente antes e depois da segregação das linhas do *plating* e do precursor

Testes de otimização da acidificação

Nesta fase, foram analisados os fatores que influenciavam a formação do precipitado, assim como a sua composição. Foram coletadas amostras dos cristais precipitados para análises qualitativas de seus componentes. Os métodos utilizados e seus respectivos resultados são mostrados na tabela 14:

Tabela 14 – Métodos utilizados para caracterização do precipitado e seus respectivos resultados.

Métodos	Resultados
Espectroscopia de infravermelho pela transformada de Fourier, e cromatografia gasosa/espectrometria de massa	Presença de 61% de sal de ácido carboxílico, ácido tartárico , e 39% de compostos inorgânicos.
Espectrometria de fluorescência de raios-X	Predominância de potássio ; pequenas proporções de enxofre, sódio e silício; traços de cálcio, bromo, rubídio, alumínio, ferro e fósforo.
Difratometria de raios-X	Presença de: sulfato de potássio ; carbonato de potássio hidratado; sulfato de sódio; carbonato de potássio e sódio.

Através dos resultados mostrados na tabela 14, pôde-se concluir que os sólidos precipitados, majoritariamente, eram formados de um sal de potássio do ácido tartárico. Esta formação se justifica pelo fato da utilização do sal de Rochelle no processo do *plating*, que é um tartarato de sódio e potássio. Este sal do ácido tartárico tende a se dissociar em meio líquido, dependendo do pH (Figura 52), em íon bitartarato (HT^-) ou íon tartarato (T^{2-}).

Figura 52 – Especiação do sal de ácido tartárico em função do pH

Fonte: Zoecklein (1988)

A reação (54) entre o íon bitartarato (HT^-) e o íon potássio (K^+) forma o sal bitartarato de potássio, também chamado de creme tarta, que tem uma solubilidade inferior às

das outras espécies, tendendo a precipitar principalmente quando o pH está próximo de 3,7.

Reação 54

À medida que o pH foi reduzindo a 3,7, a espécie predominante no meio passou a ser o íon bitartarato, que foi combinando com o íon potássio (K^+), tornando a solução supersaturada de bitartarato de potássio. Sendo a solução instável com a temperatura, os cristais tenderam a crescer e precipitar até atingir o estado de equilíbrio em uma solução saturada. Quando cessou a adição do ácido no pH igual a 3,5, gerou-se uma condição bastante favorável para que ocorresse a precipitação. Qualquer mudança no pH ou na temperatura acarretaria um rearranjo deste equilíbrio.

Os testes laboratoriais também confirmam esta afirmação, uma vez que quando o pH foi reduzido a 1,0, houve a ressolubilização do sal.

É lógica a dedução de que quanto mais concentrado o efluente em relação ao sal de Rochelle, mais íons bitartarato de potássio estarão disponíveis para precipitar, portanto, mais eficiente será a remoção de COD, uma vez que mais sal precipitará para se obter o equilíbrio da solução saturada em pH 3,5. Na figura 53, ilustra-se a correlação entre a concentração de COD do efluente bruto e a eficiência de remoção de COD na acidificação.

Apesar da dispersão dos pontos, observa-se uma tendência ao aumento da eficiência de remoção COD com o aumento da concentração deste parâmetro na água residuária. Portanto, a segregação dos efluentes do *plating* e do precursor foi uma decisão acertada: causou uma melhora de aproximadamente 40% na remoção de COD, uma vez que elevou a concentração deste parâmetro no efluente bruto.

A influência do grau de agitação e da velocidade de adição do ácido sulfúrico na eficiência de remoção foi avaliada através de testes nos quais foram alteradas a frequência do agitador e a vazão do ácido, de acordo com a tabela 15.

Figura 53 – Correlação entre COD do efluente bruto e a eficiência de remoção de COD na acidificação

Tabela 15 – Avaliação dos parâmetros de vazão de adição de H_2SO_4 e de frequência de agitação na eficiência de remoção de sal

Parâmetros	Teste 1	Teste 2	Teste 3
Frequência (Hz) do agitador	60	50	40
Volume de ácido sulfúrico adicionado (L)	180	200	----
Vazão de ácido sulfúrico (mL/min)	950	1250	300
Massa de sal gerado (kg)	155	110,5	----
Eficiência de remoção de COD (%)	27,14	23,15	----

Embora sejam necessários mais testes para uma conclusão mais segura, nota-se que o aumento de cerca de 32% na vazão de ácido sulfúrico, mesmo com a diminuição da frequência de agitação, acarretou uma redução de 25% na eficiência de remoção de COD. Porém, quando se diminuiu a vazão para 300 mL $H_2SO_4 \cdot \text{min}^{-1}$, não se conseguiu uma estabilização do pH em 3,5, mesmo após um tempo de 12 horas de adição, o que ocasionou a paralisação do teste.

Estes resultados corroboram com Vogel; Jeffery (1989): “Numa precipitação, os reagentes devem ser misturados lentamente e com agitação constante. A adição

lenta dos reagentes faz com que as primeiras partículas precipitadas atuem como núcleos que crescem à medida que novo material precipita”.

Testes realizados na operação do processo Foto-Fenton

Uma vez implantado o sistema, realizou-se sua partida e, após estabilização, executaram-se testes, variando-se os seguintes parâmetros de operação:

- tempo de reação e forma de adição de H_2O_2 ;
- tipo de sal de ferro utilizado;
- ausência e presença de íon de ferro;
- volume da batelada;
- vazão de recirculação.

Para fins de análise comparativa, deveria ser calculado o coeficiente de degradação de COD (k), o que não foi feito na época. Ao plotar as concentrações molares de carbono em função do tempo, para as diferentes condições operacionais avaliadas, obtiveram-se retas, o que indica que a reação é de ordem zero, devido aos altos valores de COD da água residuária bruta. Um gráfico típico da variação temporal da concentração molar de carbono é mostrado a seguir.

Figura 54 – Variação temporal da concentração molar de COD no processo de foto-Fenton

Além dos coeficientes de degradação de COD, foram calculadas as taxas de elevação de temperatura (TET).

Variação do tempo de reação e da forma de adição de H_2O_2

Na tabela 16, pode-se observar os valores de k e TET para os dois testes de 10 horas e para o de 7 horas de duração.

Tabela 16 – Valores de TET e de k para os testes de 10 e 7 horas de reação

Vazão ($LH_2O_2$50%/h)	Tempo de reação (h)	Taxa de elevação de temperatura (°C/h)	Temperatura no final da reação (°C)	K (mmol C/ L.h)
40	10	5,1	52	22,8
57	7	6,1	43	46,9

Concentração de H_2O_2 adicionada: 16.000 mg H_2O_2 /L, concentração de ferro: 28,31 mg Fe^{3+} /L, vazão de recirculação: 5,5 m³/h, Volume tratado: 15,0 m³

Tempos de reação mais longos não favorecem o k e nem representam temperaturas finais menores, mesmo com TET mais baixos.

Efeito do tipo de sal de ferro

Obtiveram-se maiores valores de k com o íon férrico para ambas as quantidades de H_2O_2 adicionadas (tabela 17). Este comportamento está de acordo com o apresentado pelos pesquisadores Ghaly et al. (2001).

Tabela 17 – Valores de k e TET obtidos nos ensaios realizados na ausência e na presença de diferentes sais de ferro com diferentes volumes de H_2O_2 .

Catalisador	Volume de H_2O_2 adicionado (litro)	K (mmolC/L.h)	Taxa de elevação de temperatura (°C/h)
Sem ferro	500	7,2	2,1
Sulfato ferroso	400	44,7	6,3
Sulfato férrico	400	46,9	6,1
Sulfato ferroso	500	40,4	6,9
Sulfato férrico	500	65,2	7,2

Vazão de recirculação: 5,5 m³/h; volume tratado: 15,0 m³

As taxas de elevação de temperatura variaram mais em função da quantidade de peróxido de hidrogênio adicionada do que com o tipo de ferro, independentemente de seu estado de oxidação.

Efeito do volume da batelada

Os valores de k para os testes realizados com volume de batelada de 10 m^3 foram inferiores aos obtidos com o volume de 15 m^3 para ambas as condições de vazão de recirculação (tabela 18).

Tabela 18 – Valores de k para volumes de batelada de 10 e 15 m^3 e vazões de recirculação de 5,5 e $9,0 \text{ m}^3/\text{h}$

Volume da batelada (m^3)	Vazão de recirculação (m^3/h)	k (mmolC/L.h)
10	5,5	38,9
10	9,0	48,1
15	5,5	53,6
15	9,0	57,1

Concentração de H_2O_2 adicionada: $20 \text{ gH}_2\text{O}_2/\text{L}$; forma de adição de H_2O_2 : 4 g/L.h por 2 horas mais $2,4 \text{ g/L.h}$ por 5 horas; concentração de ferro: $28 \text{ mgFe}^{3+}/\text{L}$

Efeito da vazão de recirculação

Os valores de k diminuíram com o aumento da vazão de recirculação (tabela 19).

Tabela 19 – Valores da k para três diferentes vazões de recirculação de 5,5; 7,5 e $9,0 \text{ m}^3/\text{h}$

Vazão de recirculação (m^3/h)	K (mmolC/L.h)
5,5	59,4
7,5	54,8
9,0	51,9

Concentração de H_2O_2 adicionada: 20 g/L ; forma de adição de H_2O_2 : 4 g/L.h por 2 horas mais $2,4 \text{ g/L.h}$ por 5 horas; concentração de ferro: $28,31 \text{ mgFe}^{3+}/\text{L}$; volume tratado: $15,0 \text{ m}^3$

Testes no sistema Foto-Fenton com o trocador de calor

A figura 55 ilustra uma sequência de fotos de eventos consecutivos do que ocorria no tanque de reação.

Figura 55 – Elevação do nível do tanque de reação associada à degradação rápida do H_2O_2 .

Do início até as 2 horas de reação, a TET atingia valores entre 4,4 e 6,4 °C/h, e havia um aumento progressivo de formação de bolhas. No período compreendido entre as 2 e 3 horas de reação, ocorria o ponto crítico tanto para a formação de bolhas quanto para o acréscimo na TET, atingindo valores de 16 a 21 °C/h, ou seja, a temperatura que estava em torno de 40 °C passava para aproximadamente 60 °C em um período de apenas uma hora. Após este período, havia formação moderada de bolhas, com uma TET variando entre 4,2 a 4,7 °C/h, valor próximo ao do início da reação. Ao fim do período de 7 horas de adição do H_2O_2 , as temperaturas do líquido do tanque e do interior do reator de UV estavam próximas a 80 °C, o que tornou necessária a instalação de um trocador de calor. Após esta medida, a TET tornou-se praticamente constante em um valor entre 2,0 e 2,2 °C/h, o que garantiu um maior controle com relação à elevação do nível do conteúdo do tanque de reação e possibilitou mais flexibilidade na operação da unidade.

Variação da vazão de recirculação

Na tabela 20, são resumidos os valores de k para cada uma das vazões de recirculação estudadas, assim como seus respectivos tempos de detenção no interior do reator UV.

Tabela 20 – Valores de k para diferentes vazões de recirculação e seus respectivos tempos de detenção no reator de UV

Vazão de recirculação (m^3/h)	Tempo de detenção no reator de UV (s)	k sem trocador de calor (mmolC/L.h)	k com trocador de calor (mmolC/L.h)
9,00	32	51,9	
7,50	39	54,8	
5,50	53	59,4	
6,50	45		46,8
3,50	83		59,0

Dosagem de H_2O_2 : 20 g/L; forma de adição de H_2O_2 : 4 g/L.h por 2 horas mais 2,4 g/L.h por 5 horas; Dosagem de ferro: 28,31 $\text{mgFe}^{3+}/\text{L}$; volume tratado: 15,0 m^3

Verifica-se que aumentando a vazão de recirculação, ocorre uma redução no k , comportamento que pode ser explicado pelo fato de que um aumento na vazão de recirculação implica numa diminuição do tempo de detenção no reator de UV.

Concentração e forma de adição dos íons Fe^{3+}

Para avaliar a influência da concentração de íon férrico na eficiência de remoção de COD no sistema, após a instalação do trocador de calor, foram realizados testes com dosagens de 14,15; 28,31 e 56,62 $\text{mgFe}^{3+}/\text{L}$. Mantiveram-se constantes a dosagem de H_2O_2 (20 g/L); a forma de adição de H_2O_2 (4 g/L.h por 2 horas mais 2,4 g/L.h por 5 horas); a vazão de recirculação (6,5 m^3/h) e o volume tratado (15,0 m^3). Os valores de k obtidos foram, respectivamente, de 15,5; 46,8 e 57,3 mmol C/L.h . Portanto, k aumenta com o acréscimo de íons Fe^{3+} no tanque de reação.

Foram realizados ainda testes para se avaliar o efeito da forma de adição do sal de ferro sobre o coeficiente de degradação de COD no sistema de Foto-Fenton com o trocador de calor. Para isso, compararam-se testes realizados com a adição, logo no início da reação, de 2 kg de $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}]$, para a obtenção de uma concentração de 28,31 $\text{mg Fe}^{3+}/\text{L}$, com um teste onde o sal de ferro foi adicionado na forma de solução com uma taxa de aplicação de 7,08 $\text{mg Fe}^{3+}/\text{L.h}$ durante as quatro primeiras horas de reação, obtendo no final deste período a mesma

concentração de 28,31 mg Fe³⁺/L. Constatou-se que neste último caso, a reação só começou a ocorrer após as quatro horas e embora o valor de k (76,28 mmolC/L.h) tenha sido superior ao obtido no primeiro caso (63,03 mmolC/L.h), a remoção foi menor (46% contra 52%).

Adição de dióxido de titânio (TiO₂)

O k aumentou de 46,8 para 68,9 mmolC/L.dia quando se adicionou 19 mg TiO₂/L num teste com vazão de 6,5 m³/h e dosagem de 32 mgFe³⁺/L, a exemplo do que foi constatado por Lee et al (2003).

Efeito do tempo de reação e da quantidade de H₂O₂

Assim como verificado anteriormente, o aumento do tempo de reação ocasionou uma redução no valor de k (Tabela 21), ao contrário do aumento do volume de H₂O₂ adicionado para um mesmo tempo de reação.

Tabela 21 – Valores de k para diferentes dosagens de H₂O₂ e tempos de reação

Volume de H ₂ O ₂ adicionado (L)	Tempo de reação (horas)	Dosagem H ₂ O ₂ (mg/L)	K (mmol/L.h)
500	7	20,0	46,8
500	7	20,0	46,7
600	7	24,0	57,2
600	7	24,0	58,6
680	15	27,2	34,7

Concentração de ferro: 28,31 mgFe³⁺/L; vazão de recirculação: 6,5 m³/h; volume tratado: 15,00 m³

Na figura 56 é ilustrada a variação de temperatura do líquido no interior do tanque e do reator de UV quando se aumentou o tempo de reação para 15 horas.

Nota-se que no período compreendido entre a 4^a e 5^a horas, houve uma elevação abrupta de temperatura, com uma TET de 17,0 °C.h⁻¹ para o conteúdo do tanque e de 7,4 °C.h⁻¹ para o interior do reator de UV. Este comportamento, como já discutido anteriormente, é típico do fenômeno de elevação do nível do líquido do tanque.

Após a 5^a hora, as temperaturas do conteúdo do tanque de reação e do interior do reator de UV, que eram de aproximadamente 60°C e 45°C, mantiveram-se

praticamente constantes durante as 10 horas restantes, apresentado uma leve tendência à redução com TET negativas de $0,24\text{ }^{\circ}\text{C.h}^{-1}$ para o líquido do tanque de reação e de $0,29\text{ }^{\circ}\text{C.h}^{-1}$ para o reator de UV.

Uma vez comprovada a capacidade de se trabalhar com segurança com tempo de reação mais longo, realizou-se um teste de 15 horas de tempo de reação, onde foram combinadas as condições ótimas encontradas nos testes anteriores: vazão de recirculação de $3,5\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$; 100 L.h^{-1} de H_2O_2 nas 2 primeiras horas e 60 L.h^{-1} nas 13 horas restantes; $28,31\text{ mg Fe}^{3+}/\text{L}$ (Figura 56).

A reação de 15 horas teve um comportamento diferenciado das demais já estudadas. Ela pode ser dividida em duas fases distintas: uma primeira até as 10 horas e outra, a partir deste tempo. Nas primeiras 10 horas, com um k de $58,98\text{ mmolC.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$, a reação comporta-se de forma muito semelhante à de 7 horas ($k = 56,03\text{ mmolC.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$), que foi realizada nas mesmas condições. Após esta primeira fase, o COD praticamente permanece constante em 350 mmolC/L . Este comportamento indica a formação de subprodutos refratários à degradação pelo processo Foto-Fenton.

A Figura 57 mostra os gráficos de variação temporal da concentração de COD obtidos para os testes realizados em escala real, com duração de 15 horas e adição de 680 e 980 litros de H_2O_2 50% e para o obtido em escala de laboratório com $30.000\text{ mgH}_2\text{O}_2/\text{L}$, realizado na etapa preliminar do presente estudo. Os resultados dos testes confirmam as conclusões obtidas anteriormente, de que se adicionando a mesma quantidade de H_2O_2 de forma mais rápida é possível reduzir o tempo de reação. Porém, nota-se que os três testes tendem à estabilização quando o valor de COD é de aproximadamente 4.000 mgC/L .

Desta forma, é possível concluir que a partir da 10ª hora não é tecnicamente viável dar prosseguimento à reação. Nota-se ainda que até o momento da estabilização da reação foram adicionadas concentrações similares de H_2O_2 , sendo de $30.000\text{ mgH}_2\text{O}_2/\text{L}$, introduzida no início do teste de bancada e de $27.200\text{ mgH}_2\text{O}_2/\text{L}$, adicionada de forma diferente para os dois testes de 15 horas.

Figura 56 – Variação temporal da temperatura no interior do tanque de reação e do reator de UV quando se empregou tempo de reação de 15 horas após a instalação do trocador de calor

Figura 57 – Variação temporal da concentração molar de COD para reação de 7 e 15 horas de duração

Na tentativa de se determinar que tipo de subproduto foi formado ao longo da reação de Foto-Fenton, foram realizadas análises por HPLC-UV em amostras coletadas de 2 em 2 horas durante uma reação de 7 horas, com a introdução de $4.000 \text{ mgH}_2\text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ por 2 horas mais $2.400 \text{ mgH}_2\text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ por 5 horas, adicionando-se ainda $28,31 \text{ mgFe}^{3+}/\text{L}$ no início da reação. A Tabela 22 mostra as concentrações obtidas de ácido fórmico e formaldeído e sua respectiva COD teórica para a amostra bruta e as coletadas em 2, 4 e 6 horas de reação. Ainda nesta tabela, são mostrados os valores de COD determinados para cada período. A diferença entre o COD total da amostra e os teoricamente calculados a partir das determinações de formaldeído e ácido fórmico pode ser atribuída ao ácido tartárico.

Tabela 22 – Valores de concentração e COD relativos ao ácido tartárico, ácido fórmico e formaldeído ao longo de 6 horas de reação

Tempo de reação (horas)	Concentração de Ácido Fórmico (mg/L)	COD devido ao Ácido Fórmico (mgC/L)	Concentração de Formaldeído (mg/L)	COD devido ao Formaldeído (mgC/L)	COD total (mgC/L)	COD atribuído ao Ácido Tartárico (mgC/L)
0	12.400	3.233	3.907	1.563	9.646	4.851
2	12.800	3.337	232	93	9.727	6.297
4	14.600	3.806	158	63	9.369	5.500
6	12.400	3.233	32	13	7.048	3.803

Já nas duas primeiras horas de reação, a concentração de formaldeído reduziu em 94%. Nota-se ainda um aumento no COD devido ao ácido tartárico neste período de tempo. Este fenômeno pode ser atribuído à ressolubilização do bitartarato de potássio com o aumento de temperatura. Parte do precipitado do tanque de acidificação acaba sendo arrastado para o tanque de reação, pelo fato da transferência do líquido se dar pelo fundo. A concentração de ácido fórmico permanece praticamente inalterada ao longo da reação.

Figura 58 – Variação temporal de COD para testes de 15 h com adição de 680 e 980 L H₂O₂ 50%

A formação e o acúmulo de ácido fórmico no decorrer da reação de Foto-Fenton foram citados por McGinnis; Adams; Middlebrook (2000) ao estudar a degradação de etileno glicol. Segundo estes autores, houve uma diferença nos mecanismos de degradação do etileno glicol pelo sistema Foto-Fenton e UV/H₂O₂. No sistema UV/H₂O₂ houve o acúmulo de ácido oxálico; no sistema Foto-Fenton, ácido fórmico. Estes autores sugeriram a seguinte via de degradação do etileno glicol:

Reação 55

Vale ressaltar a semelhança entre os dois ácidos dicarboxílicos, o oxálico e o tartárico. Esta semelhança pode explicar a baixa eficiência de remoção de COD obtida no teste onde não se adicionou ferro como catalisador.

Outro trabalho que apresentou resultado semelhante foi o de Zoh; Stenstrom (2002), que estudaram a oxidação de hexa-hidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina (RDX) e octahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetra-azocina (HMX) pela reação de Fenton. Estes autores citaram o acúmulo de ácido fórmico no final da reação por eles estudada. Porém, eles apresentaram este acúmulo como um fator favorável à posterior biodegradação, uma vez que o ácido fórmico é de fácil degradação.

TRATABILIDADE DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE INDÚSTRIAS PETROQUÍMICAS

Este estudo foi prejudicado por ter sido custeado por uma firma projetista, que não aceitou realizar determinações das concentrações de nonil fenóis, Carbono Orgânico Total e nem testes de toxicidade crônica, fundamentais para um estudo de

tratabilidade de águas residuárias desta natureza. Além disso, a instalação piloto já estava construída quando se iniciou a dissertação de mestrado de Antonio Sérgio de Carvalho Hilsdorf (HILSDORF, 2008). A forma de apresentação dos principais resultados obtidos e sua discussão no presente trabalho difere substancialmente daquela constante na referida dissertação.

A indústria escolhida enquadra-se no ramo de indústrias químicas; ela fornece insumos a diversos segmentos de mercado como o agroquímico, cosméticos, indústria do couro, detergentes, embalagens para bebidas, filamentos e fibras de poliéster, fluidos de freios, tintas e vernizes. A figura 58 mostra que são três correntes principais de águas residuárias, denominadas:

- Efluentes Orgânicos da Unidade Química (descontínuos, gerados em batelada);
- Efluentes Orgânicos da Unidade Petroquímica (contínuos);
- Efluentes Inorgânicos (contínuos).

Estas correntes apresentaram os valores de DQO mostrados na Tabela 23:

Observa-se da tabela 23 que o maior desvio padrão ocorre nos efluentes Orgânicos da Química, que têm sua origem em lavagens de reatores de processos de fabricação em batelada de diversos produtos.

Os efluentes inorgânicos, diferentemente do que se supunha inicialmente, também apresentam elevada carga orgânica, devido à presença de águas residuárias da unidade de catalisadores.

Para o tratamento da água residuária combinada, era necessário um tanque de equalização, devido à variação qualitativa das diferentes correntes, principalmente dos efluentes orgânicos da Química. Com o objetivo de avaliar as variações de carga orgânica na água residuária gerada na indústria e determinar o volume de equalização necessário, foram coletadas amostras da água residuária combinada, de duas em duas horas, durante 23 dias, para determinação da DQO.

Figura 59 – Pontos de geração de águas residuárias na indústria química estudada.

Tabela 23 – Variação temporal da DQO das principais correntes de águas residuárias da indústria

DATA	HORA	DQO (mgO ₂ /L) das correntes principais de águas residuárias da indústria estudada		
		Orgânica Química	Orgânica Petroquímica	Inorgânica Petroquímica
6/set	4:00	6.225		3.260
	8:00	6.100	5.150	2.775
	12:00	1.325	5.800	2.850
	20:00	5.450		
7/set	4:00	4.950		
	13:00	2.250	5.450	2.350
	12:00	1.175	6.200	
	20:00	5.875		
8/set	4:00	2.850		
	18:00	7.000	5.825	3.150
	12:00	4.925		3.400
	20:00	7.580		
9/set	4:00	9.530		
	23:00		5.250	1.500
	12:00	1.550		2.160
	20:00	5.150		
10/set	4:00	2.550	4.950	2.750
	12:00	15.000	5.300	
	20:00	9.100		2.800
Média		5.477	5.491	2.700
Desvio padrão		3.480	417	568
Valor máximo		15.000	6.200	3.400
Valor mínimo		1.175	4.950	1.500

Para obter o tempo de detenção necessário no tanque de equalização (Tabela 24), foram aplicadas as equações 17 e 18 (WEF, 1994 e ECKENFELDER Jr., 2000):

$$TDH = \frac{\Delta}{2} \cdot \left(\frac{S_i}{S_e} \right)^2 \quad \text{Equação 17}$$

Onde:

- TDH tempo de retenção necessário, h
 Δ Intervalo de tempo entre as análises da entrada
 S_i desvio padrão dos valores de entrada
 S_e desvio padrão dos valores de saída
 S_i^2 variância dos valores de entrada
 S_e^2 variância dos valores de saída

$$S_e = \left(\frac{X_{\max} - X_{\text{med}}}{P} \right)$$

Equação 18

Onde:

S_e desvio padrão dos valores de saída (M.L⁻³)

X_{med} média dos valores na entrada (M.L⁻³)

$X_{\max}$ máximo dos valores na entrada (M.L⁻³)

P coeficiente estatístico para determinado intervalo de confiança

Tabela 24 – Cálculo do tempo de detenção hidráulico necessário para o tanque de equalização

Variação admitida (%)	X _{med} (mg/L)	X _{máx} (mg/L)	Si	Si ²	Se	Se ²	TDH Horas
10	7.187	7.905	4.464	19.929.260	435,6	189.731	105
20	7.187	8.624	4.464	19.929.260	871,2	758.924	26
30	7.187	9.343	4.464	19.929.260	1.306,7	1.707.579	12

Portanto, o tempo de equalização necessário é de aproximadamente 26 horas para que não haja uma variação na saída superior a 20% da média dos valores de entrada. A variação de 20% é aceitável para um sistema de lodos ativados à jusante.

Através de ensaios de respirometria em escala de bancada, constatou-se que todas as correntes de águas residuárias apresentavam toxicidade aos micro-organismos aeróbios (Tabela 25).

Tabela 25 – Resultados dos testes de respirometria em bancada

Água Residuária	TUO _c - Biomassa (mg/L.min)	TUO _t - após adição da água residuária (mg/L.min)	I – Inibição (%)
Orgânico Química	0,84	0,13	84,5
Orgânico Petroquímica	0,84	0	100,0
Orgânico Petroquímica	0,65	0,47	27,7
Inorgânico	0,84	0,12	85,7
Inorgânico	0,65	0,05	92,3

O percentual de inibição foi calculado pela expressão 19:

$$I = \frac{TUO_c - TUO_t}{TUO_c}$$

Equação 19

Onde:

TUO_c = taxa de utilização de oxigênio do controle - biomassa ($M.L^{-3}.T^{-1}$)

TUO_t = taxa de utilização de oxigênio após a adição da corrente tóxica ($M.L^{-3}.T^{-1}$)

Nesta fase, seria extremamente importante a caracterização baseada em efeitos da forma como foi feita para os estudos com águas residuárias industriais tratadas com o esgoto doméstico, comentada mais adiante.

Como as águas residuárias mostraram-se tóxicas aos micro-organismos aeróbios e os alcoóis etoxilados, nonil fenóis e nonil fenóis polietoxilados possuem expressivos valores de $\log K_{ow}$ (KIEWIET; PARSONS; GOVERS, 1997; KELLER; XIA; BHANDARI, 2003; LANGFORD et al., 2005), um pré-tratamento físico-químico é adequado. Assim, foram feitos ensaios de jarros, com a água residuária combinada, em diferentes dosagens de cloreto férrico e valores de pH, cujos resultados são mostrados nas figuras 60 a 62.

Figura 60 – Diagramas de concentrações de DQO remanescentes em função do pH e da dosagem de coagulantes – ensaios 1 e 2

Figura 61 - Diagramas de concentrações de DQO remanescentes em função do pH e da dosagem de coagulante – ensaios 3 e 4

Figura 62 – Diagramas de concentrações d DQO remanescentes em função do pH e da dosagem de coagulantes – ensaios 5 e 6

Nos ensaios de jarros, obtiveram-se remoções expressivas de até 62 % de DQO. Estes testes varreram uma faixa importante de pH e dosagens de coagulantes. Verificou-se, por diversas vezes, eficiências de remoção de DQO elevadas em valores de pH altos, da ordem de 9,0, com dosagens compatíveis a um sistema de tratamento de águas residuárias industriais, ou seja, de 100 a 200 mgFeCl₃/L. Destaca-se que a dosagem de coagulante e o pH ótimos variaram conforme a característica do despejo e por esta razão, era necessário realizar teste de jarros diariamente para definir estas variáveis.

Realizado um teste respirométrico com o efluente equalizado e pré-tratado com cloreto férrico e sedimentação, obteve-se uma porcentagem de inibição aos micro-organismos aeróbios de -1,5%, que mostra um crescimento celular.

De posse dos dados mencionados anteriormente, decidiu-se operar uma estação piloto (Figura 63), constituída de um tanque de equalização, um tanque de coagulação, um de floculação, um flotador com ar dissolvido seguido de um sistema de lodos ativados.

Figura 63 - Fluxograma da estação piloto de tratamento de águas residuárias da indústria objeto de estudo

As características de cada unidade da estação piloto são dadas a seguir:

• Vazão da unidade físico-química	1.300 L/h
• Vazão de efluentes orgânicos	750 L/h
• Vazão de efluentes inorgânicos	550 L/h
• Tempo de detenção hidráulico do tanque de equalização	15,4 horas
• Volume do tanque de equalização	20 m ³
• Volume da caixa de contenção	20 m ³
• Tempo de detenção hidráulico da unidade de floculação	25 minutos
• Volume do tanque de floculação	0,53 m ³
• Taxa de flotação	3,3 m ³ /h/m ²
• Vazão da unidade biológica	100 L/h
• Volume do tanque de aeração	4,55 m ³
• Diâmetro do decantador secundário	0,65 m
• Taxa de escoamento superficial no decantador secundário	0,33 m/h

Apesar dos constantes choques de carga orgânica e de poluentes tóxicos, conseguiu-se atingir o estado estacionário do sistema biológico, com variações máximas da concentração de sólidos em suspensão voláteis entre 20 e 30%. Neste período, a idade do lodo situou-se em torno de 25 a 30 dias e o tempo de detenção hidráulico foi de 3,8 dias. A eficiência média de remoção de DQO neste período foi de 86%. Pôde-se concluir que existem compostos biorrefratários, que somente podem ser removidos com idade do lodo superior a 25 dias. O sistema biológico da unidade piloto demonstrou instabilidade quando se operou com tempos de detenção hidráulicos menores que 3,8 dias, com fuga importante de sólidos em suspensão com o efluente tratado e queda na remoção de carga orgânica de 86% para 40% em DQO.

No período estabilizado, foi possível o cálculo da constante de remoção de substrato “K₅₀”. Foi feita uma análise de frequência e percentil (Figura 64), útil para a obtenção de valores de projeto da taxa de remoção de substrato.

Figura 64 – Distribuição percentual dos valores de K (d⁻¹)

O valor de K_{50} para o percentil de 50% é de 1,37 d⁻¹ e corresponde ao valor a adotar em projeto para as condições médias de descarga e cargas médias afluentes, conforme Eckenfelder Jr (2000).

Desta forma, para a indústria estudada:

- S_0 , concentração de DQO do efluente equalizado = 3.500 mgO₂/L.
- Remoção desejada de 85%, ou seja, $S = 525$ mgO₂/L.
- $K_{50\%} = 1,37$ d⁻¹

$$X_v \cdot t = \frac{(S_0 - S) \cdot S_0}{K \cdot S} = 14.414$$

A concentração média de sólidos em suspensão voláteis no reator da estação piloto (X_v) para um período de dois meses foi de 3.600 mg/L. Então, o tempo de detenção hidráulico de projeto (t) deve ser igual a 4 dias.

Verifica-se da figura 64 que, em alguns dias isolados, a taxa de remoção de substrato foi estranhamente elevada. Conforme sugerido por Eckenfelder (2000) e ainda segundo levantamento de produtos fabricados/reactores lavados realizado na indústria nestes dias, houve uma importante contribuição de compostos orgânicos voláteis, o que contribuiu para o aumento da carga orgânica e sua consequente remoção por volatilização. Esta volatilização foi comprovada através da realização de testes em escala de bancada, onde se aerou o efluente por um período igual ao

tempo de detenção hidráulico do tanque de aeração (aproximadamente 4 dias) e se obtiveram remoções de DQO de 47,5 a 77,6%. Pode-se afirmar, também, que para menores tempos de detenção hidráulicos e idades de lodo, a volatilização é maior, com consequente menor biodegradação. O oposto acontece quando se eleva a idade do lodo do sistema e o tempo de detenção hidráulico, aumentando-se assim a remoção por biodegradação (NAMKUNG; RITTMANN, 1987, PETRASEK et al., 1983, KINCANNON et al., 1983).

Como o sistema ainda apresentava toxicidade crônica no efluente final, resolveu-se tentar dosar carvão ativado em pó (CAP) no tanque de aeração. Inicialmente, foram feitos ensaios de adsorção em laboratório. Eles foram divididos em duas etapas: ensaios qualitativos, com três tipos de CAP, objetivando definir qual teria o melhor desempenho. Nesta primeira etapa, também foi testado um segundo adsorvente: o próprio lodo ativado. Na segunda etapa, avaliou-se a capacidade de adsorção (teste quantitativo), com diferentes dosagens do melhor CAP.

Os ensaios de capacidade de adsorção em bancada mostraram remoções de DQO de até 35% por simples adsorção dos poluentes da água residuária no carvão ativado em pó. Esta remoção foi de até 45% com os dois adsorventes: lodo e CAP. O carvão mineral importado CAP WPX foi o que apresentou os melhores resultados (Tabela 26).

Tabela 26 – Testes qualitativos de adsorção em CAP

Amostra	Composição da amostra	Adsorventes adicionados	Tipo de CAP (200mg/L)	DQO _{inicial} (mgO ₂ /L)	DQO _{final} (mgO ₂ /L)	Remoção (%)
Inicial	Efluente		-	5.546	-	-
1	Efluente + Lodo	Lodo	-	3.090	1.791	42,0
2	Efluente + CAP	CAP	K Super	5.546	3.711	33,1
3	Efluente + Lodo + CAP	Lodo + CAP	K Super	3.090	1.706	44,8
4	Efluente + CAP	CAP	G	5.546	3.654	34,1
5	Efluente + Lodo + CAP	Lodo + CAP	G	3.090	1.734	43,9
6	Efluente + CAP	CAP	WPX	5.546	3.600	35,1
7	Efluente + Lodo + CAP	Lodo + CAP	WPX	3.090	1.706	44,8

Com os resultados obtidos na segunda etapa, foi construída a isoterma mostrada na figura 65.

Figura 65 – Isoterma de equilíbrio para a água residuária tratada com carvão ativado em pó

Segundo Giles; Smith; Huitson (1974a e 1974b), a isoterma mostrada na figura 10 é classificada como do tipo S (*Sigmoidal Shaped*): o carvão apresenta uma capacidade de adsorção muito baixa de matéria orgânica (medida como DQO) no início, aumentando à medida que o número de moléculas adsorvidas cresce.

Devido à dificuldade de obtenção do carvão CAP WPX, foi utilizado na operação da estação piloto, 30 mg/L do carvão vegetal nacional K Super, que se mostrou também eficiente. Em apenas 3 dias, ocorreu um aumento na concentração de sólidos em suspensão voláteis (SSV) no tanque de aeração de 1.380 para 2.400 mg/L e posteriormente para 3.640 mg/L. Isto demonstra claramente a capacidade do carvão ativado de não só promover um suporte para o crescimento dos micro-organismos, mas também e principalmente diminuir a toxicidade do meio, aumentando a biodegradação. Este último benefício pôde ser comprovado pela estabilidade do sistema e remoções consistentes de matéria orgânica, com valores de DQO de saída inferiores às médias obtidas com o reator sem CAP.

A dosagem de CAP resultou numa diminuição da toxicidade crônica a *Ceriodaphnia dubia* no efluente final: os resultados demonstraram uma alteração na mortalidade e na reprodução do organismo apenas nas amostras com concentrações de efluentes acima de 25% enquanto no sistema sem CAP, as mesmas alterações já se apresentavam em concentrações de 0,4%. Infelizmente, não foi possível realizar mais bioensaios, pois não se possuía os recursos disponíveis.

A adição de carvão ativado em pó também melhorou a sedimentabilidade do lodo, reduzindo o IVL de valores entre 300 e 400 mL/g para 144 mL/g, o que está de acordo com Meidl (1999).

ESTUDO DA REMOÇÃO BIOLÓGICA DE NITROGÊNIO VIA NITRITO UTILIZANDO FENOL COMO FONTE DE CARBONO OPERANDO UM REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS (SBR) EM ESCALA PILOTO

Em 1989, começaram a surgir algumas inovações para a remoção de nitrogênio de águas residuárias em vez do tradicional processo realizado em duas etapas, isto é, a conversão aeróbia do nitrogênio amoniacal a nitrato e em meio anóxico, a transformação de nitrato a nitrogênio gasoso (TURK; MAVINIC, 1989; HANAKI; WANTAIN; OHGAKI, 1990, POLLICE; TANDOI; LESTINGI, 2002, FUX E SIEGRIST, 2004). Uma destas inovações utiliza o nitrito como forma oxidada predominante de nitrogênio na etapa aeróbia e é denominado nitrificação ou via simplificada ou via curta para remoção de nitrogênio. Tal processo resulta numa maior taxa de desnitrificação; na redução de 25% na necessidade de oxigênio e de 40% na demanda por carbono orgânico na desnitrificação e em menor produção de biomassa. A nitrificação é especialmente adequada para águas residuárias com baixa relação carbono/nitrogênio (C/N).

Por outro lado, o tratamento biológico de águas residuárias fenólicas pela via aeróbia sempre recebeu considerável atenção, todavia após 1990, passaram a ser importantes os processos anaeróbios (VEERESH, KUMAR e MEHROTRA, 2005) e a partir de 2000, os anóxicos (SARFARAZ et al., 2004).

Assim, em 2004, dando sequência à pesquisa intitulada “Estudo de tratabilidade de água residuária sintética simulando despejo líquido de coqueria”, finalizada em 1999, foi avaliada a possibilidade de sua nitrificação e desnitrificação. Para facilitar a compreensão dos fenômenos, usou-se o fenol como única fonte de carbono e por esta razão, os hidrocarbonetos aromáticos mono e polinucleares não foram adicionados. Foram três etapas distintas, que se caracterizaram pelo aumento gradual da concentração de nitrogênio amoniacal na alimentação (200; 300 e 500 mg N/L). Operou-se um sistema de lodos ativados em bateladas sequenciais, com volume útil de 20 litros (Figura 66) nas duas primeiras etapas e 40 litros na terceira, alimentado com uma água residuária sintética, cuja composição é mostrada na tabela 27.

Tabela 27 - Dosagem de produtos químicos utilizados no preparo da água residuária sintética.

Produtos químicos	Dosagem (mg/L)
Fenol	1.000
Cloreto de amônio	Fase 01: 757,1 (200 mgN/L)
	Fase 02: 1.135,7 (300 mgN/L)
	Fase 03: 1.892,9 (500 mgN/L)
Sulfato de manganês	53
Cloreto de cálcio	53
Sulfato de magnésio	330
Sulfato ferroso	69
Fosfato de potássio bibásico	200

O lodo biológico era oriundo do tanque anóxico do sistema piloto de lodos ativados, instalado no Centro Tecnológico de Hidráulica da USP, que estava em operação desde setembro de 2004 (Figura 67). Este sistema tratava um despejo sintético com altas concentrações de fenol (1.000 mg/L) e nitrogênio amoniacal (500 mg N/L) e promovia a oxidação total do nitrogênio amoniacal (remoção via nitrato), utilizando fenol como fonte de carbono para desnitrificação em um reator pré-anóxico.

Figura 66 - Aparato experimental utilizado durante a pesquisa para remoção de nitrogênio usando fenol como fonte de carbono.

Figura 67 - Esquema do sistema piloto de lodos ativados de onde foi retirado o inóculo para os testes.

Inicialmente, media-se a concentração de sólidos em suspensão totais e voláteis no conteúdo do reator. A seguir, a água residuária sintética era lançada gradualmente ao longo de parte da etapa anóxica (alimentação com reação) e o conteúdo era misturado. Retiravam-se amostras, a cada três horas, para verificação das concentrações de DQO, compostos fenólicos, nitrito e nitrato. No instante em que o nitrogênio oxidado não era mais detectado, iniciava-se a aeração e monitoravam-se as concentrações de nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato e compostos fenólicos. Interrompia-se a aeração no instante em que não era detectada a concentração de nitrogênio amoniacal. Aguardava-se a sedimentação do lodo e retirava-se um volume de sobrenadante igual à quantidade de água residuária introduzida no reator. Ao longo da operação, eram monitorados, continuamente, o pH, o ORP, o OD e a temperatura. A alcalinidade era medida no início e no fim das fases anóxica e aerada. Na terceira etapa, foram coletadas, também, amostras para a determinação das concentrações de nitrofenóis durante a alimentação e no início, durante e no final da fase anóxica.

A tabela 28 mostra as condições operacionais e os principais resultados obtidos nas três etapas. Uma falha deste trabalho foi o número reduzido de ciclos das duas primeiras etapas, o que não permitiu que fosse feito um estudo estatístico apropriado. Embora a etapa 01 tivesse 12 ciclos, nos quatro iniciais, não foi detectado o OD durante a fase aeróbia e por esta razão, eles foram descartados. O mesmo problema ocorreu no primeiro ciclo da segunda etapa.

Os resultados da pesquisa mostraram o que já se conhecia na literatura internacional. Uma vez que, neste trabalho, a inibição das bactérias nitratantes não está associada a temperaturas elevadas (aproximadamente 35°C) e idades do lodo inferiores a três dias (HELMER et al., 2001, MULDER; VAN LOOSDRECHT; CHEIJNEN, 2001, VAN KEMPEN et al., 2001, FUX et al., 2002, TOH; ASHBOLT, 2002, DAPENA-MORA et al., 2006, GUT et al., 2006, GUSTAVSSON; NYBERG; JES LA COUR, 2008) e nem a restrição de oxigênio (HANAKI; WANTAIN; OHGAKI, 1990; GARRIDO et al., 1996; RHEE; LEE; LEE, 1997; JOO et al., 2000; GEE; KIM, 2004; LI et al., 2004; WYFFELS et al., 2004; MOSQUERA-CORRAL et al., 2005), ela deve estar relacionada à concentração de amônia livre (ANTHONISEN et al., 1976).

Verifica-se que, na maioria dos ciclos, as relações $\frac{N - NO_2^-}{N - NO_2^- + N - NO_3^-}$ foram superiores a 90% (Figura 68). As exceções referem-se ao período em que houve uma paralisação das atividades do laboratório e, pela falta de amônia, cresceram as nitratantes. Retomada a operação normal, a inibição não foi imediata, necessitando de um tempo, neste caso equivalente a três ciclos, para que ela voltasse a ocorrer. Resultados semelhantes foram obtidos por Costa (1999).

Figura 68 – Relações $\frac{N - NO_2^-}{N - NO_2^- + N - NO_3^-}$ em função da concentração de amônia no início da etapa aeróbia

Tabela 28 - Resumo das principais condições operacionais e resultados obtidos nas três etapas

PARÂMETROS	Ciclos da primeira etapa							
	01	02	03	04	05	06	07	08
Taxa de aplicação volumétrica de N-NH ₃ (g N-NH ₃ .m ⁻³ .h ⁻¹)	5,0	10,0	10,0	5,0	5,0	5,0	5,0	3,0
Taxa de aplicação volumétrica de fenol (g C ₆ H ₅ OH.m ⁻³ .h ⁻¹)	24,0	48,0	50,0	23,5	24,5	23,5	24,5	16,0
Tempo alimentação (horas)	10	5	5	10	10	10	10	10
Temperatura Média (°C)	33,0	33,0	32,0	33,0	32,0	33,0	33,0	33,0
pH (etapa aeróbia)	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3
SSV no reator (mg/L)	2.808	3.040	2.945	2.460	2.230	2.175	2.445	2.485
Etapa Aeróbia (horas)	10	10	10	10	10	10	10	10
Etapa Anóxica (horas)	10	10	10	10	10	10	10	10
Taxa de nitrificação esp. (kg N-NH ₃ / kg SSV. Dia)	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,05	0,04	0,04
$(\frac{N - NO_2^-}{N - NO_2^- + N - NO_3^-} \cdot 100) \%$	97	91	97	94	99	98	95	97
kg Fenol/ kg SSV. Dia	0,13	0,06	0,06	0,09	0,11	0,11	0,09	0,09
Taxa de Desnitrificação (kg N-NO ₂ ⁻ /kg SSV .dia)	0,03	--	0,009	0,03	0,04	0,05	0,04	0,04
Remoção de N-NH ₃ (%)	89	95	95	93	94	95	96	96
Remoção de fenol na etapa anóxica (%)	45	33	26	39	42	41	37	38
Remoção de N oxidado (%)	97	53	28	97	100	97	99	100
kg fenol removido/kg N oxidado removido	3,4	--	--	2,6	3,0	2,2	2,3	2,6
Amônia livre no início da etapa aeróbia (mg/L)*	6,1	7,0	6,9	6,0	6,0	7,6	6,8	6,2
Amônia livre no final da etapa aeróbia (mg/L)*	0,5	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
HNO ₂ (mg/L)*	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

Concentrações calculadas de acordo com (ANTHONISEN et al., 1976)

continua

continuação

PARÂMETROS	Ciclos da segunda etapa				Ciclos da terceira etapa			
	09	10	11	12	13	14	15	16
Taxa de aplicação volumétrica de N-NH ₃ (g N-NH ₃ .m ⁻³ .h ⁻¹)	4,3	4,7	4,7	4,3	1,4	3,1	1,4	1,5
Taxa de aplicação volumétrica de fenol (g C ₆ H ₅ OH.m ⁻³ .h ⁻¹)	14,7	16,3	15,0	15,0	2,6	4,9	2,5	2,3
Tempo alimentação (horas)	15	15	15	15	36	24	48	48
Temperatura Média (°C)	25	24	24	23,5	30	29	23	15
pH (etapa aeróbia)	8,3	8,3	8,3	8,2	8,3	8,3	8,3	8,3
SSV no reator (mg/L)	2.275	2.460	2.544	2.604	2.340	2.180	1.905	1.840
Etapa Aeróbia (horas)	15	17	15	15	12	12	24	24
Etapa Anóxica (horas)	24	22	24	24	48	60	84	84
Taxa de nitrificação esp. (kg N-NH ₃ / kg SSV. Dia)	0,03	0,04	0,04	0,03	0,06	0,06	0,04	0,03
$\left(\frac{N - NO_2^-}{N - NO_2^- + N - NO_3^-} \cdot 100 \right) \%$	97	98	96	97	95	99	92	96
kg Fenol/ kg SSV. Dia	0,10	0,10	0,09	0,09	0,04	0,06	0,03	0,03
Taxa de Desnitrificação (kg N-NO ₂ ⁻ /kg SSV .dia)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Remoção de N-NH ₃ (%)	96	97	98	97	97	92	97	91
Remoção de fenol na etapa anóxica (%)	63	60	65	64	37	61	63	58
Remoção de N oxidado (%)	99	99	100	98	63	100	100	95
kg fenol removido/kg N oxidado removido	3,1	3,2	2,5	3,0	1,6	1,3	1,3	1,8
Amônia livre no início da etapa aeróbia (mg/L)*	8,2	9,3	7,0	7,4	11,1	11,6	8,2	3,2
Amônia livre no final da etapa aeróbia (mg/L)*	0,4	0,3	0,2	0,3	0,3	1,0	0,2	0,3
HNO ₂ (mg/L)*	< 0,002	< 0,003	< 0,003	< 0,002	2,76E-03	1,57E-03	1,09E-03	1,16E-03

* Concentrações calculadas de acordo com (ANTHONISEN et al., 1976)

continua

continuação

PARÂMETROS	Ciclos da terceira etapa							
	17	18	19	20	21	22	23	24
Taxa de aplicação volumétrica de N-NH ₃ (g N-NH ₃ .m ⁻³ .h ⁻¹)	1,4	2,3	9,8	5,0	2,5	9,2	4,8	5,0
Taxa de aplicação volumétrica de fenol (g C ₆ H ₅ OH.m ⁻³ .h ⁻¹)	2,5	4,8	19,2	9,4	4,6	18,6	9,2	9,5
Tempo alimentação (horas)	48	48	12	24	36	12	24	12
Temperatura Média (°C)	15	29	27	29	30	30	31	27
pH (etapa aeróbia)	8,2	8,3	8,3	8,2	8,3	8,3	8,2	8,4
SSV no reator (mg/L)	1.835	2.160	2.085	1.830	1.965	1.995	1.915	1.990
Etapa Aeróbia (horas)	24	24	24	24	24	24	24	6
Etapa Anóxica (horas)	72	120	120	120	120	120	120	60
Taxa de nitrificação esp. (kg N-NH ₃ / kg SSV. Dia)	0,03	0,06	0,06	0,06	0,05	0,06	0,06	0,08
$\left(\frac{N - NO_2^-}{N - NO_2^- + N - NO_3^-} \cdot 100 \right) \%$	95	91	91	98	64	95	76	17
kg Fenol/ kg SSV. Dia	0,03	0,06	0,24	0,12	0,08	0,23	0,11	0,09
Taxa de Desnitrificação (kg N-NO ₂ ⁻ /kg SSV .dia)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Remoção de N-NH ₃ (%)	100	100	100	99	96	98	98	100
Remoção de fenol na etapa anóxica (%)	45	51	65	33	32	39	46	100
Remoção de N oxidado (%)	70	99	100	100	100	100	100	98
kg Fenol removido/kg N oxidado removido	1,4	1,7	1,5	0,9	1,5	1,2	1,7	3,1
Amônia livre no início da etapa aeróbia (mg/L)*	3,6	16,9	15,7	15,6	18,4	18,9	16,8	0,0
Amônia livre no final da etapa aeróbia (mg/L)*	0,0	0,0	0,0	0,1	0,8	0,4	0,4	0,0
HNO ₂ (mg/L)*	1,18E-03	1,47E-03	1,68E-03	1,07E-03	2,10E-03	1,81E-03	1,32E-03	2,96E-03

* Concentrações calculadas de acordo com (ANTHONISEN et al., 1976)

continua

continuação

PARÂMETROS	Ciclos da terceira etapa							
	25	26	27	28	29	30	31	32
Taxa de aplicação volumétrica de N-NH ₃ (g N-NH ₃ .m-3.h-1)	5,0	5,0	4,5	4,8	5,4	4,5	5,2	5,2
Taxa de aplicação volumétrica de fenol (g C ₆ H ₅ OH.m-3.h-1)	2,2	10,0	11,0	8,3	11,6	12,2	9,2	9,9
Tempo alimentação (horas)	12	12	12	12	12	12	12	12
Temperatura Média (°C)	26	26	26	26	33	34	34	34
pH (etapa aeróbia)	8,2	8,2	8,3	8,0	8,2	8,3	8,2	8,3
SSV no reator (mg/L)	2.025	1.350	1.225	1.320	1.585	1.515	1.830	1.680
Etapa Aeróbia (horas)	6	6	6	6	6	6	6	6
Etapa Anóxica (horas)	24	36	36	24	24	24	12	36
Taxa de nitrificação esp. (kg N-NH ₃ / kg SSV. Dia)	0,06	0,01	0,05	0,04	0,06	0,11	0,07	0,07
$\frac{N - NO_2^-}{(N - NO_2^- + N - NO_3^-) \cdot 100} \%$	54	71	91	96	94	91	99	90
Kg Fenol/ kg SSV. Dia	0,03	0,09	0,07	0,06	0,18	0,13	0,09	0,12
Taxa de Desnitrificação (kg N-NO ₂ -/kg SSV .dia)	0,01	0,02	0,01	0,03	0,06	0,04	0,04	0,03
Remoção de N-NH ₃ (%)	100	100	100	100	100	100	100	100
Remoção de fenol na etapa anóxica (%)	97	47	55	56	45	48	54	54
Remoção de N oxidado (%)	54	86	99	100	100	100	99	100
kg fenol removido/kg N oxidado removido	2,8	1,3	1,5	1,0	1,0	1,4	1,0	1,1
Amônia livre no início da etapa aeróbia (mg/L)*	19,5	3,3	5,7	5,9	3,9	9,2	9,5	10,3
Amônia livre no final da etapa aeróbia (mg/L)*	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
HNO ₂ (mg/L)*	1,87E-03	1,52E-03	1,29E-03	2,55E-03	2,04E-03	1,16E-03	1,46E-03	1,48E-03

* Concentrações calculadas de acordo com (ANTHONISEN et al., 1976)

continua

PARÂMETROS	conclusão					
	Ciclos da terceira etapa					
	33	34	35	36	37	38
Taxa de aplicação volumétrica de N-NH ₃ (g N-NH ₃ .m ⁻³ .h ⁻¹)	5,2	5,0	5,0	3,4	3,4	3,4
Taxa de aplicação volumétrica de fenol (g C ₆ H ₅ OH.m ⁻³ .h ⁻¹)	9,1	10,2	10,0	7,1	6,7	6,8
Tempo alimentação (horas)	12	12	12	18	18	18
Temperatura Média (°C)	33	31	30	27	31	30
pH (etapa aeróbia)	7,9	8,5	8,3	8,2	8,5	8,6
SSV no reator (mg/L)	1.410	1.175	1.530	1.495	1.270	1.420
Etapa Aeróbia (horas)	6	6	6	6	6	6
Etapa Anóxica (horas)	24	24	24	18	18	18
Taxa de nitrificação esp. (kg N-NH ₃ / kg SSV. Dia)	0,08	0,06	0,07	0,07	0,03	0,04
$(\frac{N-NO_2^-}{N-NO_2^- + N-NO_3^-} .100) \%$	94	100	93	89	96	99
kg Fenol/ kg SSV. Dia	0,09	0,09	0,12	0,10	0,07	0,08
Taxa de Desnitrificação (kg N-NO ₂ ⁻ /kg SSV .dia)	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Remoção de N-NH ₃ (%)	100	94	96	100	93	100
Remoção de fenol na etapa anóxica (%)	50	56	56	52	51	46
Remoção de N oxidado (%)	100	100	100	100	100	100
kg fenol removido/kg N oxidado removido	1,1	1,2	1,2	1,3	1,1	1,1
Amônia livre no início da etapa aeróbia (mg/L)*	11,9	5,0	16,4	9,4	3,2	8,9
Amônia livre no final da etapa aeróbia (mg/L)*	0,0	0,3	0,6	0,0	0,2	0,0
HNO ₂ (mg/L)*	1,84E-03	4,19E-04	1,03E-03	1,17E-03	1,24E-03	1,17E-03

* Concentrações calculadas de acordo com (ANTHONISEN et al., 1976)

Mesmo em concentrações de amônia acima de 10,0 mg NH₃/L, as eficiências de remoção de N-NH₃ estiveram acima de 90 % e as taxas específicas de nitrificação não foram reduzidas (tabela 28). Embora Anthonisen et al. (1976) indicassem concentrações de amônia superiores a 10,0 mg NH₃/L como inibidoras de todo o processo de nitrificação, Turk; Mavinic (1989); Campos et al. (1999); Bae et al. (2002); Akerman (2005); Dosta *et al.*(2007); Silva (2009) mostraram que a remoção de N-NH₃ via nitrito era possível mesmo com concentrações de amônia superiores a esse valor, desde que os micro-organismos fossem adaptados.

A grande contribuição do trabalho foi a descoberta da formação de nitrofenóis (NF) na etapa anóxica, fato que ainda não foi relatado na literatura nacional e internacional e que explica grande parte dos resultados obtidos. A taxa específica de desnitrificação foi bastante influenciada por estes compostos (ciclos 14 a 16 e 18 a

23), obtendo-se os menores valores nesta condição (Figura 69). Ela reduziu com o decréscimo da taxa de aplicação volumétrica de fenol (ciclos 2, 3, 18 a 23) e com a diminuição da temperatura (ciclos 9 a 12, 15 a 17).

Figura 69 – Variação da taxa específica de desnitrificação ao longo dos ciclos

A figura 70 mostra os valores das concentrações de nitrito em função do tempo destinado à fase anóxica.

Durante a alimentação, a desnitrificação seguiu uma cinética de ordem zero e após a mesma, de primeira ordem. A tabela 29 mostra as constantes das velocidades das reações obtidas.

Quanto maiores foram as concentrações de 2- e 4-nitrofenol, menores foram as constantes de desnitrificação durante a alimentação (K_1^*) dos ciclos executados antes da reforma do laboratório. Para os ciclos 19 e 22, que apresentaram as maiores concentrações de 2 e 4-nitrofenol, não houve redução da concentração de N-NO_2^- durante a alimentação, o que permite concluir que, para estes ciclos, as bactérias heterotróficas precisaram, inicialmente, degradar os nitrofenóis para liberar o nitrito e permitir, assim, a desnitrificação, o que acarretou em redução nas velocidades de reação.

a), b) e c) Ciclos conduzidos antes da reforma do Laboratório de Saneamento da EPUSP
d), e) e f) Ciclos conduzidos após a reforma do Laboratório de Saneamento da EPUSP.

Figura 70 - Variação das concentrações de nitrito ao longo do tempo da fase anóxica.

Tabela 29 – Constantes das velocidades de desnitrificação durante e após a alimentação, concentrações de 2 e 4-nitrofenol e taxa de aplicação volumétrica de fenol.

Ciclo	Temp (°C)	Constante da velocidade de desnitrificação durante a alimentação		Constante da velocidade de desnitrificação após a alimentação		2 – NF (mg/L)	4 – NF (mg/L)	Taxa de aplicação volumétrica (g fenol.m ⁻³ .h ⁻¹)
		K ₁ [*] (hora ⁻¹)	R ²	K ₂ [*] (hora ⁻¹)	R ²			
ALIMENTAÇÃO DURANTE 24 HORAS								
14	29	0,0217	0,9814	0,0613	0,9996	4,0	4,2	4,9
20	29	0,0097	0,9643	0,0370	0,9727	14,1	10,7	9,4
23	31	0,0104	0,9565	0,0325	0,9936	10,7	11,7	9,2
ALIMENTAÇÃO DURANTE 48 HORAS								
15	28	0,0357	0,9167	0,0024	0,9941	1,1	1,4	2,5
16	15	0,0279	0,9760	0,0158	0,9899	1,2	1,3	2,3
17	15	0,0782	0,9510	--	--	0,5	0,4	2,5
18	29	0,0243	0,9894	0,0584	0,9906	5,5	4,0	4,8
21	28	0,0332	0,9713	0,0163	0,9847	0,8	1,0	2,5
ALIMENTAÇÃO DURANTE 12 HORAS								
19	27	--		0,0353	0,9269	21,6	27,8	19,2
22	30	--		0,0191	0,9435	19,3	20,1	18,6
REFORMA DO LABORATÓRIO								
Alimentação durante 33% do tempo de reação (12 horas de alimentação e 36 horas de reação anóxica)								
26	26	0,0674	0,9786	--	--	0,6	0,4	8,9
27	26	0,0978	0,9944	0,0892	0,9086	--	--	10,0
32	34	0,0355	0,9862	0,0644	0,9575	0,3	0,7	9,9
Alimentação durante 50% do tempo de reação (12 horas de alimentação e 24 horas de reação anóxica)								
28	26	0,0664	0,9249	--	--	--	--	7,1
29	33	0,0817	0,9961	--	--	0,4	0,6	10,3
30	34	0,0877	0,9720	--	--	--	--	10,8
33	33	0,1246	0,9862	--	--	0,5	0,5	9,1
34	31	0,1253	0,9941	--	--	0,3	0,3	9,7
35	30	0,0954	0,9827	--	--	0,4	0,4	10,3

continua

conclusão								
Ciclo	Temp (°C)	Constante da velocidade de desnitrificação durante a alimentação		Constante da velocidade de desnitrificação após a alimentação		2 – NF (mg/L)	4 – NF (mg/L)	Taxa de aplicação volumétrica (g fenol.m ⁻³ h ⁻¹)
		K ₁ (hora ⁻¹)	R ²	K ₂ (hora ⁻¹)	R ²			
Alimentação durante 100% do tempo de reação (18 horas de alimentação e 18 horas de reação anóxica)								
36	27	0,1194	0,9827	--	--	≤ 0,002	≤ 0,005	7,1
37	31	0,1006	0,9574	--	--	≤ 0,002	≤ 0,005	6,7
38	30	0,0914	0,9503	--	--	≤ 0,002	≤ 0,005	6,8

obs: Concentrações de 2 e 4 – NF ao final da alimentação

Ao se comparar os valores de K_1^* dos ciclos realizados após a reforma do laboratório com àqueles obtidos com taxas de aplicação volumétricas de aproximadamente 10,0 g fenol.m⁻³.h⁻¹, constata-se que para concentrações de 2 e 4–NF inferiores a 0,5 mg/L no conteúdo do reator, a desnitrificação ocorre a uma taxa aproximadamente dez vezes superior. Provavelmente, isto se deve à disponibilidade do aceptor de elétrons (NO₂⁻) no meio líquido, sem a necessidade de pré-degradação dos nitrofenóis para liberação do nitrito.

A melhor estratégia operacional foi aquela aplicada ao longo dos ciclos 36 a 38. Ao final de 18 horas anóxicas, além da redução de toda massa de nitrogênio oxidado, não foram detectados 2 e 4 – NF no conteúdo do reator.

Uma análise de regressão múltipla que considerou a taxa de aplicação volumétrica de fenol (Taxa), a massa de nitrito (m_{N-NO₂-}) no conteúdo do reator como variáveis independentes e as massas de 2 e 4–NF (m_{2-NF} e m_{4-NF}) como dependentes, mostrou que existem relações entre estas variáveis:

$$m_{2-NF} = - 294 + 6714.Taxa + 0,113.m_{N-NO_2^-} \quad \text{Equação 20}$$

$$m_{4-NF} = - 312 + 7860.Taxa + 0,104.m_{N-NO_2^-} \quad \text{Equação 21}$$

A aderência aos modelos foi avaliada pelo método dos mínimos quadrados, resultando em R² = 0,703 para o 2-NF e 0,622 para o 4-NF.

Conclui-se, portanto, que o NO_2^- foi a espécie ativa da reação de nitração dos fenóis. Essa conclusão é a mesma obtida por Patnaik e Khoury (2004) e, embora esses pesquisadores não tenham postulado um mecanismo de nitração, foi possível conceber um ataque do nitrito ao anel fenólico na posição *orto* e, provavelmente, ao mesmo tempo, uma substituição na posição *para* em um meio com excesso de nitrito, o que levou a formação de 2 – NF e 4 – NF.

Patnaik e Khoury (2004) calcularam a ordem da reação de nitração para as condições aplicadas ao longo dos seus experimentos, e, com relação ao fenol, o valor obtido foi próximo a 0,4. Esse resultado indicaria a existência de um período de indução da reação, no qual o fenol seria convertido a íon fenóxido, que por sua vez é suscetível ao ataque do NO_2^- . No entanto, para as condições de operação utilizadas durante a presente pesquisa (pH no conteúdo do reator superior a 8,0) e lançamento gradual da água residuária fenólica ao longo da etapa anóxica dos ciclos (alimentação com reação), a maior parte do fenol, aplicado na massa líquida do reator, já está na forma do íon fenóxido. Além disso, o grupo hidroxila é *orto-para*-dirigente, o que também condiciona a formação de 2 – nitrofenol à existência prévia de 4 – nitrofenol na massa líquida do reator. Uma análise de regressão múltipla considerando a taxa de aplicação volumétrica de fenol; a massa de nitrito no conteúdo do reator e a massa de 4 – NF como variáveis independentes, mostra a seguinte correlação:

$$m_{2\text{-NF}} = - 71,9 + 1130.\text{Taxa} + 0,0391.m_{\text{N-NO}_2^-} + 0,710.m_{4\text{-NF}} \quad \text{Equação 22}$$

$$R^2 = 0,966$$

Mesmo comprometendo o desempenho da etapa de desnitrificação ao longo dos ciclos, os resultados revelam a possibilidade de remoção biológica dos nitrofenóis, concomitante à utilização do fenol como principal substrato para as bactérias heterotróficas. Como as reações químicas e biológicas eram paralelas, para o cálculo das taxas específicas de remoção desses compostos, considerou-se o decaimento das concentrações após a finalização da alimentação do sistema de tratamento, ou seja, que não havia mais formação de nitrofenóis com a finalização da etapa de alimentação do reator.

A figura 71 mostra o decaimento das concentrações de 2 e 4 – NF ao longo da etapa anóxica dos ciclos de tratamento. Analisando os gráficos obtidos, percebe-se que a remoção de ambos em ambiente anóxico segue uma cinética de primeira ordem. As constantes de degradação obtidas foram de $0,04 \text{ h}^{-1}$ tanto para o 2-NF quanto para o 4-NF .

Ye; Singh; Ward (2004), realizando uma pesquisa com culturas puras de micro-organismos e sob condições de laboratório, sugeriram que a rota metabólica de biodegradação do 2–NF é a mais simples dos mononitrofenóis, ocorrendo via liberação de nitrito e formação de catecol, que por sua vez sofre uma clivagem na posição *orto* do anel aromático. No estudo, não se detectou o catecol nas amostras retiradas do conteúdo do reator ao longo dos ciclos de tratamento, provavelmente, por sua foto-reatividade, o que dificulta sua extração e identificação. No entanto, foram detectados *p*-benzoquinona; hidroquinona e 4–nitrocatecol. Apesar da incompleta elucidação das rotas metabólicas de biodegradação desses compostos, outros trabalhos os identificaram como metabólitos principais da remoção biológica do 4–nitrofenol (KADIYALA et al., 1998; BHUSHAN et al., 2000).

Embora não analisado na tese de Queiroz (2009), os nitrofenóis devem ter influenciado a nitrificação, pois suas concentrações foram ainda elevadas no final da fase anóxica (Figura 72).

Na primeira etapa, as taxas de aplicação volumétricas de fenol foram acima de $20 \text{ kg fenol/m}^{-3}.\text{h}^{-1}$. As concentrações de 2 e 4-NF nos ciclos 2 e 3, calculadas através das massas obtidas pelas equações (20) e (22) e pelo volume do reator, variaram de 5 a 8 mg/L, o que pode explicar as baixas taxas de nitrificação obtidas.

Na etapa 02 e nos ciclos 15 a 17 e 25 a 28 da terceira etapa, houve a influência negativa da temperatura (Figura 73).

Figura 71 – Decaimento das concentrações de 2 – NF (a) e 4 – NF (b) ao longo da etapa anóxica dos ciclos – $17^{\circ}\text{C} < T < 25^{\circ}\text{C}$.

Figura 72 – Variação da taxa específica de nitrificação ao longo das etapas da investigação experimental.

Figura 73 - Taxas volumétricas de remoção de N-NH₃ em função da temperatura no conteúdo do reator.

Assim como os resultados obtidos por Balmelle et al. (1992); Campos et al. (1999); Van Haandel e Marais (1999); Dombroski (2003); Daniel (2005); Aun (2007), quanto maiores foram as temperaturas, maiores foram as taxas de oxidação de nitrogênio amoniacal a nitrito. O coeficiente de Arrhenius calculado foi de 1,047.

Nos ciclos 14 e de 19 a 23, as concentrações de nitrofenóis no final da fase anóxica e portanto, no início da fase aerada, foram superiores a 1,5 mg/L, o que pode ter reduzido as taxas específicas de nitrificação, sendo estas as menores da terceira etapa.

O fenol remanescente da fase anóxica dos ciclos era biodegradado na fase aeróbia e as concentrações no efluente tratado eram inferiores a 0,5 mg C₆H₅OH/L.

Kim; Lee; Lee (2007), operando um reator de lodo ativado em bateladas sequenciais alimentado com despejo de coqueria, concluíram que concentrações de fenol próximas de 200 mgC₆H₅OH/L no conteúdo do reator inibiram completamente a nitrificação em todas as faixas de temperatura (20 a 35°C.). Durante a presente investigação, concentrações de fenol até 160 mgC₆H₅OH/L na massa líquida do reator não causaram inibição da atividade das bactérias oxidantes de amônia para temperaturas no conteúdo do reator entre 17 e 34 °C.

3.2. TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE INDÚSTRIAS PERIGOSAS JUNTO COM O ESGOTO DOMÉSTICO

Na década de 1960, era prática comum o tratamento conjunto das águas residuárias industriais e comerciais com o esgoto doméstico, pelas seguintes razões:

- para a comunidade, resultaria em uma economia de escala, obtida em grandes centrais de tratamento;
- para as indústrias, resultaria na liberação de áreas e serviços estranhos às suas atividades-fim e na superação da inviabilidade física da construção de instalações de tratamento;
- para o órgão ambiental, minimizaria as diversas dificuldades encontradas na fiscalização de inúmeras fontes, que descarregavam suas águas residuárias em rios e córregos;
- para a concessionária de serviços de água e esgoto, proporcionaria melhores condições para atingir a viabilização econômico-financeira do sistema projetado.

Há mais de 15 anos, a Agência Ambiental Norte-Americana mostrou que é mais vantajoso economicamente aplicar os conceitos de prevenção à poluição às indústrias, cujas águas residuárias são responsáveis pela toxicidade do efluente da ETE, do que implantar modificações na estação para reduzir esta toxicidade (USEPA, 1993c).

3.2.1. LEGISLAÇÃO E PROCEDIMENTOS PARA O RECEBIMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS NO SISTEMA PÚBLICO DE ESGOTO NO BRASIL E NO MUNDO

A seguir, é descrito como alguns países, estados e municípios têm tratado a questão do recebimento de águas residuárias no sistema público de esgoto.

As águas residuárias industriais e comerciais serão doravante denominadas “efluentes não domésticos (ENDs)”.

3.2.1.1. Região Metropolitana de São Paulo (RMSP)

Segundo Borges (1983), um dos primeiros estudos de recebimento de ENDs no sistema público de esgoto da RMSP foi realizado em 1966/67, pela empresa HAZEN and SAWYER. Foram inventariadas 2.000 indústrias e avaliadas as características qualitativas dos efluentes de 500. Posteriormente, uma pesquisa-piloto foi efetuada pela extinta Companhia Metropolitana de Saneamento de São Paulo (SANESP), na qual foram caracterizadas 402 indústrias têxteis, com o objetivo de implementação de uma metodologia para cadastramento e caracterização dos ENDs de um parque industrial, na época composto por 45.000 estabelecimentos (COUTO; BOAVENTURA; BRASIL, 1973).

Em 3 de maio de 1976, foi promulgada a Lei Estadual n.º 997 (ESTADO DE SÃO PAULO, 1976a), regulamentada pelo Decreto Estadual n.º 8.468 (ESTADO DE SÃO PAULO, 1976b), de 08/09/76, posteriormente alterado pelo Decreto n.º 15.425, de 23/07/80 (ESTADO DE SÃO PAULO, 1980). Esta legislação estabelece a obrigatoriedade do lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora em rede pública, mediante o atendimento a padrões de emissão, estando estes efluentes sujeitos a pré-tratamento (artigo 19 B) que os enquadre nos padrões a seguir descritos (artigo 19-A):

- “... I pH entre 6 e 10;
- II temperatura inferior a 40 °C;
- III materiais sedimentáveis até 20 mL/L, em teste de 1 hora em cone Imhoff;
- IV ausência de óleos e graxas visíveis e concentração máxima de 150 mg/L de substâncias solúveis em hexano;
- V ausência de solventes, gasolina, óleos leves e substâncias explosivas ou inflamáveis em geral;
- VI ausência de despejos que causem ou possam causar obstrução das canalizações ou interferência na operação do sistema de esgoto;
- VII ausência de qualquer substância em concentrações potencialmente tóxicas a processos biológicos de tratamento de esgoto;
- VIII concentrações máximas dos seguintes elementos, conjunto de elementos ou substâncias:

- a) arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cromo hexavalente, mercúrio, prata e selênio: 1,5 mg/L de cada elemento sujeitos à restrição da alínea e deste inciso;
 - b) cromo total e zinco: 5,0 mg/L de cada elemento, sujeitos ainda à restrição da alínea e deste inciso;
 - c) estanho : 4,0 mg/L , sujeitos ainda à restrição da alínea e deste inciso;
 - d) níquel: 2,0 mg/L, sujeitos ainda à restrição da alínea e deste inciso;
 - e) para todos os elementos constantes das alíneas “a” a “d” deste inciso, excetuando-se o cromo hexavalente, total de 5,0 mg/l;
 - f) cianeto - 0,2 mg/L;
 - g) fenol - 5,0 mg/L;
 - h) ferro solúvel - (Fe^{2+}) - 15 mg/L;
 - i) fluoreto - 10,0 mg/L;
 - j) sulfeto - 1,0 mg/L;
 - l) sulfato - 1000 mg/L.
- IX regime de lançamento contínuo de 24 horas por dia, com vazão máxima de até uma vez e meia (1,5) a vazão diária;
- X ausência de águas pluviais em qualquer quantidade...”

Além destas condições, a concessionária dos serviços de saneamento pode indicar valores limites por poluentes, baseando-se na capacidade da ETE.

Entre 1977 e 1980, foi realizado novo inventário, com 2.200 indústrias (BORGES, 1983), a partir da pesquisa efetuada pela empresa Hazen and Sawyer em 1966/67; do cadastro de grandes consumidores da Sabesp; do levantamento da CETESB para o controle da poluição atmosférica e dos cadastros da Secretaria da Fazenda. Por este levantamento, verificou-se que apenas 1.600 indústrias geravam águas residuárias, sendo escolhidas 527 como as mais representativas para o programa. Já em 1983, Borges estabelecia algumas diretrizes para o controle de ENDs na RMSP, a partir da experiência adquirida pela Sabesp, destacando a importância da implementação de unidades de pré-tratamento pelas indústrias antes do lançamento de seus efluentes no sistema público de esgoto. Este autor ressaltou ainda:

- A necessidade de obtenção de informações o mais precisas possível sobre a localização, quantidade e qualidade dos ENDs gerados;
- A priorização das indústrias, de acordo com seu potencial poluidor, sendo sugerida uma atuação por ramo de atividade industrial;
- A análise de tendências de estagnação e/ou crescimento das diversas atividades industriais;
- A necessidade de estudos para definição de critérios de recebimento e de tarifas de ENDs, bem como de programas de monitoramento.

Em 1991, a SABESP contratou a Coplasa para realizar um novo trabalho, no qual fui consultora, visando à atualização do cadastro e determinação do universo de fontes potenciais de ENDs afluentes ao sistema integrado de esgoto da RMSP (SABESP, 1991). Além disso, foi proposta a metodologia dos limites locais como critério de aceitação dos ENDs. Foi elaborado um inventário preliminar de todas as fontes potencialmente contribuintes para o sistema público de esgoto da RMSP, obtido a partir de cadastros de instituições que possuíam registros de estabelecimentos industriais e/ou comerciais. Concluído este inventário preliminar, passou-se à etapa de classificação, hierarquização e seleção das fontes de interesse, desconsiderando-se todas as indústrias secas, bem como os estabelecimentos de serviços que possuíssem despejos líquidos com características similares ao esgoto doméstico, como hotéis e restaurantes, à exceção de hospitais e lavanderias industriais. Fez-se, então, uma classificação dos estabelecimentos, procurando levar em conta as características do efluente e agrupar numa mesma categoria atividades com efluentes semelhantes, com potencial poluidor baixo, e cujos parâmetros característicos não foram encontrados na literatura, presumindo-se que, para estas atividades, o potencial poluidor não fosse significativo.

Foram, desta forma, definidas 26 categorias, sendo algumas delas divididas em subcategorias. Para cada categoria, foi estabelecido um Fator de Carga (FC), calculado em função da vazão unitária ($\text{m}^3/\text{unidade de matéria-prima ou produto}$) e das concentrações de DBO, ou DQO, e de sólidos em suspensão totais (SST).

Definidas estas categorias e os respectivos FCs, foram estabelecidos os seguintes critérios para escolha das fontes de interesse para o Programa de Recebimento de Efluentes não Domésticos (PREND):

- ter categorização pré-definida;
- ter faturamento bruto anual superior a 500.000 BTN, ou entre 100.000 e 500.000 BTN e possuir fator de carga > 50;
- apresentar consumo de água superior a 100 m³/mês;
- no caso de hospitais, possuir mais que 75 leitos;
- estar enquadrado na categoria “extremamente perigosa”.

Com este critério, foi possível definir o Universo do PREND, ou seja, 3.444 fontes entre as 61.916 indústrias da RMSP cadastradas no CINEF, em 1989. Destas 3.444 fontes, 1.744 foram consideradas como grandes poluidoras e 2.300 perigosas, conforme tabela 30.

Tabela 30 - Levantamento realizado pela Sabesp, em 1991, das fontes de ENDs consideradas grandes poluidoras, por categoria PREND e subsistema de Tratamento.

Número de fontes de ENDs por subsistema de tratamento							
Categoria Industrial	Barueri	ABC	Parque Novo Mundo	São Miguel	Suzano	Sistemas isolados	Total
Produtos Metalúrgicos	168	93	52	28	11	9	361
Mat. Transporte	87	85	28	10	4	6	220
Têxteis	106	24	53	9	10	5	206
Químicas	53	49	6	12	6	11	137
Materiais Elétricos	49	7	15	7	3	5	86
Produtos Farmacêuticos	53	5	5	2	3	2	70
Produtos Mecânicos	36	15	5	8	2	3	69
Plásticos	23	8	1	4	1	1	38
Produtos Alimentícios	55	16	7	3	2	7	90
Outras Atividades	258	69	70	21	29	19	466
Total	888	371	242	104	71	68	1.744
<i>% do Total</i>	<i>51%</i>	<i>21%</i>	<i>14%</i>	<i>6%</i>	<i>4%</i>	<i>4%</i>	

Fonte: SABESP (1991)

As atividades de definição de critérios de recebimento de ENDs, incluindo o balanço de cargas e alocação das mesmas entre os usuários do sistema, como também as atividades de monitoramento e procedimentos administrativos, ficaram para uma etapa posterior que, em 1997, ganhou novo impulso, por ocasião do Projeto *Watershed Management 2000 – Aprimoramento da Gestão dos Recursos Hídricos*. Na Secretaria de Meio Ambiente do Estado de São Paulo, fui a coordenadora técnica geral deste Projeto no período de 1999 a 2001. Consistiu de um acordo de cooperação técnica entre os governos do Estado de São Paulo e do Canadá, que teve por objetivo a transferência de *know-how* canadense em gerenciamento de bacias hidrográficas e de sistemas de tratamento de efluentes domésticos e industriais, visando capacitar os técnicos das instituições parceiras brasileiras.

O projeto era dividido em sete importantes subprojetos, a saber:

- Subprojeto 1: Sistema de Suporte à Decisão (Bacia do Rio Atibaia): teve como objetivo a implantação de um sistema integrador de uma base de dados, de modelos e de conhecimentos para auxiliar na tomada de decisão. Instrumento para o planejamento e o licenciamento ambientais.
- Subprojeto 2: Negociação de conflitos ambientais com envolvimento de setores sociais - uma experiência com o setor cerâmico de Santa Gertrudes e Região: implantação de tecnologias de prevenção à poluição em 41 indústrias e reabilitação de uma área contaminada com a participação do setor cerâmico de Santa Gertrudes e Região.
- Subprojeto 3: Programa de Recebimento de Efluentes Não-Domésticos: consistia na implementação de um projeto-demonstração na Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri, usando a metodologia dos limites locais.
- Subprojeto 4: Otimização de Estações de Tratamento de Esgoto: Redução de custos e melhoria da eficiência da ETE Barueri.
- Subprojeto 5: Treinamento e Certificação de Operadores de Estações de Tratamento de Esgoto.
- Subprojeto 6: Gerenciamento do lodo produzido na Região Metropolitana de São Paulo: consistiu na avaliação das opções para a disposição final do lodo e na elaboração de um programa piloto para o uso de biossólidos na agricultura (ETE Franca).

- Subprojeto 7: Credenciamento de Laboratórios: consistiu na identificação das necessidades de treinamento nos laboratórios da Sabesp e CETESB, com base em resultados analíticos fornecidos por testes interlaboratoriais de avaliação de desempenho.

O acordo de cooperação técnica teve duração de três anos e os recursos envolvidos foram de Cn\$ 3 milhões do CIDA (*Canadian International Development Agency*) e Cn\$ 6,3 milhões em contribuição “in kind” das instituições brasileiras.

Os principais resultados obtidos foram:

- desenvolvimento de Sistemas de Suporte à Decisão para as bacias dos rios Atibaia e Cotia;
- pela primeira vez em 28 anos de monitoramento, os dados de qualidade de águas superficiais e subterrâneas do Estado de São Paulo foram analisados e consistidos e foi feita uma avaliação de tendência de qualidade durante os últimos 10 anos;
- 41 indústrias cerâmicas da região de Santa Gertrudes implantaram técnicas de prevenção à poluição e participaram efetivamente da remediação de uma área contaminada na microbacia do Córrego da Fazenda Itaquí;
- 11 laboratórios foram credenciados no INMETRO segundo a ISO-Guia 25;
- melhoria do desempenho das ETEs de Barueri e Suzano, resultando na diminuição de 50% dos custos operacionais e melhoria da qualidade do efluente final;
- registro do bio sólido gerado na ETE Franca pelo Ministério da Agricultura e do Abastecimento como condicionador de solo, com o nome de SABESFÉRTIL;
- 26 operadores foram treinados nas ETEs operadas pela SABESP.

No subprojeto 3, Sampaio; Oliveira; Bocchiglieri (1999) realizaram um estudo na ETE Barueri, para determinação das cargas máximas admissíveis de metais no afluente, visando à proteção dos processos aeróbios e anaeróbios de tratamento, a garantia da qualidade do lodo produzido de acordo com a disposição final prevista e ao atendimento aos padrões legais de lançamento do efluente final no corpo d' água.

Para tanto, foi utilizado o programa SULIM versão 3.0. Segundo os autores, a ETE, que operava com uma vazão de aproximadamente 4,0 m³/s naquela época, contava com 228 indústrias cadastradas como significativas, representando uma contribuição de 8%. Os autores concluíram que a metodologia utilizada era eficiente na avaliação de cargas e que havia a necessidade de atualização do cadastro de fontes de ENDs e da adequação da sistemática de amostragem, quanto à frequência e parâmetros.

Atualmente, o recebimento de ENDs segue o Comunicado 06/93 de 29/05/1993 (SABESP, 1993). Segundo este comunicado, inicialmente, os técnicos da SABESP realizam uma visita técnica à indústria para verificar o processo produtivo, os pontos de origem de águas residuárias e as unidades de pré-tratamento (se existirem). A seguir, solicita-se ao empreendedor, dados e informações sobre a água residuária. De posse destes dados, os técnicos da SABESP decidem se é necessária ou não a caracterização da água residuária. Esta pode ser feita pela própria concessionária ou pela indústria, sendo que neste último caso, os técnicos da SABESP definem os parâmetros a serem determinados e acompanham a coleta da amostra. A equipe da concessionária utiliza o software Toxichem+ para determinar as concentrações máximas de poluentes permissíveis no afluente à ETE e compara estas com os resultados da caracterização da água residuária, que por sua vez, são comparados, também, com os limites da legislação. A formalização do recebimento dos efluentes via rede ou caminhão é efetuada a partir do cadastramento da empresa e emissão de documentação específica, que pode ser um contrato, ofício ou autorização de descarte.

A cobrança pelos serviços de monitoramento, coleta e/ou tratamento de esgoto é realizada com base nos critérios estabelecidos no Comunicado 06/93, da seguinte forma:

a) Lançamento de efluentes na rede coletora de esgoto:

$$CM = P_T \cdot V \cdot K_1$$

Equação 23

Onde:

CM = conta mensal (R\$/m³);

P_T = Preços estabelecidos pela estrutura tarifária vigente, em R\$/m³, obedecidas as faixas de consumo, para o serviço de coleta de esgoto da categoria industrial ou comercial do grupo tarifário, onde estiver localizado o estabelecimento (tabela 31);

V = Volume do efluente em m³, igual ao volume de água fornecida pela SABESP, ou ao volume total de efluente lançado na rede (o maior deles);

K₁ = Fator de carga poluidora para lançamento na rede pública. Este fator pode ser determinado pelo ramo de atividade (tabela 32) ou pelos valores de DQO e sólidos em suspensão totais (tabela 33).

b) Lançamento de efluentes por caminhão:

$$C_c = 0,5 \times P \times V \times K_2 \quad \text{Equação 24}$$

Onde:

C_c = Valor a cobrar (R\$/m³);

P = Maior preço da estrutura tarifária vigente, em R\$/m³, para o serviço de coleta de água residuária da categoria industrial ou comercial do grupo tarifário, onde estiver situado o posto de recebimento da SABESP (tabela 33);

V = Volume transportado em m³;

K₂ = Fator de carga poluidora para lançamentos em postos de recebimento da SABESP.

Os valores do fator de carga poluidora K₂ são obtidos com a utilização das seguintes fórmulas:

$$K_2 = \left[0,26 + 0,38 \times \left(\frac{DBO}{300} \right) + 0,36 \times \left(\frac{SST}{300} \right) \right] \quad \text{Equação 25}$$

$$K_2 = \left[0,26 + 0,38 \times \left(\frac{DQO}{450} \right) + 0,36 \times \left(\frac{SST}{300} \right) \right] \quad \text{Equação 26}$$

Onde:

DBO = Demanda Bioquímica de Oxigênio, obtida através de análise do efluente lançado, nunca inferior a 300 mgO₂/L.

DQO = Demanda Química de Oxigênio, obtida através de análise do efluente lançado, nunca inferior a 450 mgO₂/L.

SST = Sólidos em Suspensão Totais, obtido através de análise do efluente lançado, nunca inferior a 300 mg/L.

Tabela 31 – Tarifa em função das classes de consumo

Classes de consumo (m3/mês)	Tarifas na RMSP (R\$)
Residencial	
0 a 10	5,50/mês
11 a 20	0,85/m ³
21 a 50	2,13/m ³
Acima de 50	2,36/m ³
Comercial/industrial/pública	
0 a 10	11,00/mês
11 a 20	2,13/m ³
21 a 50	4,12/m ³
Acima de 50	4,40/m ³

Fonte: SABESP (1993).

Tabela 32 – Valores de K1 para os diferentes ramos de atividade

Código IBGE	Ramos de atividade	K1
10	Indústria de produtos minerais não metálicos	1,15
11	Indústria metalúrgica	1,03
12	Indústria mecânica	1,10
13	Indústria de material elétrico e comunicação	1,14
14	Indústria de material de transporte	1,21
15	Indústria da madeira	1,02
16	Indústria do mobiliário	1,33
17	Indústria do papel e do papelão	1,45
18	Indústria da borracha	1,10
19	Indústria de couro, peles e produtos similares	2,06
20	Indústria química	1,35
21	Indústria de produtos farmacêuticos e veterinários	1,19
22	Indústria de perfumaria, sabões e velas	1,53
23	Indústria de produtos de matéria plástica	1,25
24	Indústria têxtil	1,19
25	Indústria do vestuário, calçados, artefatos de tecidos	1,19
26	Indústria de produtos alimentares	1,55
27	Indústria de bebidas e álcool etílico	1,53
28	Indústria de Fumo	2,29
29	Indústria editorial e gráfica	1,31
30	Indústrias diversas	1,02
34	Construção civil	1,68
35	Serviços industriais de utilidade pública	1,68
41.5	Posto de gasolina	1,53
41.8	Supermercados	1,65
54	Serviços domiciliares	1,74

Fonte: SABESP (1993).

Tabela 33 – Coeficientes K1 em função das concentrações médias de DQO e SST

DQO \ SST	≤300	301 a 354	355 a 425	426 a 555	556 a 720	721 a 1032	1033 a 1770	1771 a 4000
≤450	1,00	1,02	1,05	1,11	1,20	1,35	1,66	2,55
451-591	1,03	1,05	1,08	1,14	1,23	1,38	1,69	2,58
592-765	1,10	1,11	1,15	1,21	1,30	1,44	1,76	2,65
766-1040	1,19	1,21	1,25	1,31	1,39	1,54	1,85	2,74
1041-1430	1,33	1,35	1,39	1,45	1,53	1,68	1,99	2,88
1431-2000	1,53	1,55	1,59	1,65	1,74	1,88	2,19	3,09
2001-3360	1,94	1,96	2,00	2,06	2,14	2,29	2,60	3,49
3361-7000	3,00	3,01	3,05	3,11	3,20	3,34	3,66	4,55

DQO (mgO₂/L), SST (mg/L)

Fonte: SABESP (1993).

3.2.1.2. Estados de Minas Gerais, Rio Grande do Sul, Paraná e Ceará.

Os estados de Minas Gerais e Rio Grande do Sul não possuem legislação específica para lançamento de ENDs em sistemas públicos de esgoto. As concessionárias de serviços de saneamento nestes estados utilizam a Norma NBR 9800 (ABNT, 1987a)

como critério de recebimento. Os limites estipulados pela referida norma são apresentados na tabela 34.

A exemplo do Estado de São Paulo, o Ceará tem uma legislação que fixa valores máximos de poluentes para ENDS lançados no sistema público de esgoto. Estes valores são também mostrados na tabela 34 (ESTADO DO CEARÁ, 2002). Fui consultora na elaboração desta Portaria.

Tabela 34 – Padrões de emissão constantes na NBR 9800/87 e na legislação do Estado do Ceará (Portaria SEMACE 154/02)

Parâmetro	Unidade	NBR 9.800/87	Portaria SEMACE 154/02
Arsênio	Mg As/L	1,5	1,5
Cádmio	Mg Cd/L	0,1	0,1
Chumbo	Mg Pb/L	1,5	1,5
Cianeto Total	Mg CN/L	0,2	0,2
Cobre	Mg Cu/L	1,5	1,5
Cromo hexavalente	Mg Cr ⁶⁺ /L	-	0,5
Cromo total	Mg Cr ³⁺ /L	5,0	5,0
Estanho	Mg Sn/L	4,0	4,0
Fenol	mg C ₆ H ₅ OH/L	5,0	5,0
Ferro Total	Mg Fe/L	-	15,0
Fluoretos	mg F ⁻ /L	10	10,0
Mercúrio	Mg Hg/L	0,01	0,01
Níquel	mg Ni/L	2,0	2,0
Nitrogênio Amoniacal	mgN/L		50,0
Óleos e Graxas	mg/L	100	100
pH	-	6,0 a 10,0	6,0 a 10,0
Prata	Mg Ag/L	1,5	1,5
Selênio	Mg Se/L	1,5	1,5
Sólidos Sedimentáveis	mL/L	20	20
Sulfato	mg SO ₄ ²⁻ /L	1.000	1.000
Temperatura	°C	-	40
Sulfeto	MgS ²⁻ /L	1,0	1,0
Zinco	Mg Zn/L	5,0	5,0

Fonte: ABNT (1987) e ESTADO DO CEARÁ, 2002.

No Estado do Paraná, não há uma legislação específica para o controle do lançamento de ENDs no sistema público de esgoto. A Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) estabeleceu suas práticas de recebimento, que divergem das do Estado de São Paulo quanto à obrigatoriedade do lançamento na rede pública de esgoto. Como consultora da Sanepar, acompanhei as diversas reuniões que foram feitas pelos técnicos desta Companhia, que decidiram não estimular o recebimento de ENDs no sistema público de esgoto. Esta decisão bem como as diretrizes da política de recebimento encontram-se em dois relatórios (MORITA; SILVA; FERNANDES, 2001; MORITA et al., 2002).

A Sanepar possui um cadastro parcial das fontes geradoras de ENDs. Quando é solicitada uma nova ligação, ela verifica, inicialmente, se a empresa faz parte do rol de tipologias industriais permitidas. Em seguida, a concessionária averigua se o sistema de esgotamento sanitário (SES) apresenta condições hidráulicas para receber o efluente. Em caso afirmativo, é solicitada uma autocaracterização e em função dos resultados desta, a Sanepar avalia, caso a caso, o impacto do recebimento. A fiscalização dos lançamentos é realizada pela própria companhia de saneamento, não sendo aceito o automonitoramento por parte das empresas.

A Companhia de Saneamento de Minas Gerais – Copasa (COPASA, 2005) desenvolveu um Programa de Recebimento e Controle de Efluentes para Usuários Não Domésticos (PRECEND), que teve como principais objetivos:

- Regularizar a situação da empresa perante o órgão ambiental, no que dizia respeito aos efluentes líquidos;
- Assegurar a integridade das tubulações que recebiam tais efluentes;
- Proteger o sistema coletor contra corrosão, incrustação, obstrução e vapores tóxicos, e evitar a ocorrência de explosão e inflamabilidade;
- Prevenir a introdução de poluentes que pudessem interferir na operação das estações de tratamento e na disposição final dos lodos em aterro;
- Prevenir a introdução de poluentes que passassem pelas estações de tratamento de esgoto (ETE) e continuassem a poluir os corpos d'água;
- Atender aos padrões legais referentes ao efluente final e aos lodos produzidos nas ETES;

- Viabilizar a utilização do efluente final das ETEs para reúso industrial;
- Reduzir os riscos relacionados à saúde dos trabalhadores do sistema público de esgoto.

O usuário deve apresentar o projeto técnico do sistema de efluentes líquidos à área de tratamento de esgoto da concessionária mineira, que faz sua análise. Esta deve ser baseada na Norma Técnica 187 da Copasa, que estabelece critérios de recebimento de ENDs no sistema público de esgoto. A cobrança pelo recebimento é baseada na aplicação de um fator de poluição, denominado Fator K, calculado com base nos parâmetros DBO, DQO e SST.

Os limites para o lançamento de ENDs no sistema público de esgoto operado pela Copasa são mostrados na tabela 35.

Tabela 35 - Parâmetros e limites para lançamento de efluentes não domésticos na rede coletora pública de esgoto da Copasa

Parâmetro	Unidade de medida	Limite permitido
pH	-	Mínimo: 6,0 Máximo: 10,0
Temperatura	°C	< 40
Sólidos sedimentáveis	mL/L	20
Gorduras, óleos e graxas	mg/L	150
Substâncias explosivas, inflamáveis ou orgânicas tóxicas	mg/L	VMP
Alumínio total	mg/L	3,0
Arsênio total	mg/L	3,0
Bário total	mg/L	5,0
Boro total	mg/L	5,0
Cádmio total	mg/L	5,0
Chumbo total	mg/L	10,0
Cobalto total	mg/L	1,0
Cobre total	mg/L	10,0
Cromo hexavalente	mg/L	1,5
Cromo total	mg/L	10,0
Estanho total	mg/L	5,0
Ferro solúvel	mg/L	15,0

Continua

Parâmetro	Unidade de medida	Conclusão
		Limite permitido
Mercúrio total	mg/L	1,5
Níquel total	mg/L	5,0
Prata total	mg/L	5,0
Selênio total	mg/L	5,0
Vanádio total	mg/L	4,0
Zinco total	mg/L	5,0
Amônia	mg/L	500
Cianetos totais	mg/L	5,0
Índice de fenóis	mg/L	5,0
Fluoreto total	mg/L	10,0
Sulfeto total	mg/L	1,0
Sulfatos	mg/L	1.000
Substâncias tensoativas que reagem ao azul de metileno- MBAS	mg/L	5,0

VMP = Valor Máximo Permitido, a ser definido pela COPASA.

Fonte: COPASA (2005)

3.2.1.3. Região Metropolitana de Turin - Itália

A Região Metropolitana de Turin representa uma das principais aglomerações urbanas da Itália. Os ENDs gerados, mais de 2 m³/s, em 1999, eram encaminhados para a ETE de Turin. No censo realizado em 1997, foram levantados 631 estabelecimentos industriais, que se utilizavam do sistema público de esgoto (Figura 74). As atividades industriais foram classificadas conforme o potencial de risco que representavam ao sistema, conforme segue:

- **ALTO RISCO:** indústrias químicas, farmacêuticas, de cosméticos, curtumes e de tratamento de resíduos industriais;
- **MÉDIO RISCO:** indústrias metalúrgicas e de impressão de materiais fotográficos;
- **BAIXO RISCO:** indústrias de vestuário, alimentícias e de calçados, fabricação de produtos plásticos e oficinas mecânicas.

AC: vestuário; **AL:** alimentícias e de calçados; **CC:** químicas, farmacêuticas e de cosméticos; **CN:** Curtume; **GT:** galvanoplastias; **MA:** oficinas mecânicas; **ML:** metalúrgicas; **PF:** impressão de materiais fotográficos; **SP:** fabricação de produtos plásticos; **TR:** tratamento de resíduos industriais; **VR:** demais.

Figura 74 - Distribuição do número de estabelecimentos industriais levantados em 1997, na Região Metropolitana de Turin (LORENZI ; ROMANO, 2000)

O impacto dos ENDs foi também definido em função do volume descarregado no sistema público de esgoto, por um fator denominado “*volume class*”, mostrado na Tabela 36.

Segundo Lorenzi; Romano (2000), o alto nível de industrialização na Itália levou à aplicação, desde 1976, de padrões de emissão, estipulados pela lei nº. 319, para os ENDs lançados nos corpos de água ou no sistema público de esgoto sanitário. Este dispositivo legal sofreu algumas revisões ao longo dos anos, mas os princípios fundamentais da época de sua concepção permaneceram os mesmos, podendo-se observar a similaridade com a legislação em vigor no Estado de São Paulo:

- todas as fontes geradoras de ENDs devem requerer uma autorização para o lançamento nos corpos de água ou no sistema público de esgoto;
- são estabelecidas concentrações-limites para as fontes de ENDs, que consistem numa série de 51 parâmetros, sendo especificados padrões de emissão para lançamento em corpos de água, como também em sistemas públicos de esgoto, sendo os primeiros mais restritivos;
- o responsável pela operação do sistema público de esgoto pode alterar as referidas concentrações-limites, de forma a torná-las compatíveis com a capacidade de tratamento da estação;

- a violação dos requisitos citados anteriormente acarreta sanções penais para o gerador do END.

Tabela 36 - Distribuição das indústrias, em relação ao volume anual de efluentes, que contribuem para a ETE de Turin

Volume Class	Volume anual (até m3/ano)	Usuários industriais por classe	
		Número	%
1	150	76	12,14
2	350	53	8,47
3-5	1.000	97	15,50
6-10	2.500	90	14,38
11-20	6.000	77	12,30
21-30	10.000	48	7,67
31-50	20.000	56	8,95
51-100	45.000	41	6,55
101-200	100.000	38	6,07
201-500	300.000	31	4,95
501-1000	700.000	8	1,28
1001-2000	1.600.000	5	0,80
2001-4000	3.600.000	1	0,16
4001-6000	6.000.000	4	0,64
6001-10000	Acima 6.000.000	1	0,16
Total	626	100	

Fonte: LORENZI; ROMANO (2000)

O controle das descargas de ENDs no sistema público era realizado através de inspeção pela concessionária dos serviços de esgoto, que podia revogar as autorizações, caso os limites legais fossem excedidos.

A priorização e a frequência das inspeções eram estabelecidas pelo *Índice di Priorità* (IP), que era calculado a partir de um coeficiente denominado *Carico Inquinante Equivalente* (CIE), definido conforme segue:

$$\text{CIE} = (C_r \times N \times O \times K) / M$$

Equação 27

onde:

C_r : potencial de risco, sendo seu valor numérico igual a 0,5, para atividades industriais de baixo risco, 5, para atividades industriais de médio risco, e 25, para atividades industriais de alto risco;

N: “volume class” do estabelecimento, conforme especificado na tabela 38;

O: parâmetro de qualidade, sendo 0,1, para estabelecimentos que lançavam seus efluentes no corpo de água, e 1, para estabelecimentos que o faziam no sistema público de esgoto;

K_o : coeficiente de oportunidade, normalmente igual a 1.

Este cálculo era baseado em avaliação técnica sobre o tipo de processo específico de produção e sobre a eficiência do pré-tratamento. Podia chegar até o valor M, que representava o Índice de atendimento dos usuários industriais pela ETE (%).

A tabela 37 mostra a relação entre os coeficientes CIE e IP, anteriormente definidos, estabelecendo a frequência mínima de inspeções anuais. Nas fontes de ENDs com alto potencial de danos ao sistema de coleta e tratamento eram instalados amostradores *on line* e era realizada normalmente uma inspeção por mês.

Tabela 37 - Relação entre os coeficientes CIE e IP, estabelecendo a frequência mínima de inspeções anuais (Turin/Itália)

Carga de Poluição Equivalente (CIE)	“Índice di Priorità”(IP)	Frequência de inspeções anuais
1	1	0,25
1 – 2,5	2	0,5
2,5 – 5,0	3	1
5,0 – 12,5	4	1,5
12,5	5	3,0

Fonte: LORENZI; ROMANO (2000)

Este trabalho de monitoramento das fontes de ENDs, baseado nos critérios anteriormente definidos, era realizado desde 1984, sendo observada em 14 anos, uma redução de 50 para 10% na média de descargas não aceitáveis.

Além do monitoramento das fontes, havia rotinas de verificação de inibição à nitrificação, através do Teste ISO 9509 (ISO, 1989), das taxas de decaimento de oxigênio (NOWAK; SCHWEIGHOFER; SVARDAL, 1994) e do teste MINNTOX (ARVIN et al., 1994).

Das amostragens realizadas em 1999, em 57 fontes de ENDs, 11 apresentaram inibição à nitrificação. Embora esta não fosse significativa, as fontes foram rigorosamente controladas através do monitoramento *on line*. Outro sistema utilizado na ETE consiste em um dispositivo que permite a detecção, em tempo real, de compostos tóxicos ao tratamento biológico, ou de uma carga orgânica anormal, podendo, nestes casos, o afluente ser estocado em 3 tanques com capacidade total de 20.000 m³. Este dispositivo de proteção é composto de dois sensores em paralelo, um respirômetro *on line* e um medidor de Carbono Orgânico Total, que monitoram continuamente o afluente à estação e permitem a avaliação das cargas orgânica e tóxica.

3.2.1.4. Estados Unidos, Canadá, Chile, Porto Rico e Eslováquia

Para evitar o lançamento de poluentes que interferem na operação do sistema público de esgoto ou que passem intactos na ETE e para incentivar o reúso/reciclagem do efluente tratado e/ou do lodo, a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) publicou o 40 CFR § 403.2, em 26 de junho de 1978, o Programa Nacional de Pré-Tratamento, que estipulou regras aplicáveis a ETEs (ou conjuntos de ETEs operadas por uma mesma concessionária de saneamento) com capacidades superiores a 0,22 m³/s ou que recebessem ENDs:

- Com vazões médias superiores a 1 L/s;
- Que representassem 5% ou mais da capacidade hidráulica ou da carga orgânica da ETE, no período de estiagem;
- Que tivessem como origem, estabelecimentos industriais ou comerciais considerados pela concessionária de serviços de saneamento (com programa aprovado pela USEPA), como potenciais causadores de problemas na operação das ETEs ou de violação dos padrões de pré-tratamento ou qualquer outro limite legal;

- Que tivessem como origem, estabelecimentos industriais ou comerciais enquadrados nas categorias sujeitas aos padrões de pré-tratamento.

As ETEs devem atender a três requisitos básicos para terem seus programas de pré-tratamento aprovados pela agência ambiental norte-americana: descargas proibidas; padrões de lançamento e limites locais.

a) Descargas proibidas: a legislação norte-americana proíbe o lançamento de ENDS:

- que possuam substâncias inflamáveis e explosivas, incluindo, mas não limitadas àquelas com ponto de fulgor menor do que 60°C;
- que contêm substâncias corrosivas ou com pH menor do que 5,0 (é permitido o recebimento de ENDS em pH superior a este, desde que o sistema público tenha condições);
- com sólidos ou substâncias viscosas em quantidades que causem obstrução à vazão;
- que possuam qualquer substância que cause interferência no sistema;
- que liberem calor em quantidade que provoque inibição no sistema biológico de tratamento ou com temperatura superior a 40 °C (é permitido outro valor de temperatura, desde que aprovado pela concessionária de saneamento);
- que contenham petróleo, óleo de corte biorrefratário ou qualquer derivado de óleo mineral, em quantidade que cause interferência ou passagem pela ETE;
- que liberem gases, vapores ou fumaça tóxica à saúde e segurança do operador;
- que sejam transportados por caminhão (é permitido o recebimento apenas nos locais projetados para este fim).

b) Padrões de lançamento no sistema público de esgoto: A USEPA fixou os padrões de lançamento para fontes novas e existentes, enquadradas em 21 categorias industriais (atualmente, este número é de 51). São padrões nacionais, uniformes e baseados na melhor tecnologia disponível.

c) Limites locais

Em 1982, o órgão de proteção ambiental norte-americano desenvolveu uma metodologia, na qual os critérios relativos à operação e desempenho das ETEs; saúde e segurança de operadores e qualidade do lodo e dos corpos de água receptores eram convertidos em limites locais, através de equações de balanço de massa (USEPA, 1987b). Esta metodologia foi revista e publicada em 2004 (USEPA, 2004b). Os limites locais são calculados por poluente e para cada critério a ser considerado, levando-se em conta a remoção dos mesmos nas várias unidades de tratamento. No cálculo dos limites para os poluentes conservativos, assume-se que a carga afluente ao processo de tratamento é igual à soma das cargas no efluente líquido e no lodo gerado no processo. Já no caso de poluentes não conservativos, os cálculos são modificados para levar em conta as perdas por biodegradação, volatilização e adsorção no floco biológico. Para cada poluente são, então, calculadas várias concentrações-limites admissíveis, derivadas dos diversos critérios adotados (qualidade do corpo d'água receptor, prevenção à inibição dos processos biológicos de tratamento, qualidade do lodo gerado, segurança dos operadores e da população que mora no entorno da ETE), sendo a menor delas, isto é, a mais restritiva, selecionada como a **máxima concentração admissível afluente à ETE**. Se a concentração do poluente estiver bem abaixo desta, estão assegurados todos os critérios aplicáveis para o composto em questão.

Uma vez determinada esta **máxima concentração admissível afluente à ETE**, é aplicado um fator de segurança, considerando-se possíveis aumentos da carga industrial projetada, cargas de choque não previstas e erros de medição.

As cargas de poluentes originárias de fontes domésticas deverão também ser subtraídas da concentração máxima admissível, resultando numa **máxima concentração industrial permitida**, a ser distribuída aos diversos usuários industriais do sistema público.

Os **limites locais**, tidos como critérios de recebimento de efluentes não domésticos, são derivados desta alocação de **máximas concentrações industriais permitidas**, que pode ser realizada pelos seguintes métodos:

- **método da concentração limite uniforme para todos os usuários industriais**, no qual a máxima concentração industrial permitida para

determinado poluente é alocada tomando por base o fluxo de todos os usuários industriais do sistema, inclusive daqueles que não contribuem com o poluente em questão;

- **método da concentração limite baseada apenas no fluxo das indústrias que geram o poluente em questão**, no qual a máxima concentração industrial permitida para determinado poluente é alocada apenas entre as indústrias contribuintes, sendo, no entanto, a concentração limite resultante aplicável a todos os usuários industriais
- **método de limite de proporção em massa**, no qual a máxima concentração industrial permitida para determinado poluente é alocada individualmente para cada usuário industrial, na proporção da carga de poluente descarregada pelo usuário em questão e a carga total deste poluente afluente à ETE.

Para proteger a integridade do sistema de coleta e transporte de esgoto e a saúde e segurança dos operadores que nele trabalham, é indicada pela USEPA (1987b) solução baseada em inspeções em pontos estratégicos, ao longo do sistema de coleta, e caracterização dos despejos industriais de interesse, através das seguintes atividades:

- monitoramento do limite de explosividade, com a determinação das concentrações de poluentes explosivos/inflamáveis nos locais de interesse, e comparação com as concentrações-limite obtidas da conversão dos Limites de Explosividade (LE)³ através da equação da Lei de Henry;
- monitoramento do *headspace*⁴, com a determinação das concentrações dos compostos orgânicos voláteis na fase gasosa, que deverão ser inferiores ao limite equivalente a 300 ppm de hexano, para proteção do sistema de coleta e transporte de esgoto, bem como de operadores contra vapores tóxicos, descargas explosivas ou inflamáveis;
- monitoramento do ponto de fulgor dos poluentes descarregados no sistema;
- monitoramento das concentrações de compostos orgânicos voláteis nos locais de interesse, e comparação com as concentrações-limites de vapores

³ O Limite de Explosividade (LE) de um composto é definido como a mínima concentração, na fase gasosa, que ocasiona explosão ou inflamabilidade na presença de uma fonte de ignição (USEPA, 1987b).

⁴ O Headspace é definido como o espaço livre entre a tampa e o nível do líquido num frasco.

tóxicos obtidas da conversão dos critérios de toxicologia humana, pela utilização da Lei de Henry.

Caso sejam verificados níveis em desacordo com os padrões de segurança e saúde especificados, o órgão responsável pela operação do sistema deverá impor concentrações-limites aos usuários, derivadas destes dados de monitoramento, por meio do cálculo das remoções requeridas nas descargas industriais contendo os poluentes de interesse.

Deverão também ser monitoradas as concentrações de poluentes potencialmente corrosivos, como também as condições de pH e temperatura, visando à integridade dos sistemas de coleta e transporte de esgoto e a segurança de operadores.

Complementa o rol de atividades propostas pela USEPA, o levantamento das condições de escoamento nas tubulações; a revisão geral dos procedimentos; a avaliação do cumprimento às normas de segurança do trabalho pelos operadores e a realização de treinamento.

Assim como nos Estados Unidos, há experiências no Canadá, baseadas na metodologia de limites locais, associada à implementação de programas de pré-tratamento. Neste sentido, são mostrados na tabela 38, limites locais estabelecidos pelas municipalidades de Toronto, Ontário, Edmonton e Hamilton–Wentworth, conforme pesquisa realizada por Ebert (1999), por ocasião do acordo de cooperação técnica entre os Governos do Estado de São Paulo e do Canadá, já mencionado anteriormente.

A metodologia dos limites locais é empregada, também, na Eslováquia (DUROSKA; SABOL, 1999), em Porto Rico (ESTADO LIBRE ASOCIADO DE PUERTO RICO, 2003) e na cidade de Santiago, Chile (PINTO; SANTIBAÑEZ, 1999).

Tabela 38 - Limites para lançamento de ENDs em sistemas de esgoto, estabelecidos para algumas cidades canadenses

Parâmetro ^a	Ontário	Toronto	Hamilton – Wentworth	Edmonton
pH	5,5 a 9,5	6,0 a 10,5	6,0 a 10,0	6,0 a 10,5
DBO	300	300	300	300
Cianeto Total	2	2	2	2
Nitrogênio Kjeldahl Total	100	100	100	50
Fósforo Total	10	10	10	10
Sólidos em Suspensão Totais	350	350	350	300
Cádmio	1,0	1,0	0,7	0,1
Cromo Total	5,0	5,0	5,0	4,0
Cobalto	5,0	5,0	5,0	-
Cobre	3,0	3,0	3,0	1,0
Chumbo	5,0	5,0	2,0	1,0
Molibdênio	5,0	5,0	5,0	5,0
Níquel	3,0	3,0	3,0	4,0
Prata	5,0	5,0	5,0	5,0
Vanádio	5,0	5,0	5,0	-
Zinco	3,0	3,0	3,0	2,0
Antimônio	5,0	5,0	5,0	-
Arsênio	1,0	1,0	1,0	1,0
Selênio	5,0	5,0	5,0	-
Mercúrio	0,1	0,1	0,05	0,1
Estanho	-	5,0	-	-
Sulfeto	-	1,0	-	1,0
Sulfato	-	1.500	-	1.500
Fenol	1,0	1,0	1,0	1,0
Clorofórmio	-	-	0,03	-
Tetracloroetileno	-	-	0,03	-
Tricloroetileno	-	-	0,07	-
Benzeno	-	-	0,02	-
Etilbenzeno	-	-	0,16	-
Tolueno	-	-	0,14	-
o-Xileno	-	-	0,52	-
Óleos e Graxas	150	150	150	100
Fluoretos	10	10	10	10

a) Todos os parâmetros expressos em mg/L, exceto o pH

b) O valor proposto na revisão do Artigo 19 A do Decreto Estadual 8468 é de 0,1 mg/l.

c) A soma das concentrações dos seguintes metais não deve ser superior a 5,0 mg/l : arsênio, cádmio, chumbo, cobre, mercúrio, prata, selênio, zinco, cromo total, estanho e níquel.

Fonte : modificado de EBERT(1999)

3.2.1.5. Sydney – Austrália

Os critérios para aceitação de ENDs são baseados na segurança dos operadores e de todos os que são direta ou indiretamente afetados pelo sistema; no atendimento às condições da licença ambiental; na proteção do patrimônio público; na limitação do transporte de sólidos em suspensão, óleos e graxas e DBO; na garantia às especificações de qualidade dos biossólidos e da água de reúso.

Para fins práticos, a Sydney Water considera três tipos de usuários: aqueles que lançam menos do que $1 \text{ m}^3.\text{dia}^{-1}$ e não é realizado nenhum tipo de contrato; os que descarregam uma vazão superior a $12 \text{ m}^3.\text{dia}^{-1}$, denominados clientes industriais, e os clientes comerciais, considerados os que fabricam e comercializam determinado produto no mesmo espaço físico e que lançam vazões entre 1 a $12 \text{ m}^3.\text{dia}^{-1}$. A Sydney Water avalia as condições do efluente para determinar a necessidade ou não de pré-tratamento.

Os ENDs só são aceitos se estiverem enquadrados nos limites estabelecidos pela Companhia. Tais limites são mostrados nas tabelas 39 e 40.

Tabela 39 – Limites de aceitação de ENDs com características similares ao esgoto doméstico no sistema público de esgoto e valores de referência para o esgoto doméstico

Parâmetro	Limites para aceitação de ENDs no SES (mg/L)	Valor de referência para o esgoto doméstico (mg/L)	Nota
Sólidos em suspensão	600	200	
DBO – tratamento primário		230	1
DBO – tratamento secundário		230	1
Óleos e graxas – tratamento primário	110	50	2
Óleos e graxas – tratamento secundário	200	50	2
Nitrogênio amoniacal	100	35	3,5
Nitrogênio total	150	50	4
Fósforo	50	10	4
Sulfato	2000	50	
Sólidos dissolvidos totais (disposição oceânica)	10000	450	12
Sólidos dissolvidos totais (tratamento e disposição oceânica)	500	450	12
Sólidos dissolvidos totais (tratamento avançado e disposição oceânica)	10000	450	12

Fonte: SYDNEY WATER (2008)

A tabela 40 mostra os limites para aceitação de ENDs com características não domésticas.

Tabela 40 – Limites de aceitação de ENDs com características não domésticas no sistema público de esgoto.

Poluente	Padrões de aceitação (mg/L)	Nota	Poluente	Padrões de aceitação (mg/L)	Nota
Alumínio	100		Lítio	10	10
Arsênio	1		Manganês	10	
Bário	2	14	Mercúrio	0,03	
Benzeno	0,1	5	Molibdênio	100	
Boro	100		Níquel	3	
Bromo	5	5	Compostos orgânicos contendo arsênio	0,1	
Cádmio	1		pH	7 a 10 un.	
Fenóis clorados	0,05	6	Hidrocarbonetos do petróleo inflamáveis	10	5,11 e 15
Cloro	10	5	Compostos fenólicos (não clorados)	10	14
Cromo	3	7	Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares	5	
Cobalto	5		Selênio	5	
Cobre	5		Prata	5	
Cianeto	1	5,8	Sulfeto	5	5
Fluoreto	20	4	Sulfito	50	
Formaldeído	50	5,14	Temperatura	38 °C	1
Pesticidas (exceto organoclorados e fosforados)	0,1	9	Tiosulfato	300	
Herbicidas e desfolhantes	0,1		Estanho	10	
Ferro	50		Urânio	10	
Chumbo	2		Hidrocarbonetos voláteis	2	5,13,14
Mercaptanas	1		Zinco	5	

Fonte: SYDNEY WATER (2008)

Notas:

- 1 - Os limites de aceitação para estes parâmetros são especificados para cada sistema, de acordo com sua capacidade de tratamento, do grau de corrosão a que está submetido e do destino do efluente final e do lodo.
- 2 - Óleos livres, graxas e gorduras não devem ser lançados no sistema público de esgoto;
- 3 - Diferença entre Nitrogênio Total Kjeldahl e nitrogênio orgânico
- 4 - Limites de fluoreto, fósforo e nitrogênio não se aplicam quando o efluente final da ETE é lançado diretamente no oceano;

- 5 – Limites de aceitação são aplicados às concentrações de amônia, benzeno, bromo, cloro, cianeto, formaldeído, hidrocarbonetos do petróleo, sulfeto e compostos halogenados voláteis determinadas em amostras simples
- 6 - Limites de aceitação para fenóis clorados individuais serão determinados de acordo com as metas de redução impostas pelo Departamento de Meio Ambiente e Mudanças Climáticas, para o efluente final da ETE. A concentração limite global é estabelecida apenas como um guia e menores limites podem ser fixados para compostos individuais.
- 7 - A Sydney Water não aceita despejos de torres de resfriamento de ar condicionado e de condensados de clientes que usam produtos contendo cromo hexavalente ou algicidas organometálicos.
- 8 - Cianeto é definido como cianeto lábil, isto é, cianeto disponível à cloração alcalina. Isto inclui cianeto livre, assim como todos os complexos cianídricos que são potencialmente dissociáveis e, portanto, potencialmente tóxicos em baixas concentrações.
- 9 - A Sydney Water não aceita despejos contendo pesticidas organoclorados ou organofosforados.
- 10 – O limite de lítio aplica-se somente ao sistema de Rouse Hill (a partir de 1 de julho de 2007)
- 11 - Quando alguma substância inflamável ou explosiva está presente no efluente, o cliente deve provar que não há nenhum risco de fogo ou explosão no sistema de coleta e transporte de esgoto. A Sydney Water discutirá individualmente cargas e limites antes de firmar o contrato. A flamabilidade do despejo não deverá ultrapassar 5% do Limite Inferior de Explosividade do hexano a 25°C.
- 12 – Limites para sólidos dissolvidos totais serão determinados caso a caso. Um limite de 500 mg/L é aplicável somente para ETEs a nível secundário ou quando o efluente é reusado. Critérios de aceitação somente se aplicam a ENDs que descarregam mais do que 100 kg/d de sólidos dissolvidos totais (SDT) ou mais do que 1% da carga total de SDT da ETE.
- 13 – A determinação de compostos halogenados voláteis deve incluir, no mínimo, a análise das concentrações de cloreto de metileno, clorofórmio, tricloroetileno e percloroetileno
- 14 – O limite de aceitação para estas substâncias está em revisão.
- 15 – Compreendem benzeno, tolueno, etil benzeno, (m+p)xilenos e o-xileno

16 - Quando uma nova substância for incluída na lista dos limites para aceitação dos ENDS, o novo limite será declarado provisório por um período de 6 meses. Durante este período, o usuário não paga nenhuma taxa adicional pelo não enquadramento ao limite estipulado. Após os 6 meses, o cliente precisa se adequar à nova condição imposta.

Requisitos adicionais:

17 – A Sydney Water determinará, caso a caso, padrões para cor e interferência com a desinfecção com ultravioleta

18 - Não deve haver material fibroso no efluente lançado no sistema público, que possa causar obstrução na tubulação.

19 - Os sólidos não fecais devem ter uma dimensão máxima de 20 mm, uma seção transversal de 6 mm e uma velocidade de sedimentação menor que 3 m/h.

20 - Despejos de materiais radioativos devem ser avaliados caso a caso.

21 - Limites de aceitação para outras substâncias não listadas nas tabelas 39 e 40 poderão ser impostas pela concessionária de saneamento. A Sydney Water não aceita substâncias que não sejam miscíveis com a água.

3.2.1.6. Japão

De acordo com a legislação japonesa, todas as indústrias são obrigadas a tratar o efluente que geram. Dependendo da proximidade do corpo receptor, elas podem lançar seus efluentes tratados diretamente no corpo de água ou no sistema público de esgoto, obedecendo, em ambos os casos, aos padrões de qualidade ambiental estipulados, visando à proteção da saúde humana e do meio ambiente. Tais padrões são aplicados uniformemente a todos os corpos de água. Para a proteção da saúde humana, foram estabelecidos limites para os seguintes parâmetros: cádmio, cianeto total, chumbo, cromo hexavalente, arsênio, mercúrio total, metil mercúrio, bifenilas policloradas (PCBs), diclorometano, tetracloreto de carbono, 1,2-dicloroetano, 1,1-dicloroetileno, 1,2-*cis*-dicloroetileno, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2-tricloroetano, tricloroetileno, tetracloroetileno, 1,3 dicloropropeno, Tiran, simazina, tiocarbamato, benzeno, selênio, nitrito e nitrato, fluoreto e boro. Para a conservação da vida aquática, foram limitados: pH, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Sólidos em Suspensão (SS), Oxigênio Dissolvido (OD),

Nitrogênio Total, Fósforo Total, Material Solúvel em n-Hexano e Coliformes (JICA, 2003).

3.2.2. TESTES PARA AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE ELEMENTOS E COMPOSTOS QUÍMICOS E DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS INDUSTRIAIS AOS MICRO-ORGANISMOS DOS SISTEMAS BIOLÓGICOS DE TRATAMENTO

Neste item, serão descritos apenas os testes para avaliação da toxicidade em meio aeróbio, pois minhas pesquisas foram realizadas neste meio. Embora existam vários métodos (HARTMAN; LAUBENBERGER, 1968; KAMPF, 1971, BLOK, 1974; GOTTSCHALDT, 1974; BRINGMANN; KUHN, 1975; SOLYOM, 1977; BROECKER; ZAHN, 1977; ALSOP; WAGGY; CONWAY, 1980; LEWANDOWSKI, 1987; GAUDY; EKAMBARAM; ROZICH, 1989; PATOCZKA; PULLIAM; CHOWNING, 1989; HERRICKS et al., 1991; VANROLLEGHEM et al., 1991) desenvolvidos para avaliar a toxicidade de elementos e compostos químicos, os mais empregados para avaliação da toxicidade de águas residuárias são:

3.2.2.1. Método OECD 209 modificado (Volskay Jr.; Grady Jr., 1988, Volskay Jr.; Grady Jr.; Tabak, 1990)

Este método baseia-se na diferença entre as taxas de utilização de oxigênio devido à degradação de um substrato sintético, na ausência e na presença do poluente tóxico, pelos micro-organismos do lodo ativado.

O teste é conduzido em um copo Griffin de 150 mL, fechado com tampa de politetrafluoretileno, que contém um anel móvel para eliminar o *headspace*. O oxigênio dissolvido (OD) é monitorado durante o teste e a reaeração é realizada quando a concentração de OD atinge 40% do valor de saturação.

O substrato sintético é composto de 16 g de peptona, 11 g de extrato de carne, 3 g de uréia, 0,7 g de cloreto de sódio, 0,4 g de cloreto de cálcio di-hidratado, 0,2 g de sulfato manganoso hepta-hidratado e 28 g de fosfato dibásico de potássio, diluídos a 1000 mL com água destilada.

Antes de iniciar o teste, os micro-organismos são adaptados ao substrato sintético. A seguir, quantidades apropriadas deste e da suspensão celular são introduzidas no copo *Griffin*, tal que as concentrações de sólidos em suspensão voláteis e a DQO solúvel sejam de 75 mg/L e 375 mgO₂/L, respectivamente.

O conteúdo do copo é misturado com o auxílio de um agitador magnético e aerado com pipetas *Pasteur* por aproximadamente 7 minutos, para assegurar a saturação e uma taxa de utilização de oxigênio na fase exógena. Subsequentemente, interrompe-se a mistura e a aeração, removem-se as pipetas e o poluente tóxico é introduzido. Simultaneamente, em outro copo *Griffin*, realiza-se o mesmo procedimento, substituindo o poluente tóxico por água destilada. Este frasco corresponde ao controle.

As sondas de oxigênio dissolvido são inseridas nos respectivos copos *Griffin*, a mistura é reiniciada e o OD medido após 5 minutos e 30 minutos, assegurando a linearidade da função OD versus tempo. Finalizado o teste, mede-se o pH e a temperatura. O teste é considerado válido se o pH estiver entre 6,7 e 7,3 e a diferença de temperatura em relação àquela do início do teste for menor que 2°C.

Repete-se o mesmo procedimento para diferentes concentrações de poluente tóxico.

A porcentagem de inibição (I) é calculada através da seguinte expressão:

$$I = \left(1 - \frac{TUO_t}{TUO_c} \right) \cdot 100 \quad (\%) \quad \text{Equação 28}$$

onde:

TUO_t - taxa de utilização de oxigênio obtida no reator teste (mgO₂/L.min) e

TUO_c - taxa de utilização de oxigênio obtida no reator controle (mgO₂/L.min).

O teste OECD modificado pode, também, ser utilizado para avaliação da toxicidade de águas residuárias industriais aos micro-organismos do lodo ativado. Inicialmente, adapta-se o lodo ao substrato sintético. A seguir, insere-se num copo *Griffin*, o lodo ativado adaptado e o substrato sintético, tal que a relação alimento/micro-organismos seja de 0,3 kgDBO/kgSSV. Mede-se a concentração de OD, cinco e

trinta minutos após a adição do substrato sintético, conforme metodologia descrita anteriormente. Introduzem-se, progressivamente, quantidades crescentes de água residuária industrial e determinam-se as taxas de utilização de oxigênio. Como o lodo não foi adaptado à água residuária, a taxa de utilização de oxigênio pode permanecer a mesma ou aumentar, se não ocorrer a inibição. Caso contrário, ela decrescerá. São plotadas as taxas de utilização de oxigênio versus as quantidades de água residuária adicionadas.

3.2.2.2. *Fed-batch reactor* - FBR (Eckenfelder, 1992)

Este teste, desenvolvido por Philbrook; Grady (1985), apresenta as seguintes características:

- a) o substrato é continuamente introduzido em uma alta concentração e baixa vazão, de tal forma que o conteúdo do reator não se altere significativamente durante o ensaio;
- b) a taxa de alimentação deve exceder a de utilização máxima de substrato;
- c) a duração do teste deve ser suficientemente curta, tal que permita uma modelagem simples do crescimento microbiano e
- d) vários lodos adaptados são utilizados.

Dois litros de lodo ativado são introduzidos em um reator. Uma amostra é retirada para a determinação da taxa de utilização de oxigênio e das concentrações de sólidos em suspensão totais e voláteis, antes de iniciar a alimentação. Esta é fixada em 100 mL por hora e é introduzida abaixo da superfície líquida, através de uma bomba peristáltica, dotada de mangueiras de teflon. Retiram-se amostras do FBR a cada 20 minutos durante 3 horas, para determinar a DQO filtrada e a taxa de utilização de oxigênio. As concentrações de sólidos em suspensão são determinadas a cada hora. A taxa de utilização de oxigênio decrescerá na presença do inibidor. Na ausência, ela permanecerá constante.

3.2.2.3. Teste da inibição da glicose (Larson; Schaeffer, 1982)

Larson; Schaeffer (1982) propuseram um método para determinar a toxicidade de elementos e compostos químicos aos micro-organismos do lodo ativado, sem utilizar

medidas respirométricas, pois esses autores acham que estas são limitadas, não específicas, consomem tempo, difíceis de aplicar e interpretar quando se trata de compostos biodegradáveis e conduzem a resultados não confiáveis, dependendo do modo de ação do composto ou elemento químico sobre os micro-organismos.

Inicialmente, coleta-se uma amostra do conteúdo do tanque de aeração de uma ETE, cujo afluente compõe-se de esgoto predominantemente doméstico.

A seguir, ela é peneirada (16 mesh), para remover detritos. Posteriormente, determinam-se as concentrações de sólidos em suspensão totais e voláteis. O lodo é mantido em agitação contínua e sob aeração até o instante de seu uso. Vinte e três mililitros de lodo ativado (SSV = 2.000 a 2.500 mg/L) são adicionados em diversos copos Griffin de 100 mL contendo 1 mL do composto problema em diferentes concentrações. Os copos Griffin são agitados por uma mesa rotatória (175 ± 10 rev/min) por 5 minutos, em temperatura ambiente. Posteriormente, adiciona-se 1 mL de solução de glicose (concentração de 20 mg/L). Após 15 minutos, introduz-se 0,1 mL de ácido clorídrico concentrado. Controles esterilizados recebem o ácido imediatamente após a adição da glicose. Seguindo a acidificação, os copos Griffin são agitados por mais 5 minutos e então, os sólidos são separados da suspensão por filtração através de uma membrana de 0,45 μ m. Um mililitro do filtrado de cada copo Griffin é introduzido nos frascos de cintilação, juntamente com 20 mililitros de uma mistura, em volumes iguais, de etanol e 6,4% (v/v) de Spectrafluor PPO-POPOP em tolueno grau de cintilação. As atividades das amostras filtradas são determinadas através de um cintilador, equipado com um padrão externo.

Posteriormente, o teste foi modificado para avaliação da toxicidade de águas residuárias de diferentes categorias industriais (Eckenfelder, 1992) aos micro-organismos do lodo ativado. Ele consiste em:

- a) Introduzir 10 mL de água residuária industrial no tubo da centrífuga;
- b) Adicionar 1 mL de solução estoque de glicose;
- c) Inserir 10 mL de lodo ativado e aerar;
- d) Após exatamente 60 minutos, adicionar 2 gotas de ácido clorídrico e colocar o tubo na centrífuga;
- e) Medir a concentração de glicose no centrifugado com o cintilador;

- f) Controle do lodo: substituir a água residuária por 10 mL de água desionizada e repetir o procedimento descrito anteriormente;
- g) Controle da glicose: Colocar 30 mL de água desionizada no tubo da centrífuga. Adicionar 1 mL de solução estoque de glicose. Não introduzir o lodo e nem aerar. Adicionar 2 gotas de ácido clorídrico e medir a concentração de glicose no centrifugado com o cintilador;
- h) A porcentagem de inibição (I) é calculada por:

$$I(\% \text{ de inibição}) = \frac{C_g - Cb_g}{Co_g - Cb_g} \quad \text{Equação 29}$$

onde: C_g - concentração final de glicose na solução;

Cb_g - concentração final de glicose no controle do lodo e

Co_g - concentração inicial de glicose (controle da glicose).

3.2.2.4. Teste respirométrico de Milenko Roš (1993)

Basicamente, o método consiste em introduzir num recipiente, dois litros de lodo ativado, previamente lavado com água de torneira; aerar até o OD estabilizar; interromper a aeração e monitorar a depleção de oxigênio; reaerar até o OD estabilizar novamente; introduzir determinada quantidade de poluente tóxico; aguardar 60 minutos; interromper a aeração e anotar os valores de OD ao longo do tempo. A porcentagem de inibição (I) será calculada através da seguinte expressão:

$$I = \frac{r_s - r'_s}{r_s} \quad \text{Equação 30}$$

onde r_s e r'_s representam, respectivamente, as taxas de utilização de oxigênio, antes e após a introdução do poluente tóxico.

Outra forma de avaliação da inibição pode ser feita pela diferença das taxas de utilização de oxigênio na fase exógena, antes e após a adição do poluente tóxico. Inicialmente, introduzem-se dois litros de lodo ativado em um copo Griffin.

A seguir, adiciona-se uma determinada quantidade de substrato conhecido (substrato A). Quando a fase endógena for alcançada, introduz-se o poluente tóxico. Após um tempo apropriado, normalmente 60 minutos, insere-se a mesma

quantidade de substrato A, adicionada anteriormente e obtém-se um novo respirograma.

A porcentagem de inibição (I) é calculada através da seguinte expressão:

$$I = \frac{H - H'}{H} \cdot 100 \quad \text{Equação 31}$$

sendo:

H - máximo decréscimo da concentração de OD, antes da adição do poluente tóxico

H' - máximo decréscimo da concentração de OD, após a adição do poluente tóxico.

3.2.2.5. The *Refractory Toxicity Assessment* (RTA) method (USEPA, 1989b) e RTA modificado por Botts et al. (1994)

Mesmo com a implantação do Programa Nacional de Pré-Tratamento, a USEPA constatou que os efluentes das ETEs apresentavam frequentemente toxicidade e portanto, não atendiam a legislação. Por esta razão, a agência (USEPA, 1989b) implantou, em 1989, a Avaliação de Redução de Toxicidade (*Toxicity Reduction Evaluation - TRE*), definido como "um estudo específico, conduzido em um processo conhecido, que tem por objetivo identificar os agentes responsáveis pela toxicidade de um efluente, isolar as fontes, controlá-las e avaliar a eficácia desse controle". O estudo compreende:

- a coleta e a revisão dos dados existentes;
- a avaliação da ETE para identificar condições que contribuam com a toxicidade do efluente;
- a identificação das fontes responsáveis pela toxicidade;
- a avaliação, a seleção e a implementação de medidas para o controle da toxicidade.

Para identificação das fontes que causam a toxicidade no efluente final da ETE, emprega-se um procedimento denominado "*Toxicity Identification Evaluation – TIE*", que consiste de testes de fracionamento, seguidos de testes de avaliação refratária

– *Refractory Toxicity Assessment* (RTA) e análises químicas. O RTA é dividido em duas séries, a seguir descritas.

A série I é realizada com amostras coletadas nos principais coletores tronco do sistema de coleta e transporte de esgoto. Os ensaios são realizados em biorreatores aeróbios em batelada, de 1,5 litros de volume total. Antes de se realizar o RTA, devem ser feitos testes de toxicidade com o lodo ativado da estação para determinar sua toxicidade. Se esta for maior que a do efluente à ETE, emprega-se biomassa não tóxica de outra ETE ou de culturas sintéticas disponíveis no mercado.

São preparadas, na série I, três misturas nos reatores em batelada:

- amostra coletada na rede, esgoto sintético e biomassa;
- amostra coletada na rede, efluente primário da ETE e biomassa;
- efluente primário da ETE e biomassa.

Se a biomassa for tóxica, é necessário adicionar biomassa não tóxica a outros três reatores para controle.

A composição do esgoto sintético é mostrada na tabela 41.

Tabela 41 – Composição do esgoto sintético utilizado no teste de toxicidade refratária (USEPA, 1989b)

Constituinte	Concentração (g/L)
Bacto Peptona	32,0
Extrato de carne	22,0
Uréia	6,0
NaCl	1,4
CaCl ₂ .2 H ₂ O	0,8
MgSO ₄ . 7 H ₂ O	0,4
KH ₂ PO ₄	3,5
K ₂ HPO ₄	4,5

Obs.: A DQO solúvel da solução estoque é de 64 gO₂/L

O tempo de duração do teste é calculado através da seguinte expressão:

$$\text{Período de teste (dias)} = \frac{\text{DQO}_{\text{solúvel}}}{\text{SSV} \cdot \frac{A}{M}} \quad \text{Equação 32}$$

Onde:

DQO solúvel – DQO da mistura (mgO₂/L);

SSV – concentração de sólidos em suspensão voláteis no tanque de aeração da ETE (mg/L);

A/M – relação alimento:micro-organismos no tanque de aeração (dia^{-1})

Os resultados obtidos pelo RTA na série I são avaliados como segue:

- reatores com amostra coletada na rede, esgoto sintético e biomassa não tóxica: o resultado obtido no ensaio com esta mistura indica a toxicidade refratária da primeira, excluindo os efeitos do afluente à ETE;
- reatores com amostra coletada na rede, efluente primário e biomassa não tóxica: o resultado obtido neste ensaio indica a toxicidade que realmente ocorre com a mistura do afluente à ETE ;
- reatores com efluente primário e biomassa não tóxica: o resultado determinado neste ensaio permite avaliar se a mistura da amostra coletada na rede diminui a toxicidade do efluente primário (efeito antagônico) ou aumenta (efeito aditivo).

A série II do RTA é realizada com amostras coletadas das descargas industriais ou dos coletores secundários próximos aos coletores tronco onde foi detectada a toxicidade na série I. São realizadas diluições da amostra, para determinar a porcentagem que causa toxicidade refratária no efluente da ETE. São utilizados sete reatores, também de 1,5 L de volume total, com diluições da água residuária a ser testada. Se a biomassa for tóxica, deve-se adicionar biomassa não tóxica a sete outros reatores adicionais, para controle. Pode-se ainda identificar os componentes responsáveis pela toxicidade através de testes realizados nos efluentes tratados nos reatores.

Os resultados do RTA na série II são avaliados, como segue:

- três reatores com diluições de água residuária industrial, esgoto sintético e biomassa - nestes reatores, observa-se o efeito da água residuária na toxicidade do efluente tratado. Com a finalidade de se determinar as indústrias que mais contribuem para a toxicidade refratária, faz-se uma avaliação dos resultados dos testes de toxicidade. As toxicidades das águas residuárias industriais testadas são determinadas dividindo-se 100 pela CL50 e obtendo-se as unidades tóxicas, que podem ser comparadas;

- três reatores com diluições da água residuária industrial, efluente primário e biomassa - este teste indica os efeitos da mistura entre efluente primário e água residuária industrial na toxicidade do efluente da ETE. São eles que melhor refletem as condições da ETE, pois são considerados os efeitos sinérgicos e antagônicos. É feita uma classificação da água residuária industrial da mesma maneira que é feita para os reatores com água residuária industrial e esgoto sintético.
- um reator com o efluente primário e biomassa - nele, da mesma forma que na série I, avalia-se o efeito antagônico ou aditivo que a água residuária confere à toxicidade do efluente primário.

Na revisão do TRE de 1999 (USEPA, 1999b), foram feitas as seguintes alterações no RTA original:

- passou-se a utilizar apenas dois reatores: um contendo o efluente primário e a biomassa (controle) e o outro, a amostra coletada na rede, o efluente primário e a biomassa. O emprego do reator com o esgoto sintético passou a ser opcional;
- o ajuste da relação DBO:N:P é feito na mistura efluente primário/amostra coletada na rede;
- é feita a calibração do teste com os dados de operação da ETE, de tal forma que a eficiência de remoção de DBO seja similar nas duas situações;
- o volume do reator aumentou para 3 a 10 litros e foi prevista a introdução de misturador mecânico ou magnético para manter os sólidos em suspensão.

Em 1994, Botts et al. (1994) modificaram o RTA original para poder avaliar o efeito dos poluentes no processo de tratamento, além da toxicidade do efluente final prevista no teste original. Reatores em batelada de 2 a 4 litros são utilizados para simular as condições operacionais do processo de lodos ativados da ETE em escala real, incluindo as concentrações de sólidos em suspensão voláteis e de oxigênio dissolvido no tanque de aeração e o tempo de detenção hidráulico. Opera-se um reator de controle com o afluente à ETE. Outro reator trabalha com a alimentação composta da água residuária industrial e do afluente à ETE, em proporções tais que

simulem a máxima vazão da primeira e a mínima do segundo. Um terceiro reator é usado como duplicata do segundo. O efeito da introdução da água residuária industrial é avaliado através do monitoramento da taxa de utilização de oxigênio e das concentrações de DQO ou nitrogênio amoniacal e nitrato da alimentação e do despejo tratado. Ao término do teste, permite-se a sedimentação dos conteúdos dos reatores e os sobrenadantes são filtrados. Estes são testados para toxicidade crônica usando, por exemplo, *Ceriodaphnia dubia* e *Pimephales promelas*. Os resultados do reator de controle e teste são comparados para averiguar se a adição da água residuária industrial ocasionou inibição ou toxicidade no efluente da ETE.

3.2.3. ANÁLISE CRÍTICA DOS PROGRAMAS DE RECEBIMENTO DE ENDS NO SISTEMA PÚBLICO DE ESGOTO

Este capítulo tem por objetivo realizar uma análise crítica dos critérios de recebimento de ENDS no sistema público de esgoto no Brasil, levando em consideração minha experiência e os resultados obtidos em pesquisas realizadas por minha equipe neste tema.

A linha de pesquisa de recebimento de ENDS no sistema público de esgoto começou em 1991, e ela poderia ter avançado mais se não fossem os muitos obstáculos encontrados no caminho. Como o recebimento gera recursos econômicos e no Estado de São Paulo, ele é obrigatório, é extremamente difícil as concessionárias de saneamento aceitarem novos critérios de recebimento, principalmente se estes forem mais restritivos. Assim, depara-se com inúmeros problemas para realizar pesquisas ou estudos neste tema: até obter amostras de lodo ou de esgoto torna-se uma tarefa extremamente extenuante. Por outro lado, sabe-se que os ENDS têm causado problemas no sistema de coleta e transporte de esgoto, na estação de tratamento, nos operadores e na população que mora no entorno da estação, além de toxicidade no corpo d'água receptor. Tem restringido, também, a disposição e o reúso/reciclagem do esgoto e do lodo. Tanto o sistema de coleta e transporte quanto à estação de tratamento de esgoto (ETE) são patrimônios públicos e não é justo a população pagar pelos prejuízos causados por um lançamento de um END; pelo tratamento e disposição de um lodo perigoso ou ainda, pela disposição de um lodo não inerte em aterro sanitário, quando é possível reusar ou reciclar tal resíduo.

3.2.3.1. Considerações sobre a legislação e as práticas de recebimento de ENDs no sistema público de esgoto no Estado de São Paulo e no Brasil

A legislação e as práticas de recebimento de ENDs em sistemas públicos de esgoto no Estado de São Paulo merecem alguns comentários sobre as garantias ambientais e operacionais proporcionadas pelas mesmas. As observações relativas à legislação paulista, Decreto n.º 15.425/80, podem ser aplicadas a outros Estados do Brasil, tais como Minas Gerais e Rio Grande do Sul, pois estes utilizam normas específicas baseadas na NBR 9800 (ABNT, 1987a), cujos limites são praticamente os mesmos do referido Decreto. Embora esse admita alterações nos valores fixados nos incisos IV e VIII do artigo 19-A e o estabelecimento de concentrações máximas de outras substâncias potencialmente prejudiciais pela concessionária dos serviços de esgoto, a ausência de uma metodologia já implementada para definição de critérios de recebimento, faz com que na prática, a aceitação de um usuário não doméstico restrinja-se à verificação dos padrões estabelecidos nos referidos incisos.

a) Quanto à garantia de integridade dos sistemas de coleta, transporte e tratamento de esgoto

Quanto à garantia de integridade dos sistemas de coleta, transporte e tratamento de esgoto, mediante a verificação da presença de substâncias explosivas, inflamáveis ou tóxicas, previstas nos incisos V, VI e VII do Decreto n.º 15.425/80, a legislação se torna prejudicada pela ausência de limites e por essas serem encontradas em diversas categorias industriais e comerciais. A obrigatoriedade do lançamento de ENDs no sistema público de esgoto (artigo 19 do referido Decreto) e a não implementação em nível nacional e de forma rotineira de técnicas analíticas para avaliação de tais substâncias, dificulta ainda mais o atendimento a estes critérios. Para demonstrar esta afirmação, meu orientado Irineu Delatorre Junior realizou uma pesquisa (DELATORRE, 2005) para avaliar a eficácia, quanto à proteção do sistema de coleta e transporte de esgoto, dos critérios de recebimento de ENDs existentes na legislação paulista.

Para o desenvolvimento do trabalho, foram feitas correlações de dados secundários, obtidos de mais de 300 relatórios de caracterização de ENDs e 44 registros de acidente ambiental da CETESB e de um banco de dados com 426.460 ocorrências de manutenções na rede coletora de esgoto e 28 relatórios fotográficos de Inspeção Por Circuito Fechado de TV da Companhia de Saneamento Básico paulista, além de medições de campo.

Este trabalho provou que diversas categorias industriais, cujos efluentes atendiam aos limites estabelecidos no Artigo 19A do Decreto 15.425/80, no que se refere a interferências físicas e operacionais, quando lançados na rede coletora de esgoto (RCE), ocasionavam grande número de manutenções, o que levou a concluir que apenas o cumprimento à legislação não garante a proteção do sistema público de esgoto. As figuras 75 a 77 ilustram esta afirmação de maneira inequívoca.

Figura 75 – Manutenções na RCE devido ao lançamento de efluentes de indústrias alimentícias.

Figura 76 – Manutenções na RCE devido ao lançamento de efluentes de galvanoplastias.

Figura 77 – Manutenções na RCE devido ao lançamento de efluentes de metalúrgicas.

Problemas como caixas de gordura sem manutenção adequada, que descarregavam altas concentrações de óleos e graxas e sulfetos na RCE; incrustação devido a precipitados de sulfato de cálcio, produzidos em tanques de correção de pH, e por material flutuante e unidades de pré-tratamento mal dimensionadas foram constatadas em visitas de campo.

Dos dados das coletas, realizadas no sistema de coleta e transporte de esgoto, em bacias de esgotamento predominantemente residenciais, observou-se que o sulfeto, limitado pelo Artigo 19A do Decreto Estadual 15.425/80 em $1 \text{ mg S}^{2-}/\text{L}$, apresentou concentrações acima deste valor em mais de 50% das amostras ($n = 49$). Esses resultados mostram a necessidade de uma revisão do limite estabelecido para esse parâmetro, pois se o esgoto doméstico já apresenta uma concentração maior que $1 \text{ mg S}^{2-}/\text{L}$, limitá-la nesse valor para lançamento dos ENDs é uma incoerência. Além disso, os interceptores e coletores, onde foram realizadas as coletas, são de concreto armado e se apresentavam em funcionamento há mais de 10 anos, sem nenhum problema de corrosão.

A legislação vigente no Estado de São Paulo para o lançamento de ENDs no sistema público de esgoto prevê ausência de solventes e substâncias explosivas e inflamáveis em lançamentos de qualquer fonte poluidora, no entanto, em muitos laudos pesquisados foram constatadas concentrações de benzeno, tolueno, etil benzeno e xileno (BTEX), únicos parâmetros analisados pelas concessionárias de saneamento para atender tal exigência legal, de 30 a $3.000 \text{ } \mu\text{g}/\text{L}$. No entanto, dos 27 pontos monitorados, apenas três apresentaram um limite inferior de explosividade acima de 10%, o que representa um risco eminente de inflamabilidade no caso de haver alguma fonte de ignição (USEPA, 1992b). Ainda nestes pontos, os poços de visita (PVs) encontravam-se obstruídos pela presença de óleo, o que leva a hipótese de que essa obstrução provocou um acúmulo de gases inflamáveis e explosivos num espaço confinado e sem ventilação. Portanto, há necessidade de procedimentos claros de controle e não apenas a exigência de ausência de substâncias explosivas e inflamáveis nos efluentes lançados no sistema de esgotamento sanitário.

O trabalho levantou a possibilidade de realização de inúmeras pesquisas, uma vez que concluiu que é necessário definir critérios (limites, procedimentos, monitoramento, etc) de recebimento de ENDs para a proteção da integridade física do sistema de coleta, transporte e tratamento de esgoto.

Durante o desenvolvimento da pesquisa, poderiam ser realizadas mais amostragens dos ENDs e avaliações técnicas dos sistemas de pré-tratamento das indústrias investigadas, se o órgão ambiental paulista fornecesse o apoio para poder entrar na indústria e fazer a coleta. Da mesma forma, poderiam ser realizadas mais análises no sistema de esgotamento sanitário se a concessionária de saneamento fornecesse pessoal para auxiliar na coleta. De qualquer maneira, a metodologia aplicada foi fidedigna ao procedimento de recebimento de ENDs da companhia de saneamento paulista.

b) Quanto à complexidade dos ENDs

Conhecendo-se de forma macro a realidade do parque industrial no Estado de São Paulo, que possui aproximadamente 59.525 empresas com 5 ou mais pessoas ocupadas (IBGE, 2008), verifica-se que a listagem de compostos explicitados no inciso VIII do referido Decreto não representa o universo de poluentes frequentemente encontrados nos efluentes industriais, como por exemplo, hidrocarbonetos aromáticos mono e polinucleares, compostos organoclorados e ftalatos.

Mesmo que a legislação abrangesse as diversas listas de poluentes perigosos, estipulados pelos órgãos ambientais dos diferentes países do mundo, ainda assim, não se teria garantia da sua eficiência, sem um estudo regionalizado das fontes de ENDs lançados no sistema público, pois a determinação das concentrações limites está intimamente vinculada ao conhecimento prévio das contribuições estimadas de cada poluente. Somados a isto, destaca-se a necessidade de avaliação dos poluentes prioritários ao sistema e dos efeitos sinérgicos inerentes às águas residuárias complexas, de forma a se prever a tratabilidade e o destino dos poluentes perigosos durante as operações de tratamento.

c) Quanto aos poluentes que atravessam intactos a estação.

Considerando-se ainda que muitos poluentes perigosos atravessam intactos as ETEs e que os padrões de qualidade dos corpos d'água (artigos 10 a 13 do Decreto n.º 8.468/76) especificam praticamente os mesmos poluentes descritos no artigo 19-A, observa-se que somente o atendimento a esses padrões não garante também a proteção do meio aquático e por consequência, ao Homem que faz uso desta água como fonte de abastecimento. Um avanço neste sentido foi dado pela Resolução SMA 03/2000 (ESTADO DE SÃO PAULO, 2000a), que instituiu o controle ecotoxicológico dos efluentes líquidos no Estado de São Paulo. Diz o artigo 1º:

“Além de atenderem ao disposto na Lei nº. 997, de 31.03.76, que institui o Sistema de Prevenção e Controle da Poluição do Meio Ambiente, com regulamentação aprovada pelo Decreto 8.468 de 08/09/76, em especial o disposto em seu art. 18 e, considerando eventuais interações entre as substâncias no efluente, este não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com as relações que fixam a toxicidade permissível, como segue:

$$DER \leq \frac{CE50 \text{ ou } CL50}{100} \text{ ou } DER \leq \frac{CENO}{10}$$

onde:

$$DER = \frac{\text{Vazão média do efluente}}{\text{Vazão média do efluente} + Q_{7,10} \text{ do corpo receptor}} \cdot 100 \quad \text{Equação 33}$$

DER = Diluição do Efluente no Corpo Receptor, em %

CE50 = Concentração do efluente que causa efeito agudo a 50 % dos organismos aquáticos, em um determinado período de tempo, em %

CL50 = Concentração do efluente que causa efeito agudo (letalidade) a 50% dos organismos aquáticos, em um determinado período de tempo, em %

CENO = Concentração do efluente que não causa efeito crônico observável, em %.

O texto desta resolução já estava pronto há mais de dez anos na CETESB. Eu sabia que havia controvérsias nos critérios adotados, mas tinha a certeza de que era melhor iniciar o controle ecotoxicológico das águas residuárias com algumas dúvidas do que não fazer nada. Assim, resolvi assumir a responsabilidade pela publicação e sofri um desgaste muito grande por este ato. Acredito que este seja um dos motivos pelos quais se tem tão poucos profissionais e pesquisadores atuando nesta área e uma das causas de não se avançar neste assunto no Brasil.

d) Quanto à política tarifária adotada pela SABESP

Por não considerar a toxicidade dos ENDs, o valor de K1 para a indústria química é menor do que o K1 para supermercados; o mesmo se verifica quando a comparação é feita entre a indústria da borracha e a do vestuário, calçados, artefatos de tecidos. Estes são alguns exemplos entre as muitas inconsistências observadas. Assim, não há incentivo para que as categorias industriais perigosas implantem tecnologias mais limpas, que reduzam ou até eliminem a toxicidade dos seus efluentes.

3.2.3.2. Considerações sobre a metodologia dos limites locais para prevenção da inibição dos processos biológicos de tratamento e garantia da qualidade dos efluentes e lodos gerados

a) Quanto à determinação do universo das fontes contribuintes

Há a necessidade de conhecimento da dinâmica de crescimento industrial para definição do universo de fontes potenciais ao sistema e respectivos poluentes de interesse, conceito básico da metodologia dos limites locais, de forma a possibilitar a alocação das concentrações limites entre os diversos usuários do sistema, viabilizando a aplicação deste critério e evitando, assim, revisões constantes do programa estabelecido.

Sabe-se que em qualquer programa de recebimento são necessárias revisões, porém a redução de uma determinada concentração limite ou inclusão de um novo poluente nos limites locais pressupõe um determinado período de tempo para

alteração nos processos produtivos ou implantação de medidas de controle corretivas, passando ainda pela questão contratual e administrativa entre a concessionária de serviços de saneamento e os usuários interligados ao sistema.

Um exemplo da ausência de planejamento da questão de uso e ocupação do solo foi a própria dificuldade encontrada para definição do universo de fontes de interesse para o programa de recebimento de ENDs da Região Metropolitana de São Paulo, realizado pela Coplasa em 1991 (SABESP, 1991), do qual fui consultora. Este planejamento é atribuição das municipalidades, sendo ideal a coparticipação das concessionárias de serviços públicos, agências ambientais e entidades de classe. No trabalho desenvolvido pela Coplasa, constatou-se que das 27 fontes de informações e cadastros disponíveis na época, a grande maioria era insuficiente aos objetivos pretendidos. Além de não correlacionáveis e não informatizados, os cadastros estavam desatualizados e com informações pouco específicas ou parciais.

Passados oito anos, as conclusões do trabalho efetuado por Sampaio; Oliveira; Bocchiglieri (1999) para a ETE Barueri reiteraram tal consideração, sendo verificada que a carga industrial observada para alguns metais superou em até 96 % àquela que foi inicialmente cadastrada. Por outro lado, a carga de fenol observada foi cerca de 8 % menor que a cadastrada. Esses dados apontam a existência de possíveis lançamentos irregulares ou falha na caracterização das fontes de ENDs, sendo assim de extrema importância os trabalhos de recadastramento, principalmente se os critérios de aceitação forem baseados na metodologia dos limites locais.

Na hipótese de atualização do cadastro existente, considerando todo o universo de fontes potenciais, encontrar-se-ão as mesmas dificuldades apontadas anteriormente, a destacar o tempo para execução desta atualização, que inclui exaustivos trabalhos para sistematização das informações de interesse das várias instituições, já que a exemplo da SABESP e da CETESB, a maioria delas ainda não dispõe de cadastros unificados.

A este respeito, foi feito na Secretaria de Estado do Meio Ambiente, entre 2000 e 2003, um grande esforço, do qual eu tive participação significativa, com a criação, através da Resolução SMA 11 de 05/06/2000 (ESTADO DE SÃO PAULO, 2000b),

do Núcleo de Pesquisa em Tecnologia Avançada para Monitoramento e Proteção Ambiental (NATA), que tinha por objetivo a incorporação de novas tecnologias para obtenção de informações ambientais e busca de efetivo compartilhamento das mesmas. No período de 2000 a 2003, foram realizados:

- concessão de 7.500 m² de terreno da Secretaria Estadual de Saúde para a construção da sede do NATA;
- elaboração dos projetos básico e executivo da sede do NATA;
- treinamento de mais de 200 técnicos do sistema ambiental em geotecnologias, ministrado por professores da Universidade de São Paulo (USP) e Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE);
- visita técnica ao ERSDAC (*Earth Remote Sensing Data Analysis Center*) no Japão;
- consultoria de profissional do Centro Nacional de Vigilância Ambiental da Inglaterra;
- criação de um site "Janela Eletrônica", que tinha por objetivos: exibir o território do Estado de São Paulo através de imagens de diferentes resoluções espaciais (pixel de 15 metros até 50 cm), origens (satélites, aerofotogrametria, radar, topografia, etc.), meios (imagem raster de origem digital, CAD, escaneamento, etc), conteúdos (vista aérea, representação 3D do relevo, etc.), datas de produção ou imageamento (últimos 50 anos) e acervos públicos (SMA, Forças Armadas, IBGE, SABESP, etc.); permitir o cadastro de informações de diferentes tipos e origens e seu compartilhamento por diversas instituições via Intranet/Internet e disponibilizar, via ferramentas Web, recursos de cálculo e análise para suporte às atividades de fiscalização e monitoramento;
- aquisição da área conurbada da RMSP com imagens com detalhes de 50 cm;
- aquisição de imagens de todo o Estado de São Paulo obtidas por diversos satélites;
- imageamento de todo o Litoral e Vale do Ribeira com detalhe de 1 metro.

Como decorrência destes trabalhos, foi publicada a Resolução CC-13, de 30 de janeiro de 2004 (ESTADO DE SÃO PAULO, 2004), que institui o instrumento "Termo

de Cooperação” para compartilhamento de bases espaciais digitais entre os órgãos do Governo do Estado de São Paulo, e dá providências correlatas.

Infelizmente, tal programa foi abandonado pelas gestões posteriores.

b) Quanto à caracterização dos efluentes e hierarquização das fontes contribuintes

No caso de se superar as dificuldades apontadas no item anterior, referentes à realidade do parque industrial, tornar-se-ia inviável trabalhar com todos os compostos presentes nos ENDs pelos seguintes motivos: diversidade de matérias primas utilizadas; número expressivo de indústrias localizadas nos grandes centros urbanos; elevado custo de caracterização e monitoramento dos efluentes industriais; ausência de critérios e/ou padrões de qualidade definidos na legislação ou decorrentes de estudos realizados para a grande maioria dos compostos químicos observados, visando à prevenção da inibição dos processos biológicos de tratamento e garantia da qualidade dos lodos e efluentes gerados.

Nesse sentido, a Coplasa apresentou critérios para hierarquização das fontes de interesse, de forma a priorizar o controle das contribuintes e viabilizar a aplicação da metodologia proposta (SABESP, 1991). Destes critérios, cabem os seguintes comentários:

- na época da definição dos mesmos, objetivava-se a determinação do universo de fontes potenciais localizadas na RMSP, base da metodologia dos limites locais, o que explica a necessidade de informações de outras instituições, a exemplo da determinação da carga orgânica para posterior avaliação da capacidade do sistema. Até hoje, os arquivos da CETESB não fornecem tal carga orgânica, sendo esta baseada em fatores de carga de literatura;
- acreditava-se na facilidade da elaboração de um banco de dados com codificações unificadas entre instituições de interesse, dispensando-se, portanto, uma categorização exclusiva da companhia de saneamento. Essa maior possibilidade de correlação de informações poderia ser útil na fase de monitoramento ou de revisão do programa.

- A carga orgânica de cada categoria industrial foi determinada a partir de parâmetros médios característicos de valores de vazão específica industrial e das concentrações de DBO, DQO e Resíduo Não Filtrável, obtidos em literatura, observando-se que para muitas categorias industriais havia uma variação de 1000% ou mais, o que torna questionável a sua aplicação. Estava, no entanto, prevista a sua revisão com dados reais após o primeiro ano da implementação do PREND, que não foi efetuada;
- ao considerar o critério de possuir consumo de água superior a 100 m³/mês, independente da carga orgânica, foram incluídos os estabelecimentos de grande porte com baixo potencial poluidor, que dado o elevado consumo d'água, se equiparam ou superam as indústrias com alta carga orgânica e vazão reduzida. Por outro lado, ao associar o critério de ter um faturamento bruto anual superior a 500.000 BTN ou entre 100.000 e 500.000 BTN à carga poluidora maior do que 50 kg/t de produto, foram desconsiderados os estabelecimentos de pequeno a médio porte, que apesar da alta carga orgânica, possuíam uma vazão reduzida;
- apesar de a carga poluidora ser importante na avaliação da capacidade do sistema, nem sempre um baixo valor significa que o efluente não é de interesse para o PREND, ou seja, deve-se buscar um critério de avaliação de toxicidade e não somente de carga orgânica. Na época, houve discussão sobre o assunto, mas este critério não foi aplicado pela total ausência de dados;
- quanto ao critério de consumo de água superior a 100 m³/mês, este valor foi estipulado a partir da faixa máxima de consumo de água, para efeito de cobrança, que era de 50 m³/mês;
- desses critérios de hierarquização, obteve-se um universo de 3.444 fontes de interesse, das quais 1.744 eram grandes poluidoras e 2.300 perigosas. O banco de dados do PREND foi então estabelecido a partir destas fontes consideradas grandes poluidoras, englobando, portanto, somente parte das indústrias pertencentes às categorias consideradas extremamente perigosas. Embora os profissionais de saneamento não tivessem esta preocupação na época, ressaltei a importância das mesmas. Foram, desta forma, excluídos da fase inicial do programa, 1.700 estabelecimentos de grande porte por não

serem grandes consumidores, o que é questionável diante da possível toxicidade dos efluentes gerados e dos programas de minimização de efluentes ora implementado.

Sendo assim, verifica-se a necessidade de levantamento dos compostos prioritários detectados no sistema em estudo, conceito básico da metodologia de limites locais, sendo totalmente desaconselhável a utilização de dados de outros países, seja pela diferença do parque industrial como também dos produtos utilizados como matérias primas. Não raras vezes são publicados trabalhos sobre produtos banidos em outros países e que ainda são utilizados no Brasil, a exemplo do hexaclorobenzeno (UNEP, s.d.).

A definição dos compostos prioritários no sistema demandaria, no entanto, uma campanha de monitoramento não só do sistema de coleta e tratamento, como também das fontes de ENDs e corpos d'água, já que isto não foi realizado no Brasil, diferentemente de outros países. Um trabalho por mim realizado, em uma estação de tratamento de esgoto, cuja vazão industrial era aproximadamente 13% da total, mostrou que é possível identificar estes compostos prioritários. Inicialmente, foram coletadas duas amostras simples, que foram analisadas pelo método USEPA SW 846, 8260B (USEPA, 1996d), usando a cromatografia gasosa-espectrometria de massa, para a determinação dos compostos voláteis. Os seguintes compostos tiveram suas concentrações acima do limite de quantificação do método: tolueno (87 µg/L); etil benzeno (90 µg/L); estireno (23 µg/L) e álcool benzílico (9 µg/L). Duas amostras compostas de 24 horas foram coletadas e analisadas pelo método USEPA SW 846 8270C (USEPA, 1996d), para determinação dos semivoláteis. Os cromatogramas obtidos são mostrados nas figuras 78 e 79. O espectro de massa correspondente a cada pico do cromatograma foi comparado aos espectros de padrões constantes na biblioteca do espectrômetro de massa.

Os compostos correspondentes aos maiores picos, que puderam ser identificados através do espectro de massa, foram:

- álcool tetra-hidrofurfurílico;
- 2 – butoxietanol;
- ácido pentanóico;

- fenol;
- éter monoetil dietileno glicol;
- alfa metil benzeno metanol;
- acetofenona;
- di-hidromircenol;
- ácido fenil etílico;
- ácido 2 – furanocarboxílico;
- 4- etil fenol;
- ácido ciclohexano carboxílico;
- ácido benzóico;
- ácido benzeno acético;
- éster 2 - hidroxietil benzóico;
- ácido nonoico;
- indolizina;
- ácido salicílico;
- ácido benzeno propanóico;
- tetradecano;
- 3-metil 1 H índole;
- pentadecano;
- 2,4-bis(1,1-dimetil etil)fenol;
- éster 2- hidroxipentil benzóico;
- ácido dodecanóico;
- ftalato de dietila;
- 2,6-dimetoxi-4-2 propenil fenol;
- heptadecano;
- ácido pentadecanóico;
- éster bis-2-metil propil 1,2-benzenodicarboxílico;
- cafeína;
- éster fenil metil 2-hidroxibenzóico;
- ácido n-hexadecanóico;
- ácido octadecanóico;
- 9,12-ácido octadecadienóico;

Poucos são classificados como poluentes prioritários pela USEPA, o que dificulta a aplicação dos limites locais. Vários não apresentam sequer dados toxicológicos ou de toxicidade aquática.

c) Com relação aos modelos matemáticos existentes

Com o objetivo de determinar os limites locais para as fontes geradoras de poluentes, modelos matemáticos têm sido desenvolvidos, buscando prever o destino desses no sistema de tratamento. O primeiro modelo foi publicado por Namkung e Rittmann (1987). A partir deste, foram desenvolvidos outros mais sofisticados, como por exemplo, Struijs; Stoltenkamp; Van de Meent (1991); Cowan et al.(1993); Melcer et al. (1994); Lee et al. (1998); Monteith et al. (1995); TOXCHEM (Environment Canada, 1996); PRELIM (USEPA, 1996a); Rittmann et al.(2001), para o processo de lodos ativados. Experiências demonstraram que o uso de modelos matemáticos pode até ser adequado para a determinação das concentrações limites de alguns metais pesados, mas o mesmo sucesso não é observado quando se trata de compostos orgânicos voláteis ou hidrófobos.

A despeito da sofisticação alcançada pelos modelos matemáticos desenvolvidos até hoje, permanecem três aspectos limitantes:

- O primeiro é que os modelos foram desenvolvidos para condições estacionárias. Enquanto a análise do sistema em condições estacionárias é de grande valor para o esgoto doméstico (GRADY; DAIGGER.; LIM, 1999; RITTMANN, et al., 2001), ela não reflete a realidade do que ocorre nas estações de tratamento que recebem poluentes perigosos, especialmente compostos voláteis e hidrófobos. Além disso, as condições operacionais, como vazão e cargas afluentes, taxa de aeração, etc., podem mudar drasticamente num curto intervalo de tempo, resultando num cenário de processos dinâmicos e ocorrências não previsíveis. Nestas circunstâncias, o destino de um contaminante pode ser controlado por condições não estacionárias e ser bem diferente daquele que eventualmente ocorreria em condições estáveis.
- O segundo aspecto, comum nos modelos matemáticos, é que é admitida a condição de equilíbrio para a volatilização e a adsorção no lodo. Enquanto

alguns modelos incluem cinética de volatilização (LEE et al., 1998, RITTMANN et al., 2003), todos os desenvolvidos até agora para o processo de lodos ativados assumem o equilíbrio entre as concentrações do contaminante nas fases aquosa; gasosa e sólida.

- Os resultados obtidos na modelagem matemática para compostos voláteis têm sido diferentes dos obtidos em escala real porque não são considerados os aspectos hidrodinâmicos, a dessorção pela superfície e os efeitos da ruptura e coalescência de bolhas (ZAMBON, 1998).

Estudando simultaneamente a adsorção e a biodegradação de alquil benzeno sulfonato linear (LAS), importante agente tensoativo, Rittmann et al. (2001, 2003) descobriram que a transferência de massa do LAS do lodo para o meio líquido não era tão rápida. O coeficiente de transferência de massa para este composto foi de aproximadamente 10 d^{-1} e, portanto, a sua biodegradação era limitada pela taxa de dessorção da fase sólida para a líquida. Portanto, segundo Rittmann et al. (2001, 2003), quando se consideram modelos matemáticos que não apresentem operações sofisticadas o bastante para prever as cinéticas das reações em condições onde não predomine a estacionária, pode-se afirmar ser inadequada ou ao menos insuficiente a sua utilização para o estabelecimento dos limites locais em sistemas públicos de esgoto.

d) Outras limitações do método

Além das considerações mencionadas anteriormente, devem ser destacados alguns aspectos que interferem na avaliação da representatividade das concentrações limites determinadas pela metodologia desenvolvida pela USEPA (1987b):

- as concentrações limites são calculadas poluente a poluente para cada critério a ser adotado, desconsiderando, portanto, os efeitos sinérgicos decorrentes de efluentes industriais complexos;
- observam-se dificuldades na definição de concentrações limites para poluentes não conservativos, já que estas são determinadas a partir de equações de balanço de massa.

Do exposto, verifica-se a dificuldade de aplicação desta metodologia como a única base de desenvolvimento de critérios de recebimento em sistemas públicos de esgoto inseridos em áreas metropolitanas e que possuam número elevado de fontes contribuintes.

No entanto, no caso da constatação de algum composto específico que possa estar interferindo no sistema de tratamento, esta metodologia poderá ser útil, a destacar na questão da avaliação da qualidade do lodo para utilização na agricultura.

Em casos de sistemas com poucas fontes de ENDs, a metodologia dos limites locais pode-se apresentar adequada, principalmente pela facilidade de incorporação dos referidos critérios de recebimento nos regulamentos internos da companhia de saneamento, a exemplo dos padrões de emissão e de qualidade estabelecidos na legislação paulista.

3.2.3.3. Considerações sobre os testes de toxicidade aos processos biológicos de tratamento e aos organismos dos corpos d'água

Ao contrário da metodologia dos limites locais, os testes de toxicidade aplicados às águas residuárias permitem avaliar o efluente industrial como um todo pelos efeitos sobre os organismos-teste e que já traduzem o resultado final das ações aditivas, sinérgicas e antagônicas das substâncias biodisponíveis que o compõe. No caso dos testes de toxicidade aplicados a poluentes específicos, tem-se por objetivo a determinação de uma concentração limite, a partir da qual são observados efeitos tóxicos aos organismos do sistema biológico de tratamento, conceito este similar à metodologia dos limites locais.

Estes testes são aplicados nos Estados Unidos (BOTTS et al. 1994; USEPA, 1999b) e na Itália (LORENZI, ROMANO, 2000), entre outros países.

A seguir, são apresentados os estudos realizados por mim e por minha equipe com os testes de toxicidade:

AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DO FENOL EM SISTEMAS DE LODOS ATIVADOS. UTILIZAÇÃO DO MÉTODO *FED-BATCH REACTOR* (FBR) MODIFICADO

Este trabalho iniciou em 1994, quando eu ainda pensava que poderia utilizar o método dos limites locais na Região Metropolitana de São Paulo. Neste método, é necessário obter as concentrações limites de inibição dos poluentes de interesse de cada ETE. Há um considerável número de metodologias experimentais em escala de laboratório para obter esta concentração limite. Estes experimentos utilizam, comumente, biorreatores de bancada com diferentes configurações, sendo o inoculo, a biota encontrada no sistema de tratamento. Os reatores são alimentados com águas residuárias sintéticas ou não, e os efeitos da inibição são evidenciados por meio de diferentes respostas das atividades biológicas. Eu escolhi o *Fed-Batch Reactor* (FBR), cujo procedimento foi descrito anteriormente, por considerá-lo bastante prático. As análises laboratoriais utilizadas são simples e rápidas, tais como: DQO, oxigênio dissolvido (OD) e Sólidos em Suspensão Voláteis (SSV), sendo executável com aparato existente em laboratórios de pequeno e médio porte. Naquela época, a interpretação dos dados obtidos pelo FBR ainda era um grande desafio e era necessário pesquisar o efeito de diferentes condições operacionais e *inocula*.

Utilizou-se o fenol como composto inibidor, pois os compostos fenólicos estão entre os poluentes perigosos mais frequentes nos despejos de várias categorias industriais e nos afluentes às ETEs (MORITA, 1993). Além disso, eles tinham ocasionado, na época da realização da presente pesquisa, problemas nas ETEs da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), acarretando elevações dos custos operacionais e danos nos sistemas biológicos de tratamento, com deterioração da qualidade dos efluentes tratados.

Inicialmente, utilizou-se o procedimento do FBR como foi concebido. Entretanto, verificou-se que, após as três horas de duração do ensaio, o conteúdo do reator tinha reduzido significativamente, devido à retirada das amostras para a realização das análises. Assim, foram feitas as seguintes modificações no método original, para

minimizar estes efeitos e os da variação da temperatura ambiente, satisfazendo melhor os preceitos do FBR, de mínimas variações volumétricas e térmicas:

- O volume útil do reator foi de quatro litros, o dobro do recomendado pelo método original;
- o reator foi inserido num banho termostatzado e seu conteúdo misturado por um agitador mecânico;
- a leitura do consumo de oxigênio foi realizada no interior do próprio reator e
- a metodologia de determinação da DQO foi a do reciclo fechado, realizada em ampolas.

A figura 80 mostra um esquema do FBR modificado, com a identificação de suas partes constituintes.

Figura 80 - Esquema do FBR modificado

Foram testados os lodos das ETEs de Suzano, Jesus Netto e Barueri, operadas pela SABESP e o de uma instalação piloto, localizada nas dependências da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, utilizada para o tratamento de água residuária simulando um despejo líquido de coqueria. Todos os sistemas eram lodos ativados. Na época da realização desta pesquisa, as contribuições industriais (em termos de carga orgânica, medida como DBO) nas ETEs Suzano e Barueri eram de 80% e 20%, respectivamente. A ETE Jesus Netto recebia esgoto predominantemente doméstico, com uma pequena parcela de efluentes industriais, principalmente, do setor têxtil.

Foram realizados 6 testes com cada um dos lodos. Um resultado típico do FBR modificado é mostrado na figura 81.

Figura 81 - Resposta típica obtida no FBR modificado.

A partir dos resultados do FBR modificado, foram construídas curvas de variação da taxa específica de utilização de fenol (q) com a concentração de fenol no interior do reator (F), conforme mostrado na figura 82.

Figura 82 - Variação da taxa específica de utilização de fenol com a concentração de fenol no interior do reator (lodo da ETE Barueri).

Estas curvas foram correlacionadas com os dados operacionais das ETEs e com as contagens de bactérias heterotróficas e a caracterização da biota exposta ao fenol.

Além disso, foram observadas relações entre as taxas de utilização específica de oxigênio (TEUO) e a de utilização de fenol (q) em função da concentração de fenol no interior do reator (figura 83).

Figura 83 - Variação de taxa específica de utilização de fenol (q) e taxa de utilização específica de oxigênio (TEUO) com a concentração de fenol (F).

Como era esperado, os diferentes lodos mostraram comportamentos distintos na presença do fenol (figuras 84 e 85) e, o lodo adaptado a este composto (da instalação piloto) apresentou maior capacidade de degradá-lo, tendo menor sensibilidade aos seus efeitos tóxicos (Figura 84). Entre os lodos das ETEs que tratavam esgoto sanitário (Figura 85), o da ETE Jesus Netto foi o que apresentou as menores taxas específicas de remoção de fenol, o que já era esperado, visto que, na época, esta ETE era a que tinha a menor contribuição industrial.

Figura 84 - Variação da taxa específica de utilização de fenol com a concentração de fenol no interior do reator para os lodos ativados das ETEs estudadas.

Figura 85 - Variação da taxa específica de utilização de fenol com a concentração de fenol no interior do reator para os lodos ativados das ETEs Jesus Netto, Suzano e Barueri.

As taxas específicas de utilização de fenol (q) foram menores nos testes que utilizaram lodo intumescido das ETEs Barueri (Figura 86) e Jesus Netto (Figura 87),

sendo este o principal problema operacional de sistemas de lodos ativados que tratam esgoto predominantemente doméstico.

Testes 2, 3, 5 e 6 – lodo intumescido

Figura 86 - Variação da taxa específica de utilização de fenol com a concentração de fenol no interior do reator - ETE Barueri

Testes 1, 2, 3 – lodo intumescido

Figura 87 - Variação da taxa específica de utilização de fenol com a concentração de fenol no interior do reator - ETE Jesus Netto

Para a ETE piloto, os resultados do FBR modificado correlacionaram bem com os dados operacionais (figura 88). As concentrações de nitrogênio amoniacal, fenol e DQO dos efluentes da ETE piloto, quando esta operou com idades do lodo de 20 e 30 dias e não apresentou problemas operacionais, foram muito semelhantes, o que está de acordo com os resultados obtidos no FBR modificado (figura 88).

Figura 88 - Variação da taxa específica de utilização de fenol com a concentração de fenol no interior do reator - ETE piloto

O FBR modificado mostrou-se, também, uma ferramenta excelente para avaliar a adaptação de um determinado inoculo a um poluente específico.

A figura 89 mostra a variação de q com F , para os lodos da ETE-Barueri e do sistema biológico de tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica. Do resultado do FBR, pôde-se concluir que o melhor inoculo foi o do sistema biológico de tratamento do efluente industrial. De fato, quando se deu a partida da ETE-piloto com o lodo da ETE-Barueri, foi necessária a suspensão da alimentação por diversas vezes. Isto não ocorreu com o lodo da estação de tratamento da indústria petroquímica, que se adaptou rapidamente ao fenol.

Figura 89 – Variação de q com F , para o lodo da ETE Barueri e do sistema biológico de tratamento de efluente da indústria petroquímica

A contagem de bactérias heterotróficas não apresentou resultados satisfatórios para avaliar a toxicidade do fenol aos micro-organismos.

Os resultados do teste FBR modificado mostraram boa correlação com as alterações na microbiota exposta ao fenol. Os organismos da Classe Rotífera foram os mais sensíveis ao fenol, porém sua utilização como único critério para avaliação da toxicidade deve ser feita criteriosamente, pois, como no caso da ETE Suzano, estes organismos nem sempre são representativos de uma população complexa de lodos ativados, como posteriormente constatado na dissertação de Roseli Dutra Spósito.

A taxa específica de utilização de oxigênio (TEUO) correlacionou-se com a taxa específica de utilização de substrato segundo uma função logarítmica nos testes feitos com os lodos das ETEs Barueri e Suzano (Figura 90), mostrando provavelmente, que a via metabólica de degradação do fenol é única para ambos os sistemas.

Figura 90 - Variação de q em função de TEUO para o conjunto de pontos obtidos nos testes 4, 5 e 6 da ETE Suzano e para os 5 testes da ETE Barueri.

AVALIAÇÃO DO IMPACTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE BORRACHA AO SISTEMA DE LODOS ATIVADOS PELO MÉTODO *REFRACTORY TOXICITY ASSESSMENT* - RTA MODIFICADO.

Como mencionado anteriormente, sempre se teve grande dificuldade em realizar pesquisas na área de recebimento de ENDs no sistema público de esgoto. Em 1997, a Goodyear do Brasil Produtos de Borracha Ltda. solicitou um estudo de tratabilidade de uma água residuária que era gerada no processo de dipagem de tecidos para pneus. Inicialmente, foi feita uma revisão de literatura, que indicou a falta de estudos com efluentes de indústrias produtoras de artefatos de borracha. A seguir, foi feita uma caracterização da água de dipagem da Goodyear, durante três meses, com coletas duas vezes por semana. A amostragem foi simples, pois todo o volume (5 m³ por semana) era gerado num único dia. Os resultados da caracterização são apresentados a seguir:

- Demanda Química de Oxigênio (DQO): 28.000 a 323.077 mgO₂/L;
- Material solúvel em n-hexano: 2.220 a 6.880 mg/L;
- Compostos fenólicos: <1 a 4 mg/L;

- pH: 8,4 a 9,6;
- Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK): <1 a 778 mgN/L;
- Sólidos totais: 8.390 a 128.530 mg/L;
- Sólidos totais fixos: 660 a 10.010 mg/L;
- Sólidos totais voláteis: 7.730 a 119.680 mg/L;
- Sólidos dissolvidos: 4.933 a 87.175 mg/L;
- Sólidos dissolvidos fixos: 550 a 3.570 mg/L;
- Sólidos dissolvidos voláteis: 4.383 a 83.850 mg/L;
- Sólidos em suspensão: 3.280 a 65.640 mg/L;
- Sólidos em suspensão fixos: 10 a 6.510 mg/L;
- Sólidos em suspensão voláteis: 3.270 a 64.240 mg/L.

A caracterização foi marcada por dificuldades, uma vez que a água residuária possuía compostos que interferiam nas determinações analíticas. Assim, o negro de fumo, presente no efluente industrial, causava interferência nas análises para determinação das concentrações de fósforo total, sulfatos, cloretos, substâncias ativas ao azul de metileno e sólidos sedimentáveis. A determinação das concentrações de surfactantes por cromatografia líquida de alta pressão e de fósforo total, sulfatos e cloretos por cromatografia de íons foram inviabilizadas, devido à grande quantidade de matéria orgânica das amostras.

A literatura técnica estrangeira indicava, na época da realização do trabalho, a oxidação química; a acidulação; a coagulação, floculação e sedimentação e o tratamento biológico como as melhores tecnologias de tratamento de águas residuárias provenientes de indústrias de borracha. Como a vazão da água residuária era pequena (15 L.h^{-1}) e a indústria tinha um sistema de tratamento do esgoto dos sanitários e da cozinha, havia também a possibilidade de tratamento conjunto. Este possuía a vantagem de destruir os poluentes, ao contrário da coagulação, floculação e sedimentação, que apenas os transferiam. Na acidulação, quebrava-se a emulsão, no entanto, sobrava um resíduo sólido (látex, óleo, negro de fumo e outras impurezas), que deveria ser tratado e disposto adequadamente. O custo da oxidação química era muito alto. Surgia, assim, a oportunidade de fazer

uma pesquisa para investigar o impacto do lançamento de águas residuárias industriais no sistema de esgoto “doméstico”.

Na época, um dos mais completos ensaios para avaliação do impacto de ENDs na Estação de Tratamento de Esgoto e no corpo receptor, era o *Refractory Toxicity Assessment* (RTA), desenvolvido pela USEPA (USEPA, 1989b) e modificado por Botts et al. (1994). Embora ele fosse usado para identificar as fontes responsáveis pela toxicidade do efluente final de uma ETE, neste trabalho, pensei em empregá-lo como um critério de recebimento. Eu e a minha orientada Gabriela Nenna Ferraresi tivemos dificuldades em conseguir literatura sobre o assunto, pois:

- Publicações não estavam disponíveis para o meio científico, devido aos problemas de confidencialidade exigida pelas indústrias;
- Não se tinha a facilidade de acesso à informação que se tem hoje;
- O teste RTA modificado tinha sido proposto apenas três anos antes da realização do presente estudo.

Mesmo com tais dificuldades, conseguimos obter diversas publicações de estudos realizados por firmas de consultoria em parceria com o órgão ambiental norte-americano. Estas publicações eram bastante detalhadas e nos auxiliaram significativamente.

A vazão mínima de esgoto doméstico estava entre 5 e 6 L.s⁻¹ e a máxima, 20 L.s⁻¹. Três proporções (0,17%, 0,04% e 1%) entre as vazões de efluente industrial e esgoto doméstico foram testadas. A primeira correspondia a relação entre as vazões máxima do efluente industrial e mínima do esgoto doméstico; a segunda, entre a máxima de efluente industrial e máxima de esgoto doméstico e a terceira, uma condição extrema, difícil de ser alcançada. Foram realizados treze testes com as proporções anteriormente descritas, sendo os três primeiros com o objetivo de aplicar a metodologia e corrigir as possíveis falhas durante sua realização.

Para cada um dos testes, foram obtidos dados, que permitiram a construção dos gráficos mostrados nas figuras 91 a 94.

Relação entre volume do esgoto doméstico e efluente industrial = 1%; DQO do efluente industrial = 265.370 mgO₂/L; DQO do esgoto doméstico = 333 mgO₂/L

Figura 91 – Gráfico típico da variação da DQO do interior do reator ao longo do teste RTA modificado

Relação entre volume do esgoto doméstico e efluente industrial = 0,04%; DQO do efluente industrial = 378.000 mgO₂/L; DQO do esgoto doméstico = 648 mgO₂/L

Figura 92 – Gráfico típico da variação da concentração de nitrito do interior do reator ao longo do teste RTA modificado

Relação entre volume do esgoto doméstico e efluente industrial = 0,17%; DQO do efluente industrial = 424.000 mgO₂/L; DQO do esgoto doméstico = 336 mgO₂/L

Figura 93 – Gráfico típico da variação da concentração de nitrogênio amoniacal do interior do reator ao longo do teste RTA modificado

Relação entre volume do esgoto doméstico e efluente industrial = 0,17%; DQO do efluente industrial = 424.000 mgO₂/L; DQO do esgoto doméstico = 336 mgO₂/L

Figura 94 – Gráfico típico da variação da taxa específica de utilização de oxigênio ao longo do teste RTA modificado

Os resultados dos ensaios foram apresentados e discutidos na dissertação de mestrado de Ferraresi (2001). Eles permitiram concluir que não houve inibição

significativa na remoção da DQO com a introdução da água residuária da dipagem. Esta remoção ocorreu, de maneira mais acentuada, nos primeiros 60 minutos e por esta razão, teve que se alterar o intervalo de retirada de amostras no teste RTA modificado. As taxas específicas de utilização de oxigênio ao longo do teste correlacionaram bem com a remoção de DQO. As concentrações iniciais de nitrogênio amoniacal nos conteúdos dos reatores controle e testes foram muito baixas, não se observando inibição na remoção deste parâmetro nos reatores com a contribuição industrial.

Em alguns testes, a formação de nitrato no reator controle foi superior a dos reatores com a água residuária industrial, indicando inibição, mesmo quando a relação de vazões foi de 0,04%. No entanto, esta inibição não comprometeu o sistema de tratamento, uma vez que as concentrações de nitrogênio amoniacal nas 48 horas sempre estiveram abaixo de 5 mg N-NH₃/l, padrão de emissão estipulado pela legislação ambiental.

Este estudo chegou a uma conclusão importante sobre bioindicadores de toxicidade em sistemas biológicos aeróbios de tratamento: não se observou correlação direta entre a diminuição da densidade de rotíferos com a inibição ocorrida nos reatores testes. Assim, a utilização de rotíferos para avaliar o impacto nos sistemas de lodos ativados parece não obter respaldo neste trabalho.

Em todos os testes realizados, os sobrenadantes dos reatores controle e testes apresentaram toxicidade crônica a *Ceriodaphnia dubia*. Embora a legislação ambiental só viesse a regulamentar o controle ecotoxicológico de efluentes em 2000, com a Resolução SMA 03, eu já estava preocupada com este assunto desde 1992. Como até o efluente originário do tratamento do esgoto doméstico apresentava toxicidade, fui investigar a causa e descobri que era um detergente utilizado na higienização dos sanitários e da cozinha da indústria.

Para avaliar se o RTA modificado reproduzia, de maneira adequada, o que ocorria na escala real, concomitantemente aos testes, introduziu-se, paulatinamente, a água residuária da dipagem no valo de oxidação existente na indústria. Inicialmente, a vazão do efluente industrial foi de 15 L.s⁻¹, passando a 20 L.s⁻¹ e finalmente, 30 L.s⁻¹.

Monitorou-se a estação por quatro meses para verificar a remoção de matéria orgânica, de sólidos em suspensão, nitrificação e toxicidade do efluente final.

Na comparação dos resultados obtidos nos testes RTA modificados com os do monitoramento da estação de tratamento em escala real, pôde-se afirmar que eles foram similares no que se referia às concentrações de DQO e de nitrogênio amoniacal e toxicidade do efluente tratado, bem como a concentração de sólidos em suspensão voláteis no interior do reator/valo, o que evidenciou a adequação do RTA modificado na simulação do processo de lodos ativados com contribuição da água residuária industrial. A seguir, são mostrados alguns resultados obtidos no monitoramento da estação de tratamento em escala real.

A DQO média afluyente ao valo de oxidação foi de 849 mgO₂/L e a do efluente final, 40 mgO₂/L. Portanto, em termos de DQO total, a eficiência média de remoção no sistema foi de 95,3%. Se for considerada a DQO solúvel média do efluente final (29 mgO₂/L), esta remoção aumenta para 96,6%. Aproximadamente 97% do total das amostras de efluente final analisadas (n = 30) apresentaram valores de DQO total inferiores a 54 mgO₂/L.

Em termos de DBO, obteve-se:

- DBO média do afluyente ao valo: 1.520 mgO₂/L;
- DBO média do efluente final: 126 mgO₂/L;
- DBO solúvel média do efluente final: 65 mgO₂/L.

Portanto, em termos de DBO total, a remoção média foi de 91,7% e em termos de DBO solúvel, 95,7%, o que atende a legislação estadual (Decreto 8468/76). Aproximadamente 86% das amostras do efluente final analisadas (n = 30) apresentaram valores de DBO total inferiores a 100 mgO₂/L.

A concentração média de nitrogênio amoniacal na entrada do valo de oxidação foi de 17 mgN-NH₃/L. O efluente final sempre apresentou concentrações de nitrogênio amoniacal inferiores a 2 mg N-NH₃/L. A concentração média de nitrito no efluente

final foi de 470 $\mu\text{g N-NO}_2^-/\text{L}$ e a de nitrato, de 10 $\text{mg N-NO}_3^-/\text{L}$. A nitrificação sempre ocorreu no sistema de tratamento biológico.

A concentração média de NTK no afluente ao valo de oxidação foi de 46 mgN/L e a de fósforo total, de 3 mgP/L . Portanto, a relação DQO:N:P foi de 283:15:1. Consequentemente, eu deveria ter adicionado fonte de fósforo tanto no afluente ao valo de oxidação quanto no interior dos reatores do teste RTA modificado. O RTA original (USEPA, 1989b) recomendava verificar a relação DBO:N:P da água residuária industrial e adicionar os nutrientes, se necessário. No presente trabalho, isto não foi possível, pois não se conseguiu determinar nem a DBO e nem a concentração de fósforo total da água residuária industrial. Já, o RTA modificado por Botts et al. (1994), no qual se baseou este estudo, não previa a verificação dessa correlação. Somente a última edição do *Toxicity Reduction Evaluation Guidance for Municipal Wastewater Treatment Plants* da USEPA (USEPA, 1999b) trouxe esta necessidade. Embora a menor quantidade de fósforo não tenha acarretado redução à remoção de matéria orgânica e de nitrogênio amoniacal, hoje, percebo que alguns problemas de sedimentação do lodo no decantador secundário, constatados naquela época, principalmente quando a DQO aumentava, poderiam ter como origem esta deficiência em fósforo, conforme relatado Turtin; Vatansever; Sanin (2006) e Wilén et al. (2008).

Com relação ao efluente final, ele apresentou concentrações médias de NTK e fósforo de 0,8 mg N/L e 0,7 mg P/L , respectivamente

As concentrações de nitrogênio orgânico no efluente final correlacionaram bem com as de sólidos em suspensão voláteis, indicando que, provavelmente, o nitrogênio orgânico do efluente final é causado pela perda de sólidos no decantador secundário. Esta perda ocorria, pois o decantador não possuía raspador de lodo, ocasionando a desnitrificação.

As concentrações médias de sólidos em suspensão totais e voláteis no interior do valo foram de 3.129 mg/L e 2.760 mg/L , respectivamente. Oitenta e oito por cento dos sólidos totais eram voláteis, o que indica que o lodo era composto predominantemente por matéria celular, uma vez que as concentrações de sólidos

em suspensão voláteis são indicativas da concentração de biomassa presente no valo de oxidação.

A edição de 1999 do RTA (USEPA, 1999b) trouxe muitas das modificações introduzidas neste estudo, tais como aumento do volume do reator; manutenção da relação alimento/micro-organismos; calibração do teste com os resultados obtidos na ETE; avaliação em várias diluições, de forma a possibilitar uma tomada de decisão mais rápida. Isto quer dizer que estávamos no caminho certo.

Concluindo, o teste RTA modificado apresenta uma grande potencialidade para avaliar a possibilidade de recebimento de ENDs no sistema público de esgoto, bem como identificar fontes que estão causando inibição na ETE ou toxicidade no efluente final. O que eu lamento até hoje é que nenhuma concessionária de serviços de saneamento tenha implantado tal teste e que o Brasil, ainda, esteja na década de 60 neste assunto.

DEFINIÇÃO DE ALTERNATIVAS DE PRÉ-TRATAMENTO DE ENDs EM SISTEMAS PÚBLICOS DE ESGOTO, UTILIZANDO O TESTE DE AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE REFRACTÁRIA.

Neste trabalho, dissertação de Roseli Dutra Spósito, foram utilizados testes de fracionamento seguidos dos ensaios RTA modificado por Botts et al. (1994), para identificar que tipos de tecnologias poderiam ser usadas no pré-tratamento de um efluente de uma indústria química, a fim de reduzir seus impactos negativos à ETE Suzano. A vazão desta indústria representava 7% da vazão afluente à ETE, que é uma das cinco principais da Região Metropolitana de São Paulo. As características do efluente industrial são mostradas na tabela 42.

Tabela 42 - Valores mínimos e máximos encontrados na caracterização das amostras compostas do efluente industrial.

Parâmetro	Valor mínimo	Valor Máximo
pH	1,2	9,4
SS (mL/L)	<1	750
ST (mg/L)	3.130	26.735
SST (mg/L)	34	20.007
SV (mg/L)	277	13.140
SSV (mg/L)	18	12.540
SF (mg/L)	2.027	13.595
SSF (mg/L)	16	7.467
DQO (mgO ₂ /L)	915	26.070
DBO (mgO ₂ /L)	464	6.723
Nitrogênio Total Kjeldahl (mg N-NTK/L)	19	358
Nitrogênio Amoniacal (mg N-NH ₃ /L)	6	305
Fósforo Total (mg P/L)	0,8	22,1
Fenol (mg C ₅ H ₆ OH/L)	0,3	6,9
Sulfato (mg SO ₄ ²⁻ /L)	584	6.608
Sulfeto (mg S ²⁻ /L)	ND	74
Cloreto (mg Cl ⁻ /L)	975	2.035
Material Solúvel em N-Hexano (mg/L)	<0,1	447
Surfactantes (mg MBAS/L)	4	50
Crtotal (mg Crtotal/L)	<0,065	0,145
Cd (mg Cd/L)	<0,015	0,112
Cu (mg Cu/L)	<0,045	2,990
Fe (mg Fe/L)	0,210	8,540
Mn (mg Mn/L)	0,042	16,390
Mnsol (mg Mn/L)	0,070	5,470
Mo (mg Mo/L)	0,165	0,165
Ni (mg Ni/L)	<0,065	0,560
Pb (mg Pb/L)	<0,080	4,520
Zn (mg Zn/L)	0,144	5,160

Foram realizados nove testes de fracionamento com a água residuária, escolhidos em função das propriedades das matérias-primas utilizadas e dos produtos gerados no processo industrial:

- Testes 1 e 2: aeração por 24 horas; redução do pH para 3,0; aeração por 2 horas; aumento do pH para 11,0; aeração por 2 horas; ajuste para pH = 7,5 (natural).
- Testes 3 e 4: mistura de 100 mg/L de carvão ativado em pó por 30 minutos e sedimentação por 1 hora
- Testes 5 e 6: Coagulação com cloreto férrico (50 mgFeCl₃/L e pH = 8,2), floculação e sedimentação por 30 minutos
- Teste 7: ajuste de pH para 12,1 e aeração por 15 horas
- Teste 8: mistura de 100 mg/L de carvão ativado em pó por 30 minutos e sedimentação por 1 hora
- Teste 9: aeração por 24 horas; redução do pH para 3,0; aeração por 1 hora; aumento do pH para 11,0; aeração por 1 hora, ajuste para pH = 8,0

Com os efluentes fracionados, foram realizados os ensaios RTA modificados, na pior condição, isto é, mínima vazão de esgoto e máxima industrial. É importante ressaltar que esta condição não é aquela observada na ETE. Assim, as relações entre as vazões são diferentes nos reatores RTA ETE e RTA industrial.

Um aspecto negativo da dissertação da Roseli foi que faltou determinar as concentrações de nitrato nos ensaios RTA modificados; sem estas determinações é difícil afirmar que houve inibição à nitrificação, pois as concentrações de nitrogênio amoniacal podem ser reduzidas pela diluição, devido à introdução do efluente industrial, ou o nitrogênio amoniacal pode ser transformado em orgânico após as 6 horas de teste. Outra falha é que muitas determinações analíticas foram perdidas durante os ensaios RTA e a discussão dos resultados ficou extremamente longa. A interpretação dos resultados poderia ser feita com base nas taxas específicas de utilização de DQO e de remoção de nitrogênio amoniacal, além das toxicidades dos sobrenadantes (Tabela 43). Outro parâmetro que poderia ser calculado é a diferença das taxas de utilização específicas de oxigênio entre o reator ETE e o reator industrial em relação ao primeiro (Tabela 44).

Tabela 43: Taxas específicas de utilização de DQO e de remoção de nitrogênio amoniacal e toxicidade do sobrenadante nos testes de fracionamento seguidos de ensaios RTA modificados

Teste	Fracionamento						RTA modificado					
	DQO (mgO ₂ /L)		DQO solúvel (mgO ₂ /L)		N-NH ₃ (mg/L)		Taxa específica de utilização de DQO (dia ⁻¹)		Taxa específica de remoção de N-NH ₃ (dia ⁻¹)		Toxicidade do sobrenadante (UT)	
	Bruto	Fracionado	Bruto	Fracionado	Bruto	Fracionado	Reator ETE	Reator industrial	Reator ETE	Reator industrial	Reator ETE	Reator industrial
1	4.193	753	NA	NA	151	119	0,94	0,72	0,03	0,02	NA	NA
2	1.788	1.027	1.168	942	303	239	0,08	0,14	0,09	0,10	NA	NA
3	1.906	567	NA	NA	305	297	NA	0,12	0,05	0,08	90(1)	30(1)
4	1.930	1.841	1.366	1.262	253	231	0,68	0,60	0,07	0,09	4	6
5	1.823	1.748	1.690	1.690	253	233	0,25	0,70	0,05	0,06	8	2
6	1.431	1.316	1.325	1.247	147	147	0,20	0,20	0,06	0,05	1	1
7	1.191	1.097	838	838	64	42	0,24	0,27	0,06	0,02	1	1
8	3.608	1.511	1.141	1.066	200	195	0,31	0,42	0,08	0,05	2	2
9	20.136	17.966	1.671	1.384	134	107	0,41	0,40	0,06	0,04	8	59

(1)% de mortos Daphnia similis

NA – não avaliado

Tabela 44: Taxas específicas de utilização de oxigênio e porcentagem de inibição no início e final dos ensaios RTA modificados

Teste	Taxa específica de utilização de oxigênio (mgO ₂ /gSSV.hora)			Diferença entre as taxas em relação ao Reator ETE (%)
	Reator ETE	Reator industrial 1	Reator industrial 2	
1i	16,44	11,26	10,07	35,1
1f	12,21	3,92	3,48	69,7
2i	15,93	32,87	33,93	-109,7
2f	14,48	15,41	16,87	-11,5
3i	-	-	-	-
3f	0,41	2,36	1,78	- 404,9
4i	41,18	34,62	35,80	14,50
4f	2,26	4,05	4,20	- 82,52
5i	16,45	32,30	22,00	- 65,0
5f	2,10	4,32	3,28	- 80,9
6i	26,87	26,54	26,54	1,2
6f	1,25	2,07	1,52	- 43,6
7i	22,21	29,57	29,57	- 33,1
7f	3,73	4,29	3,77	- 8,0
8i	12,97	22,77	23,41	- 78,0
8f	6,26	5,49	5,49	12,30
9i	21,04	23,02	23,02	- 9,4
9f	5,82	4,92	4,92	15,46

Nota: i – início do teste f – fim do teste

Verifica-se da tabela 44, que com a introdução do END pré-tratado na condição crítica:

- nos testes 2, 5 e 8, houve aumento da taxa específica de utilização de DQO;
- ocorreu um aumento nas taxas específicas de remoção de nitrogênio amoniacal nos testes 3 a 4;
- houve redução da toxicidade do efluente final da ETE nos testes 3 e 5;
- os efluentes dos testes 6 e 7 não apresentaram toxicidade crônica.
- ocorreu um aumento da taxa específica de utilização de oxigênio nos testes 2, 5 e 7 (início e final do teste); 8 e 9 (início); 3, 4 e 6 (final).

Os testes 2, 5 e 8 poderiam representar uma redução na inibição da matéria orgânica, pois apresentaram aumento nas taxas específicas de utilização de DQO e de oxigênio. No entanto, os resultados de DQO no início dos testes são superiores nos reatores industriais do que no reator ETE. Como dito anteriormente, não há como avaliar a inibição à nitrificação sem os resultados de nitrato. No entanto, no teste 3, em termos de nitrogênio amoniacal, detectou-se 14 mg N-NH₃/L no reator ETE e aproximadamente 5 mg N-NH₃/L nos reatores industriais. As concentrações

deste parâmetro, no início do teste, eram 40 e 45 mg N-NH₃/L nos reatores ETE e industriais, respectivamente. Assim, no caso do recebimento do efluente industrial pré-tratado com CAP, nas condições do teste 3, o efluente final da ETE atenderia a legislação ambiental, o que não ocorre na condição atual. O mesmo não aconteceu com o teste 4.

Concluindo, adsorção ou coagulação, floculação e sedimentação são tecnologias adequadas ao pré-tratamento do efluente industrial para reduzir a toxicidade do efluente da ETE Suzano.

A pesquisa mostrou que a indústria química causa toxicidade no efluente final da ETE Suzano. A metodologia adotada no trabalho indicou que ela é adequada para simular uma condição futura de recebimento de um efluente industrial com pré-tratamento, na condição crítica de máxima vazão deste e mínima da estação. Verificou-se, também, que o ensaio de avaliação da toxicidade refratária modificado reproduziu as condições de tratamento da ETE-Suzano, conforme pode ser visualizado na figura 95. Assim, ele pode ser utilizado como critério para o recebimento de ENDs no sistema público de esgoto.

Figura 95 – Gráfico comparativo entre as remoções de DQO obtidas na ETE-Suzano e no teste de toxicidade refratária modificado

Como as características do efluente industrial variaram significativamente (tabela 42), o número de testes de fracionamento seguidos de ensaios RTA modificado

deveria ser maior, o que não foi possível na época, devido ao término do prazo para conclusão do curso de pós-graduação de minha orientada.

DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS, PRESENTES NO EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE RESINAS DE POLIÉSTER, RESPONSÁVEIS PELA TOXICIDADE AOS MICRORGANISMOS AERÓBIOS

A última pesquisa que a minha equipe realizou na área de recebimento de ENDs no sistema público de esgoto foi uma que tinha por objetivo a avaliação e a identificação da toxicidade em efluente da fabricação de resinas de poliéster. Embora eu não tenha sido orientadora do aluno Roberto A. Caffaro Filho, fui responsável pela concepção do trabalho e participei das etapas referentes ao fracionamento e toxicidade aos micro-organismos aeróbios. Os ensaios de mutagenicidade, realizados com as frações volatilizadas em valores de pH de 3,0 e 11,0, assim como o ensaio de toxicidade em meio anaeróbio com a fração volatilizada em pH 11,0, não foram por mim orientadas, não tem sentido em minha opinião e não serão aqui apresentados.

A “caracterização com base em efeitos” (BRACK, 2003; HEWITT; MARVIN, 2005) é a mais moderna abordagem para a caracterização de uma água residuária perigosa, que envolve testes de fracionamento, bioensaios e análises físico-químicas. Esta pesquisa foi realizada com o objetivo de utilizar este tipo de caracterização para identificar os poluentes presentes em um efluente industrial, responsáveis pela inibição ao sistema aeróbio de tratamento, quando esse é lançado no sistema público de esgoto. A indústria escolhida foi uma produtora de resinas de poliéster, pois há escassez de informações sobre este tipo de água residuária na literatura e quando estas estão disponíveis, apresentam somente os valores dos parâmetros químicos (MERIÇ et al, 1999). Foi dada ênfase ao impacto na estação de tratamento de esgoto em vez da toxicidade refratária, uma vez que eu já tinha feito duas pesquisas com o teste de toxicidade refratária e nenhuma com um teste respirométrico. Escolheu-se o OECD 209 modificado, devido à sua praticidade e rapidez.

Como a maioria das indústrias que geram águas residuárias perigosas, a que foi objeto do presente estudo opera em batelada e trabalha conforme a demanda de mercado. Assim, para que a água residuária utilizada na pesquisa fosse representativa, inicialmente, foi realizado um estudo, durante um ano, para determinar os tipos de resinas produzidas e os processos produtivos envolvidos. Oito diferentes linhas de efluentes foram escolhidas para compor a água residuária da pesquisa, sendo que seis representavam 70% da produção anual e duas (13% da produção) eram selecionadas por seu potencial tóxico, constatado nos ensaios de tratabilidade preliminares. Os efluentes industriais foram misturados de acordo com sua contribuição na produção anual. As características físico-químicas da água residuária produtora de resina de poliéster são mostradas na tabela 45.

Tabela 45 – Características físico-químicas da água residuária da indústria produtora de resina poliéster

Parâmetro	Valor (n=3)
pH	3,0 a 3,1
Sólidos Totais	$386 \pm 15 \text{ mg L}^{-1}$
Sólidos Voláteis	$276 \pm 23 \text{ mg L}^{-1}$
Sólidos Fixos	$60 \pm 10 \text{ mg L}^{-1}$
Sólidos em Suspensão Totais	$4 \pm 1 \text{ mg L}^{-1}$
Sólidos em Suspensão Voláteis	$3 \pm 1 \text{ mg L}^{-1}$
Sólidos em Suspensão Fixos	$1,0 \pm 0,5 \text{ mg L}^{-1}$
Condutividade	$94 \pm 1 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$
DQO	$83.933 \pm 2.050 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$
DBO _{5,20}	$13.508 \pm 793 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$
Material solúvel em n-hexano	$16 \pm 2 \text{ mg L}^{-1}$
Fósforo total	$1 \pm 0 \text{ mg L}^{-1}$
Fósforo reativo	$<0,2 \text{ mg L}^{-1}$
Nitrogênio Amoniacal	$4,7 \pm 0,6 \text{ mg NH}_3 \text{ -N L}^{-1}$
Nitrito	$11 \pm 1 \text{ } \mu\text{g NO}_2^- \text{ -N L}^{-1}$
Nitrogênio Kjeldahl Total	$8 \pm 1 \text{ mg N L}^{-1}$
Fenóis	$122 \pm 4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$

Os seguintes testes de fracionamento foram realizados:

- Neutralização em pH = $7,0 \pm 1,0$ com solução de NaOH;
- Arraste com ar em pH igual a 3,0; 7,0 e 11,0, durante 45 minutos, com vazão de ar de $3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$;
- Adsorção em carvão ativado em pó ($2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 15 horas de tempo de contato e filtração em papel com diâmetro de poro de $1,2 \text{ } \mu\text{m}$;
- Adição de $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de sal de sódio de EDTA e mistura por 10 minutos.

Em seguida a cada teste de fracionamento, as águas residuárias eram submetidas ao teste padronizado OECD 209 (OECD. 1984). A porcentagem de inibição (I) e a redução da inibição pelo fracionamento (IR) foram calculadas, respectivamente, através das seguintes expressões:

$$I(\%) = \left(1 - \frac{TUO_t}{TUO_c}\right) \cdot 100 \quad \text{Equação 34}$$

$$IR(\%) = \left(1 - \frac{I_f}{I_b}\right) \cdot 100 \quad \text{Equação 35}$$

Onde:

TUO_t – taxa de utilização de oxigênio no reator teste

TUO_c – taxa de utilização de oxigênio no reator controle (extrato de levedura e peptona)

I_f – porcentagem de inibição na água residuária submetida ao fracionamento

I_b – porcentagem de inibição na água residuária sem nenhum tratamento.

Os resultados mostraram-se bastante interessantes. Particularmente, após anos de estudo, sou partidária da caracterização com base em efeitos, pois além de representar os efeitos combinados de vários compostos presentes nas águas residuárias industriais complexas, no Brasil, não se tem uma lista de poluentes perigosos que representem o parque industrial. Assim, as caracterizações de amostras líquidas são realizadas, comumente, com base nos poluentes prioritários, regulamentados pela agência ambiental norte-americana, independente do objetivo dessas caracterizações. No entanto, deve-se ressaltar que esta agência, assim como muitas outras de países desenvolvidos, levou em consideração diferentes critérios para a escolha e priorização de tais poluentes, entre eles os resultados de extensos monitoramentos em suas águas superficiais, subterrâneas, efluentes industriais, esgoto sanitário, efluentes de ETEs, etc. Um exemplo de falha desta visão é o resultado do presente estudo, que indicou, como será visto mais adiante, que aldeídos insaturados (congêneres da acroleína), que não são poluentes prioritários, eram os responsáveis pela toxicidade aos micro-organismos aeróbios.

Com a caracterização baseada em efeitos, minimiza-se o tempo gasto em estudos de tratabilidade, baseados na tentativa e erro, muitas vezes por falta de literatura específica sobre uma determinada água residuária perigosa. Esta caracterização fornece, ainda, importantes informações sobre as propriedades das águas residuárias e portanto, das tecnologias para o seu tratamento, através de procedimentos e análises simples, rápidos e de baixo custo. Os resultados não são difíceis de serem interpretados, como mostra a tabela 46. Ela ilustra os resultados dos testes respirométricos realizados com as amostras fracionadas da presente pesquisa.

Tabela 46 – Resultados dos testes respirométricos com a água residuária fracionada.

Fracionamento	TUOt	r²	TUOc	IF (%)	Ib (%)	IR (%)
Neutralização	0,423	0,9991	1,114	62,0	63,7	2,7
Arraste com ar/pH 3.0	0,143	0,9995	0,337	57,6	66,4	13,3
Arraste com ar/pH 7.0	0,154	0,9979	0,337	54,3	66,4	18,2
Arraste com ar/pH 11.0	0,253	0,9969	0,337	24,9	66,4	62,5
Adsorção em carvão ativado em pó e filtração	0,129	0,9998	0,337	61,9	66,4	6,8
Complexação com EDTA	0,399	0,9995	1,114	64,2	63,7	-0,8

r² – coeficiente de determinação

Torna-se evidente desta tabela que a classe de compostos responsáveis pela toxicidade à biomassa aeróbia são voláteis em pH igual a 11,0 e pobremente removidos com arraste com ar em pH 3,0. De fato, os cromatogramas das fases gasosas, obtidos nestes dois valores de pH, sobrepostos, mostram que há compostos orgânicos voláteis em pH igual a 11,0 que não eram detectados em pH igual a 3,0 (figura 96).

Os resultados dos testes realizados com a biomassa adaptada (Tabela 47) confirmaram que o fracionamento com arraste com ar em pH 11,0 removia a toxicidade, mesmo nesta condição.

A figura 97 mostra os cromatogramas da fase gasosa da amostra que foi submetida à aeração em pH igual a 11,0 e o da fase gasosa de uma amostra que foi aerada durante 9 horas de aeração neste pH.

(1) composto volatilizado apenas em pH igual a 3,0. (2) composto volatilizado em ambos os valores de pH e (3) composto volatilizado somente em pH igual a 11,0.

Figura 96 – Sobreposição de cromatogramas das fases gasosas em pH igual a 3,0 (linha azul) e pH igual a 11,0 (linha verde).

Tabela 47- Resultados dos testes respirométricos realizados com as amostras de água residuária fracionadas com arraste com ar em pH 3,0 e 11,0, com biomassa adaptada e não adaptada.

Fracionamento	TUOt	r^2	TUOc	If (%)	Ib (%)	IR (%)
Arraste com ar/pH 3 (biomassa não adaptada)	0,125	0,9983	0,237	47,3	54,3	12,9
Arraste com ar/pH 11 (biomassa não adaptada)	0,164	0,9991	0,237	30,8	54,3	43,3
Arraste com ar/pH 3 (biomassa adaptada)	0,129	0,9989	0,237	45,6	66,0	30,9
Arraste com ar/pH 11 (biomassa adaptada)	0,155	0,9994	0,237	34,6	66,0	47,6

(1) composto volatilizado em pH igual a 11,0 e não encontrado na fase gasosa da amostra aerada por 9 horas. (2) composto volatilizado em pH 11,0 e presente na fase gasosa da amostra aerada por 9 horas.

Figura 97 – Sobreposição de cromatogramas das fases gasosas das amostras submetida à aeração em pH igual a 11,0 (linha verde) e após 9 horas de aeração neste pH (linha azul).

Da análise dos cromatogramas, mostrados nas Figuras 96 e 97, foram selecionados 22 compostos, que foram identificados através da comparação dos seus espectros com os da biblioteca do espectrômetro de massa, como exemplificado para o composto COV# 2 (Figura 98).

Figura 98 - Comparação dos espectros de massas do padrão de 2-metil 2-butenal [M] (no alto) e do COV #2, presente na água residuária (embaixo). O espectro do meio corresponde às diferenças entre os espectros comparados.

A tabela 48 ilustra os 22 compostos selecionados para melhor identificação.

Dos vinte e dois compostos, foram escolhidos aqueles que tinham toxicidade significativa segundo dados de literatura (DIMITROV et al., 2004; KATRITZKY; TATHAM, 2001, KANEKO et al., 1987; NIKNAHAD et al., 2003; BENIGNI; PASSERINI; RODOMONTE, 2003) e/ou que estavam presentes nas emissões gasosas de indústrias produtoras de resina de poliéster (USEPA, 1997f). Obtiveram-se, assim, dez compostos. Para estes, foram calculados os índices de retenção de Kovats (KI) – Tabela 48. Os compostos que apresentaram alto índice de semelhança com a literatura foram: 2-butenal, 2-metil-2-butenal [M], 2-metil-2-butenal [R], 2-pentenal, 2-metil-2-pentenal e 2,4-hexadienal.

Tabela 48 – Índices de retenção de Kovats (KI) calculados e de banco de dados da literatura para os compostos de interesse.

Composto	Nome	CAS	KI calculado	KI banco de dados	Situação
2	2-metil-2-butenal [M]	497-03-0	727	715 ^b ; 724 ^b	Identificado
3	2-butenal (crotonaldeído)	4170-30-3	631	622 ^b ; 629 ^b ; 648 ^b	Identificado
8	2,4-heptadienal	4313-03-5	942	979 ^c ; 980 ^c ; 983 ^d	Tentativamente identificado
10	2-metil-2-propenal	78-85-3	<600 ^a	531 ^b ; 553 ^b	Tentativamente identificado
11	2-metil-2-butenal [R]	1115-11-3	728	722 ^c ; 736 ^d	Identificado
12	2-pentenal	1576-87-0	733	737 ^d	Identificado
13	2-etil-2-butenal	19780-25-7	798	Não encontrado	Tentativamente identificado
15	2-metil-2-pentenal	623-36-9	813	804 ^b ; 808 ^b ; 811 ^b	Identificado
18	2-etilenil-2-butenal	20521-42-0	820	Não encontrado	Tentativamente identificado
20	2,4-hexadienal	142-83-6	884	878 ^b ; 881 ^b ; 883 ^b	Identificado

^a Não calculado devido ao tempo de retenção ser inferior ao do primeiro alceno padrão (C6)

^b <http://webbook.nist.gov>;

^c <http://www.pherobase.com/database/kovats/kovatsindex.php>.; ^d <http://flavornet.org/flavornet.html> (KIs interpolados)

Portanto, os compostos responsáveis pela toxicidade aos micro-organismos aeróbios são aldeídos insaturados (conêgneres da acroleína).

Tabela 49 – Compostos voláteis selecionados para melhor identificação

Composto	Fase gasosa da amostra volatilizada em pH 11,0		Fase gasosa da amostra volatilizada em pH 3,0		Fase gasosa da amostra tratada em pH 11,0		Composto (Biblioteca do espectrômetro de massa)
	Área sob o pico	Tempo de retenção	Área sob o pico	Tempo de retenção	Área sob o pico	Tempo de retenção	
1	223.212.048	23.543	ne	ne	6.066.063	22.900	-
2	127.328.731	4.667	ne	ne	Ne	ne	2-metil-2-butenal [M]
3	123.207.534	2.635	ne	ne	Ne	ne	2-butenal (crotonaldeído)
4	48.802.079	43.904	ne	ne	567.822	43.754	-
5	19.636.129	32.660	ne	ne	Ne	ne	-
6	13.626.734	40.850	ne	ne	ne	ne	-
7	13.297.402	18.528	ne	ne	ne	ne	-
8	12.638.453	18.094	ne	ne	ne	ne	2,4-heptadienal
9	10.290.513	7.320	ne	ne	ne	ne	Propileno glycol
10	9.772.061	1.856	474.687	1.870	1.590.666	1.865	2-metil-2-propenal
11	7.265.271	4.712	ne	ne	ne	ne	2-metil-2-butenal [R]
12	4.956.139	4.864	ne	ne	ne	ne	2-pentenal
13	4.889.193	7.766	ne	ne	ne	ne	2-etil-2-butenal
14	4.792.073	10.410	ne	ne	235.200	10.408	Bi-ciclo [3,1,0] Hexan-3-ona
15	4.295.606	8.543	ne	ne	ne	ne	2-metil-2-pentenal
16	3.707.539	31.844	ne	ne	ne	ne	-
17	3.129.702	10.079	ne	ne	ne	ne	-
18	2.838.783	8.922	ne	ne	ne	ne	2-ethenil-2-butenal
19	2.789.209	22.643	ne	ne	ne	ne	2-etil-4-metil-1-pentanol
20	1.426.953	13.416	ne	ne	ne	ne	2,4-hexadienal
21	1.124.999	41.262	ne	ne	ne	ne	-
22	1.008.896	29.485	NE	ne	ne	ne	-

ne – não encontrado

CONCLUSÃO

A tabela 50 apresenta uma compilação dos aspectos mais importantes e minhas considerações relativas aos testes de toxicidade de sistemas biológicos de tratamento.

Tabela 50- Aspectos gerais dos testes de toxicidade mais usuais aplicados aos processos biológicos de tratamento

Teste de toxicidade	Aplicabilidade	Substrato	Duração do Teste	Considerações sobre o procedimento, representatividade dos resultados ou aplicabilidade do teste
<p>OECD 209 Modificado (VOLSKAY; GRADY, 1988)</p> <p>Princípio do teste: alteração nas taxas de consumo de OD</p>	<p>- Poluentes específicos ou ENDs</p> <p>- Utilizado para avaliação de toxicidade aos micro-organismos aeróbios</p>	Sintético	Cerca de 60 minutos	<ul style="list-style-type: none"> - a concentração de sólidos em suspensão voláteis utilizada no teste é de 75 mg/L, sendo que numa estação de tratamento, o número de células expostas ao poluente tóxico é bem maior, alterando completamente a toxicidade, pois substratos de difícil degradação podem ser biodegradados quando expostos a um grande número de células. Além disso, quando se tem pouca biomassa, a taxa de utilização de oxigênio será reduzida, acarretando erros na medição, já que a leitura de OD é feita 5 e 30 minutos após a introdução da água residuária; - não é levada em consideração a relação alimento/micro-organismos na qual a estação opera; - recomenda-se a leitura de OD cinco e trinta minutos após a introdução da águas residuárias. Cinco minutos podem ser insuficientes para obtenção da linearidade da curva de OD versus tempo e 30 minutos pode ser tempo em demasia para a fase exógena; - não é avaliada a toxicidade de metabólitos; - mede-se a toxicidade da água residuária ou do poluente específico em relação à degradação do substrato sintético, que poderia ser mais bem representado pelo afluente à ETE em estudo; - pelos motivos anteriormente citados, este teste não é indicado para o monitoramento da ETE; - não inclui procedimentos para avaliação da toxicidade do efluente final; - não permite a avaliação do efeito da diluição dos ENDs no sistema de esgoto em estudo. Desta forma, se utilizado como critério de aceitação, apresentará, provavelmente, resultados conservadores; - ressalvadas as limitações inerentes ao teste, pode ser adequado na avaliação preliminar da toxicidade de ENDs quando a estação ainda não estiver construída.

continua

continuação

Teste	Aplicabilidade	Substrato	Duração do Teste	Considerações sobre o procedimento, representatividade dos resultados ou aplicabilidade do teste
<p>Inibição do consumo da Glicose (LARSON; SCHAEFFER, 1982)</p> <p>Princípio do teste: Inibição do consumo de substrato</p>	<p>- poluentes específicos e águas residuárias</p> <p>- utilizado para avaliação da toxicidade aos micro-organismos aeróbios</p>	Glicose	60 minutos	<p>- utiliza um substrato de fácil degradação, que pode se comportar diferentemente na presença de um composto inibidor, quando comparado ao afluente da ETE em estudo;</p> <p>- pelo motivo anteriormente citado, não é aplicado no monitoramento da ETE;</p> <p>- apresenta a necessidade de um cintilador para medição da atividade do ^{14}C, equipamento nem sempre disponível nos laboratórios das ETEs;</p> <p>- utiliza reator em batelada que não possibilita a adaptação do lodo à água residuária, porém permite simular o efeito de uma carga de choque;</p> <p>- é especificada a utilização de inóculo bacteriano proveniente do tanque de aeração de uma ETE, cujo afluente compõe-se de esgoto predominantemente doméstico;</p> <p>- não inclui procedimentos para avaliação da toxicidade do efluente final;</p> <p>- não permite a avaliação do efeito da diluição dos ENDs no sistema de esgoto em estudo. Desta forma, se utilizado como critério de aceitação, apresentará provavelmente resultados conservadores.</p>
<p>Rotíferos (DAMATO, 1997)</p> <p>Princípio do teste: Bioensaio</p>	<p>- poluentes específicos ou águas residuárias;</p> <p>- avaliação de toxicidade no sistema de coleta e monitoramento das fontes de ENDs e do afluente à ETE</p>	Próprio poluente ou água residuária	48 a 96 horas	<p>- assim como todo teste de toxicidade aquática, exige mão de obra qualificada; podem ser utilizados os próprios rotíferos encontrados na estação de tratamento, dispensando a necessidade de aquisição de culturas puras e aumentando a representatividade;</p> <p>- os procedimentos de realização deste teste permitem a avaliação indireta do efeito da diluição dos ENDs no sistema de esgoto em questão.</p>

continuação

Teste	Aplicabilidade	Substrato	Duração do Teste	Considerações sobre o procedimento, representatividade dos resultados ou aplicabilidade do teste
<p>Método Respirométrico de RÖS (RÖS, 1993)</p> <p>Princípio do teste: Alteração nas taxas de consumo de OD</p>	<p>- poluentes específicos</p> <p>- utilizado para avaliação da toxicidade aos micro-organismos aeróbios</p>	Esgoto predominantemente doméstico	Cerca de 60 minutos	<p>- não são especificadas as quantidades de substrato e nem de poluente tóxico, estando o método sujeito a diversos erros nas determinações do oxigênio de saturação, da taxa de respiração endógena, no próprio respirometro ou pela interferência de substrato remanescente no sistema e na determinação dos pontos inicial e final do respirograma;</p> <p>- experiências práticas por mim realizadas na ETE Barueri demonstraram a inviabilidade da aplicação deste teste para águas residuárias, diante da dificuldade de avaliação da toxicidade pela presença de substrato de fácil degradação ou de vários poluentes, em função do período de tempo de medição de OD, que é em torno de 1 hora, podendo ocorrer, por exemplo, o aumento da biomassa pela presença de substrato, tornando difícil a obtenção da condição de oxigênio de saturação no período de tempo especificado;</p> <p>- pelo motivo citado anteriormente, não é indicado para o monitoramento das fontes de ENDs e da ETE, e na avaliação da toxicidade dos sistemas de esgoto;</p> <p>- este teste não inclui procedimentos para avaliação da toxicidade do efluente final.</p>
<p>Respirômetros "on line"</p> <p>CADENA et al.. (1989)</p> <p>Princípio do teste: Alteração nas taxas de consumo de OD</p>	<p>- águas residuárias;</p> <p>- avaliação de toxicidade do afluente à ETE</p>	Substrato sintético	On line	<p>- apresentam as mesmas limitações do método respirométrico de ROS (1993), à exceção da possibilidade de aplicação a águas residuárias;</p> <p>- por serem <i>on line</i>, são adequados ao monitoramento do afluente à ETE e na avaliação do aporte de cargas tóxicas no sistema de coleta. Porém, a utilização de substrato sintético é questionável, assim como a aplicação de reatores específicos, como por exemplo, o filtro biológico do BIOSCAN, para avaliação da toxicidade aos micro-organismos dos processos de lodos ativados;</p> <p>- Não podem ser utilizados como critérios de aceitação de ENDs;</p> <p>- não são adequados à avaliação de toxicidade do sistema de coleta ou das fontes de ENDs, pela necessidade contínua de alimentação do sistema com inóculo da estação em estudo.</p>

continua

continuação

Teste de toxicidade	Aplicabilidade	Substrato	Duração do Teste	Considerações sobre o procedimento, representatividade dos resultados ou aplicabilidade do teste
<p>Fed Batch Reactor – FBR modificado por LEITE (1997)</p> <p>Princípio do teste: Inibição do consumo de substrato e alteração na taxa de utilização específica de oxigênio</p>	<p>- poluentes específicos</p> <p>- determinação de limites locais ou na determinação de um poluente específico que tenha causado toxicidade à ETE</p>	o próprio poluente	3 horas	<p>- exige uma grande bateria de ensaios, já que são retiradas amostras a cada 20 minutos durante três horas para determinação da DQO filtrada e da taxa de utilização de oxigênio, podendo para tanto ser utilizada sonda de OD, acoplada a um microcomputador. Já a concentração de sólidos em suspensão é determinada a cada hora, tendo sido previsto nesse período, caracterização da microbiota, para verificação da representatividade dos resultados encontrados;</p> <p>- a sua aplicação é limitada para águas residuárias com alta concentração de substrato, para que a taxa de alimentação seja superior à de utilização máxima do substrato, razão pela qual é indicado somente para poluentes específicos;</p> <p>- nesta modificação do teste original proposto por ECKENFELDER (1992), foi aumentado o volume do reator para 4 litros para minimizar as variações de volume durante o teste, como também, a determinação da taxa específica de utilização de substrato é realizada com alimentação contínua, aumentando a representatividade dos resultados;</p> <p>- após a determinação das concentrações limites, torna-se questionável a sua utilização no monitoramento das fontes de ENDs, podendo ser efetuado por testes mais simplificados;</p> <p>- pode ser utilizado na determinação da concentração do poluente que causou toxicidade à ETE, após métodos de varredura do afluente ao tanque de aeração para identificação de compostos orgânicos e metais, ou ainda, técnicas de fracionamento.</p>

continua

continuação

Teste de toxicidade	Aplicabilidade	Substrato	Duração do Teste	Considerações sobre o procedimento, representatividade dos resultados ou aplicabilidade do teste
<p><i>Refractory Toxicity Assessment</i> (RTA) Modificado Ferraresi (2001)</p> <p>Princípio do teste: Inibição do consumo de substrato e da nitrificação, alteração nas taxas de utilização de oxigênio, bem como avaliação da toxicidade pela presença de refratários no efluente final</p>	<p>águas residuárias utilizado como critério de aceitação de ENDs, monitoramento das fontes de ENDs e avaliação de toxicidade do sistema de coleta</p>	<p>Efluente primário da ETE</p>	<p>tempo de detenção hidráulico do tanque de aeração a avaliação da toxicidade crônica do efluente final tem duração de 21 dias ou então esta é estimada a partir da toxicidade aguda, que é realizada em 48 ou 96 horas</p>	<ul style="list-style-type: none"> - simula as condições operacionais da ETE: tempo de detenção hidráulico, relação alimento/micro-organismo (A/M), concentração de sólidos em suspensão voláteis (SSV) no tanque de aeração e carga orgânica afluente; - são realizadas análises de DQO, série nitrogenada, sólidos em suspensão, além da determinação da taxa de utilização de oxigênio. No ensaio realizado por FERRARESI (2001), foram coletadas amostras a cada hora. Porém, para utilização deste teste como critério de aceitação, acredita-se ser suficiente uma amostra no início e outra no final do teste; - inclui avaliação da toxicidade do efluente final com <i>Ceriodaphnia dubia</i>; ao considerar a máxima relação entre as vazões de água residuária e do efluente primário à ETE, simula o efeito de uma carga de choque, como também o efeito da diluição do END no sistema de esgoto em estudo; - as modificações propostas em relação ao teste modificado por BOTTS et al. (1994), incluem o volume do reator (10L), manutenção da relação alimento/micro-organismos, caracterização da microbiota e avaliação de várias diluições do END, de forma a possibilitar uma tomada de decisão mais rápida na implantação de unidades de pré-tratamento ou nortear as ações emergenciais ou corretivas para o enquadramento da fonte de END em avaliação; - pela concepção do teste, não tem sentido a sua utilização no monitoramento da ETE; - pode ser utilizado na avaliação da toxicidade do sistema de coleta e transporte de esgoto, porém acredita-se na maior facilidade do teste originalmente proposto pela USEPA (1989b), já que o objetivo é somente a avaliação da toxicidade relativa das amostras coletadas, para identificação de fontes de poluentes refratários; - este teste, como também o modificado por BOTTS et al. (1994), é mais indicado para sistemas onde a ETE já esteja operando. Isto porque ele depende do conhecimento do tempo de detenção hidráulico no tanque de aeração, da relação alimento/micro-organismos e da proporção entre as vazões afluentes à estação e do END em avaliação.

continua

continuação

Teste de toxicidade	Aplicabilidade	Substrato	Duração do Teste	Considerações sobre o procedimento, representatividade dos resultados ou aplicabilidade do teste
<p>Teste proposto por YOUNG; TABAK(1993)</p> <p>Princípio do teste: Avaliação da toxicidade de poluente específico através da redução da % de metano no gás produzido, da influência do poluente na degradação de um substrato sintético e da degradação do poluente específico em meio anaeróbio</p>	<p>poluentes específicos e somente para avaliação da toxicidade aos processos anaeróbios de tratamento</p>	<p>Sintético (etanol)</p>	<p>Indeterminado; depende das características do lodo e do poluente</p>	<ul style="list-style-type: none"> - permite avaliar os efeitos de um poluente específico à decomposição anaeróbia de um substrato sintético, não representando portanto a situação real; - não há experiências existentes da utilização do mesmo como critério de aceitação; - os procedimentos podem ser aplicados somente a poluentes específicos; - como critérios de aceitação poderiam ser utilizados os procedimentos estabelecidos no nível 1; - o tempo para a realização de todo o teste pode ser elevado; - envolve uma cinética complexa e de difícil compreensão; - envolve a determinação dos subprodutos da degradação anaeróbia; - necessita de cromatógrafo à gás para determinação da porcentagem de metano presente no gás produzido; - é questionável a sua utilização para avaliação da digestão anaeróbia, já que utiliza o etanol como substrato. Neste caso, seria mais adequado o uso de lodo adensado. Porém, o desconhecimento da cinética do mesmo dificulta uma posterior modificação deste teste
<p>Teste proposto por Penna (1994)</p> <p>Princípio do teste: Determinação da atividade metanogênica do lodo</p>	<p>utilizado para avaliação da inibição de um poluente específico à digestão anaeróbia do lodo</p>	<p>Lodo adensado</p>	<p>Em média 10 a 20 dias, dependendo, no entanto, das características do lodo e do poluente</p>	<ul style="list-style-type: none"> - permite avaliar os efeitos na digestão anaeróbia do lodo; - não há experiências existentes na utilização do mesmo como critério de aceitação de END; - o tempo de duração do teste pode ser relativamente longo; - o equipamento utilizado no teste é simples e de baixo custo, à exceção de cromatógrafo para determinação da porcentagem de metano presente no gás produzido; - a coleta de lodo do digestor deve ser criteriosa para garantir a homogeneidade da amostra.

continua

continuação

Teste de toxicidade	Aplicabilidade	Substrato	Duração do Teste	Considerações sobre o procedimento, representatividade dos resultados ou aplicabilidade do teste
<i>Refractory Toxicity Assessment</i> (RTA) originalmente proposto pela USEPA (1989b e 1999b) Princípio do teste: avaliação da toxicidade pela presença de refratários no efluente final.	- Águas residuárias; - Rastreamento das fontes de toxicidade no sistema público de esgoto	Efluente primário da ETE	- O tempo de teste é calculado de forma a manter constante a relação alimento/micro-organismos entre as amostras coletadas - a avaliação da toxicidade crônica do efluente final tem duração de 21 dias ou então esta é estimada a partir da toxicidade aguda, que é realizada em 48 ou 96 horas	- Este teste, desenvolvido pela USEPA, tem por objetivo a avaliação da toxicidade do efluente final da ETE, pela presença de refratários. Tem sido empregado nas atividades de rastreamento do sistema de coleta para identificação das fontes possivelmente responsáveis pela toxicidade refratária; - se a biomassa apresentar toxicidade, deve-se utilizar biomassa de outra ETE ou cultura sintética, que não é representativa da ETE - o teste avalia apenas a toxicidade pela presença de refratários no efluente final.

continua

conclusão

Teste de toxicidade	Aplicabilidade	Substrato	Duração do Teste	Considerações sobre o procedimento, representatividade dos resultados ou aplicabilidade do teste
<p>Microtox® (MICROBICS CORPORATION, 1992)</p> <p>Princípio do teste: bioensaio</p>	<p>- águas residuárias e poluentes específicos</p> <p>- utilizado na avaliação de toxicidade do sistema de esgoto e monitoramento do afluente e efluente à estação de tratamento</p>	<p>Próprio poluente ou água residuária</p>	<p>em média 30 minutos, sendo o efeito de compostos orgânicos observado em 5 minutos e 15 minutos para metais pesados</p>	<ul style="list-style-type: none"> - apesar de o teste ser simples e rápido, utiliza bactéria marinha, que não é representativa do meio bacteriano presente no sistema de lodos ativados ou águas doces superficiais; - não pode ser aplicado a efluentes coloridos; - como a salinidade da amostra deve ser aumentada, pode haver precipitação de metais pesados, interferindo portanto na avaliação da toxicidade da água residuária; - a bioluminescência diminui com o tempo, requerendo um controle preciso da duração do teste. Por este motivo é fixado o tempo de exposição, o que se apresenta como mais uma limitação do Microtox, já que a toxicidade varia com o tempo de exposição; - a princípio, o teste não é aplicado somente para sistemas de lodos ativados; - diante das limitações anteriormente especificadas, torna-se extremamente questionável a sua utilização como critério de aceitação de ENDs e respectivo monitoramento das fontes. Em último caso, pode ser utilizado como indicador do aporte de cargas tóxicas ao sistema, desde que feita a calibração do mesmo com um dos demais testes específicos ao sistema aeróbio.

3.2.3.4. Considerações sobre as metodologias disponíveis para proteção do sistema de coleta e transporte de esgoto, saúde e segurança de operadores

Para proteção do sistema de coleta, saúde e segurança de operadores contra descargas tóxicas, inflamáveis ou explosivas, as seguintes metodologias foram propostas pela USEPA (1987b), baseadas em inspeções de pontos estratégicos do sistema de coleta e transporte de esgoto, devidamente ancoradas em atividades de monitoramento dos efluentes industriais. Isto porque a grande maioria dos poluentes de interesse neste aspecto é não conservativa, dificultando os trabalhos de alocação e determinação de limites locais a partir de equações de balanço de massa:

- monitoramento do limite de explosividade com a determinação das concentrações de poluentes explosivos/inflamáveis nos locais de interesse e comparação com as concentrações limites obtidas da conversão dos Limites de Explosividade (LE)⁵ pela utilização da equação da Lei de Henry;
- monitoramento do “*headspace*”⁶, com a determinação das concentrações dos compostos orgânicos voláteis na fase gasosa, que deverão ser inferiores ao limite equivalente a 300 ppm de hexano;
- monitoramento do ponto de fulgor dos poluentes descarregados no sistema
- monitoramento das concentrações de compostos orgânicos voláteis nos locais de interesse e comparação com as concentrações limites de vapores tóxicos obtidas da conversão dos critérios de toxicologia humana, pela utilização da Lei de Henry.

Caso sejam verificados níveis em desacordo com os padrões de segurança e saúde especificados, o órgão responsável pela operação do sistema deverá impor concentrações limites aos usuários, derivadas destes dados de monitoramento por meio do cálculo das remoções requeridas nas descargas industriais contendo os poluentes de interesse.

⁵ O Limite de Explosividade (LE) de um composto é definido como a mínima concentração na fase gasosa que ocasiona explosão ou inflamabilidade na presença de uma fonte de ignição (USEPA, 1987).

⁶ O Headspace é definido como o espaço livre entre a tampa e o nível do líquido num frasco.

Deverão também ser monitoradas as concentrações de poluentes potencialmente corrosivos, como também as condições de pH e temperatura, visando à integridade dos sistemas de coleta e transporte de esgoto e a segurança de operadores.

Complementam o rol de atividades propostas pela USEPA, levantamento das condições de escoamento nas tubulações, revisão geral dos procedimentos, avaliação do cumprimento às normas de segurança do trabalho pelos operadores e a realização de treinamentos.

A exemplo das dificuldades apontadas para determinação dos limites locais para proteção das águas e do sistema biológico de tratamento, observa-se que a metodologia que emprega a técnica do monitoramento do “*headspace*” da amostra é a única que supera a necessidade de conhecimento e caracterização prévia de todo o universo de fontes potenciais, como de padrões de qualidade pré-estabelecidos poluente a poluente. Nesse sentido, verifica-se que para a determinação do Limite de Explosividade e do ponto de fulgor, como também o emprego da metodologia que se baseia no monitoramento das concentrações de compostos orgânicos voláteis, tendo como base os limites toxicológicos existentes, são necessárias análises poluente a poluente, que além de não considerar os efeitos sinérgicos, pressupõe uma caracterização detalhada dos efluentes lançados no sistema e por sua vez, a necessidade do levantamento dos compostos prioritários ao sistema em estudo, conforme discussão anterior.

Na hipótese do programa de monitoramento indicar concentrações perigosas de compostos voláteis, deverão ser mais bem investigadas as fontes contribuintes e se necessário, estabelecidas concentrações limites para as mesmas, determinadas a partir das atividades de monitoramento na região de interesse.

3.2.4. PROPOSTA DE CRITÉRIOS DE RECEBIMENTO DE ENDS PARA O SISTEMA PÚBLICO DE ESGOTO DA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO

Em função da análise crítica da legislação ambiental vigente e das metodologias existentes para definição de critérios de aceitação de ENDs; das considerações sobre experiências internacionais; das práticas de recebimento de ENDs adotadas pela SABESP, que opera as ETEs da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP); das particularidades do sistema em questão e principalmente, dos resultados de pesquisas desenvolvidas pela minha equipe, apresento as diretrizes para um programa de recebimento de ENDs no sistema público de esgoto da RMSP, diferente daquele proposto em Morita; Sapia (2003).

3.2.4.1. Diagnóstico do Sistema Público de Esgoto

Inicialmente, será feito o diagnóstico do sistema de coleta, transporte e tratamento de esgoto, conforme segue:

a) Avaliação da Estação de Tratamento de Esgoto:

Nesta fase, deverá ser verificado o atendimento aos critérios de qualidade ambiental, segurança e saúde ocupacional previstos na legislação ou normatização vigente, como também dos lodos gerados em função da utilização pretendida. É importante ressaltar que devem ser realizadas medições de substâncias voláteis (orgânicas e inorgânicas) na atmosfera da ETE para avaliação da saúde ocupacional dos operadores e funcionários.

b) Avaliação do sistema de coleta e transporte de esgoto:

Neste caso, será utilizada a metodologia proposta por Delatorre Junior (2005). Inicialmente, para a verificação dos danos físicos, será feita uma análise do banco de dados de ocorrências de manutenções e nos arquivos contendo os relatórios fotográficos de Inspeção Por Circuito Fechado de TV da concessionária de saneamento. Estes dados serão correlacionados com as fontes de ENDs do banco de dados da CETESB. Nos locais onde esta correlação não for possível, deverão ser realizadas inspeções ou se necessário, vídeos-filmagem. Medidas com o explosímetro devem ser feitas no sistema de coleta e transporte de esgoto, principalmente, nas áreas de influência dos postos de recebimento de ENDs e de

grande concentração industrial, nas estações elevatórias e no entorno dos postos de gasolina.

3.2.4.2. Estruturação de Banco de Dados do Sistema

Esta etapa deverá ser realizada concomitantemente ao diagnóstico do sistema público de esgoto.

Todas as informações das fontes de ENDs e do sistema público de esgoto deverão estar num banco de dados em plataforma temporal, georeferenciados, com:

- **dados cadastrais do sistema de coleta e transporte de esgoto**, que possibilitem a visualização do sistema, com localização dos poços de visita, postos de recebimento, estações elevatórias, locais de extravasamentos, obras concluídas, em andamento e a executar; fontes de ENDs; áreas com concentração industrial; áreas sujeitas a manutenções frequentes e críticas em termos de explosividade e inflamabilidade;
- **dados cadastrais dos postos de recebimento**, com informações sobre os usuários cadastrados e características quali-quantitativas dos lançamentos efetuados;
- **informações sobre o sistema de tratamento de esgoto, corpo d'água receptor, efluente e lodo gerado**, com dados sobre as eficiências de tratamento; ocorrências de inibição nos tanques de aeração ou nos digestores, toxicidade no efluente final, problemas de saúde com operadores; práticas operacionais adotadas para sanar tais ocorrências; atendimento aos padrões de emissão e de qualidade estabelecidos na legislação ou normatização vigente; dados sobre a quantidade e qualidade do lodo gerado e sobre a emissão de compostos orgânicos voláteis; resultados de auditorias internas ou externas.
- **dados cadastrais das fontes de ENDs** e respectiva caracterização dos efluentes contendo:
 - informações cadastrais da empresa;
 - informações sobre as matérias-primas;
 - Informações sobre os produtos;
 - informações sobre o processo industrial;

- balanço hídrico de água;
- pontos de geração de águas residuárias;
- caracterização quantitativa e qualitativa das águas residuárias;
- descrição dos sistemas de pré-tratamento e características do efluente pré-tratado;
- resultados das campanhas de automonitoramento ou auditorias realizadas.

3.2.4.3. Rastreamento das fontes responsáveis pelos problemas detectados no diagnóstico

No caso do diagnóstico indicar problemas, as fontes responsáveis deverão ser rastreadas através das seguintes metodologias, em função do problema identificado:

a) no caso de toxicidade no efluente tratado:

As fontes serão rastreadas pelos testes RTA, séries I e II da USEPA (1999b), com diferentes amostras do sistema de coleta e transporte de esgoto;

b) no caso de redução de eficiência de remoção de matéria orgânica na ETE:

Esta redução na eficiência de remoção de matéria orgânica pode ser causada por:

- Flotação do lodo primário ou redução da eficiência de remoção de sólidos em suspensão no decantador primário. Neste caso, serão rastreadas as fontes que contêm óleos e graxas, hidrocarbonetos do petróleo, ftalatos, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares e PCBs.
- Intumescimento filamentososo do lodo. As fontes de ENDs que causam este problema na ETE, normalmente, são as que contêm alta concentração de matéria orgânica de fácil biodegradação, material solúvel em n-hexano, sulfatos e sulfetos.
- inibição aos micro-organismos aeróbios: neste caso, o rastreamento das fontes pode ser realizado pelo teste com rotíferos ou OECD 209 modificado (apenas para “*screening*”) e teste RTA modificado por Ferraresi (2001) para as amostras do sistema de coleta e transporte que apresentaram inibição.

c) No caso de redução da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal:

As fontes deverão ser rastreadas com a coleta de amostras do sistema de coleta e transporte de esgoto e aplicação do teste RTA modificado por Ferraresi (2001)

d) No caso de redução de inibição da digestão anaeróbia do lodo:

Neste caso, o rastreamento poderá ser feito com o teste de avaliação da atividade metanogênica do lodo adaptado por Penna (1994) associado ao teste RTA proposto por Ferraresi (2001);

e) no caso de verificação de qualidade inadequada do lodo para a disposição pretendida e problemas de saúde dos operadores devido à volatilização de compostos: o rastreamento será feito através de busca pelos poluentes em desacordo no banco de dados das fontes de ENDs.

3.2.4.4. Definição de alternativas de pré-tratamento e implementação de ações corretivas

Detectadas as fontes responsáveis pelos problemas levantados no diagnóstico, deverá ser solicitada a implementação de ações emergenciais (no caso de explosão ou inflamabilidade) e corretivas para enquadramento dos ENDs aos critérios de aceitação pré-estabelecidos para fontes novas (a seguir, descritos), sob o risco de suspensão dos lançamentos. Nos casos de problemas na ETE, podem ser empregados testes de fracionamento e RTA modificados por Ferraresi (2001) para definição de alternativas de pré-tratamento, a exemplo do que foi feito na dissertação de Roseli Dutra Spósito.

3.2.4.5. Critérios de aceitação para novas fontes

Sugerem-se os seguintes critérios para novas fontes de ENDs:

- pH entre 6 e 10;
- temperatura < 40 °C;
- materiais sedimentáveis até 20 mL/L em teste de 1 hora em cone de Imhoff;
- ausência de óleos e graxas visíveis e concentração máxima de 150 mg/L de substâncias solúveis em hexano;
- ausência de material fibroso que possa causar obstrução na tubulação;

- concentração de sulfeto inferior a $1,0 \text{ mgS}^{2-}/\text{L}$;
- concentração de sulfato inferior a $1000 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{L}$.
- vazão e carga orgânica compatíveis com a capacidade do sistema de tratamento;
- somatória das concentrações de todos os compostos orgânicos presentes no *headspace* deve ser inferior ao limite equivalente a 300 ppm de hexano;
- atender aos critérios do teste *Refractory Toxicity Assessment* modificado por Ferraresi (2001);
- atender aos critérios do teste de avaliação da atividade metanogênica do lodo proposto por Penna (1994);
- atender aos limites locais, a serem desenvolvidos para o lodo, de acordo com a disposição pretendida;
- ausência de águas pluviais em qualquer quantidade.

Como será necessária a determinação de limites locais e diante da dificuldade inicial de se estabelecer o universo de todas as fontes potenciais de ENDs a serem interligadas ao sistema público, sugere-se na fase inicial da implementação dos critérios de recebimento, um fator de segurança alto, por exemplo 50%, que será reduzido gradativamente com a ampliação dos índices de atendimento de tratamento de esgoto, até um valor mínimo de 10% (USEPA, 1987b).

3.2.4.6. Monitoramento do sistema de coleta, transporte e tratamento de esgoto

O monitoramento do sistema deve contemplar as seguintes unidades:

- Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) e respectivo corpo receptor, incluindo os lodos e efluentes gerados;
- Sistema de coleta e transporte de esgoto;
- Postos de Recebimento de ENDs;
- Fontes de ENDs.

Quanto ao monitoramento do sistema de coleta e transporte de esgoto, cabem os seguintes comentários:

- A determinação do número de pontos a serem amostrados e a frequência de amostragem depende do tamanho da área de contribuição e, principalmente, do número de fontes de ENDs interligadas ao sistema; porém são definidos os seguintes critérios para determinação da rede de amostragem:
 - pontos sistemáticos de monitoramento, para acompanhamento e identificação de alterações das características dos efluentes lançados no sistema;
 - rede coletora e estações elevatórias em áreas de concentração industrial;
 - interceptores e emissários;
 - estações elevatórias finais ou de médio a grande porte.
 - pontos aleatórios de monitoramento ao longo do sistema de coleta. Caso um ponto aleatório de monitoramento passe a apontar problemas continuamente, esse ponto passará a integrar a rede de monitoramento sistemática.
 - para o Posto de Recebimento, além do monitoramento aleatório dos lançamentos, propõe-se que seja efetuada a amostragem na tubulação de saída do tanque-pulmão ou da baia de pré-tratamento, se existente. Caso contrário, deverá ser escolhido um ponto da rede coletora imediatamente à jusante e um imediatamente à montante do posto de recebimento.

Propõe-se ainda o automonitoramento das fontes de ENDs interligadas à rede ou cadastradas para lançamento de efluentes nos postos de recebimento, monitoramento este devidamente ancorado em um programa de auditoria da concessionária responsável pela operação do sistema.

As pequenas e microempresas ficam dispensadas deste automonitoramento, devendo a frequência da auditoria, ser definida a partir dos resultados do monitoramento do sistema de coleta, transporte e tratamento de esgoto.

3.2.4.7. Considerações sobre os Postos de Recebimento

Para o bom funcionamento do sistema deverá ser prevista, já no início da implementação dos critérios de recebimento, a construção de pelo menos 2 tanques-pulmão em cada Posto de Recebimento de ENDs, de forma a minimizar os efeitos de cargas de choque ao sistema.

A construção de centros de recepção com baias de pré-tratamento poderá ser uma alternativa adicional no controle dos lançamentos de ENDs, podendo neste caso apresentar-se ainda como uma opção para as fontes destes, diante da ausência de corpos receptores adequados ou área disponível para implantação de unidades de pré-tratamento requeridas em função dos critérios de aceitação pré-definidos, ou então, pelo alto custo da implantação dessas unidades em função das pequenas vazões observadas.

O centro poderá ter diferentes baias com unidades de pré-tratamento, tais como flotadores com ar dissolvido; tanques de precipitação química; tanques para coagulação, floculação, sedimentação; unidades de arraste com ar, etc. Ele poderá ser controlado por um sistema computadorizado para garantia do correto encaminhamento dos ENDs para as unidades de pré-tratamento existentes. Quando um caminhão-tanque aproximar-se do centro de recepção, um sensor implantado na estrada de acesso, detectará um sinal do *transponder*, instalado quando o caminhão é cadastrado para utilização do centro de recepção de efluentes. O *transponder* registrará todos os detalhes de identificação, incluindo o nome do motorista, o número de registro do veículo e a natureza do efluente que foi previamente autorizado. Estes dados aparecerão imediatamente na tela do microcomputador do centro, o qual identificará uma baia apropriada para o lançamento do efluente.

Cada baia terá um sistema de detecção por infravermelho acoplado a um sensor na sua entrada. Caso seja verificado que o veículo não é apropriado à referida baia, um sinal visual será mostrado e a válvula do sistema de recepção permanecerá fechada. Quando o caminhão-tanque encaminhar à baia correta, a válvula abrirá automaticamente e o próprio motorista efetuará o lançamento do efluente. Na saída do veículo, o sinal do *transponder* acionará o sistema de controle de fechamento da válvula e gerará uma fatura para envio à indústria.

Para prevenir a incidência de casos de motoristas não registrados, será realizada uma verificação regular e aleatória dos veículos antes da entrada no centro de recepção.

Haverá também uma lagoa de emergência, com capacidade suficiente para armazenar um volume correspondente a 24 horas, visando à segurança operacional do sistema.

Além do centro de recepção, há também a necessidade de implantação de um controle efetivo, em conjunto com a CETESB, do trajeto “origem-destino” dos caminhões que transportam os ENDs para os Postos de Recebimento, sendo proposto para este caso:

- o cadastramento pela CETESB dos transportadores de ENDs e dos postos de recebimento. Os autorizados receberão *smart-cards*;
- emissão pela CETESB, após análise, de autorização para a fonte lançar um END num determinado posto de recebimento. A autorização deverá ser gravada em um *smart-card* e será entregue ao responsável pela fonte;
- No momento da retirada do resíduo da fonte geradora pelo transportador, serão registradas as informações sobre o END tanto no *smart-card* correspondente à fonte geradora quanto no do transportador;
- Quando o END for lançado no posto de recebimento, proceder-se-á o registro tanto no *smart-card* do transportador quanto do posto de recebimento.

Todas as informações contidas nos cartões serão enviadas para uma central. A qualquer momento, os fiscais da CETESB poderão interceder na operação e verificar as informações declaradas contidas nos cartões. A conformidade do processo será denotada pela igualdade das informações referentes a uma mesma transação contidas nos diferentes cartões (gerador, transportador e local de disposição).

Sobre este assunto, em 2000, participei do grupo da CETESB, que elaborou um projeto para controle do transporte de resíduos por *Smart Card*, cujas características são exatamente às mencionadas anteriormente. As tecnologias utilizadas na concepção da solução foram:

- *Java Card*: para a identificação das agências da CETESB; fontes geradoras; transportadores e locais de disposição e para a descrição dos tipos e quantidades de resíduos, tanto no momento da coleta nas fontes geradoras quanto da entrega nos locais de disposição;
- *Transponder*: colocado nos caminhões, responsáveis pelo transporte, e com antenas espalhadas pela cidade, para assegurar a presença física do caminhão nos locais de disposição dos resíduos e permitir rastrear o veículo pela cidade;
- Internet: utilizada como meio de comunicação e centralização de dados;
- *Plug-in*: software com possibilidade de atualização *on line*, para inclusão de novas regras e conceitos.

A figura 99 ilustra a arquitetura do sistema proposto por Frederic Stiebler Couto, coordenador do Projeto, inovador à época.

Foi realizado um piloto tecnológico: o hardware e o software foram instalados na CETESB e foi feita uma demonstração real da arquitetura da tecnologia de informação recomendada. Em julho de 2001, para continuação do projeto, foi proposto um “Programa Integrado para Modernização e Melhoria do Controle de Resíduos Não Domésticos no Estado de São Paulo”, mas infelizmente as gestões posteriores não tiveram intenção de implantá-lo.

Figura 99 – Arquitetura do sistema proposto para o controle do transporte de resíduos não domésticos no Estado de São Paulo.

4. PREVENÇÃO À POLUIÇÃO (PIOTTO, 2003)

A partir da percepção da degradação ambiental e da escassez de recursos naturais, teve início um processo lento, que instigou mudanças nas empresas e nos governos, sobrepondo-se à visão imediatista, baseada em políticas de curto prazo e meramente financeira.

A filosofia da abundância de recursos e da capacidade ilimitada da Terra em absorver e diluir os impactos ambientais foi a base para o desenvolvimento industrial. Os problemas ambientais eram evitados por meio de migrações, do uso da capacidade dispersiva (ar e água) e da concentração e disposição no solo de resíduos (EUROPEAN ENVIRONMENTAL AGENCY - EEA, 2001)

Todas essas alternativas mostraram-se ineficientes em longo prazo, como ficou notório com problemas de bioacumulação, contaminação de solo e de sedimentos com resíduos radioativos ou tóxicos, como aqueles contendo bifenilas policloradas (PCBs).

A etapa seguinte, com início na década de 60 do século XX, foi marcada pelo uso do conceito da tecnologia a serviço do meio ambiente com uma visão corretiva, também denominada *end-of-pipe* (fim de tubo). Embora esse conceito tenha permitido minimizar impactos ambientais, não atuava nas causas do problema, mas nas suas consequências. Além disso, de certa forma, transferia-se o problema ambiental. Um exemplo clássico deste problema é a geração de subprodutos, como lodo e/ou filtrados contaminados, resultantes do processo de tratamento de águas residuárias.

A sustentabilidade requer o uso mais eficiente dos recursos naturais, menor geração de resíduos, fontes alternativas de energia, mudanças dos hábitos de consumo, reutilização e reciclagem de produtos, entre outros. Há que se dissociar a relação quase direta de crescimento econômico com o uso de recursos naturais, e uma das ferramentas para isso é a ecoeficiência, termo criado pelo *World Business Council For Sustainable Development* (WBCSD), em 1992, e definido como a produção e entrega de bens e serviços a preços competitivos, que satisfaçam as necessidades

humanas, promovendo qualidade de vida, enquanto que, progressivamente, são reduzidos os impactos ambientais e a intensidade do consumo de recursos naturais em todo o ciclo de vida, em consonância com a capacidade estimada da Terra em prover estes recursos e absorver os impactos (UNEP, 2001b).

Segundo o WBCSD, todos os segmentos da sociedade são responsáveis pelo progresso. As empresas exercem um papel fundamental, incorporando as mudanças e aceitando os desafios. Da mesma forma, os governos e a sociedade civil também têm um importante papel a desempenhar. Essa composição de atores e seus papéis, rumo à sustentabilidade, está mostrada a seguir, como os doze elementos-chave para um futuro sustentável (WBCSD, 2000a).

Líderes de governo e de trabalhadores:

- Estabelecer objetivos associados à macroeconomia, que possam ser traduzidos como critérios para o desenvolvimento sustentável;
- Integrar políticas públicas e medidas que visem ao fomento da ecoeficiência, eliminando, por exemplo, subsídios, e tornando mais efetivas as taxas para as empresas ambientalmente inadequadas;
- Fortalecer e estimular os acordos, as políticas internacionais, os mercados, os sistemas financeiros, visando à otimização no uso de recursos naturais, à minimização das emissões e à redução nas desigualdades.

Líderes da sociedade civil e de associação de consumidores:

- Estimular os consumidores a escolher produtos e serviços que sejam produzidos de forma sustentável e ecoeficiente;
- Apoiar medidas políticas que visem a criar condições para privilegiar a ecoeficiência.

Educadores:

- Incluir os conceitos de sustentabilidade e de ecoeficiência nas escolas secundárias e nas universidades, fomentando a pesquisa e projetos.

Investidores e analistas de mercado:

- Reconhecer e estimular a sustentabilidade e a ecoeficiência, por meio de critérios específicos de financiamento;
- Ajudar a divulgar, para o mercado financeiro, as empresas líderes que se destacam pelo seu desempenho ambiental;
- Promover o desenvolvimento de ferramentas de avaliação de sustentabilidade, visando a sua disseminação no mercado financeiro, bem como a promover os benefícios da ecoeficiência.

Líderes de negócios:

- Integrar a ecoeficiência nas suas estratégias de negócios (parte operacional, inovação de produtos e marketing);
- Reportar e divulgar, de forma transparente, os resultados relativos à sustentabilidade e à ecoeficiência da empresa para as partes interessadas;
- Suportar o estabelecimento de políticas que visem a premiar e a estimular a ecoeficiência.

4.1. DIMENSÕES DA ECOEFICIÊNCIA

Considerando-se a estreita relação entre sustentabilidade e economia, as sete dimensões da ecoeficiência, aplicáveis para toda empresa que forneça produtos e serviços, modifique processos ou qualquer outra ação que tenha correlação com o meio ambiente, são as seguintes:

- Reduzir a intensidade do consumo de materiais em produtos e serviços;
- Reduzir a intensidade do consumo de energia em produtos e serviços;
- Reduzir a dispersão de poluentes tóxicos;
- Promover a reciclagem;
- Maximizar o uso de recursos renováveis;
- Estender a durabilidade dos produtos;
- Aumentar a intensidade do uso de produtos e serviços (como no programa suíço de locação e compartilhamento de carros, que permitiu o uso mais racional do transporte, aumentou o uso do transporte público e reduziu o consumo de combustíveis).

Desta forma, assumindo que os produtos e serviços fornecidos permitam o desenvolvimento econômico, eles serão mais eficientes do ponto de vista ambiental, à medida que utilizem mais dimensões da ecoeficiência e/ou sejam mais efetivos na sua utilização individualmente (WBCSD, 2000b).

Atualmente, a forma de “fazer negócios” é profundamente diferente daquela utilizada há cerca de 30 anos. A gestão ambiental nas empresas não pode mais focar somente o controle local dos impactos ambientais associados ao processo produtivo, mas tem de ser estendida a toda a cadeia produtiva, desde matérias-primas até o descarte e disposição final dos resíduos.

Passa, também, a ser importante na gestão ambiental das empresas modernas, o relacionamento com a sociedade, que cada vez mais está envolvida nas questões ambientais (IGC, 2001).

4.2. FERRAMENTAS DA ECOEFICIÊNCIA

As principais ferramentas da ecoeficiência são:

4.2.1. PRODUÇÃO MAIS LIMPA, OU PREVENÇÃO À POLUIÇÃO:

Define-se como “produção mais limpa”, a aplicação contínua de uma estratégia integrada e preventiva em processos, produtos e serviços, visando a aumentar a eficiência global, reduzindo os riscos aos seres humanos e ao meio ambiente.

Em processos produtivos, a produção mais limpa implica na conservação de matérias-primas e energia, eliminação de insumos tóxicos e redução da quantidade e da toxicidade das emissões e dos resíduos.

Em produtos, ela envolve reduzir os impactos negativos durante todo o ciclo de vida do produto, desde o consumo de matérias-primas até a sua disposição final.

Nos serviços, implica a adoção de estratégias que incorporem aspectos ambientais na concepção e na entrega de serviços (UNEP, 2001a).

4.2.2. ANÁLISE DE CICLO DE VIDA (ACV):

O conceito de ciclo de vida é baseado na abordagem do “berço ao túmulo”, na qual cada etapa do ciclo de vida de um produto (extração e processamento de matérias-primas, fabricação, transporte, distribuição, reutilização ou reciclo, tratamento e disposição dos resíduos) apresenta impactos econômicos e ambientais associados.

De acordo com a *ISO – International Organization for Standardization*, a ACV é uma técnica de avaliação de aspectos e impactos potenciais associados com um produto, por meio da:

- Compilação de um inventário de todas as entradas e saídas do sistema;
- Avaliação dos impactos potenciais associados com essas entradas e saídas;
- Interpretação dos resultados do inventário e dos impactos em relação aos objetivos do estudo.

4.2.3. AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO AMBIENTAL

O conceito de ecoeficiência contém dois importantes ingredientes: a economia e a sustentabilidade. A sua implementação requer a mensuração do desempenho ambiental, considerando-se essa “mistura” de ingredientes. Transcrever isto em números é um dos grandes desafios da sustentabilidade.

Segundo o WBCSD, os indicadores ambientais devem seguir os seguintes princípios (WBCSD, 2000b):

- Ser relevantes para a proteção do meio ambiente, para a saúde humana e para a qualidade de vida;
- Informar e servir de base para os tomadores de decisão, quanto ao desempenho ambiental de uma organização;
- Reconhecer a diversidade de negócios;

- Promover a comparação e permitir acompanhar a evolução ao longo do tempo;
- Ser bem definidos, de fácil mensuração e verificação;
- Ser de fácil compreensão e significativos para todas as partes interessadas;
- Abranger todos os processos de uma empresa ou organização, incluindo produtos e serviços, enfocando principalmente os processos que estão sob seu controle e gestão direta e
- Reconhecer outros aspectos importantes do negócio, como os fornecedores e o uso dos produtos durante a sua abordagem.

4.2.4. RELATÓRIOS DE DESEMPENHO AMBIENTAL.

O *slogan* usado nos negócios “*Do good and let it be known*” – Faça bem e divulgue – tem sido aplicado pelas empresas européias para divulgar o seu desempenho ambiental (INEM, 2001).

Há mais de uma década, as empresas vêm enfrentando a pressão dos investidores, comunidade, consumidores e órgãos de controle, para divulgar informações relativas ao seu desempenho ambiental, bem como os aspectos relacionados à saúde ocupacional (CEFIC, 1998). Os primeiros relatórios ambientais corporativos voluntários datam da década de 80 do século XX.

Já na década de 90, a União Européia, por meio da diretiva 90/313/EEC – “*Freedom to access to environmental information*” - tornou compulsório o fornecimento ao público das informações mantidas pelos órgãos de controle ambiental. Em 1996, a diretiva do IPPC - *Integrated Pollution Prevention and Control* - 96/61/EC – obrigou as indústrias com alto potencial poluidor a medirem e divulgarem as emissões atmosféricas, efluentes líquidos e resíduos sólidos. Além disso, a cada três anos, o inventário de resíduos deve ser publicado (DEFRA, 2001).

Como consequência das demandas regulatórias, a indústria química européia, por exemplo, publicou em 1993, o primeiro manual orientativo para divulgar o desempenho ambiental (CEFIC, 1998).

A Dinamarca também estabeleceu, em 1995, a obrigatoriedade de fornecimento de informações ambientais, por intermédio da iniciativa denominada: “*Green Accounts Act*” (EPA-Danish, 2000).

Nos Estados Unidos, surgiram demandas legais para o levantamento e a divulgação de informações ambientais relacionadas à utilização e emissão de substâncias químicas perigosas e aquelas relativas aos custos para o atendimento às exigências legais e/ou recuperação de passivos ambientais (REPETTO; AUSTIN, 2000).

Desde então, muitas iniciativas estão sendo tomadas, no sentido de definir formas e padrões para estes relatórios, destacando-se os das seguintes organizações:

- *UNEP- United Nations Environmental Program;*
- *GRI-Global Reporting Initiative;*
- *CERES-Coalition for Environmentally Responsible Economies;*
- *PERI-Public Environmental Reporting Initiative;*
- *WBCSD- World Business Council for Sustainable Development;*
- *FEE- Fédération des Experts Comptables Européens;*
- *DEFRA - Department for environment, food and rural affairs.*

4.2.5. SISTEMAS DE GESTÃO AMBIENTAL.

Um sistema de gestão ambiental pode ser definido como uma estrutura organizacional que inclui responsabilidades, práticas, procedimentos, processos e recursos necessários para gerir os aspectos ambientais relacionados ao negócio, garantindo, ao mesmo tempo, conformidade com suas políticas e com as expectativas das partes interessadas (FIVE WINDS INTERNATIONAL, 2000).

Para ser efetivo, deve buscar a otimização do uso de recursos naturais e minimizar os impactos ambientais, enquanto mantém a viabilidade econômica do negócio. Este sistema deve ser integrado à gestão da empresa, em vez de ser admitido como um “esforço” paralelo, e tratado separadamente (TAMURA, 1999)

Nos últimos anos, houve o reconhecimento maior destes sistemas, devido à difusão de padrões internacionais certificáveis para a gestão ambiental, como a ISO 14001.

Em 1998, um grupo de trabalho do Programa Nacional de Prevenção à Poluição da USEPA elaborou um documento, que discutiu a questão da prevenção à poluição e suas implicações na norma ISO 14001. Embora o grupo reconheça inúmeros aspectos positivos nesta norma, ele identificou os seguintes aspectos negativos:

- A norma é voltada para a gestão e não para o desempenho ambiental e, neste sentido, ela não demanda sua melhoria, medida por meio de indicadores ambientais;
- A definição do termo “prevenção à poluição” não distingue a prevenção do controle da poluição. Segundo o documento, ela falha por não destacar explicitamente a redução na fonte, prioritariamente a outras alternativas, como reutilização e reciclagem, tratamento e disposição final;
- Baixa demanda relacionada à comunicação com as partes interessadas, deixando para a empresa o poder de definir sua abrangência e forma;
- A questão de confidencialidade das auditorias;
- “Propaganda” distorcida da norma, exagerando a sua utilidade e abrangência.

A partir destas observações, o grupo fez algumas recomendações, dentre elas: treinar os auditores e demais atores envolvidos na certificação em prevenção à poluição; explicitar a redução na fonte, como primeira estratégia para prevenir a poluição, e apresentar maior envolvimento e transparência com as partes interessadas (USEPA, 1998).

De certa forma, o trabalho do grupo evoluiu para uma proposta de um sistema integrado de gestão ambiental, com uma abordagem mais ampla, voltada para a prevenção à poluição, e que também considera os critérios de DfE –*Design for Environment* e de responsabilidade pós-consumo. Como consequência, em 2000, foi publicado um guia para implementação do sistema integrado, cuja formatação está alinhada com o conceito de PDCA (**P**-Plan; **D**-Do; **C**-Check; **A**-Act) - já empregado nas normas da série ISO (USEPA, 2000b).

Em paralelo ao encaminhamento dado pela agência de proteção ambiental norte-americana, várias modificações e inclusões estão sendo discutidas nos comitês da ISO, relacionadas aos padrões ambientais.

Além da ISO, existem outros sistemas de gestão que podem ser usados nas indústrias, alguns criados por um determinado segmento e outros mais generalistas. Eis alguns exemplos deste tipo de sistemas de gestão:

- *Responsible Care* – Atuação responsável - Sistema de gestão integrada de saúde, segurança e meio ambiente, voltado para a indústria química.
- *STEP (Strategies for Today's Environmental Partnership)* - Estratégias ambientais para as corporações – Programa de gestão integrada de saúde, segurança e meio ambiente para indústrias do setor petroquímico americano.
- *EMAS – European EcoManagement and Audit Scheme* – Sistema Europeu de Gestão e Auditoria Ambiental – Padrão europeu de gestão ambiental.
- *BS 7750 – UK- British Standard* – Sistema de gestão ambiental inglês.

Segundo o grupo de trabalho internacional que analisou os desafios globais da ecoeficiência (FIVE WINDS INTERNATIONAL, 2000), os quatro fundamentos que devem nortear um sistema de gestão ambiental são:

- **Orientação** – Toda a organização deve identificar claramente os objetivos e as metas da gestão ambiental, que deverão estar alinhados com a política ambiental;
- **Compromisso** – Deve haver o comprometimento de todos os membros da organização, no sentido de realizar as ações necessárias para uma eficiente gestão ambiental. Este compromisso é baseado nos valores da organização e na integração dos mesmos em todas as atividades da empresa, assim como na responsabilidade da alta direção;
- **Recursos** – A organização deve ser capaz de prover recursos humanos, materiais e financeiros para o cumprimento dos objetivos e metas e para suportar a gestão ambiental;
- **Aprendizado contínuo** – o aprendizado da organização permite a evolução contínua da gestão ambiental, assim como o estabelecimento e o atendimento dos objetivos e metas. Este processo é facilitado por intermédio

do monitoramento do desempenho ambiental, da efetiva comunicação com as partes interessadas – indivíduos afetados pelo desempenho ambiental da corporação - e da revisão crítica feita pela alta direção.

Estes fundamentos permitem a gestão mais efetiva dos aspectos e impactos ambientais que, por sua vez, permitem a melhoria contínua alinhada com as diretrizes da empresa.

4.2.6. CONTABILIDADE AMBIENTAL

O termo contabilidade ambiental tem vários usos e significados. Nos últimos anos, o uso da contabilidade ambiental na gestão das empresas está sendo revisto como uma ferramenta que pode:

- Identificar as áreas nas quais ocorrem os custos ambientais;
- Fornecer informações que suportem os tomadores de decisão em relação às questões ambientais;
- Identificar e estimar custos relacionados aos riscos ambientais associados a novos projetos e aquisições;
- Estimar custos relativos às mudanças nos requisitos legais, taxação e subsídios;
- Redesenhar a avaliação de desempenho da empresa, de forma a incluir o desempenho ambiental;
- Identificar as novas categorias de custos relacionadas às contingências e passivos ambientais (GRAY; 2001).

4.3. CONTEXTUALIZAÇÃO DAS MINHAS LINHAS DE PESQUISA EM PREVENÇÃO À POLUIÇÃO E PRINCIPAIS PROJETOS DESENVOLVIDOS EM INDÚSTRIAS

O Subprojeto 2 do *Projeto Watershed Management 2000* (item 3.2.1.1), intitulado Negociação de conflitos ambientais com envolvimento de setores sociais - uma experiência com o setor cerâmico de Santa Gertrudes e Região, introduziu-me na produção mais limpa, que alterou completamente minha visão. Constatei que estava equivocada na linha de pesquisa sobre tratamento de águas residuárias contendo poluentes perigosos, uma vez que não me preocupava com a redução na fonte e nem com os resíduos sólidos gerados no tratamento (lodos). Era a visão fragmentada e de curto prazo que eu tinha recebido durante a minha formação. Os poluentes perigosos ficavam concentrados nos lodos e seu tratamento tornava-se extremamente complexo e muitas vezes, economicamente não suportável. Além disso, estes resíduos tratados, mesmo que dispostos de uma forma adequada em aterro industrial, após anos, poderiam tornar-se uma área contaminada. Assim, em 2000, iniciei duas novas linhas de pesquisa: ecoeficiência em indústrias e usos benéficos de lodos de estações de tratamento de água.

A seguir, descreve-se o subprojeto 2 e seus principais resultados.

NEGOCIAÇÃO DE CONFLITOS AMBIENTAIS COM ENVOLVIMENTO DE SETORES SOCIAIS. UMA EXPERIÊNCIA COM O SETOR CERÂMICO DE SANTA GERTRUDES E REGIÃO

A bacia do Rio Corumbataí foi escolhida para o desenvolvimento de um projeto de demonstração de prevenção à poluição e reabilitação de uma área contaminada com metais pesados, utilizando a negociação de conflitos com a participação dos setores envolvidos – *multistakeholders* (CANADIAN STANDARD ASSOCIATION, 1996) como forma integrada para se encontrar soluções de consenso. Aplicada com sucesso no Canadá, esta metodologia é dividida em quatro fases, a saber:

- Avaliação da necessidade de envolvimento dos setores sociais;
- Planejamento das atividades;

- Implementação do plano;
- Monitoramento do processo.

Fase I: avaliação da necessidade de envolvimento dos setores

O afloramento da Formação Corumbataí no Estado de São Paulo propiciou a instalação de muitas indústrias cerâmicas na região de Santa Gertrudes - que abrange os municípios de Cordeirópolis, Ipeúna, Iracemápolis, Limeira, Piracicaba, Rio Claro e Santa Gertrudes - e forma o maior pólo cerâmico do país, que abrigava na época da execução do projeto, 41 fábricas do setor, que respondiam por 45% da produção nacional e 71% da produção paulista de revestimentos cerâmicos (ASPACER, 2003). A produção do pólo em 2003 foi de aproximadamente 238 milhões de metros quadrados de pisos.

O pólo cerâmico de Santa Gertrudes respondia em 2003, por 23% do volume de exportação nacional de revestimentos cerâmicos, sendo a América do Sul, o Mercosul e a África, os principais mercados consumidores (BNDES, 2001).

A abundância de argila, matéria-prima básica da indústria cerâmica, no município de Santa Gertrudes, viabilizou a instalação da maior parte das indústrias do pólo nesta cidade - 16 fábricas. Neste município, extraía-se argila e quando esta se exauria, a lavra era suspensa e as cavas, abandonadas, passando-se a exploração para as áreas no entorno. Algumas cavas foram preenchidas pela água do lençol freático ao longo do tempo, formando assim, o que se denomina hoje, “Região dos Lagos de Santa Gertrudes”, situada na porção mais à montante da bacia hidrográfica do Córrego da Fazenda Itaqui, abrangendo uma área aproximada de 144 ha. O córrego é subafluente do Rio Corumbataí, manancial que serve a sete municípios do interior paulista e beneficia uma população de mais de 650 mil habitantes. A localização e uma vista geral da região dos lagos são mostradas na figura 100.

Figura 100 – Localização e vista geral da região dos lados de Santa Gertrudes
Fonte: CETESB (1997a)

Até meados da década de 80, as ações da CETESB concentravam-se prioritariamente na Grande São Paulo e Baixada Santista. No interior do Estado, sua atuação contemplava, basicamente, o licenciamento das fontes poluidoras. Com a migração das indústrias para o interior, a CETESB passou a trabalhar de maneira mais descentralizada, incrementando as ações corretivas junto às fontes de poluição. Foi assim no setor cerâmico, cujo adensamento na região de Santa Gertrudes ocorreu na década de 80 do século XX. Em 1989, em vistoria de rotina na região, a CETESB constatou o lançamento de águas residuárias provenientes das indústrias cerâmicas na Rodovia Washington Luís. As análises das amostras destas águas indicaram altas concentrações de metais pesados (zinco, cádmio e chumbo). Em decorrência disto, a agência ambiental paulista autuou todas as indústrias. Como consequência, elas implantaram sistemas de tratamento de águas residuárias.

Em 1995, a CETESB exigiu de todas as indústrias da região, a destinação adequada de seus resíduos sólidos, e por esta razão, os mesmos passaram a ser imediatamente estocados nas próprias fábricas, até que se definisse uma destinação adequada e/ou reutilização.

Em 1997, a agência ambiental paulista coletou amostras de água, sedimentos dos lagos e peixes e concluiu, dos resultados das análises, que havia um elevado grau de contaminação nos sedimentos e pequeno teor de chumbo nas vísceras dos peixes, ainda não comprometendo o consumo. Neste mesmo ano, o órgão ambiental avaliou o solo da região e descobriu que este apresentava teores de até 2 g Pb/kg, 4 mg Cd/Kg e 820 mg Zn/kg. No entanto, não era possível encontrar os responsáveis pela contaminação, pois se descobriu que as cavas abandonadas tinham sido locais de deposição de resíduos no passado.

Ainda em 1997, a região dos lagos de Santa Gertrudes foi escolhida como piloto do Projeto Watershed Management 2000, pelas seguintes razões:

- O problema ambiental não podia ser resolvido rapidamente pela metodologia de controle convencional, uma vez que não era possível encontrar os responsáveis pela contaminação;
- O problema estava restrito a uma área conhecida e já havia um diagnóstico preliminar da situação;
- O rio Corumbataí, que recebe influência direta da região de Santa Gertrudes, era o único manancial de abastecimento da cidade de Piracicaba, que possuía cerca de 350.000 habitantes no início do projeto;
- O município de Santa Gertrudes dependia economicamente das indústrias implantadas na região, isto é, uma paralisação na atividade cerâmica representaria um problema social significativo para a população;
- O pólo de Santa Gertrudes tinha grande importância nos cenários estadual e nacional;
- Pela inexistência de legislação sobre áreas contaminadas.

Fase II: Planejamento das atividades

a) Escolha dos *stakeholders*

O ponto chave para o sucesso dos processos com *multistakeholders* é a identificação dos participantes. Para tanto, faz-se necessário responder algumas questões, entre as quais: Quem precisa ser envolvido? Quem tem conhecimento sobre o problema? Quem sofrerá as consequências do projeto? Quem sofrerá os impactos se os problemas continuarem como estão ou se uma mudança ocorrer? Quem sofrerá os impactos positivos e negativos do projeto? Quem pode causar impacto no resultado final? Quem terá seus interesses afetados?

Uma abordagem de início é chamada de “trabalho em rede” ou abordagem “bola de neve”. Começa com a participação de pessoas que podem ter algum conhecimento sobre o assunto: as afetadas diretamente pelo problema, comunidades formais e líderes de grupos de interesse. Estas indicam outras pessoas que devem ser envolvidas ou que possam contribuir para o entendimento da situação, dos problemas e de suas possíveis soluções. Dialoga-se, então, com estes líderes informais e da comunidade, formando uma lista de *stakeholders*. Continua-se este processo até que se comece a ouvir os mesmos nomes repetidamente.

No Projeto Corumbataí Cerâmicas, além dos órgãos estaduais (Secretarias de Meio Ambiente e da Saúde, CETESB, Instituto e Fundação Florestal) e municipais (prefeitura de Santa Gertrudes), as partes envolvidas no processo de negociação representavam os mais diversos interesses, dada a abrangência de ocupação da área em questão: indústrias, residências, chácaras de lazer, pesqueiros, criação de animais, cultivo de frutas e legumes, etc.

b) Planejamento das atividades

Na fase de planejamento, participaram do projeto somente os representantes do Estado (Agência ambiental de Piracicaba da CETESB e Coordenadoria de Planejamento da SMA) e do setor cerâmico (SINCER – Sindicato das Indústrias do Mobiliário e das Cerâmicas de Santa Gertrudes). Estes foram treinados por consultores canadenses em metodologia de negociação de conflitos com o

envolvimento de *multistakeholders*. Tal treinamento tinha por objetivo formar facilitadores dentro das instituições.

Em março de 1998, ocorreu o primeiro grande encontro com todos os ceramistas, onde foram apresentadas as premissas da metodologia, estabelecendo-se as bases para o trabalho conjunto entre os setores público e privado. Ficou definido, a partir dessa reunião, que deveria ser criado um instrumento de referência, no qual estivessem contempladas as diretrizes norteadoras das ações futuras, ou seja, um documento que representasse os interesses das partes envolvidas.

Assim, foram elaborados dois protocolos de intenções, que foram amplamente discutidos entre os *stakeholders* até então envolvidos, culminando com as suas assinaturas em setembro de 1998. O primeiro protocolo foi assinado pelas 41 fábricas integrantes do pólo cerâmico de Santa Gertrudes, visando implantar um Programa de Prevenção à Poluição e o segundo, pelas 16 fábricas então existentes no município de Santa Gertrudes, tendo por escopo a recuperação e a reabilitação da região dos lagos contaminados. Para consecução deste objetivo, foram definidas as seguintes etapas:

- elaboração de diagnóstico ambiental complementar da área dos lagos e definição de atividades imediatas, de curto e de médio prazo a serem implementadas;
- elaboração de plano de remediação e/ou revegetação, conforme ações definidas na primeira etapa e
- execução do plano de ação e de intervenção.

A definição do papel de cada parte interessada foi feita, principalmente, com base nas obrigações legais, mediante consenso entre os participantes do projeto.

Os impactos das decisões tomadas no projeto foram avaliados na mesa de negociação, à luz de dados técnicos e padrões legais existentes. Foram, também, levados em consideração os anseios da população local.

Na fase de planejamento, não foi possível dimensionar os recursos financeiros necessários ao desenvolvimento de todas as etapas do projeto, devido à dificuldade

de se detalhar as atividades a serem realizadas, uma vez que dependiam de consenso.

A divisão da carga de trabalho entre as partes interessadas foi feita conforme surgiam as demandas e se identificava o grupo mais adequado para realizá-las. O essencial era sempre contar com o engajamento de todos, visando o cumprimento dos objetivos do projeto. Isto talvez tenha sido o maior desafio: manter as pessoas motivadas e comprometidas por um longo período de tempo, tendo que superar alterações no comando das instituições (Estado, empresas, entidades, mudança de proprietários na área atingida, etc.), mudanças de interesses e disputas posicionais.

Fase III – Implementação do que foi planejado

As atividades constantes dos protocolos foram implementadas de acordo com os cronogramas e na sequência apresentada a seguir:

Em 1998:

- SMA e CETESB organizam e realizam o primeiro grande encontro com o setor cerâmico.
- SMA e as indústrias da região assinam dois Protocolos de Intenções.
- É criado o grupo gestor para a coordenação dos trabalhos constantes nos Protocolos de Intenções. Tal grupo foi formado por representantes da CETESB, da SMA, das indústrias cerâmicas e do Sindicato das Indústrias de Construção do Mobiliário e de Cerâmicas de Santa Gertrudes.
- Iniciam-se as discussões entre as partes interessadas (Estado, ceramistas e população de Santa Gertrudes) para definição do uso da área após sua recuperação;
- Início da implementação do projeto de Prevenção à Poluição (P2) nas indústrias, segundo metodologia descrita em Cetesb (2004).

Em 1999:

- SMA lança o primeiro número do jornal Corumbataí News, que tinha por objetivo transmitir às partes interessadas, numa linguagem apropriada, o problema, a solução proposta, as alternativas de uso futuro da área, buscando a contribuição para o gerenciamento do problema.
- CETESB treina 136 funcionários das indústrias participantes do projeto em técnicas de prevenção à poluição.
- Técnicos da CETESB iniciam as 57 visitas às indústrias para identificação das oportunidades de P2. Nesta etapa, houve a colaboração dos técnicos do SENAI – Unidade de São Bernardo do Campo;
- CETESB realiza reunião com ceramistas e fornecedores de matérias-primas para a indústria cerâmica, visando à substituição dos produtos perigosos.
- Identificadas as oportunidades de P2 pelas equipes da CETESB e do SENAI.
- Técnicos da SMA iniciam a revegetação nas nascentes da Região, seguindo o modelo proposto por Giannotti et al. (2000), que se baseia em levantamentos fitossociológicos realizados em matas mesófilas semidecíduas da região, especificamente na Fazenda São José, Rio Claro (PAGANO.; LEITÃO FILHO; SHEPHERD, 1987), na Estação Ecológica de Ibicatu, Piracicaba (CUSTÓDIO FILHO et al., 1994) e às margens do rio Passa Cinco, Ipeúna (RODRIGUES, 1991).

Em 2000:

- Ceramistas contratam firma de consultoria para realizar o diagnóstico geoambiental da região;
- Técnicos da CETESB, do Sindicato e ceramistas priorizam a implantação das oportunidades de P2 identificadas.
- SMA traz consultores canadenses para avaliar o diagnóstico e as medidas de remediação propostas para a área.
- Indústrias iniciam a implementação das oportunidades de P2 priorizadas.

Em 2001:

- Visando institucionalizar o Projeto Corumbataí Cerâmicas no Sistema Ambiental Estadual, é criado um Grupo de Trabalho, através da Resolução SMA nº. 2 de 20 de fevereiro de 2001 (ESTADO DE SÃO PAULO, 2001).
- Por solicitação da SMA/CETESB, ceramistas instituem o Fundo Ambiental para despesas com o Projeto. A contribuição de cada empresa é proporcional à produção, no valor de R\$ 0,0025/m² de revestimento produzido.
- Ceramistas contratam firma de consultoria para realizar o levantamento planialtimétrico da região dos lagos, por solicitação da SMA/CETESB;
- Ceramistas fazem o levantamento das medidas de P2 já implantadas;
- SMA prepara e entrega aos ceramistas o Termo de Referência para elaboração do projeto de contenção de erosão e drenagem da microbacia do córrego da Fazenda Itaqui;
- CETESB faz levantamento dos proprietários dos lotes da região dos lagos;
- Técnicos da SMA e da CETESB preparam e entregam aos ceramistas o Plano de Intervenção, destinado à remediação da área dos lagos;
- SMA solicita à Secretaria de Saúde do Estado de São Paulo, a realização de um diagnóstico do grau de contaminação da população que vive e trabalha na região dos lagos, além da implementação de ações mitigadoras;
- SMA solicita o projeto básico de drenagem da área ao Departamento de Estradas de Rodagem;
- CETESB realiza campanha de amostragem de águas superficiais e subterrâneas, solo e sedimentos para confirmar o diagnóstico realizado pela empresa de consultoria contratada pelos ceramistas;
- Ceramistas sinalizam e cercam a área (297.960,4 m²) por exigência da SMA/CETESB;
- SMA prepara e entrega aos ceramistas o Termo de Referência para contratação do projeto do Parque Temático;
- Com base no Termo de Referência do Projeto de Contenção de Erosão da Microbacia do Córrego da Fazenda Itaqui, preparado pela SMA, a prefeitura de Santa Gertrudes solicita recursos ao Fundo Estadual de Recursos Hídricos (FEHIDRO) para realizar as obras, sendo a contrapartida das indústrias cerâmicas;

- Prefeitura de Santa Gertrudes notifica todos os proprietários da região dos lagos, que utilizam água subterrânea, para solicitarem outorga dos poços ao DAEE.

Em 2002:

- Ceramistas contratam projetos de obras emergenciais constantes no Plano de Intervenção da SMA/CETESB, que consistem, basicamente, do desassoreamento da calha principal do córrego da Fazenda Itaqui e no alteamento de seus taludes. SMA dá suporte técnico para a aprovação deste projeto no DAEE;
- CETESB desenvolve metodologia de monitoramento e detecção de fluoreto (principal poluente atmosférico emitido pelas indústrias cerâmicas) em amostras vegetais;
- SMA faz o monitoramento do plantio realizado nas nascentes;
- FEHIDRO aprova Projeto de Contenção de Erosão da Microbacia da Fazenda Itaqui;
- Equipe técnica da SMA constata injúrias foliares nas espécies plantadas em área de preservação permanente de um dos lagos da região;
- CETESB realiza levantamento dos resultados obtidos com a implantação das medidas de P2;
- CETESB elabora o “Projeto Ambiente da Gente” para sensibilizar a comunidade de Santa Gertrudes para os aspectos ambientais.
- Ceramistas contratam projeto para remediação de solo contaminado da “área detalhe” (local mais contaminado), conforme especificado no Plano de Intervenção da SMA/CETESB.
- Secretaria da Saúde realiza um estudo comparativo de morbi-mortalidade de Santa Gertrudes e Charqueada, abrangendo o período de 1996 a 2000;
- CETESB e Secretaria da Saúde realizam campanha de amostragem conjunta para avaliação da qualidade das águas de poços de abastecimento das cerâmicas e residências, bem como de minas situadas na região dos lagos;
- Secretaria da Saúde interdita poços da região, exigindo dos proprietários monitoramento sistemático da água;

- Secretaria da Saúde realiza campanha de amostragem no leite, verduras, banana, peixe e ovos coletados na área contaminada;
- Secretaria da Saúde inicia estudo epidemiológico na região e realiza coletas de sangue dos residentes da região dos lagos;
- CETESB entrega relatório sobre as causas das injúrias foliares observadas nas espécies plantadas pela SMA em área de preservação permanente.
- Ceramistas realizam o desassoreamento da calha principal do córrego da Fazenda Itaqui (2048 metros de extensão) e alteamento dos seus taludes para evitar transbordamento nas épocas de cheias e consequente arraste de poluentes da área contaminada para o curso d'água;
- Secretaria da Saúde proíbe a pesca nos lagos e solicita monitoramento contínuo dos pescadores;
- CETESB implementa o “Projeto Ambiente da Gente”, com a realização de palestras, reuniões e cursos para diretores, professores, coordenadores de escolas e sociedade civil organizada, treinando um total de aproximadamente 300 pessoas.
- CETESB realiza uma campanha de amostragem e os ceramistas mais duas para avaliar o impacto do desassoreamento do córrego da Fazenda Itaqui na qualidade da água. São coletadas amostras de água e de sedimentos.
- CETESB realiza estudo com plantas bioindicadoras para avaliar os efeitos dos fluoretos presentes na atmosfera. Os técnicos da CETESB expuseram 27 indivíduos de *Cordyline terminalis*, distribuídos em nove pontos de amostragem (três indivíduos por ponto, sendo cinco em área urbana e quatro na Região dos Lagos). Estes pontos coincidiam com os utilizados num estudo de avaliação da quantidade de fluoretos na atmosfera, que estava sendo desenvolvido pelo Setor de Amostragem e Análise do Ar da CETESB. As plantas ficaram expostas ao ambiente no período de 15 dias, mesmo tempo em que o monitoramento da qualidade do ar foi realizado.
- SMA autua a Cerâmica Santa Gertrudes por não ter cumprido o Termo de Compromisso de Recuperação Ambiental na íntegra;
- Ceramistas concluem as obras emergenciais de drenagem e o projeto para remoção da área detalhe.
- Prefeitura de Santa Gertrudes inicia as obras de contenção de erosão.

- Secretaria da Saúde inicia análise de risco na região.
- Ceramistas entregam o relatório “Avaliação de área contaminada para fins de cubagem, em Santa Gertrudes, SP”, constante do plano de intervenção. SMA e CETESB avaliam o relatório e propõem a remoção do solo até o horizonte com nível de chumbo de 200 mg/kg. Exige que esta atividade seja realizada no período de abril a junho de 2003 (época de estiagem).
- SMA solicita ao prefeito de Santa Gertrudes complementação no projeto de contenção de erosão, ora em execução.

Em 2003:

- CETESB obriga, por meio da autuação, a Cerâmica Santa Gertrudes para remediar o talude construído nas imediações da fábrica. Esta área é a quarta mais contaminada da região.
- Com base no Plano de Intervenção da SMA/CETESB, é realizada a remoção de cerca de 3500 toneladas de solo do local denominado “área detalhe”, que é a mais contaminada de toda Região dos Lagos, segundo as investigações realizadas. O solo removido é reutilizado no processo industrial.

Fase IV – Monitoramento do Projeto

Para esta fase, foram estabelecidos os seguintes indicadores:

- Para o Programa de Prevenção à Poluição: redução nas quantidades de resíduos sólidos e líquidos gerados; redução da energia utilizada; número de inovações tecnológicas implementadas, número de funcionários treinados em P2 e número de matérias-primas perigosas substituídas.
- Para avaliar a integração entre diferentes órgãos governamentais e setores produtivos para a resolução de um problema ambiental: número de instituições envolvidas e número de profissionais participantes do Projeto por instituição;
- Para avaliar o grau de comprometimento da saúde da população: número de pessoas contaminadas;

- Para avaliar a eficácia das obras de drenagem na contenção da exportação de metais para outras sub-bacias: monitoramento da qualidade da água à jusante da região dos lagos de Santa Gertrudes (ponto de amostragem da rede de monitoramento da CETESB no rio Corumbataí)
- Para a revegetação em áreas de preservação permanente: alturas das espécies pioneiras e não pioneiras.

Os seguintes resultados foram obtidos com o Projeto de 1999 a 2003:

a) Integração entre diferentes órgãos governamentais e setores produtivos para a resolução de um problema ambiental, evidenciada pela participação efetiva dos seguintes profissionais:

- **Da Secretaria de Estado do Meio Ambiente**

Dione Mari Morita
Luiza Saito Junqueira Aguiar
Elídio Alves de Souza
Osni T. de Aguiar

Irene Tosi Ahmad
Márcia Calamari
Irineu Sugahara

Primo A. F. Neto
Francisco Van Acker
Vicente Luiz Curcio

- **Da CETESB**

José Ferreira Assis
Dorothy Carmen P. Casarini
Lucília Nunes
Mateus S. dos Santos
Moraci G. de Oliveira
Alfredo Carlos Cardoso Rocca

José Eduardo Bevilacqua
Júlia Alice A C. Ferreira
Mara M. G. Lemos
Maria da Glória Figueiredo
Paulo S. Fernandes

Rodrigo Coelho Fialho
Cláudio Luiz Dias
Marie Y. V. Quaresma
Lucila Ramos Ferrari
Elaine M. Kistemann

- **Da Secretaria do Estado da Saúde**

Luiz Sérgio Valentim
Arnaldo Mauro Elmec
Fátima Hangai
Luiz Alberto Buschinelli Carneiro

- **Do Instituto Florestal**

Araci A. da Silva
Edegar Gianotti
Finê T. Rocha
Nelson L. N. Barbosa

- **Da Prefeitura de Santa Gertrudes**

Prefeito João Carlos Vitti
Celso Cresta

- **Do Sindicato das Indústrias de Construção do Mobiliário e de Cerâmicas de Santa Gertrudes**

Marcelo A. Piva

João Carlos Buschinelli

- **Representantes das Indústrias**

Acroindústria de Pisos Ltda.
 Cerâmica Buschinelli Ltda.
 Cepar – Indústria e Comércio de Pisos;
 Smaltcolor – Indústria e Comércio Ltda.
 Cerâmica Formigrês Ltda.
 Cedasa Indústria e Comércio de Pisos Ltda.
 Incopisos Indústria e Comércio de Pisos Ltda.
 Cerâmica A. Paraluppi – Santa Gertrudes Ltda.

Nova São Joaquim Produtos Cerâmicos Ltda.

Paraluppi e Paraluppi Ltda.
 Cerâmica Santa Gertrudes Ltda.
 Imperial Indústria de Cerâmica Ltda.

Buschinelli e Cia. Ltda.

Santa Gertrudes Indústria Cerâmica Ltda.
 Cerâmica Almeida
 Cerâmica Paraluppe Ltda.

Ceral Pisos e Revestimentos Ltda.
 Cecol Cerâmica Cordeirópolis Ltda.

Cecaf Cerâmica Carmelo Fior Ltda.
 Ruy R. da Rocha Produtos Cerâmicos Ltda.

Cerâmica Rocha Ltda.
 Cerâmica Terranova Ltda.
 Carbus Indústria e Comércio Ltda.
 Indústria Cerâmica Fragnani Ltda.
 Cerâmica Ibicor Ltda.
 Irmãos Paraluppi Ltda.
 Unicer União Cerâmicas Ltda.
 Industrial Cerâmicos Fortaleza Rio Claro Ltda.
 Compar Construção, Pavimentação e Rodovias Ltda.
 Cerâmica Cristofoleti Ltda.
 Pisos Wenzel do Brasil Ltda.
 Art Pisos no Rio Claro e Comércio de Produtos Cerâmicos Ltda.
 Cerâmica Ferreira Indústria e Comércio Ltda.
 Lef Pisos e Revestimentos Ltda.
 Colombini Ltda.
 Cerâmica Alfagrês Indústria e Comércio Ltda.
 Cerâmica Batistella Ltda.
 Bosqueiro Indústria de Produtos Cerâmicos Ltda.
 Unigrês Revestimentos Cerâmicos

b) Diagnóstico detalhado do grau de comprometimento ambiental da área (águas superficiais e subterrâneas, solo, sedimentos e peixes dos lagos), realizado pela CETESB (1997a, 1997b e 1997c), HIDRO AMBIENTE (2000), SILVA (2001), CETESB (2001c), CETESB (2002a) e GEO-INF (2002), que permitiu chegar às seguintes conclusões:

- A região dos lagos de Santa Gertrudes estava sujeita a um intenso processo de erosão, que causa a exportação de metais de um local para outro;
- As águas superficiais apresentaram concentrações de chumbo (< 0,1 a 30 µg/L) e boro (<0,02 a 54 mg/L) acima dos padrões de qualidade estipulados para a classe 2 pela Resolução CONAMA nº 20 (BRASIL, 1986),
- O solo apresentou teores de chumbo (15 a 34.706 mg/kg), boro (12 a 4.331 mg/kg), zinco (53 a 17.300 mg/kg), cádmio (<0,5 a 4 mg/kg); cobre (69 a 127 mg/kg) e cobalto (28 a 30 mg/kg) acima dos valores de intervenção;
- Os sedimentos dos lagos estavam contaminados com chumbo (10 a 4.178 mg/kg), boro (<1 a 3.760 mg/kg), zinco (38 a 4.195 mg/kg) e cádmio (<0,5 a 4 mg/kg);

- As águas subterrâneas apresentaram-se contaminadas com chumbo (<1 a 780 µg/L), boro (0,05 a 504 mg/L), zinco (2 a 46 µg/L), cádmio (<1 a 30 µg/L), fluoretos (0,04 a 1,2 mg/L) e cobre (0,4 mg/L);
- Os peixes dos lagos apresentaram teores de chumbo nas vísceras de até 147 µg/g. O zinco foi encontrado na musculatura de peixes em teores de 4,5 a 14,0 mg/kg e nas vísceras, de 20,0 a 56,7 mg/kg. Estes teores estavam abaixo dos limites que causam danos à saúde humana.

c) Redução do risco de contaminação da população:

A região dos lagos de Santa Gertrudes foi isolada por meio de cercas. Foram instaladas na área, placas sinalizando a proibição da entrada de pessoas e da prática de atividades de pesca e natação nos lagos. Os poços foram lacrados e a pesca proibida pela Secretaria de Estado da Saúde. Os proprietários dos lotes da Região foram informados do risco a que estavam sujeitos através de ofício enviado pela SMA. A população também foi informada da contaminação através de:

- Reportagens nos programas Globo Ecologia , TV Senac, EPTV;
- Notícias no Jornal Corumbataí News, distribuído gratuitamente para a população de Santa Gertrudes;
- Notícias nos jornais e emissoras de rádio locais.

d) Diagnóstico do grau de comprometimento da saúde da população

Os resultados das análises realizadas pela Secretaria da Saúde mostraram que não foram detectados metais pesados nem nos alimentos (leite, verduras, banana, peixe e ovos) coletados na região dos lagos e nem no sangue dos residentes.

e) Construção de obras para controle da erosão e da carga difusa de metais.

No plano de intervenção elaborado pela SMA e CETESB, estavam previstas medidas emergenciais para a região dos lagos. Uma dessas medidas era o desassoreamento imediato da calha principal do córrego da Fazenda Itaqui, de modo a evitar o seu transbordamento para o lago utilizado para a pesca esportiva, bem como o alteamento dos taludes circundando o referido lago, a fim de evitar entrada de águas de transbordo e de escoamento superficial.

Em fevereiro de 2001, a SMA elaborou o termo de referência para contratação dos serviços técnicos especializados para o desenvolvimento do projeto executivo de drenagem e sistema viário. O Sindicato dos Ceramistas contratou o projeto em junho de 2001. As obras foram concluídas em 2004.

Para avaliar a exportação dos metais presentes na área contaminada para o Rio Corumbataí, um ponto de amostragem neste rio foi introduzido na rede de monitoramento de qualidade de águas interiores da CETESB. O monitoramento de 2002 e 2003 indicava que os metais, mesmo os mais móveis, não foram encontrados neste ponto (CETESB, 2002c e 2003), mostrando que as obras foram eficientes na contenção da erosão e consequentemente, na contenção da carga difusa de metais.

f) Remediação da área mais contaminada da região dos lagos:

Foram removidas cerca de 4500 toneladas de solo do local que apresentava o maior grau de contaminação da região dos lagos, denominado “área detalhe”. O material removido foi utilizado no processo produtivo das indústrias cerâmicas participantes do projeto.

g) Revegetação em Áreas de Preservação Permanente

Foram plantadas até 2003, 20.000 mudas de espécies nativas na Região dos Lagos (Figura 101). O modelo utilizado na restauração ecológica proporcionou a cobertura vegetal necessária ao desenvolvimento natural do reflorestamento, do ponto de vista silvicultural.

Figura 101 – Revegetação de nascentes na Região dos lagos de Santa Gertrudes

h) Implementação do programa de prevenção à poluição em 41 indústrias cerâmicas, tendo como resultados:

Quanto aos resíduos sólidos:

- 42% das indústrias incorporaram os resíduos sólidos gerados à massa de argila (Figura 102);
- 22% utilizavam os resíduos no material de cobertura (esmalte/engobe);
- 16% armazenavam os resíduos;
- 6% enviavam para terceiros
- 6% não geravam resíduos
- 8% não informaram.

Quanto à substituição de matérias primas perigosas

- O chumbo presente na composição dos esmaltes e engobes não é mais utilizado pelas indústrias

Quanto ao consumo de energia

- 41% das indústrias implementaram parada em horário de pico;
- 27,2% melhoraram a operação dos equipamentos, usando-os mais racionalmente;
- 18,2% passaram a usar telhas translúcidas/lâmpadas fluorescentes;
- 4,5% reaproveitaram a energia do forno para secagem
- 9,1% substituíram o combustível.

Quanto à geração de águas residuárias

- Todas as empresas reutilizaram cerca de 100% dos efluentes líquidos tratados para lavagem de piso e de equipamentos.

Quanto às inovações tecnológicas

- Instalação de aplicador de engobe tipo “vela”
- Instalação de aplicador de engobe tipo campana
- Reaproveitamento da água vaporizada no atomizador do sistema por via úmida
- Reaproveitamento do ar quente dos fornos de queima no sistema de secagem do suporte cerâmico
- Reformulação do engobe e esmaltes;
- Substituição de seixos por esferas de alumina e modificação dos revestimentos internos dos moinhos de engobes/esmaltes.

Figura 102 – Exemplo de medida de Prevenção à Poluição implantada – reciclagem de resíduo sólido no processo produtivo

i) Definição do uso futuro da área através de consulta pública

Foi realizada uma consulta pública para definir o uso futuro da área dos Lagos de Santa Gertrudes, após sua descontaminação. Várias sugestões foram dadas pelos setores organizados da população, como o sindicato dos trabalhadores e dos próprios ceramistas; pelos diferentes segmentos da sociedade, como *Rotary Club*, igrejas e instituições educacionais; pelo poder público municipal (executivo e legislativo) e pelos cidadãos residentes no município. O resultado deste levantamento foi bastante variado, mas predominantemente, voltado à implantação de atividades de lazer, como campo de futebol, pista de *cooper*, parque de diversões, etc. Foram propostas, também, a construção de um museu de cerâmica e de um viveiro de mudas. Com base nesses resultados, a SMA elaborou um projeto de um parque temático.

j) Participação efetiva do órgão ambiental na resolução de um problema, constatada através:

- da implantação do Programa de Prevenção à Poluição em 41 indústrias cerâmicas;
- do treinamento para revegetação de áreas de preservação permanente;
- da elaboração do Plano de Intervenção, que contém medidas imediatas, de curto (3 meses), médio (6 meses) e longo prazo (mais de 6 meses) para remediar a área contaminada;
- da elaboração do Termo de Referência para contratação do projeto de contenção de erosão e drenagem da microbacia do córrego da Fazenda Itaqui.
- Da elaboração do Termo de Referência para contratação do projeto do parque temático
- Da elaboração e implementação de programa de sensibilização da comunidade de Santa Gertrudes aos aspectos ambientais.

k) Melhoria do relacionamento entre o setor industrial e o órgão ambiental

Houve maior diálogo entre o setor ceramista e o órgão ambiental, o que permitiu a implementação de medidas de prevenção à poluição e a reorganização da atividade de extração de argila na região. Além disso, alguns ceramistas mudaram a visão, passando a relacionar a conquista de novos mercados (nacionais e internacionais) com a produção “ambientalmente correta” e de qualidade.

ECOEFIÊNCIA NA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

Este estudo foi realizado na unidade de Jacareí da Votorantim Celulose e Papel (VCP). Em 1992, quando esta unidade foi adquirida pela VCP, a produção média de celulose era cerca de 400 toneladas diárias. A partir dessa data, muitos investimentos foram feitos, visando ao aumento de produção, em paralelo com otimizações para adequação e melhoria do desempenho ambiental. Os valores investidos no período de estudo (1992 a 2001) totalizaram US\$ 415 milhões, e destes, cerca de US\$ 80 milhões podem ser atribuídos à prevenção e ao controle da poluição.

Excetuando-se as questões ambientais relacionadas às unidades florestais, pode-se assumir que os principais avanços tecnológicos, que repercutiram diretamente na melhoria de desempenho ambiental da unidade, aconteceram depois de 1992, com os seguintes projetos:

- P-600 (1992 a 1995), que contemplou pequeno aumento de produção de celulose branqueada (de 400 para 600 t/dia) e substituição do sistema de recuperação de produtos químicos.

Neste projeto, foram implantados: nova caldeira de recuperação em substituição às duas existentes; novo sistema de evaporação; unidade de cogeração - turbina a vapor e gerador de eletricidade com capacidade para 25 MW.

- ECF (1995 a 1998), que contemplou aumento da produção de celulose branqueada de 600 para 1000 toneladas diárias;

Após o P-600, a VCP implementou o projeto ECF, com o objetivo de exportar celulose. A este interesse de mercado, procurou-se aliar o uso das seguintes tecnologias mais limpas para redução dos impactos ambientais: instalação de um digestor com tecnologia Lo-solids® em substituição aos digestores em batelada; introdução da deslignificação com oxigênio (pré-branqueamento) na linha de fibras; utilização de ozônio no branqueamento para produção de polpa ECF (*Elemental Chlorine Free*) e com a possibilidade de produção de polpa TCF (*Totally Chlorine Free*); implantação de uma máquina extratora de celulose para produção de celulose tipo exportação; implantação de um sistema de caustificação com filtros pressurizados de licor verde e de licor branco, que permitiram o maior fechamento do circuito de filtrados e maior qualidade do licor recuperado; instalação de um novo forno de cal; incineração dos gases não condensáveis na caldeira de recuperação, permitindo reduzir as emissões de enxofre total reduzido e de dióxido de enxofre.

Na linha de fibras existente (linha A), além da implantação do pré-branqueamento com oxigênio, houve a substituição parcial do cloro por dióxido de cloro no estágio de cloração.

- P-1.200 (1999 a 2001), que contemplou um pequeno aumento de produção e otimizações na prevenção e no controle da poluição ambiental.

Os principais itens implementados na unidade produtiva foram: eliminação do estágio de hipocloração da linha de fibras existente; conversão do branqueamento da linha de fibras existente (possibilidade de produção de polpa ECF); implantação de nova estação de tratamento de águas residuárias; instalação do 7º estágio de evaporação e reforma no *stripper*; instalação do precipitador eletrostático na caldeira de biomassa; alteração no branqueamento da nova linha de fibras (linha B); fechamento de circuitos; torre de resfriamento e otimização da extratora de celulose

Principais resultados obtidos

Em termos de avaliação do desempenho ambiental, por ser uma fábrica semi-integrada, que produz celulose e papel, e onde parte da celulose é convertida em papel e parte é exportada, optou-se por utilizar indicadores específicos em termos de produção comercializável (toneladas). Esta produção representa a soma da produção de celulose e de papel que foi comercializada. Para as emissões de gases reduzidos de enxofre (TRS) e de compostos organoclorados (AOX), que estão associadas somente ao processo produtivo de celulose, os valores reportados são expressos por tonelada de celulose seca ao ar – 10% umidade (*Air dry ton – Adt*).

1. Projeto P-600

a) Emissões hídricas

A tabela 51 mostra a evolução da produção de celulose e papel e dos indicadores das emissões hídricas no período de 1992 a 1997.

Houve uma redução significativa da cor do efluente industrial como decorrência da otimização do sistema de recuperação de produtos químicos e da menor perda de licor. Antes do projeto, a cor média do efluente oscilava entre 1.500 a 1.900 mg Pt-Co/L e depois, ela foi reduzida para valores entre 600 e 1.000 mg Pt-Co/L.

Verifica-se que os indicadores ambientais relacionados às emissões hídricas, notadamente DQO, $DBO_{5,20}$ e cor, foram os mais afetados (positivamente) pelo projeto. Estes resultados reforçam a influência da tecnologia industrial no desempenho ambiental, uma vez que não foi contemplado nenhum item de controle da poluição (final de tubo). Tais resultados corroboram com os encontrados por Axegard et al.(1997) e Lachenal; Chirat (1999).

Mesmo sem a utilização da deslignificação com oxigênio, a DQO no efluente industrial (após tratamento) ficou abaixo dos valores preconizados no selo verde *Nordic Swan*, 30 kg/Adt (NORDIC SWAN, 2000). Destaca-se que este selo tem como base os processos europeus, que utilizam madeira *softwood* e que possui composição química e propriedades diferenciadas da madeira *hardwood* (eucalipto), empregada no Brasil. Com isso, o perfil do número kappa⁷ e demais condições de cozimento e de branqueamento são diferentes. O grau de deslignificação obtido no cozimento é menor para madeiras *softwood* (perfil de kappa mais elevado), quando comparado com o cozimento de madeira como o eucalipto (EUROPEAN COMMISSION, 2001).

A maior eficiência da lavagem da polpa também contribuiu para a redução da cor e da DQO das águas residuárias, conforme constatado por Springer (1993) e Hart (1998).

b) Emissões atmosféricas

A tabela 52 indica a evolução das emissões atmosféricas ao longo do projeto.

Tabela 52 – Produção de celulose e papel e indicadores das emissões atmosféricas ao longo do Projeto P-600.

Ano	Produção Celulose (Adt)	Produção Papel (t)	Produção Vendável (t)	TRS (kg S/t)	SO ₂ (kg S/t)	MP (Kg/t)
1992	178.764	105.974	208.452	-	-	25,00
1993	149.472	112.268	184.416	-	-	15,68
1994	186.264	117.159	221.826	0,036	1,22	17,66
1995	194.568	102.486	228.870	0,162	1,04	3,86
1996	186.888	81.440	208.236	0,047	2,00	6,95
Adt- tonelada de celulose seca ao ar Produção vendável inclui a soma de celulose e papel TRS- gases reduzidos de enxofre MP – material particulado						

As emissões de SO₂ não foram reduzidas devido à maior queima de óleo nas caldeiras.

⁷ Número kappa: determinação indireta do teor de lignina e de ácido hexenurônico presentes na polpa de celulose. Uma unidade kappa corresponde a aproximadamente 0,15% de lignina na polpa.

Conforme preconizado por Springer (1993), a redução da emissão de material particulado (MP) deveu-se à substituição dos equipamentos antigos de concentração e oxidação do licor, pela caldeira de recuperação dotada de precipitador eletrostático.

A substituição do sistema antigo de recuperação do licor e as mudanças na evaporação também foram responsáveis pela redução das emissões dos gases reduzidos de enxofre (TRS), exceto em 1995. Nesse ano, o aumento das emissões deveu-se a problemas no forno que incinerava os gases coletados no processo.

2. Projeto ECF

De todos os projetos citados, o ECF foi o mais importante do ponto de vista ambiental. O uso de tecnologias inovadoras, como por exemplo, a utilização de ozônio no branqueamento em paralelo com as tecnologias consideradas BAT (*Best Available Techniques*) foram destaque neste projeto.

Os principais ganhos ambientais associados ao processo produtivo e à tecnologia empregada foram: maior rendimento do cozimento; menor carreamento de matéria orgânica nos filtrados; menor consumo de água; redução na geração de águas residuárias; diminuição das emissões atmosféricas; redução das emissões hídricas (DQO, DBO, AOX) e minimização do consumo de energia. Estes ganhos também foram constatados por European Commission (2001), Springer (1993), Ströemberg et al. (1996) e Hill; Saviello; Groves (2002).

a) Rendimento do cozimento

O rendimento do cozimento e o grau de deslignificação têm relação direta com a quantidade de cavaco (madeira) consumida para produção da polpa e com a maior remoção de lignina, que permite aumentar a quantidade de energia recuperada via sistema de recuperação de produtos químicos. Além da recuperação de energia (devido ao envio de uma quantidade de sólidos maior para a caldeira de recuperação), há um menor carreamento de matéria orgânica com a polpa, o que permite reduzir o consumo de insumos químicos e a carga orgânica dos filtrados e

nas águas residuárias (LACHENAL; CHIRAT, 1999; EUROPEAN COMMISSION, 2001).

Devido à evolução da tecnologia e do reconhecimento da influência dos ácidos hexenurônicos (FINCHEM, 1998, CHAKAR et al, 2000, JIANG; LIEROP; BERRY, 2000) no processo de deslignificação e de branqueamento, foram desenvolvidos e implementados estágios ácidos no branqueamento. Com isso, o kappa de saída do digestor pôde ser aumentado, o que proporcionou maior rendimento da polpação e garantiu desempenhos similares aos obtidos em kappa mais baixo. Em outras palavras, pôde-se operar com números kappa mais elevados sem afetar negativamente as etapas subsequentes com relação ao consumo de produtos químicos, carregamento de carga orgânica e eficiência do branqueamento.

b) Carreamento de matéria orgânica nos filtrados e eficiência do branqueamento

O carreamento de matéria orgânica nos filtrados (e na polpa) é decorrente principalmente: do tipo de cozimento, da presença ou não da deslignificação com oxigênio, do tipo de lavagem da polpa e do grau de fechamento dos circuitos de filtrados. Quanto maior este arraste, maior será o consumo de produtos químicos no branqueamento, maior a perda de sódio e de enxofre pelos efluentes industriais e maior será sua carga orgânica (SPRINGER, 1993; GLEADOW et. al., 1998; CHIRAT; LACHENAL (1999); WARNQVIST, 1999 e REEVE, 1999). Como consequência, há a necessidade de se repor mais sódio e enxofre no processo, aumentar a dosagem de produtos químicos no branqueamento e aumentar/redimensionar a estação de tratamento de águas residuárias (ESTAR), visando comportar a maior carga afluyente.

Todas as consequências citadas implicam ao mesmo tempo em maior custo de produção da celulose e em maiores impactos ambientais. Percebe-se claramente que o uso das melhores tecnologias permite a prevenção à poluição, reduzindo os custos operacionais do processo produtivo e os custos associados ao controle da poluição - é o conceito "*win-win*" (WBCSD, 2000a).

Em contrapartida, o grau de fechamento de circuito - maior recirculação e reaproveitamento dos filtrados - afeta negativamente a concentração de matéria orgânica e inorgânica nos mesmos. Embora a carga orgânica nos efluentes do branqueamento possa ficar inalterada, há um maior consumo de produtos químicos no branqueamento e problemas de aumento da precipitação de sais (notadamente oxalatos de cálcio e magnésio) nos equipamentos (EUROPEAN COMMISSION, 2001; SILVA et. al., 2000; WARNQVIST, 1999 e FINCHEM, 1998).

Este efeito deletério foi observado após a partida da nova linha de branqueamento, com problemas de precipitação excessiva de sais, consumo de produtos químicos no branqueamento muito superior aos valores projetados, dificuldade de branqueamento da polpa e alta instabilidade do processo. Além destes aspectos, devido ao consumo de dióxido de cloro estar acima da capacidade da planta química, houve também, redução da produção média diária – que ficou menor do que a esperada.

Para minimizar os problemas detectados, foi alterada a seqüência de branqueamento, que passou a ser: oxigênio – ácido – ozônio – dióxido de cloro – peróxido pressurizado. Após esta modificação, observou-se os seguintes ganhos (SILVA; COLODETTE, 2002): redução no consumo de dióxido e de peróxido de 24% e 28%, respectivamente; redução do kappa antes do estágio de ozônio de 9,8 para 5,7 e depois do estágio, de 6,6, para 4,4; redução de 54% do teor de oxalato de cálcio na polpa (antes da modificação, o teor de oxalato na polpa era cerca de 2,01 kg/Adt passando para 0,89 kg/Adt depois da introdução do estágio ácido); redução do teor de ácidos hexenurônicos em 59%, o que melhorou a eficiência do estágio de ozônio.

c) Redução no consumo de água

Houve uma redução no consumo de água devido à implantação do Projeto ECF. Esta redução deveu-se à maior eficiência de lavagem da massa, ao maior reaproveitamento dos filtrados, da água branca, dos condensados e dos circuitos fechados de água de refrigeração, conforme constatado por European Commission (2001); Lachenal; Chirat (1999) e Axegard et.al. (1997), entre outros.

Também contribuíram para a redução no consumo de água o uso de selos mecânicos e águas de selagem em circuito fechado e sistemas de “*spills*” (perdas de licor) bem dimensionados e com controle de condutividade – que permitiram retornar ao processo os derrames e perdas a partir do valor de condutividade de 2000 uS/cm.

Considerando-se que a entrada em operação das novas unidades aconteceu durante o ano de 1997, a redução do consumo de água também ocorreu nos dois anos subsequentes, devido aos ajustes do processo. A redução obtida foi significativa: 38,3%.

d) Redução na geração de águas residuárias.

Os mesmos aspectos identificados na redução da vazão de água captada puderam ser também correlacionados com a redução da vazão de águas residuárias. Após o projeto, a vazão específica do efluente industrial foi reduzida de 79 m³/t para 40 m³/t.

Com relação ao grau de fechamento de circuitos previstos no projeto ECF – geração de 5m³/ADT (no branqueamento), cabem as seguintes considerações à luz da evolução tecnológica e dos resultados observados nos projetos implementados depois de 1997:

- A tecnologia existente, disponível e viável técnica e economicamente até 2003, indicou que o valor previsto para a geração de águas residuárias era inexequível, devido aos problemas de concentração de metais e de outros compostos indesejáveis, que afetam diretamente o desempenho do sistema. Estes efeitos deletérios foram verificados na Unidade Jacaré e Warnqvist (1999) estima que só são viáveis sistemas com a geração mínima de 8 a 10 m³/Adt;
- Os sistemas testados e implementados para a retirada de metais e de matéria orgânica, que permitem reduzir a geração de águas residuárias, porque possibilitam aumentar a reutilização dos filtrados, ainda não atingiram os resultados preconizados por European Commission (2001); Warnqvist (1999) e Axegard et.al. (1997). Além dos custos envolvidos, existem problemas

técnicos, como por exemplo, a eficiência e rendimento das membranas filtrantes.

- Os problemas detectados no fechamento de circuitos conduziram a investigação dos fatores intervenientes no processo, por exemplo, a influência dos ácidos hexenurônicos, além do desenvolvimento de novas alternativas para o branqueamento, como estágios ácidos, a exemplo do que foi instalado na Unidade Jacareí (FINCHEM, 1998 e SILVA et al., 2000).

Houve uma redução substancial na carga orgânica específica afluente a ESTAR entre 1996 e 1998, como decorrência das mudanças tecnológicas implementadas no projeto, notadamente: alteração no processo de cozimento; implantação da deslignificação com oxigênio (para as duas linhas de branqueamento); sequência de branqueamento na linha nova (B), que permitiu maior fechamento de circuitos (menor carregamento de carga orgânica) e mudanças no sistema de lavagem de massa. Tais resultados concordam com os encontrados por Reeve (1999) e McDonough (2000).

A figura 103 indica de forma simplificada a evolução do cozimento, da deslignificação (pré-branqueamento) e do branqueamento com respeito à remoção de lignina (número kappa) e à geração de águas residuárias. Pode-se observar que o Projeto ECF, implementado em 1997, utilizava tecnologia inovadora, conforme pode ser visto pelos números Kappa de saída do cozimento e de entrada do branqueamento (AXEGARD, 1997 e LACHENAL; CHIRAT, 1999).

Devido à mudança tecnológica, também era esperada a redução da vazão do efluente industrial em termos absolutos, entretanto, devido à abertura parcial do circuito de filtrados, a vazão aumentou de aproximadamente 45.000 m³/dia para 50.000 m³/dia. Da mesma forma, a carga orgânica prevista na entrada da ESTAR (em termos de DBO) era 17.500 kg O₂/dia, mas os valores observados foram superiores, entre 19.000 e 23.000 kg O₂/dia.

Figura 103 - Evolução tecnológica da produção de celulose versus o número kappa.

Estes dois aspectos, aliados ao assoreamento parcial das lagoas de tratamento de águas residuárias, existentes na época, provocaram redução na eficiência do sistema de tratamento. Com isso, tanto a DQO quanto a $DBO_{5,20}$ do efluente tratado não tiveram a redução esperada.

Como consequência, a DBO específica de efluente da ESTAR ficou acima do valor de referência preconizado pelo IPPC (EUROPEAN COMMISSION, 2001), que é de 1,5 kgO_2/ADT .

A DQO específica do efluente tratado, por sua vez, apesar da deficiência da ESTAR, ficou dentro da faixa de referência do IPPC (EUROPEAN COMMISSION, 2001) e abaixo do valor recomendado pelo selo verde *Nordic Swan* (NORDIC SWAN, 2000), que são, respectivamente, 8 a 15 $kg O_2/ADT$ e 30 $kg O_2/ADT$.

Conforme observado por Reilama; Llomäki (1999), Reeve (1999) e Munro; Griffiths (2001), tanto a cor das águas residuárias quanto à emissão dos AOX foram reduzidas drasticamente. A forma mais efetiva para redução da cor é por intermédio do cozimento eficiente, da designificação e da lavagem eficaz e do controle e recuperação adequados das perdas de licor.

A emissão específica de AOX ficou abaixo do valor recomendado pelo selo verde *Nordic Swan*, que é 0,20 kg/Adt. Da mesma forma, como foi destacado para o parâmetro cor, a redução efetiva da geração e da emissão destes compostos foi devido preponderantemente ao uso de tecnologias adequadas e à substituição dos compostos de cloro no branqueamento (Sistemas convencionais de tratamento de águas residuárias de indústrias de celulose e papel removem entre 20 a 45% dos AOX (EUROPEAN COMMISSION, 2001 e BARTON; PAYNE, 1999).

De forma similar ao que foi observada nas águas residuárias, a concentração de organoclorados totais – expressa como OX - na polpa de celulose também foi reduzida drasticamente, em virtude do novo tipo de branqueamento. Para a polpa proveniente da linha A (branqueamento *standard*), os valores típicos oscilaram entre 400 a 500 g/Adt, enquanto que para a polpa da linha B (ECF), os valores encontrados estiveram entre 70 a 120 g/Adt.

A tabela 53 mostra que os parâmetros vazão, DQO, e AOX estão dentro da faixa recomendada pelo IPPC ou *Nordic Swan*, enquanto a DBO, fósforo e os sólidos totais em suspensão estão acima.

e) Emissões atmosféricas

Conforme pode ser observado na tabela 53, os parâmetros mais influenciados pela mudança tecnológica e pela instalação de novos equipamentos de controle foram o TRS, o SO₂ e o material particulado.

Tabela 53 - Comparação entre as emissões hídricas geradas antes e depois dos projetos com valores de referência BAT ou Nordic Swan.

Parâmetro	Antes do Projeto ECF	Depois do Projeto ECF	Referência BAT ou Nordic Swan	Obs.
Vazão efluente (m ³ /Adt)	60,0	30,7	30 – 50	BAT
DQO(kgO ₂ /Adt) efluente tratado	22,6	10,5	8 – 23	BAT Nordic Swan=30
DBO5,20 (kg O ₂ /Adt) efluente tratado	2,47	2,39	0,3 – 1,5	BAT
Cor (Kg Pt-Co/Adt) efluente tratado	133	24	-	-
AOX (kg/Adt) efluente tratado	1,15	0,14	0,10 – 0,20	BAT
Sólidos em suspensão (kg/Adt) efluente tratado	2,4	2,5	0,6 – 1,5	BAT
Fósforo total (kgP/Adt) efluente tratado	-	0,04	0,02 – 0,03	BAT

Adt- Toneladas de celulose seca ao ar

Tabela 54 - Comparação das emissões atmosféricas antes e após a implantação do Projeto ECF e com valores de referência BAT e *Nordic Swan*.

Parâmetro	Antes do Projeto ECF	Depois do Projeto ECF	Referência BAT ou Nordic Swan	Obs.
TRS (kg S/t)	0,098	0,036	0,100 - 0,200	BAT Nordic Swan=0,20
SO ₂ (kg/t)	0,42	0,36	0,2 – 0,4	BAT Nordic Swan=0,60
MP (kg/t)	10,3	3,61	0,2 – 0,5	BAT
<p>Todos os valores são expressos por tonelada vendável e podem ser considerados equivalentes a o valor expresso por Adt devido à proporção entre a produção de celulose vendável e a produção vendável de papel.</p> <p>Os valores BAT não incluem as emissões das caldeiras auxiliares</p> <p>Os valores Nordic Swan incluem as emissões das caldeiras auxiliares</p>				

Das tecnologias consideradas BAT para controle e redução das emissões atmosféricas (EUROPEAN COMMISSION, 2001), o projeto ECF contemplou: uso de óleo combustível com baixo teor de enxofre; coleta e incineração dos gases odoríferos concentrados e diluídos; lavagem de lama de cal eficiente para reduzir o arraste de enxofre e lavadores de gases.

O projeto ECF não contemplou tecnologias para redução e controle das emissões de NO_x (EUROPEAN COMMISSION, 2001 e JANKA et.al., 1998); em virtude disso, os valores das emissões deste poluente, 1,83 kg NO₂/Adt, estiveram ligeiramente acima dos valores estipulados pelo selo verde Nordic Swan (1,7 kg/Adt – que considera

todas as fontes de emissão) e pelo IPPC (1,0 a 1,5 – sem caldeiras auxiliares). O valor correspondente à emissão de NO_x, excluindo-se a emissão da caldeira auxiliar, foi de aproximadamente 1,7 kg/Adt.

f) Geração de resíduos sólidos

Segundo European Commission (2001), as melhores técnicas disponíveis associadas à geração de resíduos sólidos consistem, basicamente, em reduzir e maximizar a sua reutilização. A nova linha de fibra apresentou perdas menores deste material, ainda superiores às tecnologias hoje existentes. Em muitas fábricas estão sendo instalados sistemas de recuperação de fibras.

g) Consumo e cogeração de energia

Com respeito à fração de energia elétrica gerada e comprada, a partir da entrada em operação dos turbogeradores, a Unidade Jacareí passou a gerar a maior parte da energia elétrica consumida na indústria, por meio da queima de licor, complementada pela biomassa e óleo combustível.

Destaca-se que a mudança de tecnologia do cozimento de digestores em batelada para digestores contínuos acarretou a redução do consumo de 0,8 toneladas de vapor para cada tonelada de celulose produzida, valor este de acordo com o sugerido pelo IPPC (EUROPEAN COMMISSION, 2001).

3. Projeto P- 1200

a) Emissões hídricas e captação de água

Os principais ganhos ambientais neste projeto foram: a redução do consumo de água; a redução da geração de águas residuárias, devido ao fechamento dos circuitos e a maior remoção da DBO_{5,20} e da DQO pela instalação da nova ESTAR.

No período de 1999 a 2002, os valores da DBO na entrada da ESTAR foram crescentes, enquanto que a DQO apresentou tendência oposta e diminuiu ao longo

do tempo. Observou-se o aumento da DQO solúvel na entrada da ESTAR neste período - comportamento similar ao da DBO, indicando aumento da carga orgânica nas águas residuárias. A redução da DQO total pode estar associada a menor perda de fibras.

Mesmo com as deficiências no sistema de aeração, o bom desempenho do sistema primário e do próprio sistema biológico contribuíram para as maiores remoções de DBO, DQO total e solúvel no período.

A remoção total de DBO passou de 82% para 90% no período, mas ficou inferior ao valor de projeto, que é de 93%. Segundo Springer (1993), são esperados valores de remoção de DBO entre 90 a 95% em sistemas otimizados.

Considerando-se o uso de água para refrigeração em circuito fechado, a reutilização da água branca, o reciclo de filtrados e o reúso dos condensados, a unidade Jacareí, depois do projeto, passou a reutilizar cerca de 85% da água.

b) Emissões atmosféricas

A instalação do precipitador eletrostático na caldeira de biomassa reduziu as emissões de material particulado nesta fonte (de 1.000 ppm para 100 ppm), e as emissões específicas da fábrica.

Embora não fizesse parte do escopo do P-1200, o combustível da caldeira auxiliar foi substituído por gás natural em 2001, antecipando uma alteração prevista para o ano de 2002. Esta antecipação deveu-se ao programa de estímulo do governo para uso do gás natural, com preços mais competitivos do que o óleo combustível. Com esta alteração, houve redução no consumo de óleo, mudança na matriz energética, além de redução das emissões de dióxido de enxofre. As emissões de TRS, por sua vez, aumentaram no período, devido à maior emissão do forno de cal e da caldeira de recuperação.

c) Matriz energética

Em virtude da substituição do óleo combustível por gás natural na caldeira auxiliar, a fração de energia produzida à base de gás natural contribuiu com cerca de 14,6% do total da energia gerada em 2002. A contribuição do óleo combustível no forno de cal, na caldeira de biomassa e na caldeira de recuperação passou de 18% para 13%.

A redução da contribuição do licor deveu-se à elevação do kappa do digestor e aumento do rendimento - que foi possível após a introdução do estágio ácido (no branqueamento), com isso, menos sólidos foram queimados na caldeira, proporcionalmente aos anos anteriores.

3. Estimativa de redução do custo de produção devido às mudanças tecnológicas

Considerando-se para o cenário de 2001, época em que foi finalizado o projeto, as mesmas tecnologias empregadas em 1995: cozimento em batelada, produção de celulose *standard* e os mesmos consumos de água, de vapor e geração de águas residuárias daquela época, o custo unitário seria acrescido de US\$ 70/Adt. Isto significa que os custos anuais seriam US\$ 30 milhões acima dos valores reais de 2001.

Destes custos adicionais, cerca de 30% referem-se ao tratamento de água, tratamento de águas residuárias e consumo de vapor. O restante, está relacionado ao consumo de madeira e redução do custo fixo.

4. Resultados dos projetos relacionados à gestão ambiental

Com a implementação da coleta seletiva e do levantamento sistemático da geração dos resíduos, associados às mudanças na forma de custeio e pagamento com a coleta e tratamento dos mesmos, foram conseguidos os seguintes resultados: mais de 70% dos produtos químicos usados no processo passaram a ser fornecidos em embalagens retornáveis; a quantidade de resíduo sólido, que era encaminhada ao aterro municipal, foi reduzida em mais de 60%; alguns resíduos oleosos, após implementação de sistemas de recuperação mais eficientes, foram reduzidos em mais de 90%; redução de 100% do resíduo gerado no picador - resíduo classe I com

alto teor de chumbo - graças à substituição do metal; 100% dos trapos utilizados para limpeza de peças foram trocados por toalhas retornáveis; revisão de contratos com fornecedores, responsabilizando-os pela coleta e disposição das embalagens; implementação da sistemática de qualificação de todos os receptores de resíduos.

5. Elaboração de relatórios de desempenho ambiental do Grupo VCP

A partir de 2001, a VCP tem elaborado, anualmente, um relatório contendo informações detalhadas relativas aos seus projetos ambientais e ao seu desempenho ambiental.

Embora com foco nos investidores, o relatório de 2001 teve sua divulgação ampliada a outras partes interessadas, inclusive ficou disponível no site da empresa para consulta e *download* (<http://www.vcp.com.br> em Investidores). Este relatório também foi disponibilizado na intranet da empresa para acesso e divulgação entre os funcionários. Analisado por especialistas, o Relatório Anual da VCP de 2001 foi considerado o terceiro melhor entre os 59 relatórios apresentados pelas companhias brasileiras de capital aberto, que se inscreveram para o 4º Prêmio Abrasca - Associação Brasileira de Companhias Abertas.

Vale destacar, ainda, que posteriormente a realização deste trabalho, a VCP passou a ser signatária da Declaração Internacional de Produção Mais Limpa do PNUMA (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente).

Os resultados do Projeto da VCP, unidade de Jacareí, mostram, por si só, a importância da implantação de tecnologias inovadoras no processo produtivo, que agredem menos o meio ambiente. Das principais inovações tecnológicas disponíveis na época da realização do presente trabalho, só não foram implantadas as que utilizam a biotecnologia, tais como o emprego de xilanases no branqueamento (BAJPAI, 2010).

Ainda como assistente executiva da Diretoria de Controle da CETESB em 1999, discordei da política do órgão ambiental de incentivar a prevenção à poluição em pequenas e microempresas. Como tive que preparar os Termos de Ajustamento de

Conduzida de várias indústrias, inseri naqueles de grandes empresas, como Companhia Siderúrgica Paulista (Cosipa), Companhia Brasileira de Alumínio (CBA), Petrobrás, etc., exigências da implantação de BATs. No início, houve grande resistência por parte destas indústrias, mas com o tempo, a exemplo da VCP, elas constataram os benefícios econômicos oriundos desta prática.

De volta à Universidade, através de palestras e entrevistas à mídia escrita e falada, procurei incentivar as instituições universitárias a inserirem em seus cursos, disciplinas de prevenção à poluição e em suas pesquisas, o desenvolvimento de tecnologias mais limpas. A Faculdade de Farmácia da Universidade de São Paulo, através da Profa. Dra. Terezinha de Jesus Andreoli Pinto, mostrou-se bastante receptiva e foi a primeira unidade universitária a receber a certificação ISO 14.001. Tive o prazer de participar deste processo, que teve a colaboração de funcionários, docentes e alunos (PINTO; VITOLO; TENUTA FILHO; MARDEGAN, 2009).

5. REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS

5.1. INTRODUÇÃO

A contaminação do solo com os mais diferentes resíduos acompanha a história da civilização humana desde seu imemorable início. Todavia, ao longo do tempo, o Homem foi descobrindo novos materiais e, conseqüentemente, gerando novos tipos de resíduos.

Os processos de industrialização, que transformaram o mundo desde meados do século XVIII, e a exploração não sustentável dos recursos naturais deles decorrentes legaram à humanidade um conjunto de “passivos ambientais”, pelos quais ela sofre as conseqüências hoje e, se nada for feito, também sofrerão as gerações futuras.

A geração de resíduos é inerente a qualquer atividade humana. Todavia, estes foram inadequadamente dispostos por décadas e, no Estado de São Paulo, somente a partir de 1976, surgiram as primeiras leis ambientais, que caracterizaram poluição e contaminação; estabeleceram a necessidade de licenciamento das fontes poluidoras, bem como impuseram padrões de qualidade e de emissão para o corpo d'água e a atmosfera e critérios para acondicionamento e disposição de resíduos sólidos.

Até então, os resíduos gerados pelas indústrias brasileiras tinham um destino certo: se líquidos, eram lançados *in natura* no corpo d'água mais próximo; se sólidos, simplesmente eram enterrados no solo. Esta “modalidade” de disposição de resíduos industriais foi sendo gradativamente banida, e atualmente permite-se somente aquela que atenda às exigências legais quanto à segurança do meio ambiente.

Como consequência direta do aprimoramento da legislação ambiental brasileira, as indústrias que os geram foram obrigadas a estocá-los ou promover seu tratamento e posterior destinação final. A estocagem de resíduos perigosos é uma solução apenas temporária para o problema de sua destinação, já que, ao que tudo indica, tornar-se-á um novo problema, pois onde estocar tantos resíduos? Segundo

MORITA (2001), foram gerados no Estado de São Paulo, somente em 2000, 342.455 toneladas de resíduo Classe I (perigoso).

Ao contrário dos rios, onde se podem enxergar os peixes mortos em suas águas e sentir o mau cheiro dos gases que delas emanam, e do ar, onde se pode sentir, fisiologicamente, os efeitos provocados pela poluição atmosférica, no compartimento solo, impiedosamente explorado há séculos, não é, na maioria dos casos, possível detectar, facilmente, a contaminação e seus consequentes danos à biota e ao Homem.

Devido a esta característica, o solo vem há séculos sendo utilizado como destino final para todo tipo de resíduos sólidos e líquidos, fato que só recentemente passou a ser questionado, por razões óbvias: o subsolo armazena mais água doce do que os mananciais superficiais e, tais reservas estão sendo contaminadas, afetando a produção de alimentos, em razão da contaminação dos solos agricultáveis.

A legislação ambiental brasileira, a despeito de suas imperfeições, assegura níveis mínimos de proteção ao meio ambiente, contra futuras agressões. Entretanto, sobre os atos cometidos no passado, somente é aplicável nos casos onde se conhecem os responsáveis pela degradação, que então, são responsabilizados pelo passivo ambiental gerado. Porém, não se conhecem os responsáveis pela contaminação de muitas áreas, logo, não existem culpados, e muito menos os responsáveis para promover sua remediação, ou seja, estas áreas, com seus solos, águas e sedimentos contaminados, constituem-se, certamente, no maior passivo ambiental contemporâneo.

No período de 1980 a 2008, o governo dos Estados Unidos remediou 1060 das 1587 áreas consideradas prioritárias pela agência ambiental norte-americana. Somente em 2008, o governo repassou US\$ 1,3 bilhões para o programa *Superfund*, fundo destinado à recuperação de áreas contaminadas. A contrapartida privada foi de US\$ 1,9 bilhões (USEPA, 2008).

O Ministério da Ecologia e Desenvolvimento Sustentável da França identificou 4.347 áreas contaminadas ou suspeitas de contaminação até janeiro de 2011, sendo que

2.269 já tinham realizado o diagnóstico confirmatório, mas ainda não estavam reabilitadas; 215 só fizeram a avaliação preliminar; 958 necessitavam de investigação complementar, 414 estavam com o processo de remediação em andamento e 491 não necessitavam de remediação e nem de monitoramento (RÉPUBLIQUE FRANÇAISE, 2011).

Na Holanda, foram identificadas 400.000 áreas suspeitas de contaminação, sendo confirmada a necessidade de descontaminação em 55.000 pelo Ministério da Habitação, Planejamento e Meio Ambiente Holandês. De 2000 a 2004, foram remediadas 5.188 áreas (WESSELINK; NOTENBOOM; TIKTAK, 2006).

Estima-se que o número de áreas potencialmente contaminadas nos 32 países membros da EEA totalize 3 milhões. Destas, 250.000 já foram diagnosticadas como contaminadas e nos últimos 30 anos, aproximadamente 80.000 foram remediadas. O gasto anual para o gerenciamento de tais áreas é de aproximadamente 12 euros per capita em média, sendo o valor máximo de 20 e o mínimo de 0,2 euros per capita.

Um diagnóstico preliminar do Ministério da Saúde do Brasil, realizado entre 2001 e 2003, indicou a existência de 15.237 áreas potencialmente contaminadas no país, no entanto, um diagnóstico confirmatório, em 2004, identificou a existência de 689 áreas potenciais e efetivas com populações expostas ou sob risco de exposição a solos contaminados. No último inventário, realizado em 2005, este número foi de 703 áreas (BRASIL, 2005).

Regionalmente, um panorama da situação foi apresentado em maio de 2002, quando a CETESB tornou pública a primeira relação de áreas contaminadas do Estado de São Paulo, na qual figuravam 255 sítios contaminados. A última atualização desta relação, ocorrida em novembro de 2009, apontou a existência de 2.904 áreas, das quais 1.396 estão contaminadas, 579 estão sob investigação, 819 estão em processo de monitoramento para reabilitação e 119 estão reabilitadas (CETESB, 2009).

5.2. PRINCIPAIS CASOS HISTÓRICOS DE CONTAMINAÇÃO DE SOLO E INÍCIO DAS MINHAS LINHAS DE PESQUISA NESTE ASSUNTO

Um dos primeiros casos de contaminação de solo, de significativo impacto, foi o da baía de Minamata, Japão, provocada pela Corporação Chisso, que nela descartou, a partir de 1932, resíduo com mercúrio. Este foi incorporado à cadeia alimentar, sob a forma de cloreto de metil mercúrio, e contaminou peixes e ostras, que foram consumidos pela população local.

Apesar de a “doença de Minamata” ter iniciado em 1953, somente em 1959, ela foi associada à contaminação com o mercúrio. Até março de 2000, a doença tinha oficialmente afetado 2.264 pessoas que, se considerados os casos não oficiais, pode ter atingido 10.000 indivíduos. Durante a epidemia, morreram 43 pessoas, e aproximadamente 700 sobreviventes ainda carregam severas sequelas permanentes (LITTLEFIELD, 1996; ALLCHIN, 2002; BOYES; ELLIOTT, 2006).

No caso do Love Canal, a empresa *Hooker Chemical* armazenou em sua área, no período de 1942 a 1953, aproximadamente 21.000 toneladas de resíduos acondicionados em tambores, ou mesmo sob forma líquida, que incluíam os compostos: lindano, diversos solventes clorados, benzeno, tolueno, pesticidas e dioxinas. Após fortes chuvas e nevascas, nos anos de 1975 e 1976, partes do antigo aterro da Hooker romperam-se e a contaminação atingiu a população do Love Canal. Embora os primeiros efeitos sobre a população local tenham sido a redução de peso e sérios defeitos congênitos dos recém-nascidos, somente em abril de 1978, quando a contaminação já tinha afetado até as estruturas das casas, 237 famílias foram removidas do local e mais de 100 foram retiradas em 1979 (STOSS; FABIAN, 2000; TSFAA, 2001).

O episódio de contaminação de Lekkerkerk originou-se na década de 1970, quando resíduos industriais contaminados foram utilizados como material de aterro para a construção de 268 casas, em uma área de 8,9 hectares. Metais pesados e compostos orgânicos, particularmente hidrocarbonetos aromáticos, alcoóis, cetonas

e ésteres, foram encontrados no solo e nas águas superficial e subterrânea da vizinhança. Foram identificados os compostos xileno e tolueno, em concentrações de até 1.000 ppm, na atmosfera do interior das residências. Em 1980, as autoridades evacuaram a área e iniciaram sua remediação. O solo contaminado, aproximadamente 153.000 toneladas, foi escavado, removido e tratado em incinerador. A água superficial foi captada e tratada antes de ser devolvida ao Rio Lek. A remediação desta área custou US\$ 65 milhões (PAGE, 1997).

Um caso de contaminação de solo que teve grande repercussão no Brasil ocorreu na Baixada Santista, na década de 1980, quando veio a público a notícia da descoberta de diversos depósitos de resíduos organoclorados nos municípios de Cubatão e São Vicente. Tais resíduos resultaram da fabricação de pesticidas pela empresa Clorogil, adquirida em 1976 pela Rhodia S.A., que herdou o passivo ambiental. Este não se restringiu à área da empresa, pois os resíduos foram lançados, durante anos, em locais desconhecidos, sem qualquer tipo de controle, incluindo cavas de extração de areia. Além disso, eles foram oferecidos como adubos aos sítiantes, que os utilizavam em suas propriedades e vizinhanças. Posteriormente, “o adubo” foi empregado no cultivo de hortaliças, leguminosas e árvores frutíferas. Os funcionários da unidade de produção do pó da China da Rhodia foram os primeiros a denunciar os problemas de saúde em 1978. Um ano depois, a unidade foi definitivamente fechada, por pressão destes funcionários. Os locais contaminados fora da indústria foram ocupados por populações de baixa renda, o que gerou novas denúncias, que tiveram intensa repercussão regional. O Ministério Público Paulista identificou a contaminação do solo, das águas subterrâneas e superficiais nos locais onde foram feitos os descartes. Foi instaurada uma ação civil pública pela Curadoria do Meio Ambiente de São Vicente em 1986. A Rhodia isolou a área e removeu o solo dos locais contaminados para uma estação de espera, localizada às margens da Rodovia Pedro Taques e, instalou um incinerador em sua unidade industrial. A Secretaria de Saúde do Estado de São Paulo desenvolveu o “Projeto Samaritá”, que tinha por objetivo realizar um monitoramento epidemiológico da população residente próxima aos aterros e encontrou níveis significativos de hexaclorobenzeno no sangue e no leite materno das moradoras locais. Em 1992, surgiram novos casos de contaminação entre os funcionários da fábrica de solventes organoclorados em Cubatão. O

hexaclorobenzeno estava presente no sangue destes funcionários. Um deles morreu em dezembro daquele ano. A justiça interditou a fábrica, a unidade de espera e o incinerador. Em 1995, o Ministério Público Estadual, a Rhodia e o Sindicato dos Químicos assinaram um Termo de Ajustamento de Conduta, que previa algumas garantias trabalhistas. A Rhodia implantou processos de remediação nas áreas contaminadas ao redor da fábrica de Cubatão e nos locais que serviram de aterro clandestino para seus resíduos. Em janeiro de 2002, a indústria saiu definitivamente da Baixada Santista, sem oferecer maiores garantias quanto ao cumprimento das obrigações a ela impostas (GOMES, 2004).

Os eventos que envolvem a contaminação de Santo Amaro da Purificação, na Bahia, têm origem em 1960, quando entrou em operação neste município baiano, uma fundição primária de chumbo, e estendem-se até os dias atuais, embora o processamento de minério tenha sido interrompido em 1993. O minério de chumbo, utilizado na fundição, tinha como principal contaminante o cádmio. Até 1980, estima-se que tenha sido descartado no ambiente 400 toneladas de cádmio, que em conjunto com resíduos de chumbo, foram utilizadas até para pavimentar vias públicas e quintais de casas, expondo a população aos seus efeitos nocivos. A poluição foi intensa na bacia do Rio Subaé, que atravessa o terreno da empresa, e o passivo ambiental inclui 500.000 toneladas de escória, espalhadas pela área da empresa e pela cidade (MAZONI; CUIUMJIAN, 2002; CARVALHO *et al.*, 2003). Estudo realizado com 555 crianças de um a nove anos de idade, que residiam num raio de até 900 metros da chaminé da fundição, mostrou que 16 % delas apresentavam sulfeto de chumbo no sangue superior a $3,36 \mu\text{mol/L}$ (ou $70 \mu\text{g}/100 \text{ mL}$), concentração que denotava risco eminente à saúde, podendo demandar tratamento quelante imediato. Quanto ao sulfeto de cádmio no sangue, das 396 crianças avaliadas, 96 % apresentaram concentrações de CdS iguais ou superiores a $0,0089 \mu\text{mol/L}$ (ou $1,0 \mu\text{g/L}$), que é tomado comumente como valor de referência (CARVALHO *et al.*, 1987). Em 1998, novo estudo com 47 crianças de 1 a 4 anos mostrou que 88 % apresentavam concentração de Pb no sangue maior do que 10 mg/dL e que em 32 %, excediam 20 mg/dL (CARVALHO *et al.*, 2003). Outros estudos evidenciaram elevadas concentrações de chumbo e cádmio em sedimentos e moluscos de todo o ecossistema ao norte da Baía de Todos os Santos, local onde deságua o Rio Subaé (CARVALHO *et al.*, 2003).

Outro exemplo de área contaminada é a da Mineradora Plumbum do Brasil S.A., que estocou toneladas de resíduos de chumbo em Adrianópolis desde novembro de 1995. Pesquisas realizadas em regiões próximas à mineradora, Vila Nova e Capelinha, em 95 crianças, mostraram uma concentração média de chumbo no sangue de 11,9 microgramas de chumbo/decilitro de sangue, valor que está acima dos padrões de segurança internacional, que é 10 microgramas de chumbo/decilitro de sangue. Na região de Vila Nova, 38 crianças estavam com índices acima do limite, perfazendo 44,45% do total amostrado. Neste grupo, existiam 12 crianças que estavam com níveis acima de 20 microgramas/decilitro de sangue, sendo o valor mais alto encontrado de 37,8 microgramas/decilitro de sangue (MACÊDO, 2002).

O Aterro Industrial Mantovani S/C Ltda. possuía uma área cercada, inicialmente, com três valas, com cinco metros de profundidade, nas quais eram dispostos os resíduos industriais. A partir de agosto de 1975, começaram a surgir reclamações da comunidade, das prefeituras dos municípios vizinhos, da Cooperativa Agropecuária de Holambra e do Conselho de Meio Ambiente de Paulínia, devido ao incômodo por odor e poluição das águas, que continuaram até agosto de 1987.

A aprovação da CETESB para a disposição de resíduos industriais deu-se pelo Parecer nº005, de 30/08/77, o primeiro documento formal aceitando a disposição de resíduos de borra ácida.

Mediante o Termo de Compromisso assinado em 07/01/82, foi concedido prazo de 60 dias para a empresa Mantovani apresentar projeto de disposição de resíduos. Em 1982 e 1983, o empreendedor apresentou à CETESB dois projetos executivos de aterro, que não foram aceitos por serem tecnicamente incompletos e não oferecerem condições de proteção ao meio ambiente. Apesar disso, a Regional da CETESB prosseguiu com a emissão das autorizações para disposição de resíduos no Aterro Mantovani, baseando-se em Parecer emitido pela Assessoria Jurídica, de 29/09/83. Por meio dos resultados das amostragens realizadas em abril/maio e agosto de 1986, foi constatada a contaminação das águas subterrâneas no interior do Aterro Mantovani, pelos compostos aromáticos (benzeno, tolueno e xileno) e solventes halogenados.

O Aterro Cetrin foi ocupado pelo Aterro Mantovani em 10/07/1985, com a autorização para a disposição de resíduos enquadrados como não perigosos. Em 1986, contudo, este aterro recebeu resíduos perigosos da Philips, Tekno, Alcan, Filtros Mann, Huzi Cromo, sempre com autorização da CETESB – Regional de Campinas.

Em 02/07/1987, a CETESB exigiu a suspensão do recebimento de resíduos contendo metais pesados no empreendimento, o que foi reiterado em 26/08/87.

Nessa época, devido ao agravamento da contaminação do solo e das águas subterrâneas, inclusive da vizinhança, por compostos organoclorados e aromáticos mononucleares, a CETESB solicitou a paralisação das atividades dos Aterros Mantovani e Cetrin.

Em dezembro de 1993, o Aterro Mantovani foi autuado por contaminar o solo e as águas subterrâneas e por não tomar providências para a descontaminação do solo e a recuperação das águas contaminadas.

O Ministério Público ajuizou ação civil pública contra os Aterros Mantovani e Cetrin, que tramitou até 1995, quando os proprietários foram, então, condenados a pagar indenização para recompor o ecossistema. Alegando falta de recursos financeiros, os proprietários não implantaram as medidas ambientais exigidas pela CETESB, nem indenizaram o dano ambiental.

Por fim, em maio de 2001, 58 empresas foram autuadas por terem depositado inadequadamente seus resíduos no Aterro Mantovani.

Em seguida, ocorreu a assinatura do Termo de Compromisso, firmado com o Ministério Público e as várias empresas que dispuseram inadequadamente os resíduos industriais produzidos, sem licença da CETESB.

Um dos casos que marcou minha vida profissional foi este último, pois participei, indiretamente, da fase de contaminação e diretamente, da fase de remediação. De 1985 a 1989, trabalhei numa firma de consultoria de engenharia, que fazia projetos

de controle da poluição ambiental para diversas indústrias na região de Campinas. Estas indústrias geravam resíduos sólidos, tanto nos processos produtivos quanto nas estações de tratamento de águas residuárias. Quando o resíduo era classificado como não perigoso, eu recomendava que ele fosse disposto no aterro Mantovani, por ser o único licenciado na região. Em 2000, já como assistente executiva da Diretoria de Controle da CETESB, quando soube que o caso do Aterro Mantovani ainda estava pendente, solicitei à Agência Ambiental de Campinas, o levantamento de todas as indústrias que lá depositaram seus resíduos e em seguida, a autuação daquelas que tinham disposto inadequadamente, o que levou à assinatura do Termo de Ajustamento de Conduta para a remediação do local. Concomitantemente a este caso, tive que dar direcionamento a vários outros, como o da Solvay Indupa, que teve repercussão internacional, devido ao uso da cal contaminada com dioxinas e furanos na ração de aves; da Shell de Paulínia, da Região dos Lagos em Santa Gertrudes, etc. Em todos os casos, constatei que existia experiência nacional apenas no diagnóstico. Faltava muito conhecimento sobre as tecnologias de remediação, principalmente de solos não saturados. Como os poluentes praticamente são os mesmos que estão presentes em águas residuárias industriais, suas propriedades não diferem por eles estarem em outro meio e, portanto, os processos de remoção também deveriam ser similares. Eu tinha razoável experiência em tratamento de efluentes industriais contendo poluentes perigosos; assim, quando voltei para a Universidade, após cinco anos, criei uma nova linha de pesquisas: remediação de áreas contaminadas.

5.3. TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS (MORITA; MOURA; CARRARA, 2009)

5.3.1. BIORREMEDIAÇÃO: CONSIDERAÇÕES GERAIS

O órgão de proteção ambiental dos Estados Unidos, a USEPA (2006), define biorremediação como sendo um processo de tratamento que utiliza micro-organismos, como fungos e bactérias, para degradar ou transformar substâncias perigosas em substâncias menos tóxicas ou não tóxicas. Os micro-organismos, de modo similar ao ser humano, digerem compostos orgânicos para produção de energia. Para que as técnicas de biorremediação sejam eficientes, é necessário haver crescimento da população de micro-organismos, que pode ser obtida criando condições ambientais adequadas.

A biorremediação pode ser usada para tratar solos, águas subterrâneas, sedimentos, lodos e resíduos sólidos (BOOPATHY, 2000).

Os micro-organismos nativos, conhecidos como indígenas ou autóctones, são aqueles encontrados no solo. O crescimento destes pode ser estimulado, adicionando nutrientes ao solo, introduzindo oxigênio e adequando a temperatura do meio de acordo com a necessidade dos mesmos.

Quando a atividade biológica presente no solo não é capaz de degradar o contaminante existente no local, micro-organismos podem ser trazidos ao local contaminado e podem digerir a substância em questão; nesse caso, tais micro-organismos são chamados de exógenos ou alóctones.

Devido à reconhecida capacidade dos micro-organismos de degradarem compostos orgânicos, produtos biotecnológicos têm sido desenvolvidos para diversas finalidades, dentre as quais, para a recuperação de locais contaminados. A CETESB (1994) fixa as condições necessárias para a utilização destes produtos no ambiente, que só poderão ser empregados após serem submetidos a um processo de avaliação e aprovação. O processo é constituído de etapas sequenciais e eliminatórias. Os produtos biotecnológicos só são avaliados para uso quando

registrados no Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (IBAMA).

Segundo a CETESB (1994), a primeira etapa consiste da identificação do produto e no estabelecimento de critérios para a caracterização dos micro-organismos; na segunda etapa, são feitas avaliações dos riscos relativos ao uso do produto biotecnológico, incluindo a realização de testes de toxicidade, patogenicidade e ecotoxicidade.

Na etapa de identificação dos micro-organismos, além da classificação taxonômica e procedência, dentre outras, são exigidas informações sobre a caracterização, a descrição do *habitat* natural, informações sobre as interações entre os micro-organismos e os hospedeiros, especialmente infecciosidade e patogenicidade. São necessárias, também, informações sobre a competitividade ambiental relativa do organismo e o potencial de sobrevivência, sua capacidade de reprodução no ambiente e trocas genéticas com outros micro-organismos, identificação e quantificação dos componentes não microbianos, etc. Para micro-organismos geneticamente modificados deverão ainda ser fornecidas informações relacionadas aos métodos usados para alteração genética e dados sobre genética (CETESB, 1994).

A biorremediação pode ser feita em condições aeróbias ou anaeróbias e *in situ* ou *ex situ* (USEPA, 2006).

O tratamento *in situ* é realizado no próprio local contaminado, enquanto a biorremediação *ex situ* requer a escavação do solo contaminado ou bombeamento da água subterrânea, antes do tratamento ser realizado em outro local.

BOOPATHY (2000) sugere que algumas respostas devam ser dadas para as seguintes questões antes da utilização das técnicas de biorremediação:

- O contaminante é biodegradável?
- A biodegradação ocorre naturalmente no local?
- As condições ambientais são apropriadas para a biodegradação?

- Se os contaminantes não forem completamente biodegradados, como e onde podem ser?

O sucesso da biorremediação depende, antes de tudo, da presença de micro-organismos capazes de mineralizar os contaminantes e dos fatores ambientais propícios para isso ocorrer.

De acordo com BOOPATHY (2000), os principais fatores que afetam a biorremediação são:

- Microbiológicos: crescimento até que a biomassa crítica seja alcançada; mutação e transferência de genes, aumento das populações microbianas capazes de degradar o poluente e produção de metabólitos tóxicos;
- Ambientais: diminuição de substratos preferenciais, falta de nutrientes e condições ambientais inibitórias;
- Substrato: concentrações muito baixas dos contaminantes, estrutura química, toxicidade e solubilidade dos contaminantes;
- Processo biológico aeróbio versus anaeróbio: potencial redox, disponibilidade de aceptores de elétrons, população microbiana presente no local;
- Substrato de crescimento versus cometabolismo: tipo de contaminantes, concentração, presença de fontes alternativas de carbono, interação microbiana (competição, amensalismo e predação);
- Biodisponibilidade dos poluentes: sorção, incorporação em substâncias húmicas;
- Limitações de transferência de massa: difusão do oxigênio e solubilidade; difusão de nutrientes; solubilidade na água.

O sucesso da biorremediação depende de abordagens interdisciplinares como microbiologia, engenharia, ecologia, geologia e química. Diante de tal interdisciplinaridade, surge a complexidade do processo.

5.3.1.1. Biorremediação *in situ*

De acordo com NORRIS et al. (1994), a biorremediação *in situ*, ou seja, realizada no próprio local, conta com o estímulo e aumento da atividade dos micro-organismos

indígenas, quando se aplica ao solo contaminado oxidantes como O_2 , H_2O_2 e nutrientes, como nitrogênio e fósforo.

Segundo a USEPA (2006), as técnicas de biorremediação *in situ* não requerem a escavação do solo contaminado, resultando, portanto, em custo inferior; evitam o transporte de partículas de solo nos arredores e causam menos perdas de contaminantes, quando comparadas às técnicas *ex situ*. Além disso, é possível tratar um grande volume de solo de uma única vez. As técnicas *in situ* são mais efetivas em solos não compactados e podem ser mais lentas do que as técnicas *ex situ*, devido à dificuldade de controle do tratamento.

Romantschuk et al. (2000) apresentaram alguns fatores que podem limitar a eficiência da biorremediação *in situ*:

- Baixas temperaturas;
- Condições anaeróbias;
- Baixas concentrações de nutrientes;
- Baixa biodisponibilidade, isto é, pequena distribuição espacial dos contaminantes em relação aos micro-organismos;
- Dificuldade na biodegradação: compostos recalcitrantes.

As técnicas *in situ* aeróbias variam de acordo com o modo de suprimento de oxigênio no solo, que podem ser: injeção de peróxido de hidrogênio, *air sparging*, *bioventing* e extração à vapor.

a) Injeção de peróxido de hidrogênio

A injeção de peróxido de hidrogênio em solos contaminados permite que os micro-organismos tenham acesso ao oxigênio do peróxido para estimular suas atividades biológicas e aumentar a velocidade da biorremediação. Devido ao fato dessa técnica envolver a introdução de um composto químico no solo, que pode eventualmente infiltrar no lençol freático, é recomendada apenas quando as águas subterrâneas encontram-se contaminadas.

Sistemas de tubos ou “*sprinklers*” são geralmente usados para injetar peróxido de hidrogênio quando a contaminação no solo é superficial; caso contrário, poços de injeção são usados em locais onde a contaminação é profunda.

b) *Bioventing*

Bioventing é a técnica de biorremediação que supre o solo com ar ou oxigênio para estimular a biodegradação aeróbia do contaminante na zona vadosa. Pode ser aplicável a qualquer composto biodegradável aerobiamente. O termo *bioventing* é reservado para processos de suprimento de ar acima do lençol freático, enquanto o termo *air sparging* relaciona-se a uma tecnologia distinta, designada para remediar contaminações ocorridas abaixo do nível do lençol freático. As duas técnicas são muitas vezes usadas em combinação.

A Figura 104 mostra o sistema de remediação de solo pela combinação de *bioventing*, *air sparging* e extração com vapor.

Figura 104 - Sistema combinado *bioventing*, extração com vapor e *air sparging* (Adaptado de USEPA, 1996c).

Pesquisas em laboratório e em campo envolvendo a técnica *bioventing* foram iniciadas no começo da década de 1980, com particular ênfase na remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos. O sucesso desta técnica de remediação deve-se, em grande parte, ao fato de que o ar é capaz de transportar cerca de 1000 vezes mais oxigênio do que a água.

A primeira ocorrência documentada da técnica *bioventing* foi relatada pelo Instituto de Pesquisa do Texas, num estudo para o Instituto de Petróleo Americano (TEXAS RESEARCH INSTITUTE, 1980, 1984 *apud* NORRIS et al. 1994). Os pesquisadores concluíram que a ventilação (*venting*) removia a gasolina não somente por meio físico, mas que também aumentava a atividade microbiana e promovia a biodegradação desse combustível. A técnica foi então patenteada em 1988 por Ely & Heffner (1988) da *Chevron Research Company*.

O *bioventing* tem sido aplicado principalmente na remoção de hidrocarbonetos de petróleo (HOEPEL, HINCHEE & ARTHUR, 1991 *apud* NORRIS et al. 1994), mas experiências para remoção de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HAPs) e misturas de acetona, tolueno e naftaleno também têm sido relatadas (HINCHEE & ONG, 1992 *apud* NORRIS et al. 1994).

De acordo com Norris et al. (1994), a aplicação da técnica *bioventing* requer a realização de testes de caracterização do local que incluem: monitoramento dos gases CO₂ e O₂ presentes no solo; permeabilidade do solo ao ar ou oxigênio e teste respirométrico *in situ*.

Uma estimativa da permeabilidade do solo ao ar (k_a) e o raio de influência (R_i) dos poços de ventilação são elementos importantes para o projeto em escala real. Os testes realizados no local fornecem uma estimativa mais precisa da permeabilidade ao ar e também podem ser usados para determinar o raio de influência, que fornecerá a pressão de ar a ser aplicada. Especificamente, a permeabilidade ao ar e o raio de influência são necessários para dimensionar o tamanho dos poços de ventilação e a capacidade do soprador e para assegurar que todo o local remediado esteja sendo suprido adequadamente de ar para sustentar a biodegradação *in situ*.

A permeabilidade intrínseca do solo ao gás (k_a) varia de acordo com o tamanho dos grãos, uniformidade do solo, porosidade e teor de umidade. O valor do k_a é uma propriedade física do solo e teoricamente, não muda com aplicações de diferentes pressões de injeção de ar ou oxigênio. O k_a é expresso em unidades cm^2 ou Darcy, onde 1 darcy corresponde a $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$.

A tabela 55 apresenta os valores de permeabilidade intrínseca do solo ao ar de acordo com diferentes tipos de solo.

Tabela 55 - Permeabilidade intrínseca ao ar de diferentes tipos de solo

Tipo do solo	k_a (Darcy)
Areia grossa	100 – 1000
Areia média	1 – 100
Areia fina	0,1 – 1,0
Silte/Argila	< 0,1

Fonte: Adaptado de JOHNSON et al. (1990) *apud* NORRIS et al. (1994).

O raio de influência (R_i) é definido como a distância máxima do poço de injeção ou extração onde a pressão ou vácuo aplicado no poço influi ou modifica o regime de fluxo original, anterior à aplicação do ar, ou seja, delimita a região do subsolo onde ocorre o movimento do gás. O R_i depende das propriedades do solo, mas também depende das taxas de aplicação dos gases nos poços de ventilação e é alterado pela estratificação do solo. Johnson *et al.* (1990) *apud* Norris *et al.* (1994) desenvolveram um método para medida da permeabilidade do solo ao gás, que envolve a injeção do ar a taxas constantes, num único poço de ventilação, enquanto se realizam medidas nas mudanças de pressão, ao longo do tempo, em vários pontos de monitoramento no solo longe do poço de injeção.

Segundo Norris et al. (1994), em geral, compostos com baixa pressão de vapor, abaixo de 1 mmHg, não podem ser removidos com sucesso por volatilização, mas podem ser biodegradados. Compostos com pressões de vapor acima de 760 mmHg são gases na temperatura ambiente. Compostos com pressão de vapor entre 1 mmHg e 760 mmHg são passíveis de serem tanto volatilizados como também biodegradados no sistema *bioventing*. Quando os contaminantes presentes numa

área a ser remediada puderem ser tratados pelo *bioventing*, a permeabilidade ao ar é provavelmente a característica mais importante. Geralmente, uma permeabilidade acima de 1 Darcy é adequada para a aplicação da técnica *bioventing*. Além da permeabilidade ao ar, a condutividade hidráulica pode ser um importante fator, essencial se forem necessários adicionar nutrientes e remover água do local.

O sistema *bioventing* pode apresentar algumas dificuldades para sua implementação, como o tempo requerido para a remediação, que pode ser longo, além das emissões gasosas, que podem necessitar de tratamento, podendo elevar os custos do projeto e da instalação.

Segundo a USEPA (2006), o *bioventing* utiliza sopradores para captar o ar da atmosfera e enviá-lo ao solo acima do lençol freático, através da injeção em poços localizados nas regiões contaminadas. O número, o local e a profundidade dos poços dependem de muitos fatores geológicos e considerações de engenharia. Os nutrientes também podem ser bombeados e injetados através de poços.

c) *Air sparging*

A técnica de remediação *Air Sparging* consiste na injeção de ar na zona saturada para remoção dos compostos orgânicos. Quando o ar é introduzido na água subterrânea, promove-se a volatilização, especialmente daqueles compostos orgânicos com maior pressão de vapor, que são levados em direção a superfície com o fluxo de ar (NORRIS et al., 1994).

O tempo de tratamento depende do tamanho e da profundidade da pluma de contaminação, das características do solo e das concentrações dos poluentes. O *air sparging* é muitas vezes utilizado em conjunto com o *bioventing* e extração de vapor (USEPA, 2001a).

A figura 105 mostra uma representação esquemática de um sistema típico de *air sparging*.

Figura 105 - Esquema de um sistema *air sparging* e extração de vapor (adaptado de Leeson et al, 2002).

d) Extração de vapor

Segundo a USEPA (2003 d), a extração de vapor, também conhecida como ventilação do solo ou extração à vácuo, é uma técnica de remediação *in situ*, que visa reduzir as concentrações de compostos orgânicos voláteis da zona vadosa. O vácuo é aplicado no solo contaminado através de poços próximos à fonte de contaminação, criando um gradiente de pressão negativa, que causa um movimento dos vapores para os poços de extração. Se necessário, os vapores são tratados, passando por colunas de carvão ativado ou outro tipo de tratamento, antes de serem lançados para a atmosfera. O aumento do fluxo de ar no solo pode também estimular a biodegradação de alguns contaminantes, especialmente daqueles mais solúveis.

A extração de vapor não é recomendada para locais onde o lençol freático encontra-se a menos de um metro da superfície.

Alguns fatores que determinam a eficiência da extração de vapor são:

- Estrutura do solo e estratificação: fraturas podem resultar em caminhos preferenciais do ar;
- Teor de umidade: valores elevados reduzem a permeabilidade do solo ao ar;
- Profundidade do lençol freático.

O raio de influência é o parâmetro mais importante a ser considerado no projeto do sistema de extração. Os poços de extração devem ser dispostos de modo a cobrir toda a área de contaminação. Estudos em escala piloto são muito importantes para o projeto, podendo fornecer informações sobre as concentrações de compostos orgânicos voláteis emitidos para a atmosfera.

A técnica de extração de vapor apresenta as seguintes vantagens:

- Fácil instalação;
- Tempo de tratamento curto (geralmente 6 meses a 2 anos em condições ótimas);
- Custo competitivo: US\$20 a US\$50/t de solo contaminado;
- Pode ser combinado com outras técnicas de tratamento.

As seguintes desvantagens podem ser verificadas:

- Eficiência reduzida em solos de baixa permeabilidade ou estratificados;
- Pode requerer tratamento dos vapores.

Metodologia para avaliar o sucesso da biorremediação *in situ*

As técnicas de biorremediação *in situ* são econômicas e ecologicamente corretas por preservarem a estrutura do solo, poderem descontaminar o local, além de, geralmente, requererem menor consumo de energia elétrica (HART, 1996). Entretanto, a dificuldade de acesso ao local e os solos muito permeáveis podem inviabilizar o tratamento *in situ*. A eficácia do tratamento *in situ* é limitada na presença de metais pesados e de altas concentrações de compostos orgânicos clorados, bem como de sais inorgânicos, devido ao fato de tais compostos serem tóxicos aos micro-organismos (USEPA, 2006).

Höhener *et al.* (1998) propuseram cinco passos para avaliar o sucesso da biorremediação *in situ*, do ponto de vista microbiológico. O primeiro consiste na avaliação da existência de micro-organismos indígenas capazes de degradar os contaminantes. O segundo, na verificação da possibilidade de aumentar a taxa de degradação, superando limitações, tais como: baixo número de micro-organismos, falta de oxidantes e nutrientes, pH adverso, temperatura ou teor de umidade do solo inadequado, sorção ou partição dos contaminantes. O terceiro passo é a simulação da remediação em condições contínuas. A quarta etapa sugere a verificação da possibilidade de se aumentar as taxas de crescimento dos micro-organismos no campo. Finalmente, deve ser demonstrado se os contaminantes serão degradados no local.

Tais avaliações podem ser obtidas utilizando uma variedade de aproximações experimentais: ensaios em escala de laboratório utilizando frascos sorológicos (microcosmos) ou colunas (*laboratory aquifer columns*), observações e experimentos no campo, que podem ser feitos tanto monitorando parâmetros químicos como microbiológicos. O monitoramento dos parâmetros microbiológicos inclui a determinação do número total de organismos viáveis e o número de organismos específicos. Os parâmetros químicos indicativos da atividade microbiológica incluem: concentrações relativas de compostos biodegradáveis *versus* recalcitrantes; produção de intermediários persistentes; existência de formas oxidadas (ex. O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-}); produção de espécies reduzidas (ex. Mn^{+2} , Fe^{2+} , H_2S , CH_4); consumo de nutrientes (HEITZER & SAYLER, 1993).

Os experimentos de avaliação da viabilidade da biorremediação *in situ* apresentam algumas limitações. As condições aplicadas no experimento em microcosmos não podem ser diretamente comparadas às empregadas no campo, pois os resultados obtidos são particularmente sensíveis a variações de parâmetros, como potencial redox, concentração de oxigênio, pH, concentração de nutrientes e acúmulo de intermediários tóxicos. As colunas de laboratório apresentam o problema de simular as heterogeneidades somente em pequena escala, por exemplo, há limitações nas variações dos tamanhos dos grãos em colunas e, em campo, grandes heterogeneidades existem (HÖHENER *et al.*, 1998). Riser-Roberts (1992) afirma que as condições ambientais ótimas e as taxas de aplicação dos nutrientes, geralmente,

devem ser estabelecidas em estudos em escala de laboratório e em testes pilotos. Alguns fatores que afetam a biodegradação incluem:

- Composição química do despejo;
- Seu estado físico;
- A relação carbono:fósforo.

Um fator que regula a degradação enzimática dos poluentes orgânicos hidrofóbicos *in situ* é a biodisponibilidade dos mesmos. Esta é altamente afetada pela sorção, partição e difusão dos poluentes no solo (BOLLAG, 1992, SCOW & ALEXANDER, 1992, ALEXANDER, 1995; HATZINGER & ALEXANDER, 1995).

Segundo Romantschuk et al. (2000), a reprodutibilidade da biorremediação, em suas diferentes formas, ainda tem sido um problema.

Boopathy (2000) afirma que ainda há falta de conhecimento sobre a suscetibilidade de biodegradação de muitos contaminantes e, desse modo, os testes de toxicidade têm se tornado cada vez mais importantes.

5.3.1.2. Técnicas de biorremediação *ex situ*

As técnicas de biorremediação *ex situ* podem ser realizadas em menor tempo e são mais fáceis de controlar do que as técnicas *in situ*. Além disso, são usadas para tratar uma maior variedade de contaminantes, em diferentes tipos de solos. Entretanto, as técnicas *ex situ* requerem escavação e transporte, que podem elevar o custo do tratamento. Podem incluir além da biorremediação em fase sólida, a em fase líquida (USEPA, 2006).

a) Biorremediação com reatores em batelada (*slurry-phase*)

Segundo a USEPA (2006), a biorremediação em fase líquida é realizada combinando o solo contaminado com água e outros aditivos em um biorreator. Um sistema de agitação é necessário para manter os micro-organismos presentes no solo em contato com os contaminantes. Nutrientes e oxigênio são adicionados e as condições no reator são controladas para criar um meio ideal para os micro-

organismos degradarem os compostos orgânicos. Ao completar o tratamento, remove-se a água que deverá ser tratada, se ainda contiver contaminantes, ou a mesma deverá ser disposta em local adequado.

Segundo a USEPA (1993a), reatores em batelada tratando sedimentos contaminados podem operar na faixa de 15° a 75°C. O controle da atividade dos micro-organismos é feito adequando o teor de umidade na faixa de 40 a 80%; o pH entre 4,5 a 8,5; a concentração de oxigênio dissolvido próximo à saturação (8 mg/L) e o teor de nutrientes atendendo as razões de C:N:P entre 100:10:1 e 100:1:0,5. Os micro-organismos adicionados ao reator podem ser suplementados continuamente para manter a concentração adequada de biomassa. O tempo de residência no reator varia com as matrizes de solo; com as características dos contaminantes e com sua biodegradabilidade.

De acordo com Irvine et al. (1993), o sistema em batelada *Soil slurry-sequencing batch reactor (SS-SBR)* é composto por um conjunto de tanques, que podem ser operados simultaneamente, com ciclos determinados de enchimento e esvaziamento. Durante toda a operação, os reatores permanecem sob contínua agitação e aeração. O ciclo completo de cada reator consiste de três períodos de operação:

- enchimento: tempo durante o qual o lodo e a água são adicionados ao reator;
- reação: período no qual o contaminante é biodegradado;
- esvaziamento: tempo em que a lama é retirada do reator.

Uma quantidade de lama tratada pode permanecer no reator para fornecer micro-organismos adaptados para o tratamento do próximo ciclo. A água contida na lama pode ser reutilizada após o desaguamento, que pode ser feito mecanicamente por meio de filtro prensa ou centrífuga, ou a lama pode ficar em repouso no reator; desse modo, o sobrenadante pode ser retirado para ser reaproveitado, caso apresente qualidade adequada. O sistema pode operar com diferentes estratégias de operação, dependendo da natureza dos contaminantes, das propriedades físicas da lama e de fatores de campo relacionados à disponibilidade de água no processo e necessidade de reciclagem (IRVINE *et al.*, 1993).

O tratamento em fase líquida pode ser um processo relativamente rápido comparado a outros processos biológicos, particularmente em solos argilosos contaminados. O sucesso desse tipo de biorremediação é dependente das características do solo e das propriedades químicas do material contaminado. É geralmente realizada quando há necessidade de tratamento a curto prazo (USEPA, 2006).

b) Biorremediação em fase sólida

A biorremediação em fase sólida é um processo de tratamento do solo, no qual se monitora o teor de umidade para que esteja, dependendo do tipo de tratamento, entre 50 e 80% da capacidade de campo. Deve haver controle de umidade, da temperatura, dos nutrientes e de oxigênio para aumentar a biodegradação. Tais sistemas apresentam operação e manutenção relativamente simples; grandes espaços físicos podem ser necessários e o tratamento geralmente requer mais tempo para ser concluído quando comparado aos processos de biorremediação em fase líquida. A biorremediação em fase sólida inclui: *landfarming*, biopilhas e compostagem (USEPA, 2006).

b.1) *Landfarming*

O *landfarming*, conhecido como “leito preparado”, é a forma mais comum de biorremediação *ex situ*. O solo é escavado e espalhado em leitos preparados, geralmente próximos do local contaminado, para evitar custos com transporte. O local deve ser bem projetado para evitar que os contaminantes atinjam o lençol freático. Providências como circundar o local com uma mureta de concreto e tornar impermeável o fundo do leito, utilizando argila ou resinas poliméricas, devem ser tomadas. As condições do solo como teor de umidade, nível de oxigênio, nutrientes e pH devem ser controladas. A camada de solo a ser tratada deve ficar em torno de 30 cm para facilitar a difusão do ar. Caso a precipitação local seja insuficiente para manter o teor de umidade entre 60 e 80% da capacidade de campo, um sistema de irrigação pode ser necessário (FREEMAN & HARRIS, 1995).

A figura 106 apresenta um esquema de *landfarming*.

Figura 106 - Leito preparado para remediação por *landfarming*

Fonte: Adaptado de FREEMAN & HARRIS (1995).

Segundo a USEPA (2003a), a eficiência dessa técnica depende principalmente de três principais fatores:

- características do solo;
- características dos contaminantes e
- condições climáticas.

A textura do solo afeta a permeabilidade, o teor de umidade e o peso específico do solo. Ela deve garantir que a adição de oxigênio (por revolvimento ou por aragem) e a distribuição dos nutrientes ou o teor de umidade sejam mantidos em condições efetivas. Por exemplo, em solos muito argilosos, há dificuldade em distribuir uniformemente os nutrientes através do solo e durante períodos de maior precipitação, tais solos retêm mais água por períodos mais extensos.

O conhecimento da volatilidade dos contaminantes propostos para o tratamento por *landfarming* é muito importante, devido ao fato dos constituintes voláteis tenderem a evaporar do local de tratamento mais rapidamente do que serem biodegradados pelos micro-organismos, particularmente durante as operações de revolvimento ou aragem. O controle das emissões de compostos orgânicos voláteis pode ser requerido e pode envolver a captura dos vapores emitidos para a atmosfera, que devem, então, ser encaminhados para processos de tratamento apropriados. Uma simples cobertura da área com um plástico pode funcionar como um controle para o escape dos gases, bem como uma estufa para cobrir a área (USEPA, 2003a).

Os *landfarms* são geralmente descobertos e, por isto, são suscetíveis a fatores climáticos, incluindo chuva, neve, vento e temperatura ambiente. Quando ocorre precipitação diretamente sobre a área, o teor de umidade do solo aumenta e, ao secar, pode ocorrer erosão. Por outro lado, em períodos de seca, o teor de umidade pode ficar abaixo daquele requerido pelos micro-organismos. Em locais de clima muito frio, algumas precauções especiais devem ser tomadas, como cobrir a área com uma estrutura tipo estufa ou introduzir bactérias psicrófilas (USEPA, 2003a).

De acordo com a USEPA (2003a), a construção do *landfarm* inclui: preparação do local; quebra dos torrões; construção de muretas ao redor da área contaminada; colocação de *liners* (se necessário); sistema de coleta e tratamento do lixiviado; pré-tratamento do solo com ajuste de pH; instalação de cobertura e o tratamento dos vapores (quando necessário). O pH de tratamento deve variar de 6,0 a 8,0, sendo ótimo um valor próximo a 7,0. Os micro-organismos requerem umidade apropriada para crescimento, entretanto, umidade excessiva do solo pode restringir o movimento de ar. O teor de umidade ideal deve estar entre 40% e 85% da capacidade de campo.

Em áreas com elevada precipitação, torna-se necessário cobrir o local de tratamento com um tipo estufa. A entrada e a saída de água do escoamento superficial podem ser controladas, construindo-se uma mureta ao redor da área a ser tratada. Um sistema de coleta do lixiviado pode também ser necessário, caso a área não seja coberta.

As vantagens da técnica *landfarming*, segundo a USEPA (2003a), são:

- Projeto e implementação relativamente simples;
- Tempo de tratamento curto (geralmente 6 meses a 2 anos em condições ótimas);
- Custo competitivo: US\$ 30 a US\$ 60/t de solo contaminado;
- Eficiência na remoção de compostos orgânicos com baixas taxas de biodegradação.

Segundo a USEPA (2003a), as desvantagens desta técnica são:

- Dificuldade de obtenção de reduções maiores do que 95% de compostos orgânicos;
- Pode não ser eficiente para elevados teores de contaminantes (por exemplo, valores maiores que 50.000 ppm de hidrocarbonetos totais do petróleo);
- Constituintes voláteis tendem a evaporar antes de biodegradar;
- Requer grandes áreas para tratamento;
- Pode requerer sistemas de coleta e tratamento de gases e de lixiviado.

b.2) Biorremediação por biopilhas

A biorremediação por biopilhas é uma versão *ex situ* do sistema *bioventing*, no qual o ar é injetado através do solo. É realizada com a escavação do solo contaminado, que é disposto em pilhas. O tratamento requer a preparação do leito, um pré-tratamento do solo (remoção de rochas e pedregulhos), um sistema de aeração, um sistema para aplicação de água e nutrientes e uma rede de coleta do lixiviado (USEPA, 2003b).

Segundo a USEPA (2003b), a técnica envolve a disposição do solo contaminado em pilhas e o estímulo da atividade microbiana no solo através de aeração, adição de minerais, nutrientes e umidade. Enquanto no tratamento *landfarming*, o solo é aerado por revolvimento, nas biopilhas, o ar é injetado em tubos perfurados através da pilha. Assim como o *landfarming*, a biopilha tem sido eficiente na remoção de constituintes do petróleo. A eficiência das biopilhas depende das características do solo e dos contaminantes, bem como das condições climáticas.

A temperatura afeta fortemente a atividade microbiana. Na faixa de 10 a 45°C, a atividade microbiana dobra a cada 10°C de acréscimo na temperatura; assim, em meses mais frios do ano, ocorre diminuição da degradação. A altura das biopilhas varia de 0,9 m a 3,0 m. Geralmente, não há restrição para o comprimento e a largura, a menos que a aeração ocorra manualmente, revolvendo o solo; neste caso, não deve exceder 1,8 a 2,4 m de largura.

Pode ser adicionado adubo para aumentar a atividade microbiana e prover o solo de nutrientes. Como os compostos orgânicos voláteis tendem a evaporar da biopilha

durante a injeção de ar mais rapidamente do que serem biodegradados pelos micro-organismos, pode ser necessário um sistema de captura de gases, que podem ser reinjetados nas pilhas para biodegradação adicional.

Para prevenir o subsolo de novas contaminações, uma camada impermeabilizante deve ser implantada abaixo da biopilha e um sistema de drenagem deve ser construído para receber o lixiviado.

Segundo FREEMAN & HARRIS (1995), o tratamento por biopilhas apresenta custo mais baixo do que a incineração.

As vantagens apresentadas por esta técnica são:

- taxas de degradação mais elevadas são obtidas;
- menores áreas são requeridas, principalmente quando comparadas ao *landfarming*;
- há um melhor controle dos parâmetros como umidade, temperatura e nutrientes.

As desvantagens apresentadas por esta técnica são:

- necessidade de equipamentos adicionais, como bombas e sopradores, que elevam o custo,
- preparação mais difícil do local, devido à colocação de tubos perfurados.

Quando comparado aos tratamentos *in situ*, as desvantagens surgem do aumento do custo do tratamento pela necessidade de escavação, podendo haver volatilização dos contaminantes, requerendo cuidados com a saúde e segurança dos operadores envolvidos na escavação dos materiais contaminados.

b.3) Compostagem

A compostagem utiliza micro-organismos em um ambiente controlado para degradar os compostos orgânicos. Esta técnica difere de outros tipos de processos aeróbios *ex situ*, como *landfarming* e biopilhas, por tratar altas concentrações de matéria

orgânica, que aumentam a atividade microbiana. O material a ser tratado pode ser misturado com palha ou serragem para aumentar a concentração de compostos orgânicos biodegradáveis e nutrientes inorgânicos devem ser adicionados, através de fertilizantes. A alta atividade microbiana e as elevadas temperaturas (30° a 60°C) resultam, geralmente, em maiores taxas de degradação do que aquelas obtidas em temperatura ambiente.

As vantagens potenciais da compostagem sobre outras técnicas de remediação *ex situ* incluem: a redução no tempo de tratamento devido ao aumento controlado da atividade microbiana; menor dependência das características do solo em virtude de processos de agitação usados e das correções realizadas; possibilidade de controle do gás liberado (FREEMAN & HARRIS, 1995).

A Figura 107 mostra o esquema da compostagem em pilhas estáticas aeradas.

Figura 107 - Esquema da compostagem em pilhas estáticas aeradas

Fonte: Adaptado de USEPA (1995b).

5.3.2. BIOLIXIVIAÇÃO

Muitos centros de pesquisa internacionais e alguns nacionais têm voltado seus esforços para o estudo e o desenvolvimento de processos biológicos de remediação de solos e sedimentos contaminados com metais pesados, que até a década de

1990, eram considerados como impraticáveis (FREEMAN; HARRIS, 1995; ROULIER *et al.* 1989). Contrariando os conceitos até então vigentes, Kuyucak *et al.* (1991) e Dvorak *et al.* (1992) identificaram as bactérias sulfatorredutoras como um meio economicamente viável para remover metais pesados das águas de drenagem de minas ácidas.

Os estudos e pesquisas sobre o tema já possibilitaram o desenvolvimento de diversas tecnologias para remoção de contaminantes do solo, particularmente de compostos orgânicos, e.g. hidrocarbonetos (FREEMAN; HARRIS, 1995; PAGE, 1997). Entretanto, apesar do conhecimento acumulado no último século, quando se identificaram as primeiras espécies de *Acidithiobacillus sp.*, foi limitado o avanço obtido sobre o conhecimento da habilidade de determinadas espécies de fungos e bactérias de promoverem a mobilização, mediante a biolixiviação de metais presentes em materiais sólidos.

Atualmente, ainda são poucas as técnicas disponíveis para a extração microbiológica de metais, estando limitadas a processos baseados na biolixiviação e na bio-oxidação (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001).

A biolixiviação pode ser definida como a dissolução de metais de sua fonte mineral por certos organismos de ocorrência natural ou como o uso de micro-organismos para modificar o estado de oxidação química destes elementos, de modo que estes possam ser extraídos de um material, quando a água é filtrada através dele (ATLAS; BARTHA, 1997 e PARKER, 1992 *apud* BRANDL 2001).

Embora a biolixiviação seja confundida com a bio-oxidação, há de se deixar claro que são processos distintos, pois a primeira refere-se à conversão de um metal em sua forma cristalina para a sua forma solúvel, mediante a ação de um micro-organismo, enquanto que a segunda, a oxidação microbiológica do mineral hospedeiro, que contém os metais de interesse e que resulta na concentração destes metais no resíduo sólido remanescente. Termos como biomineração, bioextração e biorrecuperação também são aplicados para descrever a mobilização de metais de materiais sólidos através de bactérias e fungos (BRANDL, 2001).

O primeiro setor a se beneficiar do conhecimento sobre a biolixiviação foi a mineração, pois permitiu-lhe ampliar a extração de metais nobres, embora ela tenha sido praticada inconscientemente na Europa desde o Império Romano (BRANDL, 2001). Apesar de a biolixiviação poder ser aplicada para a extração de muitos metais, dentre os quais: cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), estanho (Sn) magnésio (Mg), níquel (Ni), prata (Ag), ouro (Au) e urânio (U), apenas Au, Cu, Ni e U são industrialmente recuperados de rejeitos ou de minério bruto. Outra aplicação industrial da biolixiviação é a remoção de sulfeto de ferro do carvão mineral (KREBS *et al.*, 1997).

O processo de biolixiviação ou biomineração, quando aplicado em larga escala para a recuperação de metais de minérios ou de outras fontes, é coberto pela área de bio-hidrometalurgia, um campo interdisciplinar que engloba e combina a microbiologia, a geoquímica, a biotecnologia, a hidrometalurgia, a mineralogia, a geologia, a engenharia química e a engenharia de minas (BRANDL, 2001).

Uma grande variedade de micro-organismos é conhecida por realizar a biolixiviação de metais, principalmente em depósitos de minérios e em paredes e tetos de minas. A mobilização de metais em minas constitui-se em um grande problema ambiental em qualquer parte do mundo (HERBERT JR, 1999; EEA, 2000; ESPOSITO *et al.*, 2001; GROUDEV *et al.*, 2001; CICCUI *et al.*, 2003), pois a atividade biológica, aeróbia ou anaeróbia, provoca a acidificação e a consequente contaminação com metais pesados das águas superficiais e subterrâneas adjacentes.

Portanto, o grave impacto ambiental provocado pela acidificação das águas presentes nas minas ensejou o aprofundamento do estudo sobre as causas de sua ocorrência e possíveis meios de controle. O conhecimento acumulado sobre o tema tem sido gradativamente incorporado e aplicado para a remediação de áreas contaminadas com metais pesados (HERBERT JR, 1999; BRANDL, 2001; MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001).

Embora os micro-organismos não possam destruir os metais, eles são capazes de alterar suas propriedades químicas através de vários mecanismos, alguns dos quais podem ser usados para a remediação de áreas contaminadas. Em alguns casos,

estes mecanismos envolvem vias bioquímicas altamente específicas para proteger a célula da toxicidade dos metais pesados (LLOYD, 2002).

A extração do metal retido no solo somente é possível em baixos valores de pH (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001). A biolixiviação de metais ocorre através de processos biológicos de dissolução oxidativa de sulfetos metálicos e de íons ferrosos e pode ser realizada através da via aeróbia, onde o oxigênio é o aceptor de elétrons; ou anaeróbia, onde o aceptor de elétrons pode ser o íon Fe^{3+} ou NO_3^- (HERBERT JR, 1999; BRANDL, 2001).

Na oxidação de misturas complexas de sulfetos, as interações galvânicas têm efeitos significativos na biolixiviação por *A. ferrooxidans*. Presume-se que tais bactérias sustentem estas interações não somente pela oxidação do íon ferroso para íon férrico, mas também, pela oxidação do enxofre elementar para ácido sulfúrico, mantendo a superfície do material exposta (LIZAMA; SUZUKI, 1991).

A mobilização de um metal pesado presente no solo decorre da sua solubilização por um ácido, tal como o H_2SO_4 , produzido durante processos de oxidação (atmosférica e biológica) de sulfeto mineral ou pela redução biológica do enxofre. Logo, a mobilização de metais pesados somente é possível de ser obtida por micro-organismos que produzam ácidos e/ou metabólitos capazes de promover sua lixiviação de materiais sólidos que os contenham.

Dentre todos os micro-organismos capazes de biolixiviar metais, espécies de bactérias e fungos são descritas na literatura (HERBERT JR, 1999; BRANDL, 2001), todavia, espécies de leveduras, flagelados, amebas e protozoários também já foram encontrados em água ácida de minas de cobre (BRANDL, 2001), constatação que reforça a tese de que a biolixiviação de metais não se deve exclusivamente a uma única espécie, mas a um consórcio microbiano formado por diversas espécies de micro-organismos.

Uma mostra da grande diversidade de espécies de micro-organismos presentes em um processo de biolixiviação de solo contaminado com metais pesados e

radionuclídeos foi relatada por GROUDEV *et al.* (2001), a qual é apresentada na tabela 56.

Tabela 56 – Densidade de vários grupos fisiológicos de micro-organismos presentes em um solo durante a biorremediação de uma área contaminada, sob condições de campo.

Micro-organismo	Horizonte A do solo (0 a 25 cm), nº células/g de solo seco	Horizonte B do solo (26 a 80 cm), nº células/g de solo seco
Bactéria heterotrófica aeróbia	106 – 108	104 – 106
Oligocarbófilas	103 – 107	102 – 105
Micro-organismos degradadores de celulose	106 – 106	102 - 104
Bactérias fixadoras de nitrogênio	103 – 105	102 – 104
Bactéria nitrificante	102 – 105	101 – 103
Bactéria quimiolitotrófica oxidante de enxofre	103 – 107	102 - 105
Bactéria quimiolitotrófica oxidante de ferro	1 – 101	0 – 101
Bactéria heterotrófica anaeróbia	103 – 106	103 – 107
Bactéria desnitrificante	103 – 105	103 - 105
Bactéria anaeróbia fermentadora de carboidratos com produção de gás	103 – 105	103 – 106
Bactéria redutora de sulfato	103 – 105	104 – 107
Bactéria redutora de Fe^{3+}	102 – 104	102 – 105
Bactéria redutora de Mn^{4+}	101 – 103	102 – 104
Bactéria metanogênica	0 – 102	1 – 105
Streptomicetos	103 – 106	102 – 104
Fungos	103 – 106	102 – 104
Número total de células	1.108 – 6.108	1.106 – 5.107

Fonte: GROUDEV *et al.* (2001).

As espécies de *Acidithiobacillus* estão entre os micro-organismos mais estudados, pois são capazes de suportar condições ambientais extremamente agressivas (*e.g.* pH = 1); produzem uma solução muito ácida, que é capaz de dissolver a maioria dos metais; são tolerantes a elevadas concentrações de metais pesados; utilizam uma fonte de energia de baixo custo, se comparado com outros micro-organismos quimio-organotróficos e mantém sua atividade biológica, mesmo em condições anaeróbias (HERBERT JR, 1999; KREBS; BACHOFEN; BRANDL, 2001).

A bactéria *A. ferrooxidans* pertence ao grupo dos organismos quimiotróficos, tem a forma de bastonete, mede entre 0,5 – 1,0 μm , não produz esporos, é gram-negativa, é flagelada e tem mobilidade, é acidófila, sua fisiologia é baseada na fixação do CO_2 , de onde retira o carbono para a síntese de novo material celular, obtém energia a partir da oxidação do Fe^{2+} ou de compostos reduzidos ou parcialmente reduzidos de enxofre (incluindo sulfeto, enxofre elementar e tiosulfato) presentes no meio; o sulfato é o produto final da oxidação dos compostos de enxofre. Embora tenha sido caracterizada originalmente como uma espécie estritamente aeróbia, constatou-se, posteriormente, que também pode se desenvolver em ambiente anóxico (BOSECKER, 1997; HERBERT JR, 1999; BRANDL, 2001).

O crescimento de *A. thiooxidans* em partículas de enxofre é suportado pela excreção de metabólitos que atuam como biossurfactantes, os quais facilitam a oxidação do enxofre elementar. Na presença de biossurfactantes, que modificam a tensão superficial do mineral, a dessorção do metal da superfície sólida pode ser melhorada e resulta no aumento de mobilidade em meio poroso (BRANDL, 2001).

A despeito das muitas vantagens exibidas pelos *Acidithiobacillus sp*, seu crescimento é lento, se comparado com bactérias quimio-organotróficas, o que se deve à sua menor produção de energia em relação ao consumo de substrato. Deve-se considerar ainda que condições de cultivo subótimas podem reduzir ainda mais as taxas de crescimento e, por conseguinte, prolongar a duração do processo de biolixiviação (KREBS; BACHOFEN; BRANDL, 2001).

A lixiviação e mobilização dos metais presentes em materiais sólidos pelos micro-organismos compreendem três princípios: reações de oxidação, formação de ácidos orgânicos ou inorgânicos e excreção de agentes complexantes.

A mediação pelas reações de redução é baseada na transferência de elétrons dos minerais para os micro-organismos; em caso de contato físico entre os sólidos e os micro-organismos; ou pela oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} , onde o íon férrico catalisa a solubilização do metal (KREBS *et al.*, 1997; BRANDL, 2001). BOON; RAS; HEIJNEN (1999) e BOON *et al.* (1999) estudaram profundamente a cinética da oxidação do

Fe^{2+} pelo *A. ferrooxidans*, o que torna esta literatura uma referência para aqueles que desejem aprofundar os conhecimentos sobre o tema.

Inicialmente, foi proposto um modelo de dois mecanismos envolvidos na mobilização de metais. Segundo este modelo, pelo mecanismo direto, os micro-organismos poderiam oxidar um sulfeto metálico, obtendo elétrons diretamente do mineral reduzido e para tanto, haveria a necessidade das células estabelecerem um contato físico com a superfície do mineral. Pelo mecanismo indireto, a oxidação do metal reduzido seria mediada pelo Fe^{3+} , originado da oxidação do Fe^{2+} presente no mineral, que sendo um agente oxidante, promoveria a oxidação química do sulfeto metálico. O Fe^{3+} seria reduzido para Fe^{2+} , que por sua vez, seria biologicamente oxidado para Fe^{3+} . Este mecanismo supostamente não exigiria um contato físico entre a célula e a superfície do metal (BRANDL, 2001).

A reação de oxidação de um sulfeto metálico genérico através o mecanismo direto poderia ser representada pela reação (56) e através do mecanismo indireto, pelas reações (57), (58) e (59) (BOSECKER, 1997):

A figura 108 mostra, esquematicamente, a ação dos mecanismos direto e indireto envolvidos na oxidação de sulfetos metálicos.

Portanto, a ação bacteriana sobre sulfetos metálicos resulta na formação dos sulfatos metálicos correspondentes; já, a ação sobre o enxofre elementar resulta em ácido sulfúrico e sobre o íon ferroso, em íon férrico. A ação bacteriana catalisa em até 10^6 vezes a reação de oxidação química em meio ácido. Para que a oxidação bacteriana do enxofre e do ferro ocorra no ambiente, as reações precisam ser termodinamicamente possíveis e, embora os micro-organismos não possam mudar as relações termodinâmicas, eles atuam como aceleradores das taxas de catálise das reações químicas (HERBERT JR, 1999).

Figura 108 - Rotas alternativas na oxidação de sulfetos minerais sujeitas às condições ambientais.

Fonte: HERBERT JR. (1999).

Segundo BRANDL (2001), os conceitos dos mecanismos direto e indireto estão sendo revistos e substituídos por outros que não dependem desta definição "restrita". Os novos mecanismos são os seguintes:

- A célula tem que estar ligada ao mineral e em contato físico com a superfície deste;
- A célula produz e excreta polímeros, este exopolímero contém Fe^{3+} , que é complexado com ácido glicônico; o exopolímero faz parte do primeiro mecanismo de fixação;
- Formação de tiosulfato como intermediário durante a oxidação dos compostos de enxofre e
- Formação de enxofre ou grânulos de politionato no espaço periplasmático ou na membrana celular.

Visto que não se encontraram evidências para um processo mediado enzimaticamente, foram propostos dois novos mecanismos de biolixiviação dos sulfetos minerais: tiosulfato e polissulfeto; todavia, é a estrutura do mineral quem dita qual será o mecanismo de lixiviação que prevalecerá.

No mecanismo tiosulfato, este composto é o principal produto intermediário da oxidação (e. g. oxidação da pirita molibdenita). No mecanismo polissulfeto, este e o enxofre elementar são os principais produtos da oxidação (e. g. oxidação da galena, esfarelita). A presença de Fe^{3+} no início da degradação mineral é um requisito importante. As reações (60) e (61) representam o mecanismo tiosulfato, válido para FeS_2 , MoS_2 e WS_2 , as reações (62), (63) e (64) representam o mecanismo polissulfeto, válidas para PbS , CuFeS , ZnS , MnS , As_2S_3 e As_3S_4 :

Uma discussão profunda sobre o tema foi realizada por SAND *et al.* (2001) e TRIBUTSCH (2001) e mostrou que a controvérsia sobre os mecanismos envolvidos na biolixiviação de metais ainda persiste.

As transformações enzimáticas catalisadas pelos micro-organismos envolvem artifícios bioquímicos destinados a proteger suas próprias células da toxicidade dos metais pesados que, em última instância, podem ser úteis para aplicações de biorremediação. Muitos processos de desintoxicação microbiana envolvem o lançamento ou excreção dos íons metálicos de suas células, que em muitos casos, resulta em elevadas concentrações locais de metal na superfície da célula, onde eles podem reagir com ligantes biogênicos e precipitar (LLOYD, 2002).

Brombacher; Bachofen; Brandl (1998) utilizaram a solução ácida resultante do crescimento bacteriano, mas isento de células, para a condução dos ensaios de lixiviação, os quais apresentaram melhores resultados do que a solução contendo células, mas que foi submetida à autoclave. Estes resultados indicaram que compostos envolvidos no transporte de elétrons, como rusticianina (proteína contendo cobre), citocromos e proteínas ferro-enxofre, presentes no espaço periplasmático das células, são excretados por elas e catalisam a oxidação de

compostos metálicos reduzidos e que tais enzimas foram inativadas no meio autoclavado.

Segundo Brandl (2001), em muitos ambientes de lixiviação, as condições, especialmente as concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} , variam com a duração do processo de lixiviação, o que torna difícil avaliar a importância e o efeito da presença de um dado micro-organismo.

Tanto fatores físico-químicos quanto microbiológicos do ambiente de lixiviação afetam a taxa e a eficiência do processo. As propriedades do sólido a ser lixiviado também são de importância capital. A atividade do próprio micro-organismo, a fonte de energia, a composição mineralógica do material a ser lixiviado, a densidade da polpa, a temperatura e o tamanho da partícula, são fatores que afetam adversamente a lixiviação (BRANDL, 2001). A tabela 57 apresenta os principais fatores que influenciam a oxidação biológica de minerais e a mobilização de seus metais.

Tabela 57 – Fatores e parâmetros que influenciam a oxidação biológica de minerais e a mobilização de seus metais.

Fator	Parâmetro
Parâmetros físico-químicos de um ambiente de biolixiviação	Temperatura, pH, potencial redox, conteúdo e disponibilidade de água, conteúdo de CO_2 , transferência de massa, disponibilidade de nutrientes, concentração de Fe^{3+} , luz, pressão, tensão superficial e presença de inibidores.
Parâmetros microbiológicos de um ambiente de biolixiviação	Diversidade microbiológica, densidade populacional, atividade microbiana, distribuição espacial dos micro-organismos, tolerância ao metal e capacidade de adaptação.
Propriedades do mineral a ser biolixiviado	Tipo de mineral, composição mineralógica, disseminação do mineral, tamanho dos grãos, área superficial, hidrofobicidade, interações galvânicas e formação de minerais secundários.
Processo de biolixiviação	Modo de lixiviação (<i>in situ</i> , em pilha, aterro ou reator), densidade de polpa, taxa de agitação (caso seja em reator) e geometria (caso seja em pilha).

Fonte: BRANDL (2001).

Segundo Brandl (2001), a oxidação microbiológica pode ser inibida por diversos fatores, e. g. compostos orgânicos, agentes com superfície ativa, solventes, metais específicos e agentes de extração ou flotação. Biocidas podem ser utilizados como

inibidores seletivos para impedir o crescimento de micro-organismos indesejáveis e, deste modo, reduzir a competição das espécies de micro-organismos e melhorar a eficiência da biolixiviação. Compostos gasosos também podem exibir efeitos inibitórios, e. g. CO₂ na fase aquosa em concentração superior a 10 mg/L inibe o crescimento de *A. ferrooxidans* em minério de pirita-arsenopirita-pirrotita; a concentração ótima de CO₂ está na faixa de 3 mg/L a 7 mg/L.

A co-precipitação de metais durante o processo de biolixiviação pode reduzir a eficiência do processo, pois a precipitação dos presentes no lixiviado sobre a superfície do mineral pode torná-lo inacessível à lixiviação bacteriana.

A solubilização do metal pode ser facilitada por metabólitos biológicos excretados por outros micro-organismos além do *Acidithiobacillus sp*, que fazem parte do consórcio microbiano encontrado nas operações de lixiviação. Dentre as substâncias que podem melhorar o processo incluem-se aminoácidos (cistina), fosfolipídios e lipídeos neutros.

5.3.3. FITORREMEDIAÇÃO

A fitorremediação é a tecnologia baseada no emprego de espécies vegetais capazes de capturar, transportar, armazenar e imobilizar elementos químicos durante seu ciclo de vida. Os elementos capturados pelas plantas restringem-se à sua fração biodisponível, que é passível de ser transportada através das raízes das plantas durante os processos de nutrição destas. O armazenamento dos elementos químicos dá-se nas fibras vegetais, podendo-se concentrar mais em determinadas partes da planta (e.g. raiz, caule, folha), o que depende das características do composto químico e da espécie vegetal utilizada no processo de tratamento (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001).

A resistência para sobreviver em solos contaminados com altos teores de metais e a habilidade de removê-los desta matriz são características naturais ou geneticamente modificadas que certas espécies vegetais exibem e são a essência da fitorremediação, que, em última análise, é apenas mais uma alternativa para

transferência e concentração de metais e não uma solução definitiva para o problema.

A USEPA (1997b) define a fitorremediação como o uso de plantas para remoção, contenção ou transformação, para formas inofensivas, de contaminantes ambientais. Esta definição aplica-se a todos os processos biológicos, físicos e químicos, que são influenciados por plantas e que contribuem para a remoção de contaminantes presentes no solo.

São características gerais da fitorremediação (USEPA, 1997b; USEPA, 2001b):

- Indicada para sítios com baixa a moderada dispersão de metais e com solo capaz de suportar o crescimento de plantas;
- A aplicação é limitada à profundidade da zona de raiz da planta e
- Requer muito tempo – geralmente anos – quando comparada com outras tecnologias.

A aplicação da fitorremediação depende do tipo e biodisponibilidade do contaminante alvo, do clima da região e das características hidrogeoquímicas e agronômicas do solo do sítio, pois tais fatores determinam a escolha da(s) espécie(s) vegetal(is) - que possui(em) mecanismo(s) específico(s) de ação - capaz(es) de promover(em) a remediação desejada. Os principais mecanismos de ação utilizados pelas plantas, sobre os quais se apóiam a fitorremediação de solos contaminados com metais, incluem (USEPA, 1997b; USEPA, 2001b; MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001):

- Fitoextração: emprega plantas hiperacumuladoras, que contenham em seu tecido mais de 0,1 % (em massa seca) de Ni, Co, Cu, Cr ou qualquer percentual de Zn e Mn, para absorver espécies metálicas do solo e concentrá-las nas raízes, caule/ramos e folhas e que são parcial ou totalmente removidas do solo após terem atingido a capacidade máxima de acumulação;
- Fitoestabilização: emprega plantas capazes de tolerar elevados teores de metais no solo e que são capazes de imobilizá-los por sorção, precipitação, complexação ou redução do seu estado de oxidação. Tais plantas limitam a

mobilidade e a biodisponibilidade dos metais no solo, mas devem exibir baixos níveis de acumulação nas raízes, para eliminar a possibilidade da massa vegetal vir a tornar-se resíduo perigoso. Esta abordagem da fitorremediação utiliza espécies de plantas arbóreas de ciclo longo ao invés de culturas de ciclo curto;

- Rizofiltração: emprega plantas, cujas raízes sejam capazes de concentrar e precipitar os metais sob formas menos tóxicas. Esta variação da fitorremediação usa plantas para remover metais por sorção e não envolve processos biológicos. Todavia, a biorremediação pode ser associada com plantas para otimizar a degradação microbiológica na rizosfera e
- Fitovolatilização: emprega plantas capazes de remover metais do solo, como Se, Hg, compostos orgânicos voláteis e eliminá-los de seus tecidos durante a evapotranspiração.

Segundo MULLIGAN; YONG; GIBBS (2001), a fitorremediação é uma tecnologia em desenvolvimento, mas pode ser útil para a remediação de solos contaminados com baixos teores de metais, que possam ser tratados em longo prazo. Para estes autores, dentre os problemas que ainda precisam ser resolvidos desta tecnologia incluem-se: melhorar o acúmulo de metais nas plantas e o desenvolvimento de técnicas de extração para determinação de metais na massa vegetal.

A tabela 58 apresenta um resumo dos mecanismos de ação que as plantas utilizam para sobreviver em um solo contaminado, bem como os poluentes passíveis de serem removidos através de cada um deles.

A FRTR (2000) relatou a aplicação de fitorremediação para a remoção de metais de solos contaminados. O primeiro caso citado foi o de um teste de bancada, realizado na *Argonne National Laboratory West*, entre maio a outubro de 1998. Foram utilizadas espécies de *canola*, *kochia* e salgueiro híbrido (*Prairie cascade*) para o tratamento de solo contaminado com 44,85 mg Cr/kg, menos do que 1,5 mg Hg/kg e 56,32 mg Zn/kg. Foram empregados EDTA e ácido cítrico para melhorar a eficiência da técnica. Este estudo apontou o salgueiro como sendo a mais eficiente na captura de metais entre as três plantas avaliadas, pois fora capaz de remover do solo 4 % a 5 % de Zn e 2 % de Cr e, portanto, poderia ser utilizado em campo para a remoção

destes metais, podendo alcançar, anualmente, reduções de até 14 % de Zn e 3 % a 4 % de Cr, durante períodos de 6 a 7 anos e 9 anos, respectivamente.

Tabela 58 – Aplicações da fitorremediação em solos contaminados

Aplicação	Descrição	Poluentes	Tipos de plantas
Fitotransformação	Sorção, absorção e transporte de poluentes	Compostos orgânicos, incluindo nitroaromáticos e alifáticos clorados	Árvores e gramas
Biodegradação na rizosfera	Biodegradação na rizosfera estimulada por plantas	Compostos orgânicos (e.g. HAPs, hidrocarbonetos do petróleo, TNT, pesticidas)	Gramma, alfafa, muitas outras espécies incluindo plantas)
Fitoestabilização	Estabilização de poluentes por ligação e/ou redução da lixiviação	Metais e compostos orgânicos	Várias plantas com sistema radicular profundo ou fibroso
Fitoextração	Absorção de poluentes do solo para as raízes ou para os galhos e ramos que podem ser ceifados	Metais, compostos orgânicos e radionuclídeos	Variedades naturais selecionadas de plantas hiperacumuladoras (e. g. <i>Thlaspi sp</i> , <i>Alyssum sp</i> , <i>Brassica sp</i>)

Fonte: Adaptado de SCHNOOR (2002).

A USAEC (2003b) relatou os resultados obtidos com o uso da fitorremediação em um projeto de demonstração, realizado na *Twin Cities Army Ammunition Plant*, de 1998 a 1999. Este teste utilizou plantas de milho (cultivo 1) e de mostarda branca (cultivo 2) para remoção de metais em duas áreas de 809 m², contaminadas com Sn, As, Be, Ba, Cr e Pb, embora o principal contaminante fosse o Pb, com valores médios, na camada superficial e a 0,15 m da superfície, de 358 ppm e 2.610 ppm, respectivamente. Foram utilizados EDTA e ácido acético para aumentar a solubilidade dos metais e otimizar sua captura pelas plantas. Este projeto não atingiu os resultados esperados, pois experimentos em estufa indicaram que a cultura de milho poderia concentrar 0,85 % de Pb (em massa seca), mas no campo, obteve-se apenas 0,65 % para um sítio e 0,13 % para outro, enquanto que a cultura de mostarda branca poderia concentrar 1,5 % de Pb (em massa seca), mas o projeto de demonstração resultou em apenas 0,083 % para um sítio e 0,034 % para outro. O custo estimado para a implantação em escala real desta tecnologia, admitindo duas culturas por ano (um cultivo de milho e outra de mostarda branca), condições subótimas de crescimento das plantas, teor médio de 2.500 ppm de Pb e duração de cinco anos, foi de US\$ 9,70/m³ de solo tratado/ano.

Outro caso citado por FRTR (2000) era a aplicação em escala real da fitorremediação na *Ensign-Bickford Company*, realizada entre abril e outubro de 1998. Este projeto utilizou três cultivos de mostarda indiana e de girassol para a redução da contaminação de Pb (média de 635 e valor máximo de 4.000 mg/kg) em uma área contaminada de 0,95 ha. O teor de chumbo no solo tratado com a mostarda indiana (em massa seca) variou de 342 (cultivo 1) a 3.252 mg/kg (cultivo 3), enquanto que no cultivado com girassol, 1.000 mg Pb/kg em média (cultivo 1 a 3).

A FRTR (2002) relatou a aplicação da fitorremediação em dois projetos demonstrativos para a remoção de metais pesados do solo. No primeiro caso, o solo da área do *Magic Marker* estava contaminado com teores de até 57,11 g Pb/kg, decorrente da produção de baterias e, para remover o metal da camada superficial, foram realizados três cultivos, de maio/1997 a novembro/1998, utilizando espécies de mostarda indiana (*Brassica juncea*, dois cultivos) e girassol (*Helianthus annus*, um cultivo). O experimento foi realizado em uma área de 23,5 m x 15,20 m x 0,15 m (comprimento x largura x profundidade). Ao final do ciclo de vida, as plantas exibiram os seguintes teores (mg Pb/kg em base seca): cultivo 1 (*B. juncea*) = 830, cultivo 2 (*B. juncea*) = 2.300 e cultivo 3 (*H. annus*) = 400. O tratamento possibilitou a redução de 17 % do teor de Pb em massa seca de solo, onde este excedia 400 mg Pb/kg.

O segundo caso, relatado pelo FRTR (2002), diz respeito à demonstração da tecnologia realizada em *Fort Dix*, cuja área foi contaminada com chumbo em decorrência da produção de armas. A fitorremediação foi utilizada, neste caso, como um tratamento complementar à lavagem do solo e tinha por objetivo reduzir o teor de contaminação de 516 mg Pb/kg para 400 mg Pb/kg. O experimento *ex situ* foi realizado em uma célula de 1 ha, onde foram feitos três cultivos, entre abril a outubro de 2000, utilizando espécies de mostarda indiana (*B. juncea*, cultivo 1), girassol (*H. annus*, cultivo 2) e uma mistura de centeio e cevada (*Secale cereale* e *Hordeum vulgare*, cultivo 3). O teor de Pb no tecido das plantas - em base seca - atingiu 437 mgPb/kg (cultura 1), 1.675 mgPb/kg (cultivo 2) e 4.395 mgPb/kg (cultivo 3). O teor médio deste elemento no solo foi reduzido para 182 mg Pb/kg de 0,00 m a 0,15 m e para 398 mg Pb/kg de solo, de 0,15 m a 0,30 m de profundidade. Cabe ressaltar que

ambos os casos reportados por FRTR (2002) superaram as expectativas iniciais dos envolvidos com o projeto.

5.3.4. DESSORÇÃO TÉRMICA

A dessorção térmica é uma técnica *ex situ*, que utiliza energia calorífica para aquecer solo e/ou resíduo contaminado até obter a volatilização dos compostos orgânicos, água e metais de baixo ponto de sublimação. Um sistema de arraste com gás ou vácuo transporta o material volatilizado para um sistema de tratamento de gases, que remove os contaminantes através de processos físicos e/ou químicos. Baseado na temperatura do forno, os processos de dessorção podem ser agrupados em dois grupos: de alta temperatura, 320 °C a 560 °C, e de baixa temperatura, 90 °C a 320 °C (FREEMAN; HARRIS, 1995; PAGE, 1997; WATTS, 1997; MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001).

Embora a dessorção térmica seja uma técnica eficiente para a remoção de compostos orgânicos, sua eficiência para a remoção de metais é limitada, exceto para o Hg e o Pb. A temperatura utilizada no processo geralmente não oxida os metais presentes no meio contaminado; outra fonte de interferência é a presença de compostos clorados, que podem afetar a volatilização de alguns metais (e.g. chumbo). Portanto, não é uma alternativa para a remediação de áreas contaminadas exclusivamente por metais, todavia, pode ser aplicada em áreas contaminadas com compostos orgânicos e metais e, neste caso, poderá ocorrer a remoção parcial de espécies metálicas com baixo ponto de sublimação. As emissões geradas durante o processo de remediação devem ser tratadas, sendo a adsorção em carvão ativado, uma das alternativas empregadas (WATTS, 1997).

A figura 109 mostra as principais unidades e processos envolvidos em um projeto de remediação de solo utilizando dessorção térmica.

Figura 109 – Esquema genérico de um processo de dessorção térmica aplicada à remediação de solo contaminado.

Fonte: USEPA (1997a).

A FRTR (2000) e a USEPA (2003c) relataram a utilização da dessorção térmica para a remediação de solo contaminado por compostos orgânicos e metais em dois sítios. O primeiro caso, o *Letterkenny Army Depot. Superfund Site* teve seu solo remediado entre setembro/1993 a outubro/1994. Os principais contaminantes da área eram o tricloroetileno (TCE) e o chumbo, cujos teores máximos no solo eram de 30 g/kg e 10 g/kg, respectivamente.

Os objetivos do projeto eram reduzir os teores de TCE para 0,05 mg/kg e o de Pb (não foi especificada a meta para este elemento no artigo).

Neste projeto de remediação, foram tratados 13.106 m³ de solo contaminado, com umidade de 15 % a 25 %, a temperaturas de até 232 °C. Embora 3.500 m³ de solo não tenham atendido a redução desejada para o Pb (na referência, não foi citada a meta) e tenha sido necessária sua estabilização para disposição em aterro externo, foi atingida a meta para a redução do TCE. O custo desta aplicação, em escala real, foi de US\$ 287,70/m³ de solo tratado.

A USEPA (1997e) relatou a utilização da dessorção térmica no *Arlington Blending and Packaging Superfund Site*, onde os trabalhos de remediação foram executados entre janeiro a julho de 1996, em uma área de 0,93 ha, cujo solo estava contaminado com até 390 mg clordano/kg, 70 mg endrin/kg, 130 mg pentaclorofenol/kg e 370 mg As/kg. Os objetivos deste projeto, fixados pelo *Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act* (CERCLA), eram reduzir os teores dos contaminantes no solo para os seguintes valores: 3,3 mg clordano/ kg; 0,608 mg endrin/kg; 0,3 mg heptacloro/kg; 0,635 mg pentaclorofenol/kg; 0,2 mg epóxido de heptacloro/kg e 25 mg a 100 mg As/kg.

Nesta aplicação em escala real, foram escavados até uma profundidade média de 2,10 m e processados em temperaturas de 304 °C a 399 °C, 42.095 t (11.470 m³) de solo contaminado (areno siltoso, 17 % de umidade e pH = 6,8) e, deste total, apenas 500 t não atenderam ao limite máximo imposto para o As e tiveram de ser dispostas em aterro externo ao sítio. Os gases da queima foram submetidos a tratamento (sistema composto por ciclones e colunas de carvão ativado) para remoção do As volatilizado. O monitoramento dos gases revelou que a eficiência de remoção deste metalóide foi superior a 99,99 %. Os objetivos de redução dos compostos orgânicos foram atingidos, embora tenha havido a necessidade de realizar o reproprocessamento de uma parcela da massa total de solo. O custo desta aplicação foi de cerca de US\$105,00/t de solo tratado.

A USEPA (2002a) e a FRTR (2002) relataram a aplicação da dessorção térmica no aterro sanitário Lipari, durante o período de setembro/1994 a setembro/1999, onde 72.576 t de solo foram remediados a temperaturas de 390 °C a 454 °C. Este continha os seguintes teores de poluentes (USEPA, 1988): 11 mg Sb/kg, 30 mg As/kg, 35 mg Ba/kg, 1,6 mg Be/kg, 50 mg Cd/kg, 251 mg Cr/kg, 13 mg Co/kg, 763 mg Cu/kg, 56 mg Pb/kg, 1,4 mg Hg/kg, 19 mg Ni/kg, 1 mg Ag/kg, 94 mg V/kg e 278 mg Zn/kg. Neste projeto, 95 % da massa do solo atingiu os objetivos de remoção desejados (10 mg Sb/kg, 20 mg As/kg, 400 mg Ba/kg, 1 mg Be/kg, 3 mg Cd/kg, 100 mg Cr/kg, 170 mg Cu/kg, 500 mg Pb/kg, 4 mg Se/kg, 1 mg Mb/kg, 1 mg Hg/kg, 100 mg Ni/kg, 5 mg Ag/kg, 5 mg Tl/kg, 100 mg V/kg, 35 mg Zn/kg), sendo que o custo da aplicação foi de US\$ 75,00/t de solo tratado.

Outro caso de aplicação da tecnologia, reportado por FRTR (2002) e USEPA (2003d), foi o de *Cape Fear Wood Preserving*, cujo solo tinha sido contaminado com hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, benzeno, metais (Cr e Cu) e metalóides (As). O solo da área foi contaminado, durante décadas, por descargas provenientes da preservação de madeira. Apesar da referência bibliográfica não citar os teores iniciais dos poluentes, a tecnologia foi aplicada de julho/1998 a abril/1999, em temperatura de 455 °C, para o tratamento de 154.496 t (86.400 m³) de solo contaminado e mostrou-se eficiente na remoção dos contaminantes presentes, tendo reduzido os teores de arsênio e cromo a 94 mg/Kg e 88 mg/kg, respectivamente. O custo desta aplicação foi de US\$ 64,00/t de solo tratado.

5.3.5. LAVAGEM

A lavagem é uma técnica de tratamento que pode ser desenvolvida *in situ* ou *ex situ*.

a) Lavagem *ex situ*

A alternativa *ex situ* envolve a remoção do solo ou do sedimento contaminado e o seu processamento em uma unidade de tratamento. Este processo pode incluir a separação e lavagem somente da fração de finos (argila e silte) ou de todo o material contaminado. A tendência de concentração dos metais pesados, assim como de outros contaminantes, nas menores partículas de solo justifica sua segregação e possibilita que um menor volume de material seja submetido ao tratamento e, por consequência, o processo tenha menor custo final (USEPA, 1991a; WATTS, 1997).

A Figura 110 mostra os principais processos envolvidos na aplicação da técnica de lavagem *ex situ*.

O agente químico utilizado neste tipo de lavagem deve possuir a capacidade de dissolver e mobilizar as espécies metálicas adsorvidas nas partículas de solo e, dentre as substâncias que possuem tais características, incluem-se ácidos, quelantes e surfactantes. A escolha do agente a ser empregado depende tanto de sua disponibilidade e custo, quanto das características físico-químicas do solo e da

presença de espécies ou substâncias químicas com as quais ele possa reagir e formar subprodutos indesejados.

Figura 110 - Lavagem de solo aplicável de acordo com a faixa de tamanho de partícula.

Fonte: USEPA (1991a).

O uso de ácido durante a etapa de lavagem deve-se à sua capacidade de reduzir o pH até valores que permitam a solubilização das diferentes espécies metálicas presentes no meio, entretanto, seu uso acarreta alterações químicas e físicas no solo, devido à dissolução dos minerais presentes, o que acaba por reduzir a sua fertilidade. Solos com pH acima de 7,0 podem demandar considerável quantidade de ácidos e, neste caso, torna-se mais viável o uso de um quelante. A utilização de EDTA, o agente quelante mais comum, deve ser cuidadosamente analisado face às suas implicações de saúde e segurança, pois é um composto de baixa e lenta degradação, além de ser difícil a separação do metal contido no complexo organometálico formado (HONG; TOKUNAGA; TAJIUCHI, 2002).

Após a lavagem, o solo pode retornar à área sob intervenção ou receber outra destinação. A água de lavagem, que contém os íons metálicos, pode ser tratada através de processos físico-químicos tradicionais (precipitação, oxidação) ou de

processos mais avançados (e.g. membranas), decisão que depende da viabilidade ou não da recuperação dos metais presentes.

Dentre os fatores que afetam negativamente o desempenho e a aplicabilidade desta técnica incluem-se:

- Fração de finos: quanto maior sua quantidade, menor será a eficiência do processo, pois os contaminantes tendem a ficar fortemente adsorvidos e são difíceis de remover;
- Presença de outros contaminantes: a presença de contaminantes orgânicos ou inorgânicos, com propriedades distintas dos metais, requer uma abordagem diferente do problema, pois pode haver a necessidade da utilização de surfactante ou de solventes orgânicos para sua remoção prévia, antes da lavagem ácida do material e, ainda, requerer etapas adicionais no tratamento da água de lavagem e das emissões gasosas eventualmente produzidas.

A USEPA (1995a) reportou a aplicação da lavagem *ex situ* na área do *King of Prussia Technical Corporation Superfund Site*, executada durante o período de junho/1993 a outubro/1994. A contaminação era exclusivamente devida aos metais Ag, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn e metalóides As e Se, que se concentravam no sedimento – 8,01 g Cr/kg, 9,07 g Cu/kg, 0,10 g Hg/kg - e no lodo – 11,30 g Cr/kg, 16,30 g Cu/kg, 11,10 g Ni/kg, 0,39 g Hg/kg - de antigas lagoas de tratamento existentes no local.

O sistema de tratamento era composto por peneiras, tanques de flotação e tratamento de lodo, conforme mostra a figura 111, e tinha por objetivo reduzir os teores dos metais e metalóides no solo para os seguintes valores: 5 mg Ag/kg, 190 mg As/kg, 485 mg Be/kg, 107 mg Cd/kg, 483 mg Cr/kg, 3.571 mg Cu/kg, 1,0 mg Hg/kg, 1.935 mg Ni/kg, 500 mg Pb/kg, 4 mg Se/kg, 3.800 mg Zn/kg. Foram tratadas 17.418 t de solo e sedimento e, ao final do processo, todos os objetivos foram atingidos. O custo final desta aplicação, em escala real, foi de US\$ 442,10/t, valor que incluiu a disposição externa em aterro de resíduos.

Nota: alimentação de solo (1), peneira (2), reservatório da suspensão de água de lavagem + sólidos (3), material limpo retido na peneira (4), hidrociclone multiestágio (5), surfactante (6), lavagem de material sólido (7), tanques de flotação (8), sólidos desaguados (9), água (vai para 16) (10), água reciclada (11), água contendo finos em suspensão (12) polímeros (13), decantador lamelar (14), reposição de água (15), reservatório de água (16), filtro prensa (17), lodo desaguado (18), peneira fina para areia (19), areia limpa (20), reservatório da suspensão da água de lavagem + sólidos finos (21), água (vai para 16) (22).

Figura 111 – Esquema geral da unidade de tratamento empregada na lavagem de solo do sítio *King of Prússia Technical Corporation Superfund*.

Fonte: USEPA (1995a).

HONG; TOKUNAGA; TAJIUCHI (2002) investigaram o uso da saponina, um biossurfactante extraído de vegetais, para a remediação de três diferentes tipos de solos contaminados com metais pesados (solo A: 1484 mg Cd/kg, 2155 mg Cu/kg, 7288 mg Pb/kg, 692 mg Zn/kg; solo B: 1026 mg Cd/kg, 2181 mg Cu/kg, 7161 mg Pb/kg, 551 mg Zn/kg e solo C: 701 mg Cd/kg, 1521 mg Cu/kg, 5253 mg Pb/kg, 472 mg Zn/kg) e concluíram que a remoção dos metais variava em função da concentração de saponina e do pH do meio. Neste estudo, obtiveram-se remoções acima de 99,99 % de Cd (pH ~ 3,0, solos B e C), 60 % de Cu (pH = 4,0, solo C), 50 % Pb (pH = 3,5, solo C) e 50 % de Zn (pH ~ 4,0, solos A, B e C).

b) Lavagem *in situ*

A lavagem por aspersão ou *flushing* é uma técnica *in situ* de remediação de solo, na qual um agente de lavagem é aspergido sobre a superfície da área contaminada, de modo a carrear os contaminantes presentes para a água subterrânea, a qual é

coletada por um sistema de drenagem e recalçada para a superfície, onde é tratada e reciclada no processo (FREEMAN; HARRIS, 1995; ROOTE, 1997).

A lavagem por aspersão emprega ácidos, biossurfactantes, agentes quelantes ou redutores para a remoção de metais pesados e está sujeita a interferência de outros contaminantes presentes no meio, especialmente de substâncias orgânicas. Segundo MULLIGAN; YONG; GIBBS (2001), uma melhoria necessária para esta tecnologia é o desenvolvimento de aditivos não tóxicos, para minimizar os riscos de contaminação do aquífero subterrâneo.

Embora esta técnica possa ser utilizada para a remoção de diversos contaminantes, a viabilidade de sua aplicação está intimamente vinculada à permeabilidade do solo, logo, solos com coeficientes de condutividade hidráulica baixos ($K^* < 1,0 \cdot 10^{-5}$ cm/s) podem exigir muito tempo para a infiltração da solução de lavagem, o que pode inviabilizar o uso da técnica. Solos com $K^* > 1,0 \cdot 10^{-3}$ cm/s são considerados ideais para o emprego desta tecnologia, embora os que tenham a condutividade entre os dois limites também possam ser remediados através da lavagem (FREEMAN; HARRIS, 1995; ROOTE, 1997).

A lavagem por aspersão, ao contrário da *ex situ*, demanda longos períodos de tempo para a descontaminação de uma área qualquer, pois é um processo que reduz gradativamente o teor do poluente no solo. Um desafio desta técnica é impedir que os contaminantes carregados para a água subterrânea não contaminem o aquífero. Desta forma, é fundamental o conhecimento da hidrologia da área, assim como garantir que o sistema de drenagem colete e recalque toda a água contaminada.

O tratamento da água subterrânea é, normalmente, realizado através de processo físico-químico e a água tratada é utilizada novamente na lavagem do solo. A figura 112 mostra, esquematicamente, um sistema de lavagem por aspersão.

Nota: 1 – aplicação da água de lavagem por aspersão, 2 – coleta do lixiviado, 3 – poço de extração da água subterrânea, 4 e 7 – sistemas de recalque, 5 – tratamento da água subterrânea, 6 – adição dos produtos químicos de lavagem.

Figura 112 – Esquema básico de um sistema de lavagem por aspersão para remediação de solo contaminado.

Fonte: Adaptado de FREEMAN; HARRIS (1995).

Segundo ROOTE (1997), a solução de lavagem remove os contaminantes através das seguintes vias:

- Solubilização;
- Formação de emulsão e
- Reações químicas.

A lavagem por aspersão apresenta as seguintes vantagens e limitações (ROOTE, 1997):

Vantagens:

- Elimina a necessidade de escavação, carregamento e transporte do material contaminado;
- Se comparada apenas à percolação de água através do solo, este sistema apresenta uma maior velocidade do processo de remediação e abrevia seu término;
- Pode ser utilizado em conjunto com outras tecnologias ou em estágios, para casos complexos.

Limitações:

- Potencial de espalhar o contaminante ao redor da área de captura, lateralmente e/ou verticalmente, se o sistema de extração não for adequadamente projetado ou construído ou se o controle hidráulico não for mantido ou se houver vazamento de água contaminada da zona de tratamento para a de descarga;
- Incertezas envolvidas na previsão do desempenho e no tempo necessário para a lavagem atingir os objetivos do projeto;
- Condições geológicas do sítio (e.g. baixa permeabilidade do solo, altos teores de argila ou matéria orgânica, elevado grau de heterogeneidade ou permeabilidade secundária, proximidade de área de recarga de aquífero);
- A solução de lavagem pode ficar aderida ao solo, acelerar o crescimento de micro-organismos, causar precipitação ou outras reações com o solo ou a água subterrânea, resultando na redução de sua porosidade;
- A incapacidade de separar o aditivo de lavagem do concentrado pode resultar em alto consumo de produtos químicos e elevar o custo final do processo.

Sturges Jr; McBeth Jr; Pratt (1991) relataram a utilização da lavagem por aspersão para a remoção de Cr total no *United Chrome Products Superfund Site*, onde a contaminação no solo atingia até 60 g/kg e na água subterrânea até 19 g/L, sendo 5 g/L de Cr^{6+} . A remediação do solo contaminado teve início em 1988 e somente nos primeiros 2,5 anos de tratamento, a concentração de Cr^{6+} na água subterrânea foi reduzida de 5 g/L para 50 mg/L, sendo que a média da pluma de contaminação baixou de 1,9 g/L para 207 mg/L após o tratamento dos primeiros 15.000 m³.

5.3.6. ESTABILIZAÇÃO E SOLIDIFICAÇÃO

Segundo a USEPA (2000), estabilização é a técnica que reduz quimicamente o potencial de periculosidade do resíduo através da conversão do contaminante para uma forma menos solúvel ou tóxica, sem necessariamente modificar as características físicas do material contaminado. Já, a solidificação é definida como a técnica que encapsula os resíduos, formando um material sólido e não necessariamente envolve uma interação química entre o contaminante e o agente

solidificante. A solidificação pode ser complementada por processos mecânicos ou reações químicas entre o agente solidificante e o resíduo. O produto da solidificação pode tomar a forma de um bloco ou um material granular (LaGREGA; BUCKINGHAM; EVANS, 1994; FREEMAN; HARRIS, 1995; WATTS, 1997; USEPA, 2000c; MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001).

Ambos os processos, estabilização e solidificação, podem ser aplicados *in situ* ou *ex situ* e tem por objetivos a redução da toxicidade, da solubilidade e da mobilidade dos contaminantes no solo, além de melhorar as propriedades do material estabilizado (LaGREGA; BUCKINGHAM; EVANS, 1994).

A despeito de serem técnicas distintas, a solidificação e a estabilização são empregadas frequentemente em conjunto, pois combinam resíduo e/ou solo e/ou lodo com agentes de tratamento para imobilizar física e quimicamente os contaminantes perigosos contidos em tais materiais (USEPA, 2000c). LaGrega; Buckingham; Evans (1994) consideraram a estabilização/solidificação como uma solução de remediação mais permanente do que outras alternativas. Segundo Mulligan; Yong; Gibbs (2001), os métodos de descontaminação de metais têm se concentrado em processos na fase sólida, tal como a estabilização/solidificação, devido à baixa mobilidade dos poluentes.

Segundo a USEPA (2000), a estabilização/solidificação foi utilizada na remediação de 167 sítios nos EUA entre 1982 a 1998 e deste total, 56 % estavam contaminados exclusivamente com metais pesados. Se considerada a contaminação com metais associados a compostos orgânicos e/ou radionuclídeos, este percentual alcança 90%. Essa tecnologia já foi o segundo tipo de tratamento mais empregado pelo *Superfund*, mas tem sido substituída por técnicas alternativas desde 1998. As razões apontadas para a substituição da aplicação da estabilização/solidificação incluem:

- A diminuição do volume de material contaminado está inviabilizando a aplicação da tecnologia;
- Possibilidade de não atingir os padrões legais requeridos para os contaminantes do sítio;
- Elevado custo;

- A tecnologia havia sido originalmente selecionada para o tratamento de resíduos já submetidos a outros processos de tratamento, logo, quando pouco ou nenhum resíduo é gerado, a estabilização/solidificação deixa de ser necessária;
- Preocupação da comunidade;
- Problemas de implantação e
- Possibilidade de não reduzir significativamente a mobilidade de resíduos específicos.

Os processos de estabilização/solidificação utilizam os seguintes mecanismos, para atingir seus objetivos (LaGREGA; BUCKINGHAM; EVANS, 1994):

- Absorção;
- Adsorção;
- Desintoxicação, consequência das reações químicas e físico-químicas que reduzem a toxicidade do metal, tais como reações de redução ou oxidação, formação de compostos inorgânicos ou complexação com substâncias orgânicas;
- Macroencapsulamento;
- Microencapsulamento e
- Precipitação.

Diversos tipos de agentes ligantes podem ser utilizados nos processos de estabilização/solidificação, entretanto, as características dos contaminantes presentes no solo, sejam orgânicos e/ou inorgânicos, determinarão a escolha do(s) ligante(s) a ser(em) utilizado(s). Dentre os agentes que já comprovaram sua efetividade para a estabilização/solidificação de material (solo e lodo) contaminado com metais pesados, incluem-se (LaGREGA; BUCKINGHAM; EVANS, 1994; USEPA, 2000c; MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001):

- Cimento: efetivo, sob determinadas condições, para todos os metais pesados, mas a presença de compostos orgânicos pode interferir no processo de hidratação do cimento, o que refletirá na resistência mecânica do material solidificado;
- Pozolana: efetividade demonstrada para Cd, Cr e Pb;

- Material termoplástico (asfalto, betume, polietileno, polipropileno, etc.): efetividade demonstrada para As, Cr e Cu. A presença de compostos orgânicos no solo contaminado demanda a coleta e o tratamento dos vapores produzidos durante o processo e
- Polímeros orgânicos: efetividade demonstrada para As.

Outros materiais que já demonstraram potencial em experimentos de bancada e/ou projetos de demonstração de campo incluem cinza resultante da queima de carvão mineral, cal virgem, enxofre, zeólita (sintetizada a partir de cinza de carvão), lama vermelha do processamento de bauxita, etc. (CICCU *et al.*, 2003; DERMATAS; MENG, 2003; LIN *et al.*, 1998; WANG *et al.*, 2001). Um dos problemas relatados durante o uso de cinza de carvão associada com cal virgem foi a formação excessiva de etringita na presença de sulfato, material expansivo que causa dilatação da matriz sólida, deteriorando-a. Entretanto, este problema pode ser evitado mediante a adição de hidróxido de bário (DERMATAS; MENG, 2003).

A aplicabilidade da estabilização/solidificação é baseada na capacidade do ligante de imobilizar o metal. A cinética de equilíbrio solo-contaminante-ligante é complicada, já que muitos são os fatores que influenciam a mobilidade do metal. Logo, não é possível generalizar a aplicação de um dado ligante ou dos resultados que podem ser produzidos para diferentes metais (USEPA, 1997c).

A despeito da inexistência de dados sobre o desempenho da estabilização/solidificação em longo prazo, as condições ambientais as quais o material tratado está exposto podem afetar sua estabilidade e, segundo Klich *et al.* (1999), os resíduos estabilizados com cimento são vulneráveis aos mesmos processos químicos e físicos de degradação do concreto e de outros materiais de cimento, logo, tem o potencial de se desintegrarem após um período de 50 a 100 anos.

As figuras 113 e 114 mostram, respectivamente, os processos básicos envolvidos em aplicações *ex* e *in situ* das técnicas de estabilização e solidificação.

Figura 113 – Elementos genéricos de um processo típico de estabilização/solidificação *ex situ* de solos contaminados.

Fonte: FREEMAN; HARRIS (1995).

Figura 114 – Elementos genéricos de um processo típico de estabilização/solidificação *in situ* de solos contaminados.

Fonte: FREEMAN; HARRIS (1995).

A FRTR (2001) relatou a realização de projetos de demonstração entre fevereiro a junho de 1998, utilizando tecnologia de estabilização/solidificação para a remediação de solo contaminado com chumbo na *Massachusetts Military Reservation, Training Range and Impact Area*. O uso da área como campo de tiro entre 1935 e 1940 causou a contaminação do solo com teores de até 12.200 mg Pb/kg. Visando reduzir

ao máximo a contaminação e a recuperação do metal, as atividades de descontaminação foram realizadas tanto *in situ* quanto *ex situ*.

O agente de estabilização utilizado para imobilizar o Pb foi o MAECTITE[®], que é um líquido que reage com o elemento e produz um cristal mineral sintético, geoquimicamente estável, cujo princípio ativo não foi informado na referência. Foram processados 17.713 m³ de solo (13.600 m³ *ex situ* e 4.113 m³ *in situ*), que possibilitaram reduzir a concentração de chumbo no lixiviado para menos do que 0,5 mg/L, ou seja, o resultado obtido foi muito superior à meta (< 5,0 mg Pb/L). O custo do tratamento foi de US\$ 197,50/m³ de solo tratado.

5.3.7. VITRIFICAÇÃO

A vitrificação é uma técnica de tratamento baseada no uso de energia calorífica, obtida através da energia elétrica, para promover a fusão do material sólido contaminado, seja solo, sedimento ou resíduo industrial. Sua aplicação na remediação de áreas contaminadas é normalmente *in situ*, apesar de poder ser aplicado *ex situ*. A vitrificação é um método de remediação de alto custo, mas é uma alternativa aplicável ao tratamento de solos contaminados por múltiplos poluentes, tendo sido utilizada em casos onde havia poucas alternativas de tratamento disponíveis (LaGREGA; BUCKINGHAM; EVANS, 1994; FREEMAN; HARRIS, 1995; MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001).

A vitrificação do solo é obtida mediante a passagem de uma corrente elétrica, através de uma malha de eletrodos instalados em determinada profundidade e arranjo, no solo contaminado. A corrente elétrica aplicada aquece o solo a temperaturas de 1600 °C a 2000 °C, o que é suficiente para fundir a grande maioria dos minerais presentes. Obtém-se como produto final um bloco sólido, quimicamente inerte (FREEMAN; HARRIS, 1995; MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001).

A presença de compostos orgânicos, notadamente os inflamáveis e explosivos, é uma limitação para a aplicação desta técnica; por outro lado, outros compostos orgânicos podem ser volatilizados durante o processo, o que demanda tratamento dos gases emitidos.

A vitrificação não é conveniente para solos saturados, pois requer o rebaixamento do lençol freático ou uma maior necessidade de energia para promover a fusão do material. A profundidade da contaminação no solo é outro fator limitante, pois a técnica tem mostrado resultados até a profundidade de 5,8 m (LaGREGA; BUCKINGHAM; EVANS, 1994; FREEMAN; HARRIS, 1995).

A USEPA (1995b) relatou a aplicação da vitrificação *in situ* no *Parsons Chemical/ETM Enterprises Superfund Site*, executada entre maio/1993 a maio/1994. Os contaminantes presentes neste sítio incluíam pesticidas, ftalatos, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares e metais pesados (até 10 mg As/kg, até 47 mg Cr/kg, 34 mg Hg/kg, até 50 mg Pb e 150 mg Zn/kg). Este projeto, em escala real, contava com um sistema composto por 9 células de fundição de 7,9 m x 7,9 m x 4,9 m (comprimento x largura x profundidade) e tratou um volume de 2.294 m³ de solo silto argiloso. O objetivo deste projeto era reduzir o teor de Hg no solo para 12 mg/kg.

A figura 115 mostra as três etapas básicas do processo de vitrificação *in situ*, que tem início com a introdução dos eletrodos de grafite e fritas de vidro no solo (A); a seguir, este sofre subsidência, formando um monólito (B) e é concluído com o recobrimento deste e a recomposição da superfície da área (C).

Os resultados deste projeto indicaram que seu objetivo foi alcançado e que as concentrações de todos os metais nos testes de lixiviação ficaram abaixo de 5 mg/L.

O tempo requerido para a fundição variou de 10 a 19,5 dias, consumiu de 559 a 1.100 MW/hora e o custo final foi de US\$ 768/m³ de solo tratado.

Figura 115: Diagrama básico de um processo de vitrificação *in situ* para remediação de solos contaminados.

Fonte: MULLIGAN; YONG; GIBBS (2001).

5.3.8. SISTEMA ELETROCINÉTICO

A eletrocinética baseia-se na passagem de uma corrente elétrica de baixa intensidade entre um cátodo e um ânodo introduzidos no solo contaminado. Íons metálicos e pequenas partículas carregadas eletricamente são atraídos pelos eletrodos: cátions para o ânodo e ânions para o cátodo. Para que o transporte ocorra, é fundamental que os íons estejam em solução aquosa. São utilizadas soluções para manter o pH no poço onde estão localizados os eletrodos e, assim, evita-se a precipitação e prejuízos à operação do sistema.

Tais soluções são continuamente recicladas para a remoção dos contaminantes. Um gradiente hidráulico inicia o movimento por eletromigração (elementos químicos com carga elétrica), passa pela eletro-osmose (movimento do fluido), pela eletroforese (movimento de partículas carregadas) e termina com a eletrólise - reações químicas devido ao campo magnético formado (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001).

Teoricamente, metais, sob a forma de íons solúveis e ligados ao solo como óxidos, hidróxidos e carbonatos, são passíveis de serem removidos por essa técnica, mesmo em solos argilosos e, tem-se mostrado mais eficiente para solos saturados.

A eletrocinética tem sido pouco utilizada nos EUA, embora já seja empregada em escala real na Europa. É uma alternativa promissora para a remediação de solo argiloso e profundidade moderada de contaminação, todavia, há a necessidade de melhorar os fluidos de extração e a configuração dos eletrodos (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001).

Segundo a USEPA (2002b), os principais fatores que afetam o desempenho do sistema eletrocinético são:

- Propriedade do contaminante: a aplicabilidade da técnica depende da solubilidade das espécies químicas. Pode ser utilizada para compostos polares solúveis em ácido, mas não é aplicável a metais insolúveis neste solvente;
- Salinidade e capacidade de troca de cátions: a técnica é mais eficiente quando estes parâmetros são baixos, a redução do íon cloreto pelo processo também pode resultar na produção de gás cloro;
- Mistura do solo (água intersticial): requer uma umidade do solo adequada, entretanto, a adição de algum fluido para o preenchimento dos poros pode ser necessária para solos que não atendam às condições operacionais indicadas pelo fabricante do equipamento. É mais indicado para solos saturados;
- Polaridade e magnitude da carga iônica: afetam a direção e o sentido do movimento do contaminante e
- pH: afeta o processo e causa a precipitação do contaminante e de outras espécies presentes no solo, reduzindo sua permeabilidade e inibindo a recuperação do contaminante alvo. A deposição da precipitação de sólidos pode ser prevenida mediante a lavagem do cátodo com água ou ácido.

A figura 116 mostra, esquematicamente, os mecanismos e unidades existentes em um sistema eletrocinético.

Figura 116 – Esquema básico de um sistema eletrocinético para remoção de compostos inorgânicos de solos contaminados.

Fonte: USEPA (1997c).

A FRTR (2001) relatou a realização de um projeto de demonstração, utilizando esta tecnologia entre dezembro/1997 a junho/1998, em *Alameda Naval Air Station Point*, uma área contaminada com teores de até 2,06 g Cr/kg de solo, devido à disposição de despejos de galvanoplastia.

Foi utilizado um volume de 38,4 m³ de solo alcalino contaminado e o objetivo do projeto era reduzir o teor de Cr para 30 mg/kg. O sistema atingiu o objetivo na maioria das camadas de solo, entretanto, na interface solo/cimento do piso, que era a mais contaminada, a meta não foi alcançada.

Durante o experimento, o nível do lençol freático abaixou além do limite estabelecido e houve a necessidade de usar bentonita para manter o nível da solução de extração no poço onde estavam localizados os eletrodos; estimou-se que tal modificação reduziu em 50 % a eficiência do sistema. Ao final do projeto de

demonstração e com base nos dados coletados antes e após o tratamento, concluiu-se que 12 % do Cr total foi removido. O custo foi de US\$118,00/m³ de solo tratado.

A USAEC (2003a) e a FRTR (2002) reportaram um caso de aplicação desta tecnologia, em um experimento demonstrativo em uma área de 2.023 m², para a remediação de solo arenoso contaminado com metais - até 25.100 mg Cr/kg e até 1.810 mg Cd/kg - no sítio da *Naval Air Weapons Station Point Mugu*. A contaminação do solo tinha como origem o lançamento de resíduos da unidade de galvanoplastia e tratamento de superfícies metálicas.

O objetivo do projeto de demonstração era reduzir a contaminação do solo a 2.500 mg Cr/kg e 100 mg Cd/kg. Testes de laboratório, realizados previamente ao projeto de demonstração, indicaram que a tecnologia poderia ser utilizada com sucesso, entretanto, após 22 semanas, o projeto foi suspenso, pois os objetivos não haviam sido atingidos em campo.

O baixo desempenho da tecnologia não permitiu sequer quantificar os contaminantes eletrocineticamente mobilizados. Relatou-se ainda, que houve aumento do teor de compostos orgânicos voláteis no solo, primeiramente devido à formação de trihalometanos resultante da geração de Cl₂ no ânodo, pela presença de cloretos na água subterrânea, associada ao prolongamento do tempo requerido para a extração dos contaminantes do solo.

Os resultados fornecidos pelos testes de laboratório não refletiram adequadamente os efeitos das condições do sítio, o que ditou o fracasso deste projeto de demonstração. O custo do tratamento para um projeto em escala real, extrapolado a partir dos resultados obtidos em campo, seria de US\$ 1560,00/m³ de solo tratado.

Outros projetos de demonstração, utilizando o sistema eletrocinético, incluem os realizados nos sítios da *Active Power Substation* (verão/1998) e da *Sandia National Laboratories* (maio-novembro/1996) (FRTR, 2000).

Os resultados adversos obtidos nestes projetos permitiram concluir que a eletrocinética precisa ser aprimorada antes de sua aplicação em escala real e, como

ressalta o USAEC (2003a), problemas como a geração de trihalometanos, os efeitos sobre íons de ocorrência natural, a metodologia de previsão de desempenho da tecnologia, o projeto do eletrodo e seu efeito sobre a forma e a intensidade do campo magnético e a metodologia para determinar a configuração dos eletrodos sob condições de campo precisam ser resolvidos antes de a tecnologia tornar-se viável.

5.4. EXPERIÊNCIAS DA MINHA EQUIPE DE PESQUISA

UTILIZAÇÃO DO MATERIAL DRAGADO DO RIO TIETÊ NA CONSTRUÇÃO CIVIL

A disposição do material dragado do rio Tietê era um problema crítico na Região Metropolitana de São Paulo no início da década de 1990, não só pelos aspectos de contaminação envolvidos como pela quantidade gerada, 1.480.000 m³ por ano, segundo dados da FCTH (1992). Por esta razão, resolveu-se fazer a caracterização física deste material; avaliar seu estado de contaminação e verificar a viabilidade de sua utilização na construção civil, na forma estabilizada/solidificada com cimento Portland.

Como para o aproveitamento econômico do material dragado era importante conhecer sua composição, foram coletadas amostras de 2 m³ em 29 locais de dragagem (Figura 117), e classificados os componentes em: sedimentos; resíduos da construção civil; metais; borracha e pneus; plásticos e; torrões, capim, raízes, madeira natural. Em seguida, foi feito um cálculo estatístico para determinar o percentual de cada um dos componentes no material dragado.

A tabela 59 apresenta a composição média do material dragado do Rio Tietê.

Tabela 59 – Composição média do material dragado do Rio Tietê.

Material	Porcentagem (%)
Sedimentos	95,83
Resíduos de Construção Civil	2,79
Metais	0,09
Borracha e Pneus	0,37
Plásticos	0,55
Capim, raízes, madeira, etc.	0,37

Figura 117 – Pontos de amostragem do material dragado do rio Tietê

Os resultados das análises granulométricas (Figura 118) do material dragado mostraram grande variação, impossibilitando sua caracterização de modo generalizado. Porém, na maioria dos casos, ele apresentou características semelhantes às da areia muito fina e fina, o que indicou a possibilidade de uso na construção civil como agregado miúdo. A variação significativa dos resultados, até para um mesmo ponto de amostragem, pode ter como explicação a ocorrência ou não de chuvas antecedendo a coleta. Em período de estiagem, devido à diminuição da vazão do Rio Tietê, a sedimentação do material é bem maior, fazendo com que grande parte da fração fina do sedimento permaneça no fundo do rio. Em período de chuvas, as grandes vazões acabam transportando e ressuspensando a parte fina do sedimento. De acordo com a FCTH (1992), quando a vazão do rio Tietê aumenta de 70 m³/s para 300 m³/s, a capacidade de transporte de sólidos cresce de 1,7 vezes. Ao contrário do esperado, o material dragado apresentou baixo nível de contaminação com relação aos metais e compostos orgânicos perigosos (Tabela 60). Isto provavelmente deve-se à sua granulometria.

Figura 118 – Curvas granulométricas do material dragado do rio Tietê

Tabela 60 – Resultados das análises químicas realizadas no material dragado do Rio Tietê (teores em mg/Kg)

Parâmetro	Amostra n°																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Arsênio	-	-	-	-	-	-	<17	<17	<1,62	<1,7	<1,7	<3,21	<3,3	<2,98	<3,09	<7	<34
Bário	-	-	-	-	-	-	389	350	Nd	Nd	Nd	-	-	-	-	<100	<78
Berílio	<10	<10	<10	<10	12	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<2,5	-
Cádmio	<10	<10	<10	-	-	-	<4,30	<4,65	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<5	<3,94
Ferro	-	-	-	-	-	-	7835	8361	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Manganês	-	-	-	-	-	-	146	102	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chumbo	45	60	45	58	274	66	<10	11	<10	<10	<10	28	48	<25	<25	<100	<78,7
Cobre	60	<45	50	<45	<10	<10	45	33	58	42	75	-	-	-	-	235	<7,87
Cromo total	60	45	<45	45	150	100	62	43	43	16	41	28,7	25,2	35,8	49,9	<50	134
Mercúrio	<45	<45	<45	70	45	<45	<0,85	<0,85	0,13	0,19	0,06	-	-	-	-	<1	<0,79
Níquel	90	45	<45	50	100	100			99	<1	107	22	15	21	24	<10	31,5
Prata	<45	<45	<45	<45	<45	<45	<4,25	<4,25	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<5	<3,94
Vanádio	-	-	-	-	-	-	-	-	<170	<170	<170	<170	<170	<170	<170	<7,5	<535
Alumínio	-	-	-	-	-	-	4150	4222	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Selênio	-	-	-	-	-	-	<40	<40	-	-	-	-	-	-	-	<20	<40
Zinco	150	300	120	-	-	-	68,9	112	254	94	321	-	-	-	-	145	94,4
DDE	-	-	-	-	-	-	-	-	Nd	Nd	Nd	<0,002	-	-	-	-	-
DDT	<0,01	<0,01	<0,01	<0,005	<0,005	<0,005	<0,1	<0,1	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-	-	-	-
Lindano				<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-	-	-	-
Heptacloro	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	<0,03	<0,003	<0,01	<0,01	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-	-	-	-
Epóxido de heptacloro	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	<0,03	<0,003	<0,01	<0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aldrin	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	-	<0,03	<0,03	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-	-	-	-
Dieldrin	<0,01	<0,01	<0,01	<0,005	<0,005	<0,005	<0,01	<0,01	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-	-	-	-
Endrin	<0,01	<0,01	<0,01	<0,005	<0,005	<0,005	<0,02	<0,02	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-	-	-	-
Clordano	-	-	-	-	-	-	<0,3	<0,3	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-	-	-	-
Metoxicloro	-	-	-	-	-	-	<0,03	<0,03	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-	-	-	-

Nd – não detectado

continua

conclusão																	
Parâmetro	Amostra nº																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Toxafeno	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,05	<0,05	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-	-	-	-
Hexaclorobenzeno	<0,01	<0,01	<0,01	<0,003	<0,003	<0,003	<0,01	<0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pentaclorofenol	-	-	-	-	-	-	<0,01	<0,01	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-	-	-	-
PCBs	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mirex	<0,01	<0,01	<0,01	<0,005	<0,005	<0,005	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzeno	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tolueno	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xileno	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbofenothion	-	-	-	-	-	-	<0,01	<0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diazinon	-	-	-	-	-	-	<0,01	<0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethion	-	-	-	-	-	-	<0,01	<0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenitrothion	-	-	-	-	-	-	<0,01	<0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Malathion	-	-	-	-	-	-	<0,01	<0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Parathion	-	-	-	-	-	-	<0,01	<0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Metil Parathion	-	-	-	-	-	-	<0,01	<0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-D	-	-	-	-	-	-	<0,1	<0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Nd – não detectado

Foram confeccionados corpos de prova com o material dragado e com o agregado miúdo padronizado pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), para efeito de comparação.

Os corpos de prova confeccionados com o material dragado tiveram sua resistência à compressão (ABNT, 1987f) comprometida, apresentando, em alguns casos, valores até 56% inferiores ao esperado. No entanto, em todos os ensaios, a resistência foi superior a 5 MPa. Portanto, o material dragado do Rio Tietê não é adequado para fins estruturais, no entanto, pode ser empregado para fins menos nobres, tais como subleitos de ruas, estacionamento de veículos, áreas de depósitos em aterros, etc.

O ensaio de lixiviação preconizado pela NBR 10005 (ABNT, 1987b) mostrou-se inadequado para avaliar os efeitos ambientais da disposição do material dragado estabilizado/solidificado com cimento Portland, devido à dificuldade em se misturar a matriz de cimento triturada com a solução lixiviante e à alta alcalinidade lixiviada pelos corpos de prova (Figura 119). O problema da mistura foi resolvido pelo desenvolvimento de um recipiente adequado (Figura 120), que girava em cima de um moinho de bolas, durante as 24 horas do ensaio.

Figura 119 – Consumo de ácido acético utilizado no ensaio de lixiviação dos corpos de prova para manter o pH da solução lixiviante em $5,0 \pm 0,2$.

Medidas em cm. Desenho 2 - 6

Figura 120 – Recipiente desenvolvido e utilizado no ensaio de lixiviação dos corpos de prova

Com relação à alcalinidade lixiviada, o fato do corpo de prova ter sido triturado até que sua maior dimensão fosse 9,5mm, conforme recomendava a norma NBR 10005/87, dificultou a realização do ensaio, aumentando a área superficial e por consequência, a alcalinidade lixiviada. A falta de especificação da dimensão mínima influencia o resultado do ensaio. Outro problema é que a solução lixiviante é de um ácido fraco.

Nos solubilizados dos corpos de prova, somente a concentração de zinco ficou acima do limite estabelecido na NBR 10004 (ABNT, 1987g). Provavelmente, isto ocorreu devido à maior solubilidade deste elemento em pH em torno de 11,0 (USEPA, 1983), valor alcançado por causa da alcalinidade lixiviada dos corpos de prova durante os 7 dias. Além disso, os teores de cádmio, cromo, níquel e zinco no material dragado do Rio Tietê foram menores do que os do cimento para todas as

amostras e, os teores de mercúrio, cobre e chumbo foram da mesma ordem de grandeza que os do cimento. Estas comparações indicam que, provavelmente, o zinco presente no solubilizado dos corpos de prova é proveniente da própria constituição do cimento Portland, não sendo o material dragado, fonte do metal.

O ensaio de durabilidade de materiais de construção produzidos a partir de resíduos foi baseado nos procedimentos descritos pela USEPA (1989e) e realizado com o objetivo de avaliar a resistência do material às agressões do meio em que este seria exposto. O ensaio de durabilidade consta de duas etapas, uma que avalia a resistência a variações de temperatura e, outra, a variações de umidade, porém, já que no Brasil, as diferenças de temperatura não são tão acentuadas quanto em região temperada, local onde o ensaio foi desenvolvido, este foi restrito apenas à segunda etapa. A durabilidade dos corpos de prova confeccionados com o material dragado, em comparação aos obtidos com areia padrão do IPT, foi satisfatória. A porcentagem de material desagregado dos corpos de prova durante o ensaio de durabilidade variou entre 0,04 a 0,012%, podendo ser considerado inexpressivo, ou seja, pode-se concluir que não houve desagregação das superfícies dos corpos de prova.

Segundo meu ponto de vista, estas três últimas conclusões foram as maiores contribuições deste trabalho, uma vez que todas as pesquisas realizadas com encapsulamento de resíduos sólidos perigosos em matrizes de cimento/concreto utilizavam até então e ainda hoje muitas empregam, os ensaios de lixiviação e solubilização para verificação do impacto ambiental e nunca avaliavam a durabilidade. Se o trabalho fosse realizado hoje, eu faria a análise de risco para avaliar o impacto ambiental.

BIORREMEDIAÇÃO DE SOLO TROPICAL CONTENDO O FTALATO DE DI-2-ETIL HEXILA.

Esta foi a primeira pesquisa realizada na linha “Remediação de áreas contaminadas”. Decidiu-se estudar o ftalato de di-2-etil hexila (DEHP), pois eu tinha feito um trabalho anterior, intitulado “Tratamento de águas residuárias de indústrias de plastificantes” e então, possuía os reagentes, materiais e equipamentos

necessários às análises. Eu pensava que a parte analítica se desenvolveria de forma mais rápida e menos penosa do que nas pesquisas anteriores. Entretanto, na prática, isto não ocorreu: eu e minha orientada ficamos seis meses trabalhando ininterruptamente para otimizar as condições do cromatógrafo e obter resultados confiáveis. A dificuldade era maior por tratar-se de um solo e o ftalato possuir alto coeficiente de partição octanol-água, o que reduzia a eficiência de extração no pré-tratamento da amostra, antes da determinação propriamente dita.

O delineamento experimental inicial seguiu os procedimentos existentes na literatura (WANG; LIU; QIAN, 1995; STAPLES et al., 2003), mas ele não se mostrou adequado para solos tropicais. Por esta razão, ao longo da investigação experimental, tivemos que fazer várias modificações no procedimento original. Escolhemos um solo e o contaminamos artificialmente para ter mais controle sobre as condições de contorno, uma vez que não tínhamos experiência no assunto. O objetivo do trabalho era propor uma técnica de biorremediação para remoção do DEHP (um poluente amplamente presente no meio ambiente e desregulador endócrino) em um solo tropical típico. Sabia-se que os solos tropicais correspondem a 1/3 dos solos do mundo e 3/4 da população do planeta vivem sobre eles (VAN WAMBEKE, 2003) e que, segundo Semple; Morriss; Paton (2003), a biodisponibilidade de compostos orgânicos hidrofóbicos, como os ftalatos, é função do grau de adsorção dos mesmos aos minerais e à matéria orgânica do solo. Assim, a biodegradação destes compostos deve ser diferente em solos tropicais e de regiões de climas temperados. Ainda, nas regiões tropicais úmidas, o intemperismo químico do solo é mais intenso, resultando em grande perda de bases e sílica e em acumulação relativa de óxidos de ferro e alumínio, processo denominado laterização. A intensidade de ação do intemperismo químico é diretamente proporcional ao aumento da temperatura. Quanto mais úmido e quente for o clima, maior é a profundidade do terreno submetido às alterações físicas e químicas, sendo estas últimas as mais intensas (PASTORE; FONTES, 1998, LEPSCH, 2002). Outra interferência da temperatura é em relação à quantidade de matéria orgânica no solo. Em condições de temperatura elevada e boa aeração, a mineralização da matéria orgânica ocorre rapidamente, liberando mais depressa os nutrientes para as plantas. Assim, em regiões de clima quente, as condições são favoráveis para o aumento da atividade microbiana, resultando, geralmente, em um solo pobre em matéria

orgânica (LEPSCH, 2002, SALOMÃO; ANTUNES, 1998) e, portanto, em maior biodisponibilidade dos ftalatos. Além disso, no Estado de São Paulo, a CETESB tornou pública a primeira relação de áreas contaminadas em 2002, na qual figuravam 255 sítios. A última atualização desta relação, divulgada em 2009, apontou a existência de 2904 áreas, das quais 18 continham ftalatos (CETESB, 2009). Não foi encontrado na literatura nenhum artigo sobre biorremediação e nem biodegradação de DEHP em solo tropical.

O solo escolhido para a pesquisa foi um saprolito, típico de um grupo de solos tropicais de grande ocorrência no Estado de São Paulo e em outras metrópoles do Brasil. Ele foi coletado no Campo Experimental da Universidade de São Paulo, em um talude de corte a 4,4 m de profundidade em relação à superfície do terreno. A amostra foi passada em peneira com abertura de 2,0 mm e apresentou a seguinte distribuição granulométrica: 24% de argila, 35% de silte e 41% de areia, sendo 36% areia fina. O teor de umidade foi de 0,78% e a capacidade de campo, de 43,2%. As características do solo são mostradas na tabela 61.

Tabela 61 – Características do saprolito do Campo Experimental da USP.

pH	CTC Mmolc/dm ³	MO g/dm ³	P g/dm ³	K mmolc/dm ³	Ca Mmolc/dm ³	Mg mmolc/dm ³	Al mmolc/dm ³	S g/dm ³
4,1	20,7	3	1	0,3	3	1	9	15
B g/dm ³	Cu g/dm ³	Fe g/dm ³	Mn g/dm ³	Zn g/dm ³	Cd g/dm ³	Cr g/dm ³	Ni g/dm ³	PB g/dm ³
0,1	0,1	2	0,5	1,7	<0,01	<0,01	<0,01	1,17

Inicialmente, foi realizado um ensaio de infiltração no reator, mostrado na figura 121, para verificar a mobilidade do ftalato no solo. Uma solução com uma concentração de DEHP de 0,4 mg/L foi introduzida na parte superior e após a infiltração, dez litros de água foram adicionados, semanalmente, durante cinco meses. Após este período, amostras foram coletadas nos pontos indicados na figura 121, para determinação das concentrações de DEHP.

O ensaio mostrou que o DEHP ficava adsorvido nos primeiros 2 cm de solo, o que não era esperado, pois o solo continha pouca matéria orgânica e baixo teor de argila e, portanto, a adsorção do DEHP deveria ser menor (FASSBENDER, 1987; LEPSCH, 2002) do que em solos de clima temperado.

A realização deste ensaio permitiu concluir que se ocorresse um derramamento acidental de DEHP num solo com características semelhantes às do solo estudado, com massa específica próxima a $1,7 \text{ g/cm}^3$, sem trincas nem fraturas, o produto não infiltraria no solo, podendo ocorrer apenas o espalhamento em virtude da declividade do terreno. Com isso, a remediação do local poderia ser realizada com barreiras de contenção e produtos absorventes para evitar o espalhamento do produto. Somente uma camada superficial do solo, que tivesse entrado em contato com o ftalato, deveria ser retirada e remediada *ex situ*.

Figura 121 – Reator utilizado para o ensaio de infiltração do DEHP no solo

Para avaliar a possibilidade de biorremediação *in situ*, foi determinada a permeabilidade ao ar e a condutividade hidráulica em amostras de solo compactadas com a umidade e a massa específica semelhantes à condição *in situ*. Estes valores foram, respectivamente, de 10^{-14} m^2 (10^{-10} cm^2) e $5,2 \times 10^{-8} \text{ m/s}$, que

não são adequados para a biorremediação *in situ* (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1993).

Em seguida, foi avaliada a biodegradabilidade do poluente em escala de microcosmos, utilizando o respirômetro de Bartha (Figura 122). Os ensaios foram realizados de acordo com a norma NBR 14283 (ABNT, 1999) e foram divididos em duas fases. Na fase 1, em cada respirômetro-teste, foram introduzidos 50 gramas de solo (base seca), soluções com nutrientes e quantidades de DEHP, de tal forma a se obter teores de 1, 10 e 100 mg/kg. Nos respirômetros-controle, foram adicionados, apenas, as soluções com nutrientes e o solo. Esta fase foi realizada apenas para desengargo de consciência, pois como os ftalatos estão espalhados no meio ambiente, poderiam existir micro-organismos indígenas no solo do campo experimental da USP que os biodegradassem, embora a probabilidade disto acontecer fosse remota.

Na fase 2, o procedimento foi semelhante ao da fase 1, porém, acrescentou-se, também, o lodo contendo os micro-organismos adaptados, que tinha sido coletado no tanque de aeração do sistema de lodos ativados da indústria de plastificantes, objeto da pesquisa mencionada anteriormente. Por esta razão, sabia-se, *a priori*, que existiam no lodo micro-organismos que degradavam os ftalatos em meio aquoso.

Figura 122 - Esquema do respirômetro de Bartha

Na época do trabalho realizado pela orientada Silvia Marta Castelo de Moura Carrara, os resultados não foram analisados estatisticamente, como deveria ter sido feito. Segue esta análise.

A figura 123 mostra os resultados dos testes respirométricos realizados com o solo do Campo Experimental da USP e a figura 124, com os micro-organismos adaptados.

Figura 123 - Produção de CO₂ em função do tempo de incubação (testes respirométricos com micro-organismos indígenas).

Figura 124 - Produção de CO₂ em função do tempo de incubação (testes respirométricos com micro-organismos adaptados).

Verifica-se uma grande variação nos resultados das triplicatas e significativa geração de CO₂ nos primeiros dias de incubação. Esta geração, provavelmente, não era devido à biodegradação do DEHP e, portanto, suspeitou-se que ela tivesse como origem a adição de carbonato de cálcio para ajustar o pH do solo. Causou também dúvida o efeito da acetona que foi utilizada para solubilizar o DEHP.

A diferença entre as quantidades de CO₂ geradas no frasco contaminado e no controle representa a massa de CO₂ produzida devido à biodegradação do DEHP. Como o desvio-padrão entre as triplicatas era alto, utilizou-se o Teste de Tukey ($p < 0.05$) para definir quais diferenças seriam estatisticamente significativas. Nos testes da fase 1, não se encontraram diferenças significativas entre os resultados obtidos nos respirômetros contaminados e no controle, nos diferentes tempos de incubação. Isto significa que o DEHP não foi biodegradado em nenhum dos teores investigados, o que já era esperado, uma vez que a probabilidade do solo da USP conter micro-organismos degradadores do ftalato era remota. Na fase 2, encontraram-se diferenças significativas para os frascos de 10 e 100 mg DEHP/kg. Somando tais diferenças, obtiveram-se 2,11 e 6,86 mg CO₂/50 g, respectivamente. Provavelmente, as diferenças não foram significativas para o teor de 1 mg/kg de DEHP, devido à pequena quantidade de CO₂ produzido face ao gerado quimicamente.

Considerando desprezível o crescimento celular ocorrido nos frascos ao longo do teste, pode-se calcular, pela estequiometria, a quantidade biodegradada de DEHP (C₂₄H₃₈O₄) através da quantidade de CO₂ gerada devido à biodegradação, obtida no ensaio respirométrico:

Assim, obtém-se que aproximadamente 51% do poluente foi biodegradado em 35 dias no experimento com teor de 100 mg/kg de DEHP.

A partir dos resultados fornecidos pelos ensaios de respirometria, optou-se por fazer a biorremediação do solo em um reator piloto, projetado segundo os ditames existentes na literatura (Figura 125). Diversos experimentos em escala de laboratório

e no campo foram realizados para definir uma maneira de se conseguir uma mistura do DEHP com o solo mais homogênea possível. Nas diferentes tentativas, produzia-se o material mostrado na figura 126. A busca por uma mistura adequada consumiu muito tempo.

Figura 125 - Esquema do reator de biodegradação.

Figura 126 - Material formado pela mistura da emulsão de DEHP no solo

Após conseguir misturar a lama e o DEHP, ele foi introduzido no reator de biodegradação. Os resultados do monitoramento deste indicaram que após 42 dias, o poluente não degradou e as partes inferiores do reator tornaram-se anaeróbias.

Assim, optou-se por utilizar uma betoneira como reator. A massa de solo utilizada para a pesquisa foi de 170 kg, com umidade de 13,6%, que representava 150 kg de solo seco. Inicialmente, o pH do solo foi acertado com carbonato de cálcio e esperou-se o equilíbrio dos carbonatos por uma semana. Em seguida, foram introduzidos 10 litros de emulsão de DEHP (1,5 g/L), 80 litros de água e 15 litros de lodo. A seguir, foram introduzidos os nutrientes e todo o conteúdo foi misturado por 2 horas. O teor de umidade da lama era ajustado duas vezes por semana, com a introdução de 20 L de água. A betoneira ficava sob agitação por 2 minutos a cada 12 minutos, para promover a aeração e agitação do meio para manter os micro-organismos em contato com o poluente e com os nutrientes. O pH e o teor de umidade foram medidos semanalmente. Foram determinados os teores de DEHP, Nitrogênio Kjeldahl Total, fósforo total e a densidade de bactérias heterotróficas no solo ao longo do tempo.

A tabela 62 mostra os resultados obtidos na betoneira.

Tabela 62 – Contagem de bactérias e teor de DEHP em função do tempo de tratamento do solo na betoneira

Tempo de tratamento (dias)	Contagem das Bactérias (UFC/g)	Teor de DEHP (mg/kg)
0	3,6E+06	68,2
7	7,2E+05	68,2
14	1,2E+05	67,8
21	1,2E+06	38,6
28	7,9E+05	23,1
35	3,7E+06	13,5
42	2,0E+06	3,5
49	2,1E+06	0,8

Constatou-se uma fase lag de 21 dias e uma remoção de 98,83% do DEHP após 49 dias. Além disso, não se observou um crescimento de bactérias ao longo do tempo. Analisando melhor os resultados, verificou-se que o teor inicial de DEHP, que deveria ser de 100 mg/kg, foi de 68,2 mg/kg. Isto pode ter acontecido devido à

hidrólise do DEHP, como já tinha ocorrido na pesquisa intitulada “Tratamento físico-químico de águas residuárias de indústrias de plastificantes”. Suspeitou-se que a fase lag tinha acontecido por falta de nitrogênio, mesmo com a relação C:N:P de 100:5:1, sugerida pela ABNT (ABNT, 1999). A USEPA (1993b) recomendava que estudos de tratabilidade de biorremediação fossem realizados com uma relação carbono: nitrogênio variando de 100:0,5 a 100:7,0 e carbono: fósforo de 100:0,1 a 100:1,0. Entretanto, a literatura mais recente (LIEBEG; CUTRIGHT, 1999, HYMAN; DUPONT, 2001, VIDALI, 2001, SAPONARO et al, 2002) indicava uma relação C:N:P de 100:10:1, razão pela qual, a partir do 21º dia, esta relação passou a ser adotada no presente trabalho. Após este período, o DEHP passou a ser biodegradado, comprovando a hipótese da falta de nitrogênio.

Na época, não se determinou a cinética da biodegradação do plastificante, o que é feito a seguir:

A figura 127 mostra a variação do teor de DEHP na lama da betoneira em função do tempo.

Figura 127 – Teor de DEHP no solo em função do tempo

A cinética de biodegradação do DEHP no solo é de primeira ordem, resultado corroborado por diferentes autores (PETERSON; STAPLES, 2003, CHANG et al., 2004, ZENG et al., 2004, CHANG; WANG; YUAN, 2007, SHAILJA et al., 2008).

A identificação dos subprodutos também não tinha sido feita adequadamente (Figuras 128 e 129).

Figura 128 - Cromatograma e identificação dos picos pelos espectros de massa – início do experimento.

1 – acetona	6 - di-isobutil ftalato
2 – ácido pirúvico	7 - di-n-butil ftalato
3 – ácido 7-oxo-octanóico	8 - 1-tetradecanol
4 – ácido n-octadecanóico	9 – ácido 9-octadecenóico
5 – éster o,o-dietil o-[6-metil-2-(1-metiletil)-4-pirimidinil do ácido fosforotióico	10-DEHP

Figura 129 - Cromatograma e identificação dos picos pelos espectros de massa – final do experimento.

Ácido pirúvico, produto da biodegradação do DEHP, foi identificado no 49º dia de tratamento. Ftalatos de menor cadeia e ácidos orgânicos também foram observados.

VIABILIDADE DA APLICAÇÃO DO MÉTODO RESPIROMÉTRICO DE BARTHA PARA DETERMINAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO DE POLUENTES OU RESÍDUOS EM LATOSSOLOS

Para avaliar a viabilidade do Respirômetro de Bartha na determinação da biodegradação de um determinado poluente no solo, foram realizados ensaios com uma amostra de latossolo vermelho-escuro, distrófico, de textura argilosa e álico, predominante no Estado de São Paulo. No primeiro ensaio, a amostra de solo foi seca ao ar, peneirada numa malha de 2,0 mm de abertura e esterilizada em autoclave por 30 minutos a 121º C. Em seguida, foram adicionados os nutrientes, o carbonato de cálcio e a água. No segundo ensaio, a amostra de solo esterilizada permaneceu em contato com o carbonato de cálcio, em cápsula de porcelana, durante sete dias, antes da montagem do respirômetro. A cápsula com a amostra de solo permaneceu em capela com o fluxo de ar ligado, para reduzir a contaminação microbiológica. No terceiro ensaio, não se adicionou carbonato de cálcio à amostra de solo esterilizada. Com o objetivo de melhorar a eficiência da esterilização e investigar melhor a geração de gás carbônico devida aos fatores abióticos, foram feitas de 2 até 6 esterilizações nas amostras de solo (quarto ensaio). No intervalo entre uma e outra esterilização, a amostra de solo ficava exposta ao ar de um dia para o outro. Este procedimento teve como finalidade a eclosão dos esporulados que poderiam resistir à esterilização.

A partir dos resultados obtidos, constatou-se que reações abióticas ocorridas no solo (Figura 130), principalmente as de equilíbrio do carbonato de cálcio, presente naturalmente ou adicionado para neutralizar o pH, geram gás carbônico, em quantidades significativas, especialmente em latossolos.

Figura 130: Geração acumulada de gás carbônico nos respirômetros dos ensaios 1, 2 e 3.

De acordo com STUMM (1992) e HARRIS (1999), o carbonato de cálcio dissolve-se rapidamente em solução ácida, como a dos solos tropicais úmidos, devido a duas reações, onde o produto da primeira é o reagente da segunda.

O bicarbonato reage com o H^+ , presente na fase líquida do solo, formando água e, consequentemente, neutralizando-a.

Outra reação que pode representar a neutralização de um solo ácido com carbonato de cálcio é a apresentada a seguir, onde os íons H^+ e Al^{3+} são trocados pelo cálcio,

o alumínio é precipitado como hidróxido e o gás carbônico é desprendido (RIBEIRO, 1996).

Na contagem das bactérias heterotróficas das amostras de solo no tempo inicial, foram encontradas unidades formadoras de colônia somente na amostra do solo esterilizado seis vezes. O valor obtido foi de $1,0 \times 10^2$ UFC/g de solo, após 72 horas de incubação. Nas outras quatro amostras, correspondentes ao solo esterilizado duas, três, quatro e cinco vezes, as densidades de micro-organismos heterotróficos foram inferiores a 10 UFC/g de solo (limite de detecção do método). Não se observou crescimento de esporulados nestas amostras após 24 horas, mas após 96 horas, as densidades foram de 1,0 a $6,0 \times 10^2$ UFC/g de solo.

Na contagem das bactérias heterotróficas das amostras de solo, coletadas no final do período de monitoramento, foram obtidas de 10^3 a 10^5 UFC/g de solo após 72 horas de incubação e não estiveram relacionadas ao número de esterilizações e à produção de gás carbônico. Na contagem dos esporulados das mesmas amostras, foram verificadas unidades formadoras de colônia somente nas amostras que foram esterilizadas duas e três vezes. Os resultados obtidos após 96 horas foram, respectivamente, $1,0 \times 10^2$ e $1,0 \times 10^3$ UFC/g de solo.

Apesar de não terem sido detectadas unidades formadoras de colônia de bactérias heterotróficas nas amostras de solo no tempo inicial, elas poderiam estar presentes, já que o método da contagem possui uma limitação de detecção de 10 UFC/g de solo e, de acordo com TORTORA, FUNKE e CASE (2000), o meio de cultura utilizado pode não atender às exigências necessárias de todos os micro-organismos existentes no solo. Além das limitações do método da contagem de bactérias heterotróficas, o crescimento, durante o período de incubação, pode ter ocorrido também porque os micro-organismos podem ter sido protegidos fisicamente pelos argilominerais (BURNS, 1979 *apud* MOREIRA, 2002) durante o processo de

esterilização; não terem formado colônias no meio de cultura utilizado na contagem do tempo inicial; e terem crescido posteriormente nos respirômetros, devido às condições favoráveis existentes (presença de oxigênio, umidade, nutrientes e pH). Cabe ressaltar, também, que a distribuição dos micro-organismos no solo não é homogênea e que o processo de esterilização em autoclave altera as características do solo, fazendo com que os micro-organismos necessitem de um tempo para se adaptar às novas condições. Assim, o crescimento pôde ocorrer somente após 48 ou 72 horas.

Verificou-se, assim, a dificuldade de esterilização do solo em autoclave, o que impossibilita a avaliação da remoção dos contaminantes por outros mecanismos, tais como volatilização, adsorção, fotólise, ou ainda a biodegradação por micro-organismos exógenos somente.

Esta pesquisa demonstrou claramente as suspeitas que se tinha no trabalho anterior e por esta razão, nos estudos posteriores com solos tropicais, deixou-se de utilizar a NBR 14283 (ABNT, 1999), embora vários autores, incluindo a Agência Ambiental Norte-Americana, indiquem a respirometria para avaliação da biodegradação de poluentes em solos (USEPA, 1995d, OH et al., 2000, MILES; DOUCETTE, 2001, MARIANO et al., 2007, ASPRAY; CARVALHO; PHILP, 2007).

Como subproduto da pesquisa, constatou-se que se a mistura solo-acetona for deixada em repouso durante três dias para a volatilização do solvente, antes de serem adicionados os nutrientes, o carbonato de cálcio e a água nos respirômetros, não há influência significativa da acetona no teste de Bartha, como pode ser visualizado na figura 131.

Nota: Branco: somente amostra de solo Acetona: mistura solo-acetona
 Figura 131 - Influência da acetona no teste de Bartha.

REMEDIÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS COM METAIS PESADOS UTILIZANDO *ACIDITHIOBACILLUS FERROOXIDANS* E *ACIDITHIOBACILLUS THIOOXIDANS*

No projeto Corumbataí Cerâmicas, citado anteriormente, o solo da área mais contaminada já tinha sido escavado e remediado. Desta forma, iniciava-se a pesquisa para tecnologias de remediação apropriadas para a segunda área mais contaminada. A literatura relatava que a biolixiviação podia ser aplicada na produção de metais de valor econômico (KREBS *et al.*, 1997); na remoção de metais de resíduos sólidos (BRANDL *et al.*, 2001; BROMBACHER; BACHOFEN; BRANDL, 1999; FRANÇA, 2003; KREBS *et al.*, 1997) e de água ácida de minas (HERBERT JR, 1999; STEED *et al.*, 2000) e na remediação de áreas contaminadas (CHARTIER; COUILLARD, 1997; GROUDEV *et al.*, 2001; MULLIGAN *et al.*, 2001; ZAGURY; NARASIAH; TYAGI, 2001). Eu tinha retornado para a Universidade de

São Paulo e um aspecto me intrigava: os mecanismos envolvidos na biolixiviação. Esta dúvida aumentou ao ler uma discussão entre SAND *et al.* (2001) e TRIBUTSCH (2001). Assim, decidiu-se realizar a presente pesquisa, com o intuito de tentar entender melhor esses mecanismos.

O latossolo vermelho investigado era proveniente da segunda área mais contaminada da Região dos Lagos de Santa Gertrudes e possuía os seguintes minerais em sua composição: quartzo, muscovita, hematita, ortoclásio, anatásio e caulinita. A tabela 63 mostra suas principais características:

Tabela 63 – Principais características do solo proveniente da segunda área mais contaminada da Região dos Lagos de Santa Gertrudes.

Característica	Valor	Característica	Valor
B	16,08 ± 8,74 mg/kg	pH (H ₂ O)	7,6 ± 0
Pb	634,77 ± 41,81 mg/kg	pH (KCl)	6,63 ± 0,06
Cd	< 0,003 mg/kg	CTC	132,20 ± 7,12 mmol/kg
Zn	182,76 ± 13,30 mg/kg	SiO ₂	61,7%
P	270,22 ± 17,11 mg/kg	Al ₂ O ₃	16,8%
S	< 0,05 mg/kg	Fe ₂ O ₃	8,31%
C	4.890 ± 766 mg/kg	Argila	55%
H	6.600 ± 1020mg/kg	Silte	27%
N	660 ± 501 mg/kg	Areia	18%

Foram realizados oito experimentos com este solo, usando as cepas *A. ferrooxidans* e *A. thiooxidans*.

Os principais resultados foram:

- O pH não se mostrou um bom indicador do processo de biolixiviação, pois não havia correspondência entre o decréscimo de pH e a contagem de *A. ferrooxidans* no reator. Enquanto a Figura 132 mostra uma diminuição do pH nos reatores onde foram introduzidas as suspensões bacterianas (R1 a R3), na Figura 133, constata-se que a densidade de bactérias permaneceu praticamente constante nestes reatores.

Legenda: Controle 1 - água de torneira + solo + H_2SO_4 ; Controle 2 - água de torneira + solo + nutrientes + H_2SO_4 ; R1, R2 e R3 - água de torneira + solo + nutrientes + H_2SO_4 + suspensão bacteriana de *A. ferrooxidans*.

Figura 132 – Variação do pH durante o experimento de biolixiviação – reatores com *A. ferrooxidans*.

Legenda: Controle 1 - água de torneira + solo + H_2SO_4 ; Controle 2 - água de torneira + solo + nutrientes + H_2SO_4 ; R1, R2 e R3 - água de torneira + solo + nutrientes + H_2SO_4 + suspensão bacteriana de *A. ferrooxidans*.

Figura 133 – Evolução da população de *A. ferrooxidans* durante o experimento.

Os substratos e nutrientes, adicionados ao reator de lixiviação com *A. ferrooxidans*, tinham efeito significativo na redução do pH da suspensão de solo (Figuras 134 e 135).

Figura 134 – Comportamento do pH dos reatores com 300 g solo/L ao longo do tempo, com e sem a introdução de suspensão bacteriana de *A. ferrooxidans*.

Legenda: Controle - água + solo; R1 - água + solo + substratos e nutrientes; R2 - água + solo + substratos e nutrientes + H_2SO_4 ; R3 e R4 - água + solo + substratos e nutrientes + H_2SO_4 + suspensão bacteriana.

Figura 135 – Variação do pH durante o experimento de biolixiviação – *A. ferrooxidans*

Entre os substratos e nutrientes adicionados aos reatores ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$; K_2HPO_4 ; $(NH_4)_2SO_4$ e $FeSO_4 \cdot 7H_2O$), o responsável pelo abaixamento do pH foi o sulfato ferroso hepta-hidratado.

O sulfato ferroso hepta-hidratado sofre hidrólise segundo a reação (70):

A oxidação do Fe^{2+} pode ocorrer naturalmente na presença do ar ou ser catalisada biologicamente (SIENKO; PLANE, 1974; CHARTIER; COUILLARD, 1997):

Já o Fe^{3+} sofre as seguintes reações com a água:

Entretanto, segundo CHARTIER; COUILLARD (1997), em $\text{pH} < 3,5$ e na ausência de bactérias, o íon Fe^{2+} é estável e a lixiviação devida ao íon Fe^{3+} é lenta. O *A. ferrooxidans* é capaz de oxidar o Fe^{2+} para Fe^{3+} em taxas de $5 \cdot 10^5$ a $1 \cdot 10^6$ vezes mais rápidas se comparadas às obtidas na ausência desta bactéria (CHARTIER; COUILLARD, 1997; HERBERT JR, 1999). Assim, para que ocorresse o abaixamento do pH rapidamente, a suspensão deveria conter *A. ferrooxidans* indígenas, o que foi comprovado e está ilustrado na figura 136.

Assim, quando se adiciona o sulfato ferroso, ocorre a hidrólise e, em seguida, a reação (78):

Sequencialmente, acontecem as reações (72) a (76), reduzindo o pH. Esta hipótese foi comprovada quando se reduziu a quantidade de sulfato ferroso hepta-hidratado adicionada de 123,8 g para 16 g. Com esta diminuição, ocorreu um aumento do pH em relação ao mostrado na figura 135 (Figura 137) e uma redução na densidade de *A. ferrooxidans* indígenas dos reatores R_1 e R_2 em relação ao visualizado na figura 136 (Figura 138).

Legenda: Controle - água + solo; R1 - água + solo + substratos e nutrientes; R2 - água + solo + substratos e nutrientes + H₂SO₄; R3 e R4 - água + solo + substratos e nutrientes + H₂SO₄ + suspensão bacteriana.

Figura 136 – Evolução da população de *A. ferrooxidans* durante o experimento.

Legenda: Controle - água + solo; R1 - água + solo + substratos e nutrientes; R2 - água + solo + substratos e nutrientes + H₂SO₄; R3 e R4 - água + solo + substratos e nutrientes + H₂SO₄ + suspensão bacteriana.

Figura 137 – Variação do pH ao longo do tempo no experimento com redução de FeSO₄.

Legenda: Controle - água + solo; R1 - água + solo + substratos e nutrientes; R2 - água + solo + substratos e nutrientes + H_2SO_4 ; R3 e R4 - água + solo + substratos e nutrientes + H_2SO_4 + suspensão bacteriana.

Figura 138 – Evolução da população de bactérias *A. ferrooxidans* durante o experimento de biolixiviação com redução de $FeSO_4$.

Como mostrado na figura 136, não há necessidade da adição da suspensão bacteriana, pois há crescimento de *A. ferrooxidans* nos reatores R1 e R2, que não tinham recebido inoculo, ou seja, a microbiota natural do solo incluía bactérias *A. ferrooxidans*, que se multiplicaram após a introdução dos substratos e também atuaram no processo de biolixiviação.

Não é necessário ajustar o pH inicial da suspensão do solo para 4,5 como recomendado pela literatura (CHARTIER; COUILLARD, 1997; BRANDL; BOSSHARD; WEGMANN, 2001; KREBS; BACHOFEN; BRANDL, 2001; ZAGURY; NARASIAH; TYAGI, 2001; LORS; TIFFREAU; LABOUDIGUE, 2004), pois a acidez, decorrente da hidrólise do sulfato ferroso e da oxidação do Fe^{2+} mediada pelas bactérias, promove a correção do pH ao valor desejado após 19 horas (Figura 139).

Legenda: Controle - água + solo; R1 - água + solo + substratos e nutrientes; R2 - água + solo + substratos e nutrientes + H_2SO_4 ; R3 e R4 - água + solo + substratos e nutrientes + H_2SO_4 + suspensão bacteriana.

Figura 139 – Variação do pH durante o experimento de biolixiviação sem acidificação prévia do solo.

É melhor utilizar *A. ferrooxidans* do que *A. thiooxidans*, uma vez que a primeira apresentou uma pequena tendência de crescimento ao longo do tempo (Figura 140), ao contrário do que foi verificado com a segunda (Figura 141). Uma das hipóteses que pode explicar tal comportamento é o maior tempo requerido para se adaptar a um novo meio e uma menor taxa de crescimento do *A. thiooxidans*, quando comparado ao *A. ferrooxidans* (CHARTIER; COUILLARD, 1997; BRANDL; BOSSHARD; WEGMANN, 2001; KREBS; BACHOFEN; BRANDL, 2001; LORS; TIFFREAU; LABOUDIGUE, 2004).

Legenda: Controle 1 - água de torneira + solo esterilizado; Controle 2 - água de torneira + solo esterilizado + substratos e nutrientes; R1, R2 e R3 - água de torneira + solo esterilizado + substratos e nutrientes + suspensão bacteriana de *A. ferrooxidans*.

Figura 140 – Evolução da população de *A. ferrooxidans* durante o experimento com solo esterilizado e pré-acidificado (pH = 4,5).

Legenda: Controle 1 - água de torneira + solo esterilizado; Controle 2 - água de torneira + solo esterilizado + substratos e nutrientes; R1, R2 e R3 - água de torneira + solo esterilizado + substratos e nutrientes + suspensão bacteriana de *A. thiooxidans*.

Figura 141 – Evolução da população de *A. thiooxidans* durante o experimento com solo esterilizado e pré-acidificado (pH = 4,5).

O chumbo não solubilizou em nenhum dos experimentos realizados. Provavelmente, forma-se sulfato de chumbo, que precipita (Figuras 142 e 143).

Legenda: Controle - água + solo; R1 - água + solo + substrato e nutrientes; R2 - água + solo + substrato e nutrientes + H_2SO_4 ; R3 e R4 - água + solo + substrato e nutrientes + H_2SO_4 + suspensão bacteriana.

Figura 142 – Concentração de chumbo na fase líquida durante o experimento de biolixiviação.

Legenda: Controle - água + solo; R1 - água + solo + substratos e nutrientes; R2 - água + solo + substratos e nutrientes + H_2SO_4 ; R3 e R4 - água + solo + substratos e nutrientes + H_2SO_4 + suspensão bacteriana.

Figura 143 – Teor de chumbo remanescente na fase sólida durante o experimento de biolixiviação.

Embora o arranjo experimental utilizado não permita mensurar com rigor o efeito dos micro-organismos indígenas sobre o conjunto dos experimentos executados, é possível afirmar, com base nos resultados obtidos (Figuras 144, 145 e 146), que coincidem com as observações de CHARTIER; COUILLARD (1997), que a

solubilização do Zn devida ao efeito químico ocorre nas primeiras horas do experimento. Logo, a solubilização após quarenta e oito horas – no máximo - do início do experimento é resultante da redução do pH para valor menor que 3,5, que por sua vez é decorrente da oxidação biológica do Fe^{2+} a Fe^{3+} pelos micro-organismos indígenas e da consequente liberação de íons H^+ durante a formação e precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Legenda: Controle - água + solo; R1 - água + solo + substratos e nutrientes; R2 - água + solo + substratos e nutrientes + H_2SO_4 ; R3 e R4 - água + solo + substratos e nutrientes + H_2SO_4 + suspensão bacteriana.

Figura 144 – Concentração de zinco na fase líquida durante o experimento de biolixiviação.

Legenda: Controle - água + solo; R1 - água + solo + substratos e nutrientes; R2 - água + solo + substratos e nutrientes + H_2SO_4 ; R3 e R4 - água + solo + substratos e nutrientes + H_2SO_4 + suspensão bacteriana.

Figura 145 – Teor de Zn remanescente na fase sólida durante o experimento de biolixiviação.

Figura 146 – Efeito da água, dos substratos e nutrientes, do ácido sulfúrico e do *A. ferrooxidans* na solubilização do elemento Zn durante o experimento de biolixiviação.

Portanto, é razoável considerar que a solubilização do zinco obtida nos experimentos, após o décimo dia, deveu-se à atividade de *A. ferrooxidans* indígenas do solo, visto que os reatores que receberam o inoculo de *A. ferrooxidans* cultivados não propiciaram nenhum efeito aditivo.

As máximas solubilizações dos elementos Pb e Zn, obtidas nos experimentos com reatores em batelada, ocorreram sob as seguintes condições:

- Pb: temperatura ($^{\circ}\text{C}$) de $30,2 \pm 1,3$, agitação (rpm) de 205 ± 4 , concentração de solo de 210 g/L, adição de nutrientes (38,7 g FeSO_4/L , 2,6 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{L}$, 87,5 mg KCl/L , 0,44 g $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{L}$; 0,44 g MgSO_4/L e 8,75 mg $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{L}$), adição de 10 mL de inoculo de *A. ferrooxidans* ($1,31 \times 10^{10} \pm 8,16 \times 10^8$ células/mL), pH inicial = 4,7 e pH final = 4,7 (0 dia de tratamento).
- Zn: temperatura ($^{\circ}\text{C}$) de $30,2 \pm 1,3$, agitação (rpm) de 205 ± 4 , concentração de solo de 210 g/L, adição de nutrientes (38,7 g FeSO_4/L , 2,6 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{L}$, 87,5 mg KCl/L , 0,44 g $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{L}$; 0,44 g MgSO_4/L e 8,75 mg $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{L}$), adição de 10 mL de inoculo de *A. ferrooxidans* ($3,3 \times 10^9 \pm 2,2 \times 10^8$ células/mL), pH inicial = 4,7 e pH final = 1,8 (30 dias de tratamento).

- O *A. ferrooxidans* indígenas não tem capacidade de obter do solo os substratos e nutrientes necessários para o crescimento celular.

Embora se tenha escrito na tese do aluno André Negrão de Moura, de que com “o latossolo vermelho utilizado e nas condições experimentais desta pesquisa, o *A. ferrooxidans* não se mostrou capaz de manter uma população estável sem a adição externa de substrato, conforme evidencia o comportamento do pH e o monitoramento da população do reator Controle”, isto não pode ser concluído, pois em nenhum momento, realizou-se um ensaio sem os substratos e com os nutrientes.

A despeito do elevado nível de incerteza, intrínseco ao método empregado de contagem de bactérias heterotróficas, elas exibiram um comportamento similar em todos os experimentos nos quais foram monitoradas. Em suma, houve redução acentuada da população logo após o início dos experimentos, seguida por uma fase de estabilização e posterior crescimento (Figura 147). Ficou evidente que estas não foram extintas em nenhum dos experimentos (mesmo onde o solo foi esterilizado), tendo-se adaptado às condições ambientais extremamente agressivas durante o processo de biolixiviação. Portanto, é lícito afirmar que, para as condições experimentais investigadas, a microbiota natural do solo é afetada pelo processo de biolixiviação, mas tem plenas condições de se adaptar e sobreviver.

Reatores: Controle - água + solo; R1 - água + solo + substratos e nutrientes; R2 - água + solo + substratos e nutrientes + H₂SO₄; R3 e R4 - água + solo + substratos e nutrientes + H₂SO₄ + suspensão bacteriana.

Figura 147 – Evolução da população de bactérias heterotróficas durante o experimento de biolixiviação

TRATABILIDADE DE SOLOS TROPICAIS CONTAMINADOS POR RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Este trabalho buscou investigar a eficácia da remoção de chumbo (Pb) e zinco (Zn) do solo contaminado da Região dos Lagos de Santa Gertrudes por três processos de lixiviação: lavagem com ácido sulfúrico concentrado e por soluções de peróxido de hidrogênio a 30% e de ácido clorídrico 0,1 M. Ele auxiliou no entendimento dos mecanismos responsáveis pela biolixiviação e mostrou a importância de se realizar ensaios em escala de laboratório e piloto ou projetos de demonstração para determinar a tecnologia de remediação de um solo contaminado. Projetos de demonstração são comuns nos Estados Unidos e na Europa, no entanto, no Brasil, eles não têm sido feitos. A pesquisa também apontou a relevância de se investigar a parcela dos metais carregada pelos sólidos em suspensão.

No presente estudo, para permitir a mistura do solo com as soluções lixiviantes e representar melhor os fenômenos que ocorrem na natureza, foi adicionada água. Desta forma, ao final de cada experimento, obtiveram-se três frações: sólida, em suspensão e líquida.

Sabia-se, *a priori*, pelos experimentos de extração sequencial realizados por Silva (2001), que a maior parte do chumbo e do zinco detectados nas amostras de solo, coletadas em duas áreas da Região dos Lagos de Santa Gertrudes, estava aderida aos óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio (entre 32,6 e 55% para o Pb e 36,5 e 55% para o Zn) e à matéria orgânica (entre 28,6 e 41,3% para o Pb e 28,4 e 50,1% para o Zn). Os elementos também estavam associados aos carbonatos (até 33,7% para o Pb e 5,4 e 24,9% para o Zn). As frações trocáveis e fracamente ligadas foram pouco expressivas. Então, uma lixiviação com soluções ácidas ou uma oxidação da matéria orgânica seriam técnicas de remediação indicadas pela literatura.

No ensaio de lixiviação com ácido sulfúrico concentrado, os teores de chumbo, detectados nos valores de pH entre 8 e 2, não evidenciaram sua transferência da matriz sólida para a fase líquida, sendo que em pH inferior a 6, houve tendência de acréscimo deste teor. O elevado desvio padrão dos resultados das amostras em

valores de pH de 6,0 e 4,0 pode ser incumbido à heterogeneidade do material estudado (Figura 148).

Figura 148 – Teores mínimos, médios e máximos de Pb detectados na fase sólida da suspensão no ensaio com ácido sulfúrico

Na fase líquida da suspensão (fase que passou pelo filtro de 0,45 μm de porosidade), foi constatada a tendência do acréscimo da concentração de Pb, sendo que no pH igual a 4 foi detectada a maior concentração (Figura 149).

Houve o acréscimo aproximado de 21% da massa de chumbo na fase sólida da amostra da suspensão em pH igual a 2,0 em relação ao detectado na suspensão sem acidificação, sendo esse acréscimo, provavelmente, produzido pela precipitação das espécies inicialmente dissolvidas na suspensão (Tabela 64).

A pequena remoção de Pb do solo bruto, pós-tratamento com ácido sulfúrico concentrado, obtida através de balanço de massa, deve-se à predominância das formas de chumbo precipitadas e adsorvidas às partículas do solo. A maior remoção (3,7%) ocorreu em pH igual a 4, sendo o teor remanescente no solo tratado de 910 mg/kg.

Figura 149 – Concentrações mínimas, médias e máximas de Pb detectadas na fase líquida da suspensão no ensaio com ácido sulfúrico

Tabela 64 – Massas de Pb nas suspensões não acidificadas e naquelas tratadas com ácido sulfúrico concentrado

pH	Massa de Pb Total na Suspensão (mg) ⁽¹⁾	Massa de Pb na Fase Sólida da Suspensão (mg) ⁽²⁾	Massa de Pb Adsorvido nas partículas da Fase Líquida da Suspensão (mg) ⁽³⁾	Massa de Pb Dissolvido na Fase Líquida da Suspensão (mg) ⁽⁴⁾	Percentual de Remoção de Pb (%) ⁽⁵⁾
8,0	811,33	583,88	225,95	1,50	0,18
7,0	811,33	600,28	210,35	0,70	0,09
6,0	811,33	685,85	124,35	1,13	0,14
5,0	811,33	633,38	172,51	5,44	0,67
4,0	811,33	687,51	94,11	29,71	3,66
3,0	811,33	653,00	134,5	23,83	2,94
2,0	811,33	704,61	95,25	11,47	1,41

Obs: (1) Massa de Pb total na suspensão (mg) = massa seca de solo bruto (kg) x teor de Pb detectado no solo bruto (mg/kg); (2) Massa de Pb na fase sólida da suspensão (mg) = massa seca de solo bruto na fase sólida da suspensão (kg) x teor de Pb detectado na fase sólida da suspensão (mg/kg); (3) Massa de Pb adsorvida nas partículas da fase líquida da suspensão (mg) = massa de Pb total na suspensão (mg) – massa de Pb na fase sólida da suspensão (mg) – massa de Pb dissolvido na fase líquida da suspensão (mg); (4) Massa de Pb dissolvido na fase líquida da suspensão (mg) = volume de água da suspensão (L) x concentração de Pb na fase líquida da suspensão (mg/L); (5) Percentual de remoção de Pb (%) = (massa de Pb dissolvido na fase líquida da suspensão (mg) / massa de Pb total na suspensão (mg)) x 100.

Com a adição do ácido sulfúrico à suspensão, provavelmente, ocorreu a formação da espécie PbSO_4 , que possui baixa solubilidade em água⁸. Além disso, pode ter precipitado o complexo ácido húmico–Pb, uma vez que a solubilidade do ácido húmico reduz em pH inferior a 4,0 (JENSEN; OTTOSEN; PEDERSEN, 2006). Isto explicaria o acréscimo dos teores de Pb na fase sólida e o decréscimo das concentrações na fase líquida em pH menor que 4,0. Deve-se ressaltar a grande quantidade de Pb adsorvida no material em suspensão.

Para o elemento Zn, foi detectada a tendência de redução dos teores na fase sólida à medida que a suspensão foi acidificada (Figura 150), coincidindo com o acréscimo na concentração deste elemento na fase líquida (Figura 151). Provavelmente, a adição do ácido sulfúrico produziu a formação da espécie solúvel sulfato de zinco (ZnSO_4). Dessa forma, o elemento zinco, presente em pH 8 e no ambiente oxidado, na forma de hidróxidos (Zn(OH)_2), carbonatos (ZnCO_3) e óxidos (ZnO e ZnO_2), foi lixiviado da matriz sólida.

Figura 150 – Teores mínimos, médios e máximos de Zn detectados na fase sólida da suspensão no ensaio com ácido sulfúrico

⁸ Solubilidade do sulfato de chumbo em água a 20°C ($K_{ps} = 1,6 \times 10^{-8}$) = 40 mg/L.

Figura 151 – Concentrações mínimas, médias e máximas de Zn detectadas na fase líquida da suspensão no ensaio com ácido sulfúrico

Na fase líquida da suspensão, foi detectada a dessorção de Zn da matriz sólida a partir do pH 6. Houve a redução de aproximadamente 32% da massa de zinco na fase sólida da suspensão em pH igual a 2 em relação ao detectado na suspensão sem acidificação (Tabela 65). A espécie móvel Zn^{2+} é predominante em ambientes oxidados e em valores de $\text{pH} \leq 7,7$ (ALLOWAY, 1994). A massa de Zn remanescente na fase sólida da suspensão (solo tratado), obtida através de balanço de massa, está entre 1,2% (pH 6) e 50,4% (pH 2), inferior à detectada no solo bruto, sendo os teores remanescentes de 233 e 117 mgZn/kg, respectivamente.

No ensaio com solução de peróxido de hidrogênio a 30%, conforme valores médios obtidos nos ensaios e representados na figura 152, evidencia-se a redução dos teores de Pb da matriz sólida após oxidação do sistema e manutenção dos valores do pH próximos a 8,0. Observou-se o elevado desvio padrão dos resultados das amostras das dosagens 4,53; 20,00 e 50,00%, que pode ser devido à heterogeneidade do material estudado.

Tabela 65 – Massas de Zn nas suspensões não acidificadas e naquelas tratadas com ácido sulfúrico concentrado

pH	Massa de Zn Total na Suspensão (mg) ⁽¹⁾	Massa de Zn na Fase Sólida da Suspensão (mg) ⁽²⁾	Massa de Zn Adsorvido nas partículas da Fase Líquida da Suspensão (mg) ⁽³⁾	Massa de Zn Dissolvido na Fase Líquida da Suspensão (mg) ⁽⁴⁾	Percentual de Remoção de Zn (%) ⁽⁵⁾
8,0	202,73	148,01	54,72	não detectada	0,00
7,0	202,73	148,53	54,2	não detectada	0,00
6,0	202,73	166,52	33,8	2,41	1,19
5,0	202,73	149,17	43,75	9,81	4,84
4,0	202,73	151,81	10,26	40,66	20,01
3,0	202,73	120,99	6,89	74,85	36,92
2,0	202,73	100,48	0,00	102,25	50,44

Obs: (1) Massa de Zn total na suspensão (mg) = massa seca de solo bruto (kg) x teor de Zn detectado no solo bruto (mg/kg); (2) Massa de Zn na fase sólida da suspensão (mg) = massa seca de solo bruto na fase sólida da suspensão (kg) x teor de Zn detectado na fase sólida da suspensão (mg/kg); (3) Massa de Zn adsorvida nas partículas da fase líquida da suspensão (mg) = massa de Zn total na suspensão (mg) – massa de Zn na fase sólida da suspensão (mg) – massa de Zn dissolvido na fase líquida da suspensão (mg); (4) Massa de Zn dissolvido na fase líquida da suspensão (mg) = volume de água da suspensão (L) x concentração de Zn na fase líquida da suspensão (mg/L); (5) Percentual de remoção de Zn (%) = (massa de Zn dissolvido na fase líquida da suspensão (mg) / massa de Zn total na suspensão (mg)) x 100.

Figura 152 – Teores mínimos, médios e máximos de Pb detectados no solo bruto e na fase sólida da suspensão no ensaio com peróxido de hidrogênio

Assim como detectado para o elemento chumbo, houve redução da massa de Zn na fase sólida da suspensão (Figura 153).

Figura 153 – Teores mínimos, médios e máximos de Zn detectados no solo bruto e na fase sólida da suspensão no ensaio com peróxido de hidrogênio

No entanto, a redução dos teores de Pb e Zn da fase sólida da suspensão não foi acompanhada do aumento das concentrações destes elementos na fase líquida, com o acréscimo da dosagem da solução de peróxido de hidrogênio. Provavelmente, as massas de chumbo e de zinco lixiviadas da fase sólida foram transferidas para os sólidos em suspensão, que ficaram retidos na membrana de porosidade 0,45 μm (Tabelas 66 e 67).

A oxidação da matéria orgânica do meio objetivou a liberação dos íons metálicos complexados aos compostos húmicos (polieletrólitos de moderado a elevado peso molecular) e não húmicos (aminoácidos, carboidratos, ácidos orgânicos e lipídios) presentes no solo bruto. O potencial das substâncias húmicas de formar complexos com os metais pesados deve-se à presença do oxigênio nos grupos funcionais como as carboxilas (COOH), hidroxilas (OH) e carbonilas (C=O).

Tabela 66 – Massas de Pb no solo bruto e nas suspensões tratadas com diferentes dosagens de peróxido de hidrogênio

Dosagem H ₂ O ₂ 30% (%)	Massa de Pb Total na Suspensão (mg) ⁽¹⁾	Massa de Pb na Fase Sólida da Suspensão (mg) ⁽²⁾	Massa de Pb Adsorvido nas Partículas da Fase Líquida da Suspensão (mg) ⁽³⁾	Massa de Pb Dissolvido na Fase Líquida da Suspensão (mg) ⁽⁴⁾	Percentual de Remoção de Pb (%) ⁽⁵⁾
0,00	811,33	583,88	225,95	1,50	0,18
4,53	811,33	574,13	237,20	não detectada	0,00
6,91	811,33	562,94	247,25	1,14	0,14
9,07	811,33	578,50	231,79	1,04	0,13
20,00	811,33	490,66	319,94	0,73	0,09
40,00	811,33	446,32	364,72	0,29	0,04
50,00	811,33	421,44	389,69	0,20	0,02

Obs: (1) Massa de Pb total na suspensão (mg) = massa seca de solo bruto (kg) x teor de Pb detectado no solo bruto (mg/kg); (2) Massa de Pb na fase sólida da suspensão (mg) = massa seca de solo bruto na fase sólida da suspensão (kg) x teor de Pb detectado na fase sólida da suspensão (mg/kg); (3) Massa de Pb adsorvida nas partículas da fase líquida da suspensão (mg) = massa de Pb total na suspensão (mg) – massa de Pb na fase sólida da suspensão (mg) – massa de Pb dissolvido na fase líquida da suspensão (mg); (4) Massa de Pb dissolvido na fase líquida da suspensão (mg) = volume de água da suspensão (L) x concentração de Pb na fase líquida da suspensão (mg/L); (5) Percentual de remoção de Pb (%) = {[massa de Pb total na suspensão (mg) – massa de Pb dissolvido na fase líquida da suspensão (mg)] / massa de Pb total na suspensão (mg)} x 100.

Tabela 67 – Massas de Zn no solo bruto e nas suspensões tratadas com diferentes dosagens de peróxido de hidrogênio

Dosagem H ₂ O ₂ 30% (%)	Massa de Zn Total na Suspensão (mg) ⁽¹⁾	Massa de Zn na Fase Sólida da Suspensão (mg) ⁽²⁾	Massa de Zn Adsorvido nas Partículas da Fase Líquida da Suspensão (mg) ⁽³⁾	Massa de Zn Dissolvido na Fase Líquida da Suspensão (mg) ⁽⁴⁾	Percentual de Remoção de Zn (%) ⁽⁵⁾
0,00	202,73	148,01	54,72	não detectada	0,00
4,53	202,73	148,01	54,72	não detectada	0,00
6,91	202,73	145,06	57,43	0,24	0,12
9,07	202,73	148,85	53,68	0,20	0,10
20,00	202,73	127,41	75,32	não detectada	0,00
40,00	202,73	113,81	88,92	não detectada	0,00
50,00	202,73	107,73	95,00	não detectada	0,00

Obs: (1) Massa de Zn total na suspensão (mg) = massa seca de solo bruto (kg) x teor de Zn detectado no solo bruto (mg/kg); (2) Massa de Zn na fase sólida da suspensão (mg) = massa seca de solo bruto na fase sólida da suspensão (kg) x teor de Zn detectado na fase sólida da suspensão (mg/kg); (3) Massa de Zn adsorvida nas partículas da fase líquida da suspensão (mg) = massa de Zn total na suspensão (mg) – massa de Zn na fase sólida da suspensão (mg) – massa de Zn dissolvido na fase líquida da suspensão (mg); (4) Massa de Zn dissolvido na fase líquida da suspensão (mg) = volume de água da suspensão (L) x concentração de Zn na fase líquida da suspensão (mg/L); (5) Percentual de remoção de Zn (%) = {[massa de Zn total na suspensão (mg) – massa de Zn dissolvido na fase líquida da suspensão (mg)] / massa de Zn total na suspensão (mg)} x 100.

Geralmente, as substâncias húmicas formam um forte complexo com a argila e os mecanismos de formação dos complexos diferem de acordo com as características dos argilominerais e envolvem a ocorrência de complexos de esferas externas (adsorção física) e de esferas internas (quimiossorção), sendo que os primeiros se caracterizam por uma fraca associação eletrostática entre a superfície elétrica do colóide e um cátion hidratado que pode ser facilmente substituído por outro capaz de formar complexos da mesma natureza. Os complexos de esferas internas são relativamente fortes e formados entre o contato da superfície elétrica do colóide com um cátion não hidratado, sendo que este cátion somente poderá ser substituído por outro que possa formar um complexo idêntico (EVANGELOU, 1998).

A análise elementar indicou a presença de carbono total no solo na faixa de 0,4 a 0,8%, sendo o teor de matéria orgânica estimado entre 0,7 a 1,3%, condizente aos teores geralmente encontrados em solos tropicais da América do Sul (SANCHEZ, 1976 apud ALLOWAY, 1994).

Os complexos coloidais organominerais desempenham uma importante função no controle das concentrações dos íons nos solos (ALLOWAY, 1994). Harter (1983) *apud* Evangelou (1998) demonstrou que a adsorção do Pb aumenta com o aumento do pH e é maior no horizonte A do que no horizonte B dos solos, pois, no primeiro, geralmente ocorre maior quantidade de matéria orgânica, que possui elevada densidade de carga elétrica negativa e grande dependência do valor do pH.

No presente estudo, demonstrou-se que a oxidação da suspensão de solo com peróxido de hidrogênio foi ineficaz na remoção de Pb e Zn, devido à transferência da massa dos metais da fase sólida para os sólidos em suspensão da fase líquida.

Os resultados indicaram que a adição de água no solo natural ocasionou uma dessorção de chumbo e zinco, atingindo concentrações de até 540 µgPb/L e 62 µgZn/L na fase aquosa. Com a adição de solução de HCl 0,1 M, estas concentrações aumentaram significativamente, induzindo à conclusão que houve uma solubilização dos metais com a adição do ácido e posteriormente, a formação de cloretos metálicos, que são solúveis em água. Foram observadas remoções médias de zinco e chumbo de 9,7% e 14,6%, respectivamente (Tabelas 68 e 69).

Tabela 68 – Massas de Zn no solo bruto e nas suspensões tratadas com solução de ácido clorídrico 0,1 M

Amostra	Massa de Zn Total na Suspensão (mg) ⁽¹⁾	Massa de Zn Dissolvido na Fase Líquida da Suspensão (mg) ⁽²⁾	Massa de Zn Remanescente na Fase Sólida da Suspensão (mg) ⁽³⁾	Percentual de Remoção de Zn (%) ⁽⁴⁾
Não acidificada	202,73	não detectada	202,73	0,00
HCl – Ensaio 1	202,73	24,05	178,68	11,86
HCl – Ensaio 2	202,73	18,26	184,47	9,01
HCl – Ensaio 3	202,73	16,65	186,08	8,21
HCl - Média dos Ensaios	202,73	19,65	183,08	9,69

Obs: (1) Massa de Zn total na suspensão (mg) = massa seca de solo bruto (kg) x teor de Zn detectado no solo bruto (mg/kg); (2) Massa de Zn dissolvido na fase líquida da suspensão (mg) = volume de água da suspensão (L) x concentração de Zn na fase líquida da suspensão (mg/L); (3) Massa de Zn remanescente na fase sólida da suspensão (mg) = massa de Zn total na suspensão (mg) – massa de Zn dissolvido na fase líquida da suspensão (mg); (4) Percentual de remoção de Zn (%) = {[massa de Zn total na suspensão (mg) – massa de Zn remanescente na fase sólida da suspensão (mg)] / massa de Zn total na suspensão (mg)} x 100

Tabela 69 – Massas de Pb no solo bruto e nas suspensões tratadas com solução de ácido clorídrico 0,1 M

Amostra	Massa de Pb Total na Suspensão (mg) ⁽¹⁾	Massa de Pb Dissolvido na Fase Líquida da Suspensão (mg) ⁽²⁾	Massa de Pb Remanescente na Fase Sólida da Suspensão (mg) ⁽³⁾	Percentual de Remoção de Pb (%) ⁽⁴⁾
Não acidificada	811,33	1,50	809,83	0,18
HCl - Ensaio 1	811,33	133,12	678,21	16,41
HCl - Ensaio 2	811,33	105,42	705,91	12,99
HCl - Ensaio 3	811,33	117,43	693,9	14,47
HCl - Média dos Ensaios	811,33	118,66	692,67	14,62

Obs: (1) Massa de Pb total na suspensão (mg) = massa seca de solo bruto (kg) x teor de Pb do solo bruto (mg/kg); (2) Massa de Pb dissolvido na fase líquida da suspensão (mg) = volume de água da suspensão (L) x concentração de Pb na fase líquida da suspensão (mg/L); (3) Massa de Pb remanescente na fase sólida da suspensão (mg) = massa de Pb total na suspensão (mg) – massa de Pb dissolvido na fase líquida da suspensão (mg); (4) Percentual de remoção de Pb (%) = {[massa de Pb total na suspensão (mg) – massa de Pb remanescente na fase sólida da suspensão (mg)] / massa de Pb total na suspensão (mg)} x 100

Portanto, as frações trocáveis e fracamente ligadas não eram tão pouco expressivas como mencionado por Silva (2001).

BIORREMEDIAÇÃO DE ÁREA CONTAMINADA POR RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE PLASTIFICANTES

Com o aprendizado obtido nas pesquisas descritas anteriormente, resolvi avançar um pouco mais: estudar a biorremediação de uma área muito contaminada por resíduos de indústria de plastificantes. Este trabalho deu sequência à pesquisa com o dietil hexil ftalato (DEHP), já citada. Escolheu-se a indústria petroquímica, cuja água residuária tinha sido objeto de pesquisa anterior e cujo lodo tinha sido usado como fonte de bactérias alóctones para descontaminar o solo com o DEHP.

A indústria está instalada no Estado de São Paulo desde 1950 e iniciou suas operações com a produção de anidrido ftálico. Hoje, ela é a maior fabricante deste produto na América Latina. Ocupa uma área total de 800.000 m², sendo a da unidade de plastificantes de aproximadamente 4.000 m². Os plastificantes atualmente produzidos por esta unidade industrial (90.000 toneladas/ano) compreendem: o DIBP (Di-isobutil ftalato); o DBP (Dibutil ftalato); o DEHP (dietil hexil ftalato); o DINP (Di-isononil ftalato); o DIDP (Di-isodecil ftalato); o DTDP (Di-isotridecil ftalato); o DIAP (Di-isoamil ftalato); o DOA (Dioctil adipato); o DINA (Di-isononil adipato) e o DIDA (Di-isodecil adipato).

A indústria está assentada sobre um aterro espesso, constituído de material retirado do entorno. A análise estratigráfica nos poços de monitoramento existentes detectou uma composição variada: camadas de material pedológico (cambissolos, organossolos, gleissolos), entremeadas com alteritas do pré-Cambriano e areias do terciário e quaternário. Neste solo, foram coletadas as amostras para os diferentes ensaios (figura 154).

Inicialmente, como qualquer pesquisa na área de poluentes perigosos, foram realizados testes para escolha das melhores metodologias analíticas.

Foram experimentadas a extração direta; com cartucho e em temperatura ambiente para o pré-tratamento de amostras para a cromatografia gasosa. A extração com cartucho apresentou os melhores resultados em termos de recuperação dos analitos. Para 0,1 mg, a menor recuperação entre os alcoóis foi de 74,26% para o isoamílico e entre os plastificantes, 81,37% para o DIBP; para 1,0 mg, estes valores foram de 95,89% para o isodecanol e 93,78% para o DEHP e para 20 mg, 100% para os alcoóis e 92,37% para o DEHP.

Figura 154 – Planta geral da unidade de plastificantes estudada e localização do ponto de amostragem de solo para os ensaios preliminares e confirmatórios

Fonte: Adaptado de AMBITERRA (2004)

Em relação à contagem de bactérias heterotróficas, foram avaliados os métodos de incubação *pour plate* e *spread plate* e os meios de cultura *Agar R2A* e *Plate Count Agar*. Entre as técnicas, a que utilizava incubação por *pour plate* e meio de cultura *Agar R2A* apresentou os melhores resultados. Entretanto, a exemplo do que já tinha sido concluído nas pesquisas anteriores, a contagem de bactérias heterotróficas não se mostrou um bom indicador da biodegradação dos contaminantes. Além desta técnica não ser seletiva (LLOYD-JONES et al., 1999), não se conseguiu a repetibilidade entre as triplicatas. As propriedades dos contaminantes (altamente adsorvidos no solo), aliadas às características geotécnicas do solo arenoso e à idade da contaminação, podem ter sido fatores interferentes para a aplicação da metodologia, justificando a não repetibilidade entre triplicatas, bem como a divergência de resultados em função do aumento das diluições das amostras. Morano (2006) também avaliou a densidade de bactérias heterotróficas num solo contaminado com benzeno, tolueno e xileno e observou a influência das partículas de solo no crescimento das colônias e a não repetibilidade das replicatas. Segundo

Lloyd-Jones et al. (1999), a quantificação e o monitoramento de bactérias capazes de degradar compostos xenobióticos em solos contaminados através de metodologias de cultivo, frequentemente, subestimam os resultados, devido à incapacidade de reproduzir as condições *in situ*. Amann et al. (1995) e Hugenholtz et al. (1998) concluíram que bactérias cultiváveis representam de 0,1 a 10% da população bacteriana total no ambiente. Neste contexto, a avaliação da biodiversidade utilizando técnicas convencionais, como o cultivo de bactérias em meio sólido, pode introduzir sérios erros de interpretação em estudos de ecologia microbiana (Wagner et al., 1994). Portanto, necessitar-se-ia de técnicas de biologia molecular, que dificilmente poderiam ser realizadas, com rigor científico, por engenheiros. Em função disto, procurou-se uma parceria para a realização destes testes. Após algumas tentativas fracassadas, encontrou-se a Dra. Valéria Maia de Oliveira, do Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas da Universidade Estadual de Campinas, que se interessou em participar do projeto. Então, nos ensaios em escala piloto, foi aplicada a técnica *Polymerase Chain Reaction/Denaturing Gradient Gel Electrophoresis* (PCR-DGGE).

A técnica de PCR, ou reação de polimerização em cadeia, consiste na amplificação de uma cadeia específica de DNA, utilizando a enzima *Taq DNA polimerase* como catalisador da reação e oligonucleotídeos sintéticos (*primers*), como iniciadores. Ocorrem nas seguintes etapas (correspondendo a um ciclo):

- Desnaturação: separação da dupla fita de DNA;
- Anelamento: pareamento dos *primers* com as fitas de DNA separadas;
- Extensão: adição de nucleotídeos, produzindo a amplificação da sequência inicial.

A enzima *Taq DNA polimerase* processa cerca de 1000 bases/minuto a temperatura de 72°C; já os *primers* apresentam 20 a 30 bases de extensão e a seleção dos mesmos, juntamente com o DNA alvo, definirá as condições da reação (tempos, temperaturas e número de ciclos).

A técnica de *fingerprint* DGGE consiste na extração dos ácidos nucléicos, DNA, das células dos micro-organismos presentes na amostra, seguida de amplificação por PCR de uma região específica do DNA e posterior separação dos fragmentos

amplificados em géis de poliacrilamida. Esta separação de fragmentos de DNA de mesmo tamanho ocorre em função da composição diferente de bases nitrogenadas das sequências de DNA, o que confere comportamentos de desnaturação diferentes em um gel contendo um gradiente progressivo de agentes desnaturantes. Desta forma, estes fragmentos de DNA com composição diferente, que correspondem potencialmente a espécies distintas de micro-organismos, param de migrar em posições diferentes no gel e resultam em um perfil de bandas que reflete a complexidade da comunidade presente na amostra.

Após a escolha das metodologias analíticas, foram realizados ensaios preliminares, para determinar as condições que seriam utilizadas no estudo piloto. A amostra foi coletada no ponto mostrado na figura 154, que é o mais contaminado. Pensava-se que este seria o ponto mais representativo, o que não se confirmou, como será visto mais adiante.

A tabela 70 descreve as condições investigadas nos ensaios preliminares de biodegradação. As amostras denominadas Branco 1 e Branco 2 referem-se, respectivamente, ao solo seco e nas condições de campo.

Tabela 70 – Ensaios preliminares de biodegradação com o solo contaminado

Solo Branco 1		
Frasco	Variável	Descrição do processo
Branco 1	—	Controle
1	Umidade	Frasco com solo igual a do controle, no qual a umidade foi ajustada para 70% da capacidade de campo.
2	Nutrientes	Frasco preenchido nas condições do controle com adição de N e P
3	Bactérias alóctones	Frasco preenchido nas condições de controle com adição de bactérias alóctones
4	Bactérias alóctones + nutrientes	Frasco preenchido nas condições de controle com adição de bactérias alóctones e nutrientes
Solo Branco 2		
Frasco	Variável	Descrição do processo
Branco 2	—	Controle
5	Bactérias alóctones	Frasco preenchido nas condições de controle com adição de bactérias alóctones
6	Bactérias alóctones + nutrientes	Frasco preenchido nas condições de controle com adição de bactérias alóctones e nutrientes
7	Nutrientes	Frasco preenchido nas condições de controle com adição de N e P

Os ensaios com o solo seco – “Solo Branco 1” - foram realizados para comprovar que a secagem, preconizada na norma 14283 da ABNT (ABNT, 1999) e usada nas pesquisas anteriores, tinha influência em testes de biodegradação.

Os resultados estão mostrados na tabela 71. A secagem do solo reduziu significativamente os teores dos poluentes, principalmente, dos plastificantes e alcoóis com cadeias mais longas. A razão desta redução não deve ser a volatilização, pois estes compostos possuem baixos valores das constantes da lei de Henry. Com a secagem, eles ficam fortemente adsorvidos nas partículas do solo, por possuírem alta afinidade às mesmas (STAPLES et al., 1997), que dificulta a extração com o solvente usado nas análises cromatográficas, o que pode explicar os mais baixos teores observados.

Da tabela 71, nota-se que os menores teores de poluentes nos ensaios com o solo seco, foram obtidos corrigindo sua umidade para 70% da capacidade de campo e introduzindo nutrientes e bactérias alóctones (Frasco 4). Para o solo nas condições naturais, a melhor condição de remoção foi com a adição de bactérias alóctones (Frasco 5). Destes resultados, verifica-se a importância da umidade do solo na biodegradação.

Além do ensaio de biodegradação, foi feito um teste em que amostras de solo contaminado permaneceram na presença e na ausência da luz durante um ano. Dos resultados obtidos neste teste, constatou-se que a fotólise não influenciava na remoção dos contaminantes, que corrobora com os encontrados por Howard (1991) e contrário às conclusões de Gledhill et al. (1980) e Wolfe et al. (1980).

Foram realizados ensaios confirmatórios com nova amostra de solo, coletada no mesmo ponto de amostragem dos ensaios preliminares, para ratificar os resultados encontrados e avaliar o tempo necessário ao monitoramento do experimento em escala piloto. A tabela 72 descreve os ensaios confirmatórios.

Tabela 71 – Teores dos contaminantes nos diversos frascos usados nos ensaios preliminares

Composto	Teor (mg/kg)								
	Branco 1	Frasco 1	Frasco 2	Frasco 3	Frasco 4	Branco 2	Frasco 5	Frasco 6	Frasco 7
Isobutanol	12±1	10±1	10±1	8±1	<0,1	12±1	9±1	11±1	11±1
n-butanol	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	11±1	<0,1	<0,1	10±1
Álcool isoamílico	231±8	230±2	9±0	<0,1	<0,1	77±4	<0,1	14±1	39±1
2- etil hexanol	30±0	29±3	17±2	<0,1	<0,1	816±9	16±3	36±5	68±3
Isodecanol	675±5	753±69	308±22	104±11	<0,1	4777±235	488±9	752±19	2860±79
DIBP	566±6	541±15	86±2	10±1	6±1	3188±92	34±3	299±20	2095±18
DBP	192±4	191±7	37±4	20±5	9±1	1094±62	19±1	136±23	880±11
DIAP	318±9	300±13	52±2	21±2	7±1	1973±88	65±1	243±5	1874±16
DOA	26±3	15±2	7±1	<0,1	<0,1	78±3	<0,1	13±1	30±1
DEHP	660±68	618±62	99±10	69±4	24±4	3978±86	415±19	693±18	3915±95
DIDP	1712±16	786±31	277±30	35±20	<0,1	5072±303	418±44	1103±775	4672±129

Tabela 72 - Descrição dos ensaios confirmatórios realizados com o solo contaminado

Ensaio I – Solo Branco 1		
Frasco	Variável	Descrição do ensaio
Branco 1	-	Controle
1	Umidade	Umidade ajustada para 50%
2	Nutrientes	Umidade ajustada para 50%, adição de 135mgN/kg e 30mgP/kg
3	Bactérias alóctones	Umidade ajustada para 50%, adição de 9 gSSV/kg (lodo)
4	Bactérias alóctones + nutrientes	Umidade ajustada para 50%, adição de 9 gSSV/kg, 135mgN/kg e 30mgP/kg
Ensaio II – Solo Branco 2		
Frasco	Variável	Descrição do processo
Branco 2	-	Controle
5	Bactérias alóctones	Umidade ajustada para 50%, adição de 11 gSSV/kg
6	Bactérias alóctones + nutrientes	Umidade ajustada para 50%, adição de 11 gSSV/kg, 170mgN/kg e 37mgP/kg
7	Nutrientes	Umidade ajustada para 50%, adição de 170mgN/kg e 37mgP/kg
8	Umidade	Umidade ajustada para 50%

Assumiu-se que a biodegradação dos plastificantes e dos alcoóis seguia uma cinética de primeira ordem e verificou-se a aderência dos dados obtidos à mesma. Esta metodologia foi aplicada devido ao número reduzido de análises realizadas nos frascos ao longo do tempo e pela cinética de primeira ordem ser a indicada pela maioria dos pesquisadores que estudaram a biodegradação dos ftalatos (WANG et al., 1995; STAPLES; PETERSON, 2003; CHANG et al., 2004; ZENG et al., 2004, WANG; ZHAO; WU, 2004; Di GENNARO *et al.*, 2005; CHANG; WANG; YUAN, 2007; SHAILJA *et al.*, 2008).

A tabela 73 mostra, para cada frasco, as equações cinéticas, os coeficientes de biodegradação dos poluentes (K) e os coeficientes de determinação (r^2) encontrados nos ensaios confirmatórios. Para a análise dos resultados, foram consideradas as constantes com r^2 acima de 0,70.

Tabela 73– Equações cinéticas, constantes de biodegradação e coeficientes de determinação obtidos nos ensaios confirmatórios

Composto	Frasco 1			Frasco 2			Frasco 3			Frasco 4		
	Equação cinética	K	r ²	Equação cinética	K	r ²	Equação cinética	K	r ²	Equação cinética	K	r ²
IDA	$C = 23,789e^{-0,0382t}$	0,0382	0,8291	$C = 23,786e^{-0,0315t}$	0,0315	0,8572	$C = 23,786e^{-0,0523t}$	0,0523	0,8537	$C = 23,786e^{-0,0342t}$	0,0342	0,8622
DIBP	$C = 10,088e^{-0,0489t}$	0,0489	0,7597	$C = 10,088e^{-0,0644t}$	0,0644	0,5995	$C = 10,088e^{-0,085t}$	0,0850	0,7103	$C = 10,088e^{-0,0821t}$	0,0821	0,9236
DBP	$C = 7,2597e^{-0,047t}$	0,0470	0,7493	$C = 7,2597e^{-0,0602t}$	0,0602	0,5796	$C = 7,2597e^{-0,0804t}$	0,0804	0,7286	$C = 7,2597e^{-0,0839t}$	0,0839	0,936
DIAP	$C = 10,015e^{-0,0493t}$	0,0493	0,7843	$C = 10,015e^{-0,0523t}$	0,0523	0,938	$C = 10,015e^{-0,0837t}$	0,0837	0,8396	$C = 10,015e^{-0,0771t}$	0,0771	0,9187
DEHP	$C = 12,212e^{-0,0521t}$	0,0521	0,7841	$C = 12,212e^{-0,0664t}$	0,0664	0,7036	$C = 12,212e^{-0,0286t}$	0,0286	0,8315	$C = 12,212e^{-0,0494t}$	0,0494	0,8619
DIDP	$C = 33,7e^{-0,0754t}$	0,0754	0,6553	$C = 33,7e^{-0,068t}$	0,0680	0,6261	$C = 33,7e^{-0,0394t}$	0,0394	0,8804	$C = 33,7e^{-0,0445t}$	0,0445	0,8678
Composto	Frasco 5			Frasco 6			Frasco 7			Frasco 8		
	Equação cinética	K	r ²	Equação cinética	K	r ²	Equação cinética	K	r ²	Equação cinética	K	r ²
IDA	$C = 40,171e^{-0,0277t}$	0,0277	0,9856	$C = 40,171e^{-0,0429t}$	0,0429	0,959	$C = 40,171e^{-0,015t}$	0,0150	0,6728	$C = 40,171e^{-0,0337t}$	0,0337	0,9786
DIBP	$C = 7,8782e^{-0,0582t}$	0,0582	0,8349	$C = 7,8782e^{-0,0489t}$	0,0489	0,3236	$C = 7,8782e^{-0,0108t}$	0,0108	0,6059	$C = 7,8782e^{-0,0136t}$	0,0136	0,847
DBP	$C = 5,8753e^{-0,0643t}$	0,0643	0,8641	$C = 5,8753e^{-0,0577t}$	0,0577	0,7085	$C = 10,142e^{-0,0164t}$	0,0164	0,5971	$C = 5,8753e^{-0,0174t}$	0,0174	0,8365
DIAP	$C = 8,3074e^{-0,0549t}$	0,0549	0,8522	$C = 8,3074e^{-0,0514t}$	0,0514	0,8462	$C = 8,3074e^{-0,0124t}$	0,0124	0,6153	$C = 8,3074e^{-0,0144t}$	0,0144	0,8778
DOA	$C = 1,6219e^{-0,0319t}$	0,0319	0,9929	$C = 0,4193e^{-0,022t}$	0,022	0,8654	$C = 0,4193e^{-0,0359t}$	0,0359	0,3886	$C = 0,4193e^{-0,0311t}$	0,0311	0,28
DEHP	$C = 29,129e^{-0,0287t}$	0,0287	0,9983	$C = 9,9683e^{-0,018t}$	0,018	0,8464	$C = 18,554e^{-0,0187t}$	0,0187	0,6361	$C = 9,9683e^{-0,0202t}$	0,0202	0,8736
DIDP	$C = 62,201e^{-0,0248t}$	0,0248	0,9929	$C = 24,628e^{-0,0153t}$	0,0153	0,733	$C = 48,928e^{-0,0184t}$	0,0184	0,6521	$C = 24,628e^{-0,0449t}$	0,0449	0,9256

C – mmol composto/kg de solo seco; t – tempo (dias); k: constante de degradação (dia⁻¹); r² - Coeficiente de determinação

Embora as amostras de solo dos ensaios confirmatórios tenham sido homogeneizadas mecanicamente através de betoneira e não manualmente como nos ensaios preliminares, novamente, verificou-se um decréscimo dos teores dos poluentes no solo seco, reforçando a validade da hipótese da maior dificuldade de extração dos compostos adsorvidos nas partículas de solo e eliminando a possibilidade de heterogeneidade da amostra.

Pode-se inferir dos resultados dos ensaios preliminares e confirmatórios que o procedimento de secagem das amostras de solo antes da realização de testes de biodegradação, sugerido pela norma brasileira, leva a resultados não condizentes com a realidade, especialmente para compostos hidrofóbicos.

Para o solo nas condições naturais, exceto para o IDA e DIDP, os melhores resultados foram obtidos para o frasco 5, no qual a umidade foi ajustada para 50% e introduzidas bactérias alóctones.

Por outro lado, constatou-se uma significativa remoção de poluentes nos frascos onde não foram adicionados micro-organismos, o que mostra a importância das bactérias autóctones ou de reações químicas, principalmente a hidrólise ácida, como será visto nos parágrafos a seguir.

As figuras 155 e 156 mostram, respectivamente, o monitoramento do pH ao longo do tempo nos frascos onde se utilizou o solo natural e seco.

Os dois tipos de solo comportaram-se similarmente. Em todos os frascos, exceto nos controles, houve um aumento do pH no início, seguido de uma redução aos trinta dias. A partir deste período, nota-se uma elevação deste parâmetro nos frascos que receberam bactérias alóctones e uma redução significativa naqueles que receberam apenas os nutrientes; os frascos nos quais só foi ajustada a umidade apresentaram valores de pH aproximadamente constantes e iguais ao do início do ensaio. Como os controles não apresentaram alterações significativas do pH ao longo do tempo, a redução ou elevação nos demais frascos parece não estar relacionada a reações químicas, tais como a hidrólise. A diminuição do pH esperada, devido à degradação

dos diésteres e formação de ácidos ftálicos (STAPLES et al., 1997, JUNESON; WARD; SINGH, 2001) ou pela biodegradação dos alcoóis, foi observada no 30º dia.

Figura 155 – Evolução do pH nos ensaios com o solo natural (as barras apresentam a faixa de variação)

Figura 156 – Evolução do pH nos ensaios com o solo seco (as barras apresentam a faixa de variação)

No presente estudo, a biodegradação ocorreu em temperaturas que variaram de 17 a 29 °C (ambiente) e em valores de pH de 5,5 a 6,8. De acordo com MOREIRA (2002), os processos de biodegradação no solo são otimizados em temperaturas entre 24 e 35°C e pH entre 5,6 e 8,0.

No monitoramento da umidade durante os testes confirmatórios, observou-se que a umidade inicial efetiva não correspondeu à teórica esperada (50%) com a adição de água, lodo e solução de nutrientes, estando abaixo em todos os frascos. A água adicionada pode ter participado de reações de hidrólise dos diésteres carboxílicos (GANG; FASHENG; QUNHUI, 2008). A plastificação do solo, que dificultou a homogeneização inicial, também pode ter contribuído para as diferenças encontradas. A umidade inicial variou de 34 a 45% para todos os frascos e a final, de 20 a 27%. O teor de umidade considerado ótimo para os seres vivos do solo varia de 20 a 25%, dependendo do tipo de solo, podendo chegar a 40% na época chuvosa (RAÍ e SRIVASTAVA, 1981 *apud* MOREIRA, 2002) ou, de acordo com USEPA (1993b), de 40 a 80% da capacidade de campo (no presente caso, de 15 a 30% de umidade). Umidade acima de 60% dificulta a difusão do oxigênio, resultando em anaerobiose (CARDOSO, 1992).

Antes do estudo em escala piloto, decidiu-se realizar uma caracterização da área contaminada. Os pontos de amostragem foram selecionados em função do histórico da implantação da fábrica, dos estudos realizados anteriormente na área, dos dados coletados dos poços de extração de fase livre existentes, da proximidade dos reatores e dos tanques de estocagem de produtos, bem como do livre acesso para remoção do piso industrial. Foram selecionados 10 pontos de amostragem, denominados S-01 a S-10 (Figura 157).

Em cada ponto, foi feita a descrição litológica dos perfis do solo e foram coletadas amostras para determinação da granulometria; pH; carbono orgânico; nitrogênio; fósforo; micronutrientes; compostos orgânicos voláteis e semivoláteis e parâmetros geoquímicos. Foi também avaliada a existência de espécies microbianas no solo através da técnica PCR/DGGE.

Nota: S-01 a S-10 - Pontos de coleta de amostras de solo PE-i – Poços de extração
 Figura 157 - Pontos de amostragem para caracterização do solo da área contaminada e poços de extração existentes na área de plastificantes.

O solo da área contaminada apresentou-se extremamente heterogêneo, tanto em termos geotécnicos quanto de contaminação (Figura 158 e Tabela 74).

Figura 158 - Amostras de solo retiradas em diferentes profundidades

Tabela 74 – Teores de contaminantes nas amostras de solo utilizadas no ensaio de biorremediação

Compostos mg/kg														
Amostra	Profundidade	massa(g)	Diluição	DBP	DEHP	DIDP	IBA	IA	2EH	IDA	DIBP	DIAP	DOA	(*)
S-01	1,0 - 1,4m	15,8	1											
S-01	1,0 - 1,4m	15,3	2		4									
S-01	1,8 - 2,2 m	15,3	20		70	101								
S-01	1,8 - 2,2 m	15,5	20		52	62								
S-01	2,6 - 3,0 m	15,4	1		5	6								
S-01	2,6 - 3,0 m	15,4	1		2									
S-02	1,0 - 1,4 m	15,3	4		11	9								
S-02	1,0 - 1,4 m	15,6	8		17	13								
S-02	2,0 - 2,4 m	15,2	200		835	845								
S-02	2,0 - 2,4 m	15,1	40		2327	1474								
S-02	3,0 - 3,4 m	15,2	20		37	22								
S-02	3,0 - 3,4 m	15,3	2		6	4								
S-03	1,7 - 2,1 m	15,5	80		1254	72								
S-03	1,7 - 2,1 m	15,2	80		1220									
S-03	2,8 - 3,2 m	15,7	1		4									
S-03	2,8 - 3,2 m	15,5	1		3									
S-03	4,0 - 4,4 m	15,6	1		5					1				
S-03	4,0 - 4,4 m	15,1	1		4									
S-03	5,0 - 5,4 m	15,3	1							2				
S-03	5,0 - 5,4 m	15,1	1							4				
S-04	1,0 - 1,4 m	15,2	1000	2259	4787	3892			1384		2562441	2657586		
S-04	1,0 - 1,4 m	15,4	1000	2765	5640	4825175			1723268		3193142	3185087		
S-04	3,0 - 3,4 m	15,5	100	48	245									
S-04	3,0 - 3,4 m	15,2	100	100	449	176			98		97	130		
S-04	5,0 - 5,4 m	15,1	100		171									
S-04	5,0 - 5,4 m	15,6	20		79	37								
S-05	1,0 - 1,4 m	15,8	400		(*)2804	1459					453	428		
S-05	1,0 - 1,4 m	15,4	100	87	(*)3647	1018				148	713	466		(*) dil 800
S-05	3,0 - 3,4 m	15,2	500	210	(*)4957	1605					934	912		(*) dil 1000
S-05	3,0 - 3,4 m	15,2	100	235	(*)5874	(*)1874			111	137	(*)1338	(*)1237		(*) dil 1000
S-05	4,0 - 4,4 m	15,4	400		1067									
S-05	4,0 - 4,4 m	15,1	200		(*)2375	959					373	442		(*) dil 500
S-05	5,0 - 5,4 m	15	400	331	(*)3379	1015					603	694		(*) dil 800
S-05	5,0 - 5,4 m	15,3	100	405	(*)4400	(*)907				(*)118	(*)978	(*)1079		(*) dil 800
S-06	1,0 - 1,4 m	15,1	500	1259	5744	1438					1411	1992		
S-06	1,0 - 1,4 m	15,2	100	1434	5626	1197				224	1546	2337		
S-06	2,0 - 2,4 m	15,1	400		1408									
S-06	2,0 - 2,4 m		50		(*)1399	88								(*) dil 300
S-06	3,0 - 3,4 m		200		214									
S-06	3,0 - 3,4 m		40		209									
S-06	4,0 - 4,4 m	15,1	200		488									Fluoreno
S-06	4,0 - 4,4 m	15,4	40		640	47								
S-07	1,5 - 1,9 m	15,1	1											
S-07	1,5 - 1,9 m	15,7	1											
S-07	2,5 - 2,9 m	15,4	1	1										
S-07	2,5 - 2,9 m	15,6	1	1										
S-07	3,5 - 3,9 m	15,1	1	1										
S-07	3,5 - 3,9 m	15,5	1											
S-08	1,0 - 1,4 m	15,6	100		133									
S-08	1,0 - 1,4 m	15,6	50		143									
S-08	1,5 - 1,9 m	15,5	200		314									
S-08	1,5 - 1,9 m	15,5	50		142									
S-09	2,0 - 2,4 m	15,1	20		37									
S-09	2,0 - 2,4 m	15,4	20		28									
S-09	3,0 - 3,4 m	15,5	1											
S-09	3,0 - 3,4 m	15,3	1											
S-09	5,0 - 5,9 m		400	293	863				401		338	400		
S-09	5,0 - 5,9 m		100	245	813	198			374	101	296	323		
S-10	2,0 - 2,4 m	15,2	400		361				338					
S-10	2,0 - 2,4 m	15,4	100	287	658	196			595	211	196	352		
S-10	4,0 - 4,4 m	15,5	4	3	10				17		5			
S-10	4,0 - 4,4 m	15,3	10		21				17		10			
S-10	5,0 - 5,4 m	15,4	1											
S-10	5,0 - 5,4 m	15,1	1											

* diluição

Foram encontrados os seguintes alcoóis em solos arenosos e argilosos: isobutanol (IBA), n-butanol (NB), álcool isoamílico (IA), 2-etil hexanol (2EH), isodecanol (IDA); e os plastificantes di-isobutil ftalato (DIDP), dibutil ftalato (DBP), o di-isoamil ftalato (DIAP), o di-n-octil adipato (DOA), o dietil hexil ftalato (DEHP) e o di-isodecil ftalato (DIDP).

Descobriu-se que o solo possuía espécies que sobreviviam, mesmo com altos teores de poluentes (Figura 159).

Figura 159 - Bandas de DGGE das amostras de solo S-05, S-06, S-07 e S-10

Dos dez pontos de amostragem, dois foram excluídos pela impossibilidade de se retirar grandes quantidades de amostra. Assim, foram coletados aproximadamente 110 kg de solo de cada um dos oito pontos, sendo esta massa homogeneizada manualmente e segregados 100 kg para o teste de biorremediação. A quantidade restante foi preservada a 4°C e, posteriormente, utilizada para as caracterizações geotécnicas, mineralógicas e físico-químicas. As amostras relativas à caracterização biológica foram imediatamente congeladas após a coleta.

O lodo foi coletado na estação de tratamento de águas residuárias da unidade industrial de plastificantes e caracterizado segundo parâmetros físico-químicos e biológicos.

Os estudos em escala piloto foram conduzidos utilizando-se a técnica da biorremediação com reatores aeróbios em fase de lama (*slurry phase*). Foram escolhidas betoneiras de 400 litros como reatores, porque a intensidade de mistura é crítica para o desempenho deste tipo de reator (ROBLES-GONZÁLEZ; FAVA; POGGI-VARALDO, 2008). Elas permaneceram 15 minutos ligadas e 45 minutos desligadas, 24 horas por dia, durante os 120 dias de tratamento.

Cem quilogramas de solo foram homogeneizados manualmente e introduzidos na betoneira na umidade e pH de campo. A seguir, foram adicionados 15 litros de lodo (6 a 11 gSSV/kg de solo seco) e 100 mL de solução de 50 g $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{L}$. Semanalmente, eram introduzidas diferentes quantidades de água, de tal forma a manter a umidade em torno de 40%, conforme recomendado por Raí; Srivastava (1981) *apud* Moreira (2002).

Amostras do solo das betoneiras foram coletadas a cada quinze dias para o monitoramento dos seguintes parâmetros: teores de plastificantes, alcoóis, pH, umidade e temperatura. Foram retiradas, também, amostras para identificação de metabólitos intermediários e avaliação da dinâmica das populações microbianas a cada trinta dias. Amostras no início e no final da operação da instalação piloto foram coletadas para determinação do teor de carbono orgânico total e nutrientes. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

A água foi adicionada nas betoneiras de tal forma a manter a umidade teórica entre 40% e 50%. No entanto, as umidades nas lamas estiveram entre 30 e 45%. Como nos ensaios confirmatórios, a hidrólise ácida deve ter ocorrido nas betoneiras.

Comparando os teores dos poluentes dos solos introduzidos nas betoneiras (Tabela 75) com os resultados mostrados na figura 160, pôde-se constatar que as amostras que continham maiores teores (B5, B6 e B8), possuíam menores valores de pH iniciais e apresentavam maiores variações deste parâmetro ao longo do tempo.

Figura 160 – Variação do pH das lamas nas betoneiras ao longo do tempo

Tabela 75 – Teores de contaminantes (mg/kg) nas amostras de solo utilizadas no ensaio de biorremediação

Compostos	Betoneira B1	Betoneira B02	Betoneira B3	Betoneira B4
IBA	26±2	11±2	22±3	49±12
NB	<0,1	<0,1	<0,1	3±0
IA	<0,1	12±1	<0,1	<0,1
2EH	<0,1	<0,1	<0,1	1±
IDA	1±0	27±2	51±0	213±0
DIBP	1±0	27±2	8±0	235±17
DBP	1±0	2±1	8±1	7±1
DIAP	1±0	8±1	11±0	51±4
DOA	<0,1	7±0	<0,1	3±0
DEHP	7±2	144±2	58±8	286±22
DIDP	8±2	120±41	276±12	135±3
Compostos	Betoneira B5	Betoneira B6	Betoneira B7	Betoneira B8
IBA	4±3	5±3	80±9	41±4
NB	<0,1	2±0	32±3	1±0
IA	3±0	<0,1	15±3	1±0
2EH	195±1	5±1	<0,1	855±23
IDA	2523±146	1544±59	<0,1	2044±179
DIBP	2921±37	2114±54	25±11	1292±40
DBP	164±30	346±19	16±9	599±34
DIAP	754±14	1004±208	18±1	1038±75
DOA	47±5	36±9	<0,1	35±5
DEHP	3067±196	2062±99	988±66	1458±142
DIDP	2371±217	1300±102	1016±53	1800±193

Como dito anteriormente, a diminuição do pH é esperada devido à biodegradação dos diésteres e dos alcoóis. Os micro-organismos existentes no solo, confirmados pelo DGGE, poderiam já estar degradando os plastificantes e por esta razão, o pH era mais baixo do que naquelas betoneiras onde os teores dos contaminantes eram menores. Metabólitos da biodegradação dos ftalatos foram identificados por cromatografia gasosa/espectrometria de massa nas amostras iniciais destas betoneiras (Figuras 161 a 163), o que está em concordância com a suposição feita. Os resultados dos ensaios confirmatórios indicaram, também, a importância das bactérias autóctones.

Quando se introduziram os micro-organismos do lodo, houve um considerável aumento do número de bactérias, que começaram a degradar os poluentes e após quinze dias, verificou-se uma redução no valor de pH, a partir do qual houve um acréscimo considerável, resultado da biodegradação dos ácidos orgânicos. Tal comportamento já tinha sido observado nos frascos onde foram introduzidos organismos alóctones nos ensaios confirmatórios. A avaliação da biodiversidade nas lamas ao longo do tempo parece suportar tal afirmação.

Figura 161 – Cromatograma e identificação dos compostos presentes na amostra de solo inicial da betoneira B5

Figura 162 – Cromatograma e identificação dos compostos presentes na amostra do solo inicial da betoneira B6

Figura 163 – Cromatograma e identificação dos compostos da amostra do solo inicial da betoneira B8

As análises de *fingerprint* da comunidade total de bactérias presentes no reator durante 100 dias, bem como o respectivo dendrograma de similaridades (Figura

164), baseado no coeficiente de correlação de Pearson, revelaram uma alteração significativa na estrutura das comunidades após 30 dias, evidenciando mudanças nas populações dominantes no processo. As amostras referentes ao tempo inicial de tratamento (início) foram consistentes e apresentaram alta similaridade entre as triplicatas (90 a 100% no exemplo dado na Figura 164). Entretanto, estas amostras mostraram-se significativamente distintas das correspondentes aos demais tempos de tratamento (30, 60 e 100 dias). As análises de *fingerprint* do solo inicial, lodo e da lama do reator, todas em duplicatas, evidenciaram que os perfis de bandas encontradas no início do processo são altamente similares com aquelas do lodo. Aos 30 dias, os perfis apresentaram similaridade com os perfis do solo inicial, demonstrando que nesta fase do processo, as bactérias autóctones do solo passaram a dominar na comunidade do reator, por estarem adaptadas aos poluentes. Os perfis de bandas das amostras de 60 e 100 dias indicaram que as populações foram se diferenciando ao longo do tratamento em relação às aquelas presentes na lama inicial e, ao final do processo, é possível identificar bandas correspondentes tanto às populações dominantes provenientes do solo quanto as do lodo, mostrando a importância do consórcio microbiano.

Figura 164 – *Fingerprint* da comunidade total de bactérias presentes no reator durante a biorremediação e dendrograma de similaridades

A figura 165 mostra um gráfico típico da variação de um determinado poluente ao longo do tempo na betoneira.

Figura 165 – Gráfico típico da variação do teor de um contaminante em função do tempo

As equações cinéticas, constantes de biodegradação e os coeficientes de determinação são mostrados na Tabela 76.

A exemplo de vários pesquisadores (WANG; LIU; QIAN, 1995; STAPLES; PETERSON, 2003; CHANG *et al.*, 2004; ZENG *et al.*, 2004; DI GENNARO *et al.*, 2005; CHANG; WANG; YUAN, 2007; SHAILJA *et al.*, 2008), os resultados obtidos indicaram que a biorremediação dos plastificantes seguiu uma cinética de primeira ordem em todas as betoneiras (r^2 maior que 0,79). A mesma conclusão foi obtida para os alcoóis (r^2 acima de 0,83).

Os valores das constantes de biodegradação foram comparados com os valores de literatura (Tabela 77).

Tabela 76 – Equações cinéticas, constantes de biodegradação e coeficientes de determinação obtidos no estudo piloto

Composto	Betoneira B1			Betoneira B2			Betoneira B3			Betoneira B4		
	Equação cinética	K	r ²	Equação cinética	K	r ²	Equação cinética	K	r ²	Equação cinética	K	r ²
IBA	$C = 0,20.e^{-0,0171t}$	0,0171	0,8520	$C = 0,17.e^{-0,0181t}$	0,0181	0,8373	$C = 3,49.e^{-0,0426t}$	0,0426	0,8765	$C = 0,70.e^{-0,0190t}$	0,0190	0,9354
IDA	-	-	-	-	-	-	$C = 0,30.e^{-0,0210t}$	0,0210	0,8953	$C = 11,34.e^{-0,1306t}$	0,1306	1,0000
DEHP	$C = 0,04.e^{-0,0137t}$	0,0137	0,8761	$C = 0,34.e^{-0,0194t}$	0,0194	0,9256	$C = 0,12.e^{-0,0231t}$	0,0231	0,8713	$C = 0,23.e^{-0,0136t}$	0,0136	0,9513
DIDP	$C = 0,15e^{-0,0102t}$	0,0102	0,9593	$C = 0,27.e^{-0,0152t}$	0,0152	0,8857	$C = 0,12.e^{-0,0710t}$	0,0710	0,942	$C = 0,53.e^{-0,0306t}$	0,0306	0,9126
Composto	Betoneira B5			Betoneira B6			Betoneira B7			Betoneira B8		
	Equação cinética	K	r ²	Equação cinética	K	r ²	Equação cinética	K	r ²	Equação cinética	K	r ²
IBA	$C = 2,21.e^{-0,0182t}$	0,0182	0,9339	$C = 1,12.e^{-0,0456t}$	0,0456	0,9274	$C = 0,31.e^{-0,0161t}$	0,0161	0,9702	$C = 6,40.e^{-0,0477t}$	0,0477	0,8875
IDA	$C = 3,30.e^{-0,0229t}$	0,0229	0,9079	$C = 0,53.e^{-0,0206t}$	0,0206	0,9209	$C = 2,05.e^{-0,0534t}$	0,0534	0,9222	$C = 6,51.e^{-0,0176t}$	0,0176	0,9659
DIBP	$C = 1,17.e^{-0,0325t}$	0,0325	0,8918	$C = 0,22.e^{-0,0383t}$	0,0383	0,9239	$C = 0,36.e^{-0,1495t}$	0,1495	0,9704	$C = 0,76.e^{-0,0960t}$	0,0960	0,9533
DBP	$C = 0,16.e^{-0,0362t}$	0,0362	0,9461	$C = 0,07.e^{-0,0211t}$	0,0211	0,9124	$C = 0,16.e^{-0,1959t}$	0,1959	0,9124	$C = 0,87.e^{-0,0181t}$	0,0181	0,9490
DIAP	$C = 0,31.e^{-0,0314t}$	0,0314	0,9625	$C = 0,10.e^{-0,0257t}$	0,0257	0,8608	$C = 0,25.e^{-0,1618t}$	0,1618	0,9405	$C = 0,70.e^{-0,0083t}$	0,0083	0,9185
DOA	$C = 0,04.e^{-0,0481t}$	0,0481	0,8936	-	-	-	-	-	-	$C = 0,06.e^{-0,0227t}$	0,0227	0,8886
DEHP	$C = 0,75.e^{-0,0348t}$	0,0348	0,9033	$C = 0,37.e^{-0,0095t}$	0,0095	0,8918	$C = 0,32.e^{-0,0168t}$	0,0168	0,7917	$C = 0,93.e^{-0,0093t}$	0,0093	0,8255
DIDP	$C = 0,51.e^{-0,0268t}$	0,0268	0,9115	$C = 0,39.e^{-0,0187t}$	0,0187	0,9494	$C = 0,34.e^{-0,0178t}$	0,0178	0,8067	$C = 1,20.e^{-0,0128t}$	0,0128	0,8014

C – mmol composto/kg de solo seco; t – tempo (dias); k: constante de degradação (dia⁻¹); r² - Coeficiente de determinação

Tabela 77 - Valores das constantes de biodegradação dos contaminantes obtidos neste estudo e comparação com os da literatura.

Contaminante	Contante de biodegradação k (dia ⁻¹)		Referência
	Neste estudo	Literatura	
Isobutanol	0,0171 a 0,0477	-	-
Isodecanol	0,0176 a 0,1306	-	-
DIAP	0,0083 a 0,0314	-	-
DOA	0,0227 a 0,0481	-	-
DIDP	0,0102 a 0,0710	-	-
DBP	0,0181 a 0,1959	3,01 a 5,78 (mistura de plastificantes e cultura pura) 0,6 (somente DBP e cultura pura) 3,85 (mistura de plastificantes e cultura mista)	CHANG <i>et al.</i> (2004)
		0,379	CHANG; WANG; YUAN (2007)
		0,0812	WANG; LIU; QIAN (1995)
		0,045 a 0,067	ZENG <i>et al.</i> (2004)
		0,04 a 0,4	STAPLES; PETERSON (2003)
DIBP	0,0325 a 0,1495	0,0298 a 0,0462	ZENG <i>et al.</i> (2004)
DEHP	0,0093 a 0,0348	0,05 a 0,23 (mistura de plastificantes e cultura pura) 0,07 (somente DEHP e cultura pura) 0,30 (mistura de plastificantes e cultura mista)	CHANG <i>et al.</i> (2004)
		0,182	CHANG <i>et al.</i> (2007)
		0,0244	JIANLONG; XUAN; WEIZHONG (2004)
		0,0408 a 0,0723	ZENG <i>et al.</i> (2004)
		2,03±0,07 (<i>slurry phase</i>)	Di GENNARO <i>et al.</i> (2005)
		0,01 – 0,1	STAPLES; PETERSON (2003)
			(2003)
		0,003 – 0,0935	SHAILJA <i>et al.</i> (2008)

Como os solos tropicais possuem menor quantidade de matéria orgânica que os solos provenientes de clima temperado (FASSBENDER, 1987; PASTORE, 1998; LEPSCH, 2002), esperava-se que os plastificantes estivessem mais biodisponíveis e

portanto, os valores das constantes de biodegradação fossem superiores, entretanto, isto não ocorreu, provavelmente pelas seguintes razões:

- valores de pH e temperatura mais baixos do que os considerados ótimos para os micro-organismos do solo. O pH do solo não foi ajustado, pois isto poderia provocar a morte dos micro-organismos autóctones. Como foi utilizada uma betoneira para a mistura da lama, não foi instalado um equipamento para aumentar a temperatura, que acarretaria um aumento no custo.
- mistura de ftalatos, adipatos, ácidos ftálicos e adípicos, álcoois e outros contaminantes identificados na CG/MS. O solo é real e não sinteticamente contaminado.
- presença de diferentes micro-organismos no solo tropical.

As constantes de biodegradação para um determinado composto foram diferentes nas diversas betoneiras, o que sugere que a degradação variou com o seu teor, bem como com a presença dos demais poluentes. A betoneira B8 apresentou o pior desempenho, cinco dos oito compostos apresentaram as menores constantes de biodegradação. Portanto, não foi a betoneira cujo solo possuía os mais altos teores de contaminantes que apresentou o pior desempenho.

Os teores de DEHP no solo tratado ficaram abaixo de 5mg/kg nas betoneiras B1 e B3; entre 15 e 22 mg/kg nas betoneiras B2, B4, B5 e B7 e somente as betoneiras B6 e B8 apresentaram teores elevados (56 e 134 mg/kg, respectivamente). Considerando os valores de k para o DEHP, único composto dos presentes no solo que possui limitação pelo órgão ambiental paulista (CETESB, 2005), para atingir o valor de 10mg/kg solo, seriam necessários 32 dias na B1, 133 na B2, 67 na B3, 161 na B4, 97 na B5, 281 na B6, 150 na B7 e 386 na B8. Portanto, a biorremediação é uma técnica promissora para a descontaminação do solo da indústria objeto deste estudo.

6. CONCLUSÕES

Muitas lições foram aprendidas no desenvolvimento das pesquisas e dos trabalhos. As mais importantes foram:

- Sempre se deve incentivar a prevenção à poluição; muitas vezes, as tecnologias utilizadas para o tratamento só transferem o problema, concentrando os poluentes no lodo ou lançando-os para a atmosfera;
- Deve-se levar em consideração o destino do lodo para conceber tanto o seu tratamento quanto o da água residuária que o gerou. Assim, pesquisas devem ser realizadas objetivando o uso benéfico do lodo;
- Recomenda-se que a ênfase na pesquisa com processos oxidativos avançados (POA) seja dada ao tratamento de águas residuárias contendo poluentes perigosos e não a outros tipos de efluentes passíveis de serem tratados biologicamente. Minha experiência de campo mostrou que a operação é difícil; exige uma mão-de-obra muito qualificada e no caso do foto-Fenton, ocorreu uma grande elevação de temperatura, que exigiu a instalação de um trocador de calor. Os ensaios realizados em laboratório não conseguiram prever o que aconteceu na escala real. Ainda em relação aos POAs, sugere-se que seja avaliada a toxicidade dos subprodutos formados, não sendo esta avaliação comum nas pesquisas desenvolvidas até o momento. Um trabalho interessante seria verificar a influência das condições hidrodinâmicas na eficiência dos reatores de uv.
- No tratamento de emulsões oleosas por coagulação, floculação e sedimentação ou flotação, o mecanismo principal de remoção dos óleos (minerais ou ftalatos) é a adsorção no hidróxido de ferro ou alumínio. O pH tem influência significativa, pois altera as cargas elétricas superficiais. Não se recomenda o uso de polímeros, devido à redução dos sítios ativos. Embora a adsorção seja o mecanismo principal, a volatilização e a hidrólise ácida ou alcalina devem ser consideradas. Deve-se ressaltar, também, a influência das propriedades reológicas do fluido. Não é necessário ter reatores ou câmaras separadas para a mistura rápida e para a lenta. No caso de emulsões, um gradiente médio de velocidades muito alto pode promover a re-emulsificação.

- Em unidades de arraste com ar difuso, além do gradiente de concentração, a turbulência tem influência significativa na remoção de compostos orgânicos voláteis. Foi proposto um modelo que leva em consideração as condições hidrodinâmicas, no entanto, tal modelo ainda não foi calibrado.
- Em águas residuárias com altas concentrações de fenol e nitrogênio amoniacal, tais como as de coqueria, há a possibilidade de formação de nitrocompostos durante o processo de remoção biológica de nitrogênio. Os nitrocompostos são muito mais recalcitrantes do que o fenol em meio aeróbio, no entanto, eles são removidos em meio anóxico. Deve-se investigar melhor tanto a formação quanto o destino destes compostos nas etapas aeróbia, anóxica e anaeróbia.
- A adição de carvão ativado em pó no tanque de aeração deixa a operação mais estável, melhora a sedimentabilidade e promove uma melhor remoção dos compostos biorrefratários em sistemas de tratamento biológico aeróbio, uma vez que a idade do lodo aumenta.
- Não se deve incentivar o lançamento de efluentes industriais contendo poluentes perigosos no sistema público de esgoto; é muito difícil rastrear as fontes responsáveis pela toxicidade após a concessionária de saneamento ter aceito receber um determinado efluente. No Estado de São Paulo, deve-se implantar, urgentemente, uma política de recebimento de efluentes não domésticos mais adequada, incluindo uma revisão da tarifação. Uma base de dados georeferenciada das fontes e das partes componentes do sistema público de esgoto, que possa ser atualizada constantemente e compartilhada com outros entes governamentais, também é necessária. Deve-se determinar novos limites para a proteção do sistema de coleta e transporte de esgoto. O método dos limites locais é difícil de ser implantado nas regiões metropolitanas brasileiras. Testes de toxicidade e ensaios de fracionamento são rápidos, baratos, não precisam de mão-de-obra qualificada e têm apresentado resultados confiáveis. Deve-se fazer um controle rigoroso origem-destino para o transporte de efluentes não domésticos por caminhões.
- É extremamente difícil obter um controle nos ensaios de biodegradação de poluentes em solo; a esterilização em estufa não funciona. Não é necessário acertar o pH do solo para que ocorra a biorremediação. O PCR/DGGE

mostrou ser uma técnica rápida para a avaliação da biodiversidade em um determinado solo contaminado. A contagem de bactérias não fornece resultados confiáveis. No Brasil, é fundamental o desenvolvimento de tecnologias de remediação e não apenas processos de transferência de poluentes de um meio para outro. Testes respirométricos não são adequados para avaliar a biodegradabilidade de poluentes em solos tropicais típicos, isto é, ácidos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHEY, P.; DURYEA, H. Production of DNA strand breaks by the hydroxyl radical. **International Journal of the Radiation Biology**, v. 25, p. 595-601, 1974.

ACREE, T. E.; HEINRICH, A. Flavornet and human odor space, Gas Chromatography - Olfactometry (GC-O) of natural products. <http://flavornet.org/flavornet.html>. Acesso em 5 de agosto de 2006.

ACUÑA-ASKAR, K.; ENGLANDE JR., A. J.; HU, C.; JIN, G. Methyl tertiary-butyl ether (MTBE) biodegradation in batch and continuous upflow biofilter. **Water Science and Technology**, v. 42, n. 5-6, p. 153-161, 2000.

AFGHAN, B.K.; CHAU, A.S.Y. **Analysis of trace organics in the aquatic environment**. Boca Raton: CRC Press, 1989.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). **Radiation processing: environmental applications**. Vienna (Austria): IAEA. 2007. 71 p.

AIZPURU, A.; MALHAUTIER, L.; POUX, J. C.; FANLO, J. L. Biofiltration of a mixture of volatile organic compounds on granular activated carbon. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 83, n. 4, p. 479 - 488, 2003.

AJIENKA, J.A.; OGBE, J. A.; EZEANIEKWE, B. C. Measurement of dielectric constant of oilfield emulsions and its application to emulsion resolution. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 9, p. 321-339, 1993.

AKERMAN, A. **Feasibility of nitrate-shunt (nitritation) on landfill leachate**. Tese (Mestrado) – Instituto de Tecnologia, Universidade de Lund. Lund (Suécia), 2005. Disponível em: [http:// www.sysav.se/upload/ovright](http://www.sysav.se/upload/ovright). Acesso em: 04/08/2008.

ALEXANDER, M. How toxic are chemicals in soil? **Environmental Science and Technology**, v. 29, n. 11, p. 2713-2717, 1995.

ALIANÇA PARA TECNOLOGIA AMBIENTAL (AET). **Tendências da Produção de Polpa Química no Mundo: 1990-2001. 2002**. USA. Disponível em URL: <http://www.aet.org/reports/market/2001.pdf>. Acesso em 9 de abril de 2002.

ALLCHIN, D. **The poisoning of Minamata**. Minneapolis: Ships Resource Center University of Minnesota. 2002.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. London: Blackie Academic & Professional, 1994.

_____. **Zinc in soils and crop nutrition**. Brussels: International Zinc Association, p. 11-21, 2004.

ALSOP, G. M.; WAGGY, G. T.; CONWAY, R. A. Bacterial growth inhibition test. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 52, n. 10, p. 2452-2456, 1980.

ALVAREZ, M. T.; CRESPO, C.; MATTIASSON, B. Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatile fatty acids. **Chemosphere**, v. 66, p.1677–1683, 2007.

ALVAREZ-COHEN, L.; SPEITEL JR., G. E. Kinetics of aerobic cometabolism of chlorinated solvents. **Biodegradation**, v. 12, p. 105 – 126, 2001.

AMANN, R. I.; LUDWIG, W.; SCHLEIFER, K. Phylogenetic identification and *in situ* detection of individual microbial cells without cultivation. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 59, p.143-169, 1995.

AMBITERRA – SOLUÇÕES AMBIENTAIS LTDA. **Instalação dos poços de extração (MPE) para execução do projeto de remoção de fase livre na área de plastificantes. Projeto 6578.** São Paulo: Ambiterra. 2004.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION (WEF). **Standard Methods for the examination of water and wastewater.** 19 ed. Washington: APHA - WEF, 1995.

_____. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 20 ed. Washington: APHA-WEF, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIAL. **ASTM E1739-95(2002).** Standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites. West Conshohocken (PA): ASTM, 2002. 53 p.

AMOR, L.; EIROA, M.; KENNES, C.; VEIGA, M. C. Phenol biodegradation and its effect on the nitrification process. **Water Research**, v. 39, p. 2915-2920, 2005.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v.53, issue 1, p. 51-59.1999

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R.; SANCHIRICO, R. Advanced oxidation processes for the treatment of mineral oil-contaminated wastewaters. **Water Research**, v. 34, n. 2, p. 620-628, 2000.

ANDREWS, C. MTBE - A long-term threat to ground water quality. **Ground Water**, v. 36, p. 705–706, 1998.

ANTHONISEN, A. C.; LOHER, R. C.; PRAKASAM, T. B. S.; SRINATH, E. G. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 48, n. 5, p. 835-852, 1976.

ANTHONY, R. M.; BREIMHURST, L. H. Determining maximum influent concentrations of priority pollutants for treatment plants, **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 53, n. 10, p. 1457-1468, 1981.

ARÁOZ, B.; VIALE, A. A. Microbial dehalogenation of polychlorinated biphenyls in aerobic conditions. **Revista Argentina de Microbiologia**, v. 36, p. 47–51, 2004.

ARDERN, E.; LOCKETT, W. T. Experiments on the oxidation of sewage without the aid of filters. Part I. **Journal of the Society of Chemical Industry**. v. 33, issue 10, p. 523-539, 1914a.

_____. Experiments on the oxidation of sewage without the aid of filters. Part II. **Journal of the Society of Chemical Industry**. v. 33, issue 23, p. 1122-1124, 1914b.

_____. Experiments on the oxidation of sewage without the aid of filters. Part III. **Journal of the Society of Chemical Industry**. v. 34, issue 18 p. 934-943, 1915.

ARENSDORF, J. J.; FOCHT, D. D. Formation of chlorocatechol meta cleavage products by a pseudomonad during metabolism of monochlorobiphenyls. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 60, n. 8, p. 2884-2889, 1994.

ARMON, R.; LAOT, N.; LEV, O.; SHUVAL, H.; FATTAL, B. Controlling biofilm formation by hydrogen peroxide and silver combined disinfectant. **Water Science and Technology**, v. 42, n. 1-2, p. 187-193, 2000.

ARVIN, E.; DYREBORG, S.; MENCK, C.; OLSEN, J. A mini-nitrification test for toxicity screening, MINNTOX. **Water Research**, v. 28, p. 2029-2031, 1994.

ARVIN, E. KRAG, R. Development of MTBE degradation rate in a Biofilter. In: EUROPEAN CONFERENCE ON MTBE, 1., 2003, Dresden. **Conference Proceedings**. Dresden: Dresden University of Technology, 2003, p. 88-94.

ARVIN, E.; NIELSEN L. K.; TULLY A. G.; ALBRECHTSEN, H. J; MOSBAEK, H. MTBE removal by biofiltration in water works. In: LEADING-EDGE CONFERENCE ON DRINKING WATER AND WASTEWATER TREATMENT TECHNOLOGIES, 2., 2004, Prague, Czech Republic. **Proceedings**. London: IWA Publishing, 2004, p. 120-121.

ASPRAY, T. J.; CARVALHO, D. J. C.; PHILP, J. C. Application of soil slurry respirometry to optimize and subsequently monitor *ex situ* bioremediation of hydrocarbon-contaminated soils, **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 60, p. 279-284, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7181** - Solo – Análise Granulométrica. Rio de Janeiro, 1984. 13p.

_____. **NBR 9800** – Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário. Rio de Janeiro, 1987a, 3p.

_____. **NBR 10005** - Lixiviação de resíduos - Procedimentos. Rio de Janeiro, 1987b, 7p.

_____. **NBR 10006** – Solubilização de resíduos - Procedimento. Rio de Janeiro, 1987c., 2p.

_____. **NBR 7217** – Agregados – determinação da composição granulométrica - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1987d, 3p.

_____. **NBR 7220** – Agregados – determinação de impurezas orgânicas húmicas em agregado miúdo - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1987e. 3p.

_____. **NBR 7221** – Agregados - ensaio de qualidade de agregado miúdo - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1987f. 5p.

_____. **NBR 10004** - Resíduo sólido – Classificação. Rio de Janeiro, 1987g. 48p.

_____. **NBR 10.787** – Concreto endurecido – Determinação da penetração de água sob pressão. Rio de Janeiro, 1994. 6p.

_____. **NBR 7215** – Cimento Portland – Determinação de resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1997. 8p

_____. **NBR 14283** - Resíduos em solo - Determinação da biodegradação pelo método respirométrico. Rio de Janeiro, 1999, 8p.

_____. **NM30** Agregados - Determinação da absorção de Água em Agregados Miúdos - Método de Ensaio. Rio de Janeiro, 2000. 3p.

_____. **NBR 15900** - Água destinada ao amassamento do concreto. Partes 4 a 9: Análise Química. Rio de Janeiro, 2009. 35p.

ASSOCIAÇÃO PAULISTA DAS CERÂMICAS DE REVESTIMENTOS (ASPACER) – **Relatórios internos referentes à produção das cerâmicas em 2003**, São Paulo: ASPACER, 2003.

ASSOCIATION OF CHARTERED CERTIFIED ACCOUNTANTS (ACCA). **Environmental, social and sustainability reporting on the world wide web: a guide to best practice**. 2001 London: ACCA. Disponível em URL: <http://www.accaglobal.com>. Acesso em 20/05/2002.

ATLAS, R. M.; BARTHA, R. **Microbial ecology: fundamentals and applications**. 4^a ed. Menlo Park, California: Addison Wesley Longman, 1997.

ATTAWAY, H.; GOODING, C. H.; SCHIMDT, M. G. Biodegradation of BTEX vapors in a silicone membrane bioreactor system. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 26, p. 316 – 325, 2001.

AUN, M. V. **Estudo da Remoção de nitrogênio via nitrito e via nitrato em sistemas de lodo ativado alimentados por despejo com elevada concentração de fenol**. São Paulo, 2007. 223p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

AVRANAS, A.; STALIDIS, G.; RITZOULIS, G. Demulsification rate and zeta potential of o/w emulsions. **Colloid & Polymer Science**, v. 266, n. 10, p. 937-940, 1988.

AXEGÅRD, P.; CAREY, J.; FOLKE, J.; GLEADOW, P.; GULLICHSEN, J; PRYKE, D. C.; REEVE, D. W.; SWAN, B.; ULOTH, V. Minimum impact mills: issues and challenges. In: TAPPI MINIMUM EFFLUENT MILLS SYMPOSIUM. 1997, San Francisco. **Proceedings**. Atlanta: TAPPI Press, 1997, p. 9-21.

AZIZIAN, M. F.; ISTOK, J. D.; SEMPRINI, L. Push-pull test evaluation of the *in situ* aerobic cometabolism of chlorinated ethenes by toluene-utilizing microorganisms. **Water Science and Technology**, v. 52, n. 7, p. 35–40, 2005.

BADINO Jr., A. C. **Contribuição ao estudo da agitação e aeração de caldos de fermentação penicilínica**. 1991. 91 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 1991.

BAE, W.; BAEK, S.; CHUNG, J.; LEE, Y. Optimal operational factors for nitrite accumulation in batch reactors. **Biodegradation**, v. 12, p. 359–366, 2002.

BAJPAI, P. **Environmentally friendly production of pulp and paper**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc. 2010. 365 p.

BALANOSKY, E.; HERRERA, F.; LOPEZ, A.; KIWI, J. Oxidative degradation of textile wastewater. Modeling reactor performance. **Water Research**, v. 34, n. 2, p. 582-596, 2000.

BALLANTINE, D. S. Potential role of radiation in wastewater treatment. **Isotope Radiation Technology**, v. 8, n.4, p. 415-428, 1971.

_____. Alternative high-level radiation sources for sewage and waste-water treatment. In: SYMPOSIUM ON THE USE OF HIGH LEVEL RADIATION IN WASTE TREATMENT STATUS AND PROSPECTS, 1975, Munich. **Proceedings**. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1975, p. 309-323.

BALMELLE, B.; NGUYEN, K. M.; CAPDEVILLE, B.; CORNIER, J. C.; DEGUIN, A. Study of factors controlling nitrite build-up in biological processes for water nitrification. **Water Science and Technology**, v. 26, n. 5-6, p. 1017-1025, 1992.

BALMER, L. M.; FOULDS, A. W. Separating oil from oil in water emulsions by electroflocculation/electroflotation. **Filtration & Separation**, v. 23, p. 366-369, 1986.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO (BNDES). **A indústria de cerâmica para revestimentos**. Informe setorial nº 17, setembro de 2001. Disponível em: http://www.bndes.gov.br/conhecimento/setorial/is17_gs2.pdf. Acesso em: 01/10/2003.

BARNARD, J. L. Biological denitrification. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 72, n. 6, p. 705-720, 1973.

_____. A review of biological phosphorous removal in activated sludge process. **Water SA**, v. 2, n. 3, p. 136-144, 1976.

BARTELS, I.; KNACKMUSS, H. J.; REINEKE, W. Suicide inactivation of catechol 2,3-dioxygenase from *Pseudomonas putida* mt-2 by 3-halocatechols. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 47, p. 500-505, 1984

BARTON, D. A.; PAYNE, T. W. Mechanisms of AOX removal during biological treatment. **Water Science and Technology**. v. 40, n. 11-12, p. 297-303. 1999

BEAR, J. **Dynamics of fluids in porous media**. New York: Elsevier Science, 764p. 1972

BENIGNI, R., PASSERINI, L.; RODOMONTE, A. Structure-activity relationships for the mutagenicity and carcinogenicity of simple and α - β unsaturated aldehydes. **Environmental and Molecular Mutagenesis**, v. 42, p. 136-143, 2003.

BENITEZ, F. J., HEREDIA J. B.; ACERO J. L., RUBIO F. J. Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes, **Chemosphere**, v. 41, p. 1271–1277, 2000

BERGQVIST, P-A.; AUGULYT, L.; JURJONIEN, V. PAH and PCB removal efficiencies in UME (Sweden) and SIAULIAI (Lithuania) municipal wastewater treatment plants. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 175, p. 291–303, 2006.

BEVILACQUA, J.E. **Estudos sobre a caracterização e a estabilidade de amostras de sedimentos do Rio Tietê, SP**. 1996. 171 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1996.

BHUSHAN, B.; CHAUHAN, A.; SAMANTA, S. K.; JIAN, R. K. Kinetics of biodegradation of p-nitrophenol by different bacteria. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 274, p. 626–630, 2000.

BIESINGER, M.G.; VINING, I. S.; SHELL, G. L. Industrial experience with dissolved air flotation. **Engineering Bulletin of Purdue University**. Proceedings of the 29th Industrial Waste Conference, May. 7, 8 and 9, 1974. Engineering Extension n^o 145, Part One. p. 290-301. 1974.

BILELLO, L. J.; SINGLEY, J. E. Removing trihalomethanes by packed-column and diffused aeration. **Journal of the American Water Works Association**, v. 78, n. 2, p. 62-71, 1986.

BIRKETT, J. W. LESTER, J. N. **Endocrine disruptors in wastewater and sludge treatment process**. London: IWA Publishing, 2003.

BISHOP, D. F.; STERN, G.; FLEISCHMAN, M.; MARSHALL, S. Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewaters. **Industrial Engineering Chemistry: Process Design Development**, v. 7, n. 1, p. 110-117, 1968.

BLANCHARD, M.; TEIL, M-J.; OLLIVON, D.; GARBAN, B.; CHESTÉRIKOFF, C.; CHEVREUIL, M. Origin and distribution of polyaromatic hydrocarbons and polycholobiphenyls in urban effluents to wastewater treatments plants of the Paris area (France). **Water Research**, v. 35, n. 15, p. 3679–3687, 2001.

BLOK, J. Respirometric measurements on activated sludge. **Water Research**, v. 8, issue 1, p. 11-18, 1974.

BLOK, J.; VERHEY, W. S. D. The attack of free radicals on biologically active DNA in irradiated aqueous solutions. **Radiation Research**, v. 34, p. 689-703, 1968.

BOHN, H. L.; MCNEAL, B. L.; O'CONNOR, G. A. **Soil chemistry**. Ney York: John Wiley & Sons, 1985.

BOLLAG, J. M. Decontaminating soil with enzymes. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 10, p. 1876-1881, 1992.

BOON, M.; MEEDER, T. A.; THÖNE, C.; RAS, C.; HEIJNEN, J. J. The ferrous iron oxidation kinetics of *Thiobacillus ferrooxidans* in continuous cultures. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 51, p. 820-826, 1999.

BOON, M.; RAS, C.; HEIJNEN, J. J. The ferrous iron oxidation kinetics of *Thiobacillus ferrooxidans* in batch cultures. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 51, p. 813-819, 1999.

BOOPATHY, R. Factors limiting bioremediation technologies. **Bioresource Technology**, v. 74, p. 63-67, 2000.

BORGES, P. R. Pré-condicionamento e lançamento de resíduos industriais em sistemas de esgotos como alternativa de controle de poluição hídrica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 12., Balneário de Camboriú, Santa Catarina, 1983. **Anais**. Rio de Janeiro: ABES, 1983.

BORJA, J.; TALEON, D. M.; AURESENIA, J.; GALLARDO, S. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 1999–2013, 2005.

BOSECKER, K. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 20, p. 591-604, 1997.

BOTTS, J. A.; MORRIS, T. L.; COLLINS, M.; SCHMITT, T.; WILSON, E. Evaluating the impact of industrial discharges to publicly owned treatment works: the refractory assessment protocol. In: MID-ATLANTIC INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 26., Newark, 1994. **Proceedings**. Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing Comp., 1994.

BOURG, A.C.M. Speciation of Heavy Metals in Soils and Groundwater and Implications for Their Natural and Provoked Mobility. In: SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.; MADER, P. (Eds.). **Heavy Metals Problems and Solutions**, Düsseldorf: Springer-VDI-Verlag GmbH & Co. KG, 1995. p. 19-31.

BOUWER, E. J.; RITTMANN, B. E.; McCARTY, P. L. Anaerobic degradation of halogenated 1- and 2-carbon organic compounds. **Environmental Science & Technology**, v. 15, n. 5, p. 596-599, 1981.

BOUWER, E. J.; McCARTY, P. L. Transformations of 1- and 2-carbon halogenated aliphatic organic compounds under methanogenic conditions. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 45, n. 4, p. 1286-1294, 1983.

BOYES, S.; ELLIOTT, M. Case study - heavy metals (mercury): Minamata disease. In: **CHEMGAPEDIA**. Berlin: Fiz Chemie Berlin, 2006. Disponível em: <http://www.chemgapedia.de/vsengine/printvlu/vsc/en/ch/16/uc/vlus/mecury.vlu.htm>. Acesso em: 20/08/2006.

BRACK, W. Effect-directed analysis: a promising tool for the identification of organic toxicants in complex mixtures? **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 377, p. 397-407, 2003

BRANDL, H. Microbial leaching of metals. In: REHM, H. J.; REED, G. (Eds.). **Biotechnology: a multi-volume comprehensive treatise**. 2nd ed. New York: VCH, v. 10, p. 191-224, 2001.

BRANDL, H., BOSSHARD, R., WEGMANN, M. Computer-munching microbes: metals leaching from eletronic scrap by bacteria and fungi. **Hydrometallurgy**, v. 59, p.319-326, 2001.

BRASIL. Lei nº 9605 de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, Seção Divisão de Orçamento, Finanças e Contabilidade – DOFC – 13/02/1998, p.1.

_____. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Vigisolo: identificação de populações sob risco de exposição e priorização de áreas com populações expostas a solo contaminado**. 2005. Disponível em: http://portal.saude.gov.br/portal/svs/visualizar_texto.cfm?idtxt=23900. Acesso em 01/05/2008.

_____. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Departamento de Análise de Situação em Saúde. **Saúde Brasil 2007: uma análise da situação de saúde**. Brasília: Ministério da Saúde, 2007. 641p.

_____. Ministério do Meio Ambiente. Dispõe sobre a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional, Resolução CONAMA nº. 20 de 18 de junho de 1986. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/index.cfm>. Acesso em 30/11/2004.

BRILLAS, E.; CALPE, J. C.; CASADO, J. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. **Water Research**, v. 34, n. 8, p. 2253-2262, 2000.

BRINGMANN, G.; KÜHN, R. Explanation of the bacterial inhibition test with *Pseudomonas*. **Schriften Ver Wasser Boden Lufthyg**, v. 44, p. 35-42, 1975.

BROECKER, B.; ZAHN, R. The performance of activated sludge plants compared with the results of various bacterial toxicity test - a study with 3,5-dichlorophenol. **Water Research**, v. 11, p. 165-172, 1977.

BROMBACHER, C.; BACHOFEN, R.; BRANDL, H. Development of a laboratory scale leaching plant for metal extraction from fly ash by *Thiobacillus* strains. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 64, p. 1237-1341, 1998.

_____. Microbial metal recovery from industrial waste. In: R'99 WORLD CONGRESS ON REVOCOVERY, RECYCLING AND RE-INTEGRATION, 4., 1999, Geneva (Switzerland). **Proceedings**. St. Gallen (Switzerland) Geneva: BARRAGE, A.; EDELMANN, X. (Eds) - Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research (EMPA), 1999, v. 4, p.175-180.

BROOKINS, D. G. **Eh-pH Diagrams for Geochemistry**. Düsseldorf: Springer-VDI-Verlag GmbH & Co. KG. 1988. p. 42-45, 54-55.

BROWER, G. R.; ACKERMAN, R. A.; ALEXANDER, H. J.; BAUMGARDNER, M. T.; CONN, R. S.; FLYNN, B. P.; KINCANNON, D. F.; KORNEGAY, B. H.; LIEBESKIND, J.; MELCER, H.; MUDDER, T. I.; OKEY, R. W.; STOVER, E. L.; THOMPSON, C. H.; WHITAKER, K. F. **Removal of Hazardous Wastes in Wastewater Facilities: Halogenated Organics (Manual of Practice, FD-11)**, Washington, DC: Water Pollution Control Federation, 1986.

BROWN, D., THOMPSON, R.S., STEWART, K.M., CROUDACE, C., GILLINGS, E. The Effect of Phthalate Ester Plasticizers on the Emergence of Midge (*Chironomus riparius*) from Treated Sediments. **Chemosphere**. v.32, n. 11, p. 2177-2187, 1996.

BURIAN, S. J.; NIX, S. J.; PITT, R. E.; DURRANS, S. R. Urban wastewater management in United States: past, present, and future. **Journal of Urban Technology**, v. 7, n. 3, p. 33-62, 2000.

BYRNE, C. J.; DELEON, I. R. Trace metal residues in biota and sediments from Lake Pontchartrain, Louisiana. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 37, n.1, p. 151-158, 1986.

CABALLERO, R. C.; GRIFFITH, P. VOCs emissions from POTWs. In: AIR TOXICS EMISSIONS AND POTWS WORKSHOP, 1989, Alexandria, Virginia. **Report and Proceedings**. Sacramento, California: K.P. Lindstrom Inc., 1990. p. 11-138

CADENA, A.; DROHOBYCZER, A.; BEACH, M. I.; BARNES, D. A novel approach to simplified respirometric oxygen demand determinations. In: ANNUAL PURDUE, INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 43., 1988, West Lafayette (Indiana). **Proceedings**. Chelsea (Michigan): Lewis Publishers, Inc., 1989. p. 459-468.

CAI, Z.; KIMA, D.; SORIAL, G. A. A comparative study in treating two VOC mixtures in trickle bed air biofilters. **Chemosphere**, v. 68, n. 6, p. 1090-1097, 2007.

CAMERON, D.; COMMIN, F. J. **Apparatus for automatically delivering liquids to receptacles**. US PI 634.424, October, 3. 1899.

CAMPOS, J. L.; GARRIDO-FERNANDEZ, J. M.; MENDEZ, R.; LEMA, J. M. Nitrification at high ammonia loading rates in a activated sludge unit. **Bioresource Technology**, n. 68, p. 141-148, 1999.

CANADA. The National Contaminated Sites Remediation Program. Development and Demonstration of Site Remediation Technology Program. Evaluation of Soil Washing and Bioslurry Reactor Treatments for PCB-Heavy Metal Contaminated Soils, Washburn & Gillis Associates Ltd. Project Summary, 1993. Disponível em http://www.qc.ec.gc.ca/dpe/Publication/Detalc/14_e.htm. Acesso em 01/06/2006.

CANADIAN CENTRE FOR POLLUTION PREVENTION (CCPP). **Pollution Prevention Program Manual: P2 Planing and Beyond**. Ontário (Canada): CCPP. 2001.

CANADIAN STANDARDS ASSOCIATION. **A guide to public involvement**. Ontario (Canada): Etobicoke, 1996.

CAPPADONA, C.; GUARINO, P.; CALDERARO, E.; PETRUSO, S.; ARDICA, S. Possible use of high-level radiation for the degradation of some substances present in urban and industrial waters. In: SYMPOSIUM ON THE USE OF HIGH LEVEL RADIATION IN WASTE TREATMENT STATUS AND PROSPECTS. Munich (Germany), 1975. **Proceedings**. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1975. p. 265-284.

CARRARA, S. M. C. M. **Biorremediação de áreas contaminadas por plastificantes: caso do ftalato de di-2-etilhexila**. 2003. 400 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

CARDINAL, L. J.; STENSTRON, M. K. Enhanced biodegradation of polyaromatic hydrocarbons in the activated sludge process. **Research Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 63, n. 7, p. 950-957, 1991.

CARDOSO, E. J. B. N. (Coord.) **Microbiologia do solo**. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo. 1992. 360 p.

CARTWRIGHT, C.D., OWE, S.A., THOMPSON, I.P., BURNS, R.G. Biodegradation of diethyl phthalate in soil by a novel pathway. **FEMS Microbiology Letters**, v. 186, p. 23-34, 2000.

CARVALHO, F. M.; SILVANY NETO, A. M.; LIMA, M. E. C.; TAVARES, T. M.; AZARO, M. G. A.; QUAGLIA, G. M. C. Chumbo e cádmio no sangue e estado nutricional de crianças, Bahia, Brasil. **Revista Saúde pública**, v. 21, p. 44-50, 1987.

CARVALHO, F. M.; SILVANY NETO, A. M.; TAVARES, T. M.; COSTA, A. C. A.; CHAVES, C. R.; NASCIMENTO, L. D.; REIS, M. A.. Chumbo no sangue de crianças e passivo ambiental de uma fundição de chumbo no Brasil. **Revista Panamericana de Salud Publica**, v. 13, n. 1, p. 1-10, 2003.

CATER, S. R.; STEFAN, M. I.; BOLTON, J. R. SAFARZADEH-AMIRI, A. UV/H₂O₂ treatment of methyl terc-butyl ether in contaminated waters. **Environmental Science and Technology**, v. 34, p. 659-662, 2000.

CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION (CDC). National Center for Environmental Health. **Second National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals**. Atlanta (Georgia): CDC. 2003. (NCEH Pub. nº 02-0716). Disponível em <http://www.cdc.gov/exposure.report.html>. Acesso em 20/05/2005.

CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE (CEPIS). **Manual de evaluacion y manejo de sustancias toxicas en aguas superficiales**. Peru: CEPIS, 1988.

CERVANTES, F.J., PAVLOSTATHIS, S.G. Strategies for industrial water pollution control. In: CERVANTES, F. J. (Ed.), **Advanced biological treatment processes for industrial wastewaters: principles & applications**. London: IWA Publishing, 2006.

CHAKAR, F. S.; ALLISON, L.; RAGAUSKAS, A. J.; McDONOUGH, T. J.; SEZGI, U. Influence of hexenuronic acids on U.S. bleaching operations. **TAPPI Journal**, v. 83, n. 11, p. 62-68, 2000.

JIANG, Z. H.; LIEROP, B. V.; BERRY, R. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. **TAPPI Journal**, v. 83, n. 1, p. 167-175, 2000.

CHANG, B. V., WANG, T. H., YUAN, S. Y., Biodegradation of phthalate esters in sludge. **Chemosphere**, v. 69, p. 1116-1123, 2007.

CHANG, B. V., YANG, C. M., CHENG, C. H., YUAN, S. Y., Biodegradation of phthalates ester by two bacteria strains. **Chemosphere**, v. 55, p. 533-538, 2004.

CHANG, I. S.; KIM, B. H. Effect of sulfate reduction activity on biological treatment of hexavalent chromium [Cr(VI)] contaminated electroplating wastewater under sulfate-rich condition. **Chemosphere**, v. 68, p. 218–226, 2007.

CHAO, I. S. R. **Remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento biológico de esgotos utilizando lodo de estação de tratamento de água**. 2006. 160 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

CHAPMAN, P. M. Sediment quality criteria from the sediment quality triad: an example. **Environmental Technology and Chemistry**, v. 5, p. 957-964. 1986

CHARTIER M.; COUILLARD, D. Biological processes: the effects of initial pH, percentage inoculum and nutrient enrichment on the solubilization of sediment bound metals. **Water, Air, and soil pollution**. v. 96, n. 1-4, p. 249-267, 1997.

CHATTERJEE, S., DUTTA, T.K. Metabolism of butyl benzyl phthalate by *Gordonia sp. strain MTCC 4818*. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 309, p. 36-43. 2003

CHEN, X.; STEWART, P. S. Biofilm removal caused by chemical treatments. **Water Research**. v. 34, p. 4229–4233, 2000.

CHIEU, J. N.; GLOYNA, E. F.; SCHECHTER, R. S. Coalescence of emulsified oily wastewater by fibrous beds. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 30., 1975, West Lafayette (Indiana). **Proceedings**. Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers, Inc, 1977. p. 611-620.

CHIRAT, C.; LACHENAL, D. Brushing up on bleaching techniques. **Pulp and Paper International Magazine**, 1999. Disponível em <http://www.risiinfo.com/magazineIssue?issueMonth=October&issueYear=1999&latestType=PPI>. Acesso em 20/11/2002.

CHIRWA, E. M. N.; WANG, Y. T. Hexavalent chromium reduction by *Bacillus sp* in a packed-bed bioreactor. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 5, p. 1446-1451, 1997.

CHITIKELA, S.; ALLEN, H. E.; DENTEL, S. K. Effects and fate of anionic surfactants used in household cleaning products. In: MID-ATLANTIC INDUSTRIAL WASTE

CONFERENCE, 26., 1994. University of Delaware, Newark, DE. **Hazardous and Industrial Wastes**. Lancaster, PA: Technomic Publishing Company, 1994. p. 742-749

CHOUDENS, C.; LACHENAL, D. Perspectives in pulping and bleaching processes at the crossing millennium frontier. **Water Science and Technology**. v. 40, n. 11-12. p. 11-19, 1999

CHUDOBA, J.; ALBOKOVA, J. CECH, J. S. Determination of kinetic constants of activated sludge microorganisms responsible for degradation of xenobiotics. **Water Research**, v. 23, n. 11, p. 1431-1438, 1989.

CHURCH, C. D.; TRATNYEK, P. SCOW, K. Pathways for degradation of MTBE and other fuel oxygenates by isolate *PM1*. **Extended Abstracts of Analytical Chemistry Society**, v. 40, p. 261 – 263, 1999.

CICCU, R.; GHIANI, M.; SERCI, M.; FADDA, S.; PERETTI, R.; ZUCCA, A. Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes. **Mineral Engineering**, v. 16, p. 187-192, 2003.

CILLIE, G. G. Current technology and advances in true reuse of effluents. In: SYMPOSIUM ON THE USE OF HIGH LEVEL RADIATION IN WASTE TREATMENT STATUS AND PROSPECTS, 1975. Munich (Germany). **Proceedings**. Vienna: International Atomic Energy Agency. 1975. p. 29-43.

CLEARY, R. W. **Águas subterrâneas**. Porto Alegre: Associação Brasileira de Recursos Hídricos. 1989

COHEN, Y. Biofiltration—the treatment of fluids by microorganisms immobilized into the filter bedding material: a review. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 257–274, 2001.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES (CEC). Community strategy for endocrine disrupters: a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife. Communication from the Commission to the Council and the European Parliament. Brussels COM(199) 706 final. 1999.

COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO (SABESP). **Programa de recebimento de END no sistema público de esgotos da Região Metropolitana de São Paulo**. São Paulo: COPLASA, 1991.(Relatório interno SABESP)

_____. **Comunicado nº 06/93**. Estabelece critérios para cobrança dos serviços de monitoramento, coleta e/ou tratamento de efluentes não domésticos. São Paulo: SABESP. 1993

COMPANHIA DE SANEAMENTO DE MINAS GERAIS (COPASA). **PRECEND. Programa de recebimento e controle de efluentes para usuários não domésticos**. Belo Horizonte: COPASA, 2005. Disponível em: <http://www.copasa.com.br/media/PRECEND.pdf>. Acesso em 25/02/2010.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB)
Superintendência de pesquisas. **Caracterização de efluentes contendo óleo e seu tratamento.** São Paulo: DAEE/CETESB, 1979.

_____. **Água – Avaliação de toxicidade crônica, utilizando *Ceriodaphnia dubia* Richard 1894 (Cladocera, Crustácea).** São Paulo: CETESB, 1991.

_____. **Norma L1.022** - Utilização de produtos biotecnológicos para tratamento de efluentes líquidos, resíduos sólidos e recuperação de locais contaminados. São Paulo: CETESB. 1994. 19 p.

_____. Coordenadoria de Controle de Fontes de Poluição Ambiental. **Projeto Tietê - disponibilidade Industrial. Relatório de acompanhamento.** São Paulo: DAEE/CETESB, 1995.

_____. **Norma L5.201** - Bactérias heterotróficas - contagem em placas. São Paulo: CETESB. 1996.

_____. **Recuperação dos lagos de Santa Gertrudes.** Piracicaba: CETESB. 1997a. 2p. (Relatório técnico 4/97)

_____. **Contaminação de peixes e sedimento de lagoas em Santa Gertrudes.** Piracicaba: CETESB. 1997b. 8p. (Parecer técnico 7/97)

_____. **Lagoas de Santa Gertrudes, poluição por metais.** Piracicaba: CETESB. 1997c. 7p. (Parecer técnico 9/97).

_____. **Microbiologia de lodos ativados.** São Paulo: CETESB, 1997d.

_____. **Relatório de qualidade do ar.** São Paulo: CETESB, 2000.

_____. **Ações corretivas baseadas em risco (ACBR) aplicadas a áreas contaminadas com hidrocarbonetos derivados de petróleo e outros combustíveis líquidos – procedimentos.** 2001a. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br> Acesso em 12/12/2006.

_____. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas.** 2 ed. São Paulo: CETESB. 2001b. 389 p.

_____. **Diagnóstico da qualidade do solo e águas subterrâneas.** São Paulo: CETESB, 2001c. (Parecer técnico nº 34/01/EQSS).

_____. **Diagnóstico da qualidade de águas superficiais e sedimentos.** São Paulo: CETESB, 2002a. (Parecer técnico nº. 03/02/02).

_____. **Avaliação da ocorrência de manchas nas folhas das espécies plantadas na área de preservação permanente de um dos lagos da região do Pólo de Cerâmicas de Santa Gertrudes – Projeto Corumbataí Cerâmicas.** São Paulo: CETESB, 2002b. (Parecer técnico no. 06/02-EQSE).

_____. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo – 2002.** São Paulo: CETESB, 2002c.

_____. **Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo – 2003.** São Paulo: CETESB, 2003.

_____. **Projeto de prevenção à poluição em indústrias de pisos e revestimentos cerâmicos.** São Paulo: CETESB, 2004. Disponível em http://www.cetesb.sp.gov.br/Ambiente/prevencao_poluicao/download/ceramica.pdf Acesso em 22/11/2004

_____. Decisão de Diretoria nº 195-2005-E. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. São Paulo: CETESB, 2005. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf. Acesso em 14/04/2009.

_____. **O gerenciamento de áreas contaminadas no Estado de São Paulo.** São Paulo: CETESB, 2009. Disponível em http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/texto_areas_cont_nov_09_.pdf, Acesso em 02/03/2010.

COOMBE, V. T.; MOORE, K. W.; HUTCHINGS, M. J. TIE and TRE: an abbreviated guide to dealing with toxicity. **Water Science Technology**, v. 39, n. 10 - 11, p. 91 - 97, 1999.

COOPER, P. F. Historical aspects of wastewater treatment. In: LENS, P; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. **Decentralized sanitation and reuse: concepts, systems and implementation.** London: IWA Publishing. 2000

COSTA, A. J. M. **Estudo da tratabilidade de água residuária sintética simulando despejo líquido de coquearias.** São Paulo, 1999. 207p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

COSTIGAN, M. G. Hydrogen sulfide: UK occupational exposure limit. **Occupational & Environmental Medicine**, v. 60, n. 4, p. 308-312. 2003.

COTRUVO, J. A.; WU, C. Controlling organics: why now? **Journal of the American Water Works Association**, v. 70, n. 11, p. 590-594, 1978.

COUTO, A. L. V.; BOAVENTURA, S. G. S.; BRASIL, A. L. Pesquisa piloto do levantamento dos despejos industriais da Região Metropolitana de São Paulo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA, 7., 1973, Salvador. **Anais.** Rio de Janeiro: ABES, 1973. p.103-22.

COWAN, C. E.; LARSON, R. J.; FEIJTEL, T. C. J.; RAPAPORT, R. A. An improved model for predicting the fate of consumer product chemicals in wastewater treatment plants. **Water Research**, v. 27, issue 4, p. 561-573, 1993.

COWELL, S. J. **LCANET Theme Report: Positioning and Applications of LCA.** Leiden (Holanda):Leiden University. 1997. Disponível em <http://www.leidenuniv.nl/> Acesso em 18/11/2001

COX, H. H. J.; DESHUSSES, M. A. Biological waste air treatment in biotrickling filters. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 9, n.3, p. 256–262, 1998.

CRAFT, T. F.; KIMBROUGH, R. D.; BROWN, C. T. **Radiation treatment of high strength chlorinated hydrocarbon wastes (Gamma radiation)**. Corvallis, OR: USEPA. 1975. (EPA/660/2-75/017).

CUSTÓDIO FILHO, A.; FRANCO, G. A. D. C.; NEGREIROS, O.C.O.; MARIANO, G.; GIANNOTTI, E.; DIAS, A C. Composição florística da vegetação arbórea da floresta mesófila semidecídua da Estação Ecológica de Ibicatu, Piracicaba, SP. São Paulo, **Revista do Instituto Florestal**, n. 6, p. 99-111, 1994

DAI, J.; XU, M.; CHEN, J.; YANG, X.; KE, Z. PCDD/F, PAH and heavy metals in the sewage sludge from six wastewater treatment plants in Beijing, China. **Chemosphere**, v. 66, p. 353–361, 2007.

DAMATO, M. **Estudo da influência do nível de tratamento de efluentes de refinaria de petróleo na sua toxicidade, empregando diferentes espécies indicadoras**. São Paulo, 1997. 2 v. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

DANIEL, L. M. C. **Remoção de nitrogênio via nitrito em reator operado em bateladas seqüenciais contendo biomassa imobilizada e aeração intermitente**. 2005. 102p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

DAPENA-MORA, A.; CAMPOS, J. L.; MOSQUERA-CORRAL, A.; MÉNDEZ, R. Anammox process for nitrogen removal from anaerobically digested fish canning effluents. **Water Science and Technology**, v. 53, n. 12, p. 265–274, 2006.

DAVIS, C., CORT, T., DAI, D., ILLANGASEKARE, T. H., MUNAKATA-MARR, J. Effects of heterogeneity and experimental scale on the biodegradation of diesel, **Biodegradation**, v.14, p.373-384, 2003.

DAVIS, L. C.; ERICKSON, L. E. A review of bioremediation and natural attenuation of MTBE. **Environmental Progress**, v.23, n.3, p. 243–252, 2004.

DEAN, J. G.; BOSQUI, F. L.; LANOUILLE, K. H. Removing heavy metals from wastewater. **Environmental Science & Technology**, v. 6, p. 518-522, 1972.

DEEB, R. A.; SCOW, K. M.; ALVAREZ-COHEN, L. Aerobic MTBE biodegradation: an examination of past studies, current challenges and future research directions. **Biodegradation**, v. 11, p. 171 – 186, 2000.

DELATORRE JUNIOR, I. **Avaliação da eficácia dos critérios de recebimento de efluentes não domésticos em sistemas de coleta e transporte de esgotos sanitários**. 2005. 165 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005

DELCHAD, S. The application of demulsification chemicals in recycling, recovery and disposal of oily wastes. In: FREEMAN H. M. **Physical/Chemical Process**.

Cincinnati, OH: Technomic, 1992. v. 2. p.1-8. (Innovative Hazardous waste treatment technology series).

DELHOMÉNIÉ, M. C.; BIBEAU, L.; GENDRON, J.; BRZEZINSKI, R.; HEITZ, M. A study of clogging in a biofilter treating toluene vapors. **Chemical Engineering Journal**, v. 94, n. 2, p. 211–222, 2003.

DELHOMÉNIÉ, M. C.; HEITZ, M. Biofiltration of air: a review. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 25, n. 1-2, p. 53-72, 2005.

DENARO, A. R.; SAYSON, G. C. **Fundamentals of radiation chemistry**. London: Butterworths, 1972. 224 p.

DEPARTMENT FOR ENVIRONMENT, FOOD AND RURAL AFFAIRS (DEFRA). **Environmental reporting – general guidelines**. London: DEFRA Publications. 2001. Disponível em <http://www.defra.gov.uk>. Acesso em 12/08/2001.

DERMATAS, D.; MENG, X. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils. **Engineering Geology**, v. 70, p. 377-394, 2003.

DESH DEEPAK, R.S.G.; ROY, G.; RAGHAVAN, K.; MUKHERJEE, S. Effect of ferric chloride on the separation of oil miscible from waste water. **Indian Journal Environmental Health**, v.31, n.1, p. 43-49, 1988.

DEWEY, D.; STEIN, G. The action of atomic hydrogen, hydrated electrons and ionizing radiation on bacteriophage T7 in aqueous solution, **Radiation Research**, v. 44, p. 345-358, 1970.

DI GENNARO, P., COLLINA, E., FRANZETTI, A., LASAGNI, M., LURIDIANA, A., PITEA, D., BESTETTI, G. Bioremediation of diethylhexyl phthalate in contaminated soil: a feasibility study in slurry- and solid-phase reactors, **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 325-330, 2005.

DI PALMA, L.; FERRANTELLI, P.; MERLI, C.; BIANCIFIORI, F. Recovery of EDTA and metal precipitation from soil flushing solutions, **Journal of Hazardous Materials**, v. 103, n. 1-2, p. 153-168, 2003.

DICKSON, L. W.; LOPATA, V. J.; HALL, A. T.; KREMERS, W.; SINGH, A. **Use of activated carbon adsorption in conjunction with radiation treatment processes**, Ontario (Canada): Atomic Energy of Canada Limited. 1988. 39 p. (AECL-9558).

DIMITROV, S.; KOLEVA, Y.; SCHULTZ, W.; WALKER, J. D.; MEKENYAN, O. Interspecies quantitative structure-activity relationship model for aldehydes: aquatic toxicity. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 23, n. 2, p. 463-470, 2004.

DOBBS, R. A. Factors affecting emissions of volatiles from wastewater treatment plants. In: AIR TOXICS EMISSIONS AND POTWS WORKSHOP, 1989. Alexandria (Virginia). **Report and Proceedings**. Sacramento (California): K.P. Lindstrom Inc., 1990. p. J1-J22.

DOLIN, P. I.; SHUBIN, V. I.; BRUSENTSEVA, S. A.; PRIBUSH, A. G. Radiation purification of polluted water from organic contaminants. **Vodosnabzhenie i Sanitarnaya Tekhnika**, v. 8, p. 10-14, 1973.

DOMBROSKI, S.A.G. **Nitrificação e desnitrificação de água residuária de coqueria utilizando fonte interna de carbono**. São Paulo, 2003. 409p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

DOSTA, J.; GALÍ, A.; BENABDALLAH EL-HADJ, T.; MACÉ, S.; MATA-ALVARÉZ, J. Operation and model description of a sequencing batch reactor treating reject water for biological nitrogen removal via nitrite. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2065–2075, 2007.

DOWNING, A.L.; PAINTER, H. A.; KNOWLES, G. Nitrification in the activated sludge process. **Journal and Proceedings of Institute of Sewage Purification**, v. 63, p. 130-158, 1964.

DULLIEN, F. A. L. **Porous media. Fluid transport and pore structure**. New York: Academic Press. 1979

DUROSKA, P. SABOL, J. Control of industrial discharges to the public sewerage system. In: THE WORLD WATER CONGRESS, 1999. Buenos Aires (Argentina). **Special Subject**. Buenos Aires: IWSA, 1999. p. SS16.10 –14.

DVORAK, B. I.; LAWLER, D. F.; FAIR, J. R.; HANDLER, N. E. Evaluation of the Onda correlations for mass transfer with large random packings. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 3, p. 945-953, 1996.

DVORAK, D. H.; HEDIN, R. S.; EDENBORN, H. M.; MCINTIRE, P. E. Treatment of metal-contaminated water using sulfate reduction: results from pilot-scale reactors. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 40, p. 609-616, 1992.

DZIDIC, I.; SOMERVILLE, A. C.; RAI, J. C.; HART, H. V. Determination of naphthenic acids in California crudes and refining wastewater by fluoride ion chemical ionization mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 60, n. 13, p. 1318-1323, 1988.

EATON, A. D., CLESCERI, L. S., RICE, E. W., GREENBERG, A. E., FRANSON, M. A. H. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington: APHA-WEF, 2005.

EBERT, R. Estudo de regulamentos para recebimento de efluentes não domésticos no sistema público de esgotos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 20., 1999. Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 232-240.

ECKENFELDER, W. W. Toxicity reduction and priority pollutant removal for industrial wastewaters. **Water Sewage and Effluent**, v. 9, n. 2, p. 13-19, 1989.

_____. Toxicity reduction methodologies - biological toxicant control. In: FORD, D. (Ed.). **Toxicity reduction: evaluation and control**. Lancaster (Pennsylvania): Technomic Publishing Company. 1992.

ECKENFELDER JR., W. W. **Industrial water pollution control**. 3rd edition. New York: The Mc-Graw Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering. 2000.

ECKENFELDER, W. W.; GRAU P. **Activated sludge process design and control: theory and practice**. Lancaster (Pennsylvania): Technomic Publishing Company, 1992.

ECKENFELDER, W. W.; MUSTERMAN, J. L. **Activated sludge treatment of industrial wastewater**. Lancaster (Pennsylvania): Technomic Publishing Company. 1995.

EDGEHILL, R. U.; FINN, R. K. Activated sludge treatment of synthetic wastewater containing pentachlorophenol. **Biotechnology Bioengineering**, v. 25, n. 9, p. 2165-2176, 1983.

ELIASSEN, R. Sludge management by high-energy electron irradiation prior to land application. State of the art. **Journal of the Boston Society of Civil Engineers**. Section American Society of Civil Engineers. v. 64, n. 2, p. 69-83, 1977.

EL-SAYED, A. M. The Pherobase. Disponível em: <http://www.pherobase.com/database/kovats/kovatsindex.php>. Acesso em 8/10/2006.

ELY, D. L., HEFFNER, D. A. Process for in-situ biodegradation of hydrocarbon contaminated soil. U. S. Patent Number 4765902, 1988

ENGELBRECHT, R. S.; GAUDY Jr., A. F.; CEDERSTRAND, J. M. Diffused air stripping of volatile waste components of petrochemical wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 33, n. 2, p. 127-134, 1961.

ENVIRONMENT CANADA; ENVIROMEGA. TOXCHEM+. Version 3.0. Quebec: Environment Canada. 1996. CD-rom

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY DANISH (EPA-Danish). **Green accounting in Denmark**. Copenhagen (Dinamarca): EPA-Danish, 2000. Disponível em URL: <http://www.mst.dk/homepage/>. Acesso em 10/08/2002.

ERICKSON, D. ; ZACHER, D.; DECREASE, D. Minimum-impact manufacturing-creating sustainable value for key stakeholders. In: 1996 TAPPI MINIMUM EFFLUENT MILL SYMPOSIUM. 1996, Atlanta, GA. **Proceedings**. Norcross, GA: TAPPI Press. 1996. p. 1-8

ESAAC, E. G.; MATSUMURA, F. Mechanisms of reductive dechlorination of DDT by rat liver microsomes. **Pesticides Biochemical Physiology**, v. 23, n. 1, p. 81-93, 1980.

ESPOSITO, A.; PAGNALELLI, F.; LODI, A.; SOLISIO, C.; VEGLIÒ, F. Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations. **Hydrometallurgy**, v. 60, p. 129-41, 2001.

ESTADO DE SÃO PAULO. Decreto nº 8468 de 08 de setembro de 1976, Aprova Regulamento que disciplina a execução da Lei 997, de 31/05/1976, que dispõe sobre controle da poluição do meio ambiente. Diário Oficial do Estado, São Paulo, 09/09/1976b, Seção 1, p. 4.

_____. Decreto nº 15425 de 24 de julho de 1980. Acrescenta dispositivos e procede a alterações, que especifica, ao Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, aprovado pelo Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. Diário Oficial do Estado, São Paulo, 24/07/1980, p. 2

_____. Decreto nº 47.397 de 04 de dezembro de 2002, que dá nova redação ao Título V e ao Anexo 5 e acrescenta os Anexos 9 e 10, ao Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, aprovado pelo Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. Diário Oficial do Estado, São Paulo 05/12/2002, Seção I, p. 3, retificado no Diário Oficial do Estado, São Paulo, 07/12/2002.

_____. Lei nº 997 de 31 de maio de 1976, dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente. Diário Oficial do Estado, São Paulo 01/06/1976, retificação no Diário Oficial do Estado, São Paulo, 03/06/1976a. <http://www.al.sp.gov.br>. Acesso em 13/03/2008.

_____. Lei Estadual nº 7.663 de 30 de dezembro de 1991. Estabelece normas de orientação à Política Estadual de Recursos Hídricos bem como ao Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Diário Oficial do Estado. São Paulo, 31/12/1991, v. 101, n. 247, p. 2-5.

_____. Resolução CC-13 de 30 de janeiro de 2004. Institui o instrumento “Termo de Cooperação” para compartilhamento de bases espaciais digitais entre os órgãos do Governo do Estado de São Paulo, e dá providências correlatas. Diário Oficial do Estado, São Paulo, 31/01/2004, v. 114, n. 21, Seção I, p. 1.

_____. Resolução SMA nº 03 de 22 de fevereiro de 2000. Dispõe sobre controle ecotoxicológico de efluentes líquidos no Estado de São Paulo. Diário Oficial do Estado, São Paulo, 23/02/2000a, v. 110, n.37, Seção I, p. 14.

_____. Resolução SMA no 11 de 5 de junho de 2000. Cria o Núcleo de Pesquisa em Tecnologia Avançada para Monitoramento e Proteção Ambiental (NATA). Diário Oficial do Estado, São Paulo, 06/06/2000b, v. 110, n. 107, Seção I, p. 29.

_____. Resolução SMA nº 02 de 20 de fevereiro de 2001. Institui o grupo de trabalho do Projeto Corumbataí Cerâmicas e dá outras providências. Diário Oficial do Estado, São Paulo, 21/02/2001, v. 111, n. 35, Seção I, p. 22.

_____. Secretaria de Estado do Meio Ambiente (SMA). **Planejamento e participação: construindo o futuro juntos**, São Paulo: SMA, 1998. p. 50-65.

ESTADO DO CEARÁ. Portaria 154 de 22 de julho de 2002. Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. Diário Oficial do Estado. Fortaleza, 01/10/2002, Série 2, Ano V, n. 187, p. 32-34.

ESTADO LIBRE ASOCIADO DE PUERTO RICO. Autoridad de Acueductos y Alcantarillados (AAA). **Reglamento sobre los servicios de agua y alcantarillado**. Puerto Rico: AAA, 2003

ESTADOS UNIDOS. P. L. 101-549. Clean Air Act Amendments of 1990 de 15 de novembro de 1990. US Code Title 42, chapter 85, subchapter I, Part A, §7412. Lista os poluentes perigosos a serem controlados pela agência de proteção ambiental norte-americana e dá prazo para que ela estabeleça os padrões de emissão para as fontes desses poluentes. Disponível em <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/USCODE-2008-title42/pdf/USCODE-2008-title42-chap85.pdf>. Acesso em 02/07/2010.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. 2^a. ed. Rio de Janeiro: Interciência. 1998. 602 p.

EUROPEAN COMISSION. **Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry**. Sevilha (Espanha): European Commission, Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies Competitiveness and Sustainability Unit. 2001. 475p. Disponível em <http://eippcb.jrc.es/reference/pp.html>. Acesso em 03/04/2010.

EUROPEAN ENVIRONMENTAL AGENCY (EEA). Making Sustainability Accountable: Ecoefficiency, Resource Productivity and Innovation. In: WORKSHOP ON THE FIFTH ANNIVERSARY OF THE EUROPEAN ENVIRONMENTAL AGENCY. 1998. Copenhagen. **Proceedings**. Copenhagen: EEA. 1998.

_____. **Management of contaminated sites in Western Europe**. Copenhagen: EEA, 2000. (Technical report nº 13/1999).

_____. **Cleaner production. Cleaner production implementation**. Copenhagen: EEA: 2001. Disponível em URL:<http://service.eea.int/enviowindows/> Acesso em 7/03/2002.

_____. **Progress in management of contaminated sites (CSI 015)**. Copenhagen: EEA. 2007. Disponível em <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/progress-in-management-of-contaminated-sites/progress-in-management-of-contaminated-1#toc-0>. Acesso em 17/12/2010.

EVANGELOU, V.P. **Environmental soil and water chemistry: principles and applications**, p. 564, New York: Willey, 1998.

FALBE, J. **Surfactants in consumer products: theory, technology, and application**. New York: Springer-Verlag, 1987. 547 p.

FARHADIAN, M.; DUCHEZ, D.; VACHELARD, C.; LARROCHE, C. Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors — a review. **Water Research**, v. 42, p. 1325–1341, 2008.

FASSBENDER, H. W. **Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina**. Turrialba: Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA, 1987.

FEATES, F. S.; GEORGE, D. Radiation treatment of wastes. A review. In: SYMPOSIUM ON THE USE OF HIGH LEVEL RADIATION IN WASTE TREATMENT STATUS AND PROSPECTS. 1975. Munich (Germany). **Proceedings**. Vienna: International Atomic Energy, 1975, p. 61-72.

FEDERAL REMEDIATION TECHNOLOGIES ROUNDTABLE (FRTR). **Abstracts of remediation case studies**. Washington, DC: USEPA, 2000, v. 4 (EPA-542-R-00-006). Disponível em: <<http://www.epa.gov/tio/download/frtr/abstractsvol4.pdf>>. Acesso em: 25/09/2006.

_____. **Abstracts of remediation case studies**: Washington, DC: USEPA. 2001. v. 5. (EPA-542-R-01-008). Disponível em: <<http://www.epa.gov/tio/download/frtr/abstractsvol5.pdf>>. Acesso em: 25/09/2006.

_____. **Abstracts of remediation case studies**: Washington, DC: USEPA. 2002. v. 6. (EPA-542-R-02-006). Disponível em: <<http://www.epa.gov/tio/download/frtr/abstractsvol6.pdf>>. Acesso em: 08/09/2003.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. **Journal of the Chemical Society**, v. 65, p. 899–910, 1894.

FERRARESI, G. N. **Avaliação da toxicidade de efluente de indústria de borracha ao sistema de lodos ativados pelo método “Refractory Toxicity Assessment” - RTA Modificado**. 2001. 2 v. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2001.

FERREIRA, A. M. As novas vias de tratamento de efluentes oleosos da indústria petroquímica - flotação ou filtração? **Revista Engenharia Ambiental**, v. 2, n.7, p. 36-40, 1989.

FERREIRA, I. D. **Biorremediação de solo tropical contaminado com resíduos da produção de plastificantes**. 2009. 388 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

FETTER, C. W. **Contaminant Hydrogeology**. New York: Macmillan Publishing Company. 1993

FILIMONOVA, M. Microbiological activity in native soils. Kerr Center for Sustainable Agriculture. 1997. **Newsletter**. v. 23. n. 4. Disponível em: <<http://www.pmac.net/mariaf.htm>>. Acesso em: 13/05/2005.

FINCHEM, K. J. Ozone, chlorine dioxide combination gains appeal in bleaching sequences. **Pulp and Paper**, v. 72, n. 2, p. 53-54, 1998.

FISCHER A.,HAHN C. Biotic and Abiotic Degradation behaviour of ethylene glycol monomethyl ether (EGME). **Water Research**, v. 39, p. 2002-2007, 2005.

FIVE WINDS INTERNATIONAL. **The role of ecoefficiency: global challenges and opportunities in the 21st century**. Part 1:Overview and Analysis. Quebec (Canada): Five Winds International. 2000.

FORTIN, N. Y.; DESHUSSES, M. A. Treatment of methyl tert-butyl ether in biotrickling filters. 1. Reactor startup, steady-state performance and culture characteristics. **Environmental Science and Technology**, v. 33, p. 2980–2986. 1999.

FRANÇA, R. G. **Redução de metais pesados em lodo de esgoto por meio do processo de biolixiviação visando a produção agrícola**. 2003. 134 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

FREEMAN, H. M., HARRIS, E. F. **Hazardous waste remediation: innovative treatment technologies**. Lancaster: Technomic Pub., 1995. 342 p.

FRERICHS, R. R. History, maps and the internet: UCLA's John Snow site. **Society of Cartographers Bulletin**, v. 34, n. 2, p. 3-7, 2001.

FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE HIDRÁULICA (FCTH). **Tietê e Pinheiros, Rios Estudo Sedimentológico na RMSP**. São Paulo: DAEE/EPUSP.1992.

FUX, C.; BOEHLER, M.; HUBER, P.; BRUNNER, I.; SIEGRIST, H. Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitrification and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant. **Journal of Biotechnology**, v. 99, n. 3, p. 295–306, 2002.

FUX, C.; SIEGRIST, H. Nitrogen removal from sludge digester liquids by nitrification/denitrification or partial nitrification/anammox: environmental and economical considerations. **Water Science and Technology**, v. 50, n. 10, p. 19-26, 2004.

GADELHA, C. L. M. **Efeito de detergentes sintéticos biodegradáveis no processo de digestão anaeróbia de lodos de esgotos predominantemente domésticos**.1986. 216p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. São Paulo, 1986

GADJIEV, V.G.; CHIAN, E.S. K. Advanced waste treatment of oily wastewater. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 31., 1976. West Lafayette (Indiana). **Proceedings**. Ann Arbor (Michigan): Ann Arbor Science Publishers Inc., 1977. p. 965 -71.

GALLIEN, C. L. et al. Preliminary investigations in water treatment with high energy electron beams. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 9, p. 775-87, 1977.

GANCZARCZYK, J. J. Second-stage activated sludge treatment of coke-plant effluents. **Water Research**, v. 13, p. 337-342, 1979.

GANG, X., FASHENG, L., QUNHUI, W. Occurrence and degradation characteristics of dibutylphthalate (DBP) and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in typical agricultural soils of China. **Science of the total environment**, v. 393, p. 333-340, 2008.

GARCIA JR, O. Isolation and purification of *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans* from some coal and uranium mines of Brazil. **Revista de Microbiologia**, v. 22, p. 1-6, 1991.

GARRIDO, J. M.; VAN BENTHUM, W. A. J.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; HEIJNEN, J. J. Influence of dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 53, p. 168–178, 1996.

GAUDY Jr, A. F.; EKAMBARAM, A.; ROZICH, A. F. Respirometric method for biokinetic characterization of toxic wastes. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 43., 1988. West Lafayette (Indiana). **Proceedings**. Chelsea (Michigan): Lewis Publishers, Inc., 1989. p. 35-44

GAUDY Jr., A. F.; ENGELBRECHT, R. S. TURNER, B. G. Stripping kinetics of volatile components of petrochemical wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 3, n. 4, p. 382-392, 1961.

GEE, C. S.; KIM J. S. Nitrite accumulation followed by denitrification using sequencing batch reactor. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 5–6, p. 47–55, 2004.

GEO-INF. **Avaliação de área contaminada para fins de cubagem, em Santa Gertrudes, SP**. São Paulo: Geo-Inf, 2002. (Relatório técnico Geo-Inf 025/2002).

GERHOLD, R. M.; MALANEY, G. W. Structural determinants in the oxidation of aliphatic compounds by activated sludge. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 38, n. 4, p. 562-579, 1966.

GETOFF, N. Radiation induced decomposition of biological resistant pollutants in water. **Applied Radiation Isotopes**. v. 37, n. 11, p. 1103-1109, 1986.

_____. Advancements of radiation induced degradation of pollutants in drinking and waste water. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation**. Part A. Applied Radiation and Isotopes, v. 40, issue 7, p. 585-594, 1989. Apresentado no Advisory group meeting on the assessment of new developments and trends in radiation chemistry, Bologna (Italy), 1988.

GETOFF, N.; SOLAR, S. Radiation induced decomposition of chlorinated phenols in water. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 31, n. 1-3, p. 121-30, 1988.

GHALY, M. Y.; HÄRTEL G., MAYER R.; HASENEDER, R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. **Waste Management**, v. 21, p. 41–47, 2001.

GHISELLI, G. **Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados utilizando reagente de Fenton**. 2001. 101 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Campinas, 2001.

GIANNOTTI, E.; CRESTANA, C. S.M.; SCHAEFER, S.M. Planejamento e proposta de modelo de revegetação visando restauração ecológica da microbacia do córrego

Santo Antonio, Rio Claro, SP. In: FÓRUM DE DEBATES ECOLOGIA DA PAISAGEM E PLANEJAMENTO AMBIENTAL, 1., 2000, Rio Claro (São Paulo), **Artigos**. Rio Claro: SEB – Sociedade de Ecologia do Brasil e UNESP. 2000. Disponível em <http://www.seb-ecologia.org.br/forum/inicio.htm>. Acesso em 08/09/2002.

GIBSON, D. T. Microbial transformation of aromatic pollutants. In: HUTZINGER, O.; VAN LELY VELD, L. H.; ZOETEMAN, B. C. J. **Aquatic Pollutants**. New York: Pergamon Press, 1978.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. Part I - Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.47, n. 3, p. 755–765, 1974a.

_____. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. Part II - Experimental interpretation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.47, n. 3, p. 766–778, 1974b.

GLAZE, W. H.; WALLACE, J. L. Control of trihalomethane precursors in drinking water: granular activated carbon with and without preozonation. **Journal of the American Water Works Association**, v. 76, n. 2, p. 68-75, 1984.

GLEADOW, P.; HASTINGS, C.; RICHARDSON, B.; TOWERS, M.; ULOTH, V. Toward closed-cycle Kraft Canadian mill case studies. **TAPPI Journal**, v. 81, n. 9, p. 199-205, 1998.

GLEDHILL, W. E.; KALEY, R. G.; ADAMS, W. J.; HICKS, O.; MICHAEL, P. R.; SAEGER, V. W.; LeBLANC, G. A. An environmental safety assessment of butyl benzyl phthalate. **Environmental Science and Technology**, v. 14, n. 3, p. 301-305, 1980.

GOMES, J. C. A maior contaminação por POPs no Brasil: o caso Rhodia na Baixada Santista. In: ACSERALD, H.; HERCULANO, S.; PÁDUA, J. A. **Justiça Ambiental e Cidadania**. Rio de Janeiro: Relume Dumará, 2004.

GOMES, R. C. B.; NOGUEIRA, R.; OLIVEIRA, J. M.; PEIXOTO, J.; BRITO, A. G. Kinetics of fluorene biodegradation by a mixed culture. In: IASTED INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED TECHNOLOGY IN THE ENVIRONMENTAL FIELD, 2. Lanzarote, Canary Islands (Spain). 2006. **Proceedings**. Calgary (Canada): Acta Press, 2006. p. 84–87.

GOTTSCHALDT, N. Respirationsmessungen und Belebtschlamm. **Acta Hydrochimica et Hydrobiologica**, v. 2, issue 1, p. 27-41, 1974.

GRADY, C. P. L.; DAIGGER, G. T.; LIM, H. C. **Biological Wastewater Treatment**. New York: Marcel Dekker, 1999. 1076 p.

GRAY, R. Environmental accounting: setting the scene. In. ACCA/ENVIRONMENT AGENCY SEMINAR. 2001. London. **Proceedings**. London: Certified Accountants Educational Trust for the Association of Chartered Certified Accountants. 2001. p. 9-16

GREENHOUSE, J.P. **Aplicações de Metodologias Geofísicas em Estudos Ambientais e Geotécnicos**. Rio Claro: CEA/UNESP, 111 p. 1996

GROSSE, D. W.; HASSAN, S. Q. Treatment of aqueous metal bearing hazardous wastes. In: American Electroplaters and Surface Finishing Society (AESF)/USEPA CONFERENCE OF POLLUTION CONTROL METAL FINISHING INDUSTRY, 8. 1987. San Diego. **Proceedings**. Orlando: AESF, 1987.

GROUDEV, S. N.; GEORGIEV, P. S.; SPASOVA, I. I.; KOMNITSAS, K. Bioremediation of a soil contaminated with radioactive elements. **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 311-318, 2001.

GROUDEV, S. N.; SPASOVA, I. I.; GEORGIEV, P. S. *In situ* bioremediation of soils contaminated with radioactive elements and toxic heavy metals. **Hydrometallurgy**, v. 62, p. 301-308, 2002.

GUERIN, T. F. A pilot study for the selection of a bioreactor for remediation of groundwater from a coal tar contaminated site. **Journal of Hazardous Materials**, v. 89, n. 2-3, p. 241-252, 2002.

GUSTAVSSON, D. J. I.; NYBERG, U.; JES LA COUR, J. Operation for nitrification of sludge liquor in a full-scale SBR. In: SEQUENCING BATCH REACTOR CONFERENCE, 4. 2008. Rome. **Conference Proceedings**. London: International Water Association, 2008, v. 1, p. 19-28.

GUT, L.; PLAZA, E.; TRELA, J.; HULTMAN, B.; BOSANDER, J. Combined partial nitrification/anammox system for treatment of digester supernatant. **Water Science and Technology**, v. 53, n. 12, p. 149-159, 2006.

HAAS, C. N.; VAMOS, R. J. **Hazardous and industrial waste treatment**. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall, 1995

HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society of London**. Series A, Mathematical and Physical, v. 147, n. 861, p. 332-351. 1934

HAMLIN, C. William Dibdin and the idea of biological sewage treatment. **Technology and Culture**, v. 29, n. 2, p. 189-218, 1988.

_____. **A science of impurity: water analysis in nineteenth century**. Berkeley: University of California Press. 1990.

HAN, B.; 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 plants experiments. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 64, n. 1, p. 53-59, 2002.

HANAKI, K.; WANTAIN, C.; OHGAKI, S. Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor. **Water Research**, v. 24, n. 3, p. 297-302, 1990.

HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; GEHIN, J. L.; LYKINS, B. W. Jr. Design and evaluation of an air-stripping tower for removing VOCs from groundwater. **Journal of the American Water Works Association**, v. 78, n. 9, p. 87-97, 1986.

HANNAH, S. A.; AUSTERN, B. M.; ERALP, A. E.; WISE, R. H. Comparative removal of toxic pollutants by six wastewater treatment processes. **Journal of the Water Pollution Control Federation**, v. 58, n. 1, p. 27-34, 1986.

HARRIS, C. A., HENTTU, P., PARKER, M. G. The estrogenic activity of phthalate esters *in vitro*. **Environmental Health Perspective**, v. 105, p. 802-811, 1997.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5^a ed. Rio de Janeiro: LTC Editora. 1999. 862 p.

HARRISON, T. R.; ADAMS, R. D.; BENNETT JR., I. L.; RESNIK, W. H.; THORN, G. W.; WINTROBE, M. M. **Harrison Medicina Interna**. 10^a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1984.

HART, P. Environmental aspects of pulp washing. In: THE 1998 TAPPI INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE & EXHIBITION. 1998. Vancouver (Canada). **Proceedings**. Atlanta, GA: TAPPI Press. 1998. p. 1305-1310

HART, S. *In situ* bioremediation: defining the limits. **Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 9, p. 398A-401A, 1996.

HARTMANN, L.; LAUNBENBERGER, G. Toxicity measurements in activated sludge. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 94, n. SA2, p. 247-56, 1968.

HASLER, A. D. Eutrophication of lakes by domestic drainage. **Ecology**, v. 28, n.4, p. 383-95, 1947

HATZINGER, P. B., ALEXANDER, M. Effect of aging of chemicals on their biodegradability and extractability. **Environmental Science and Technology**, v. 29, n. 2, p. 537-45, 1995.

HAWARI, A.H.; MULLIGAN, C.N. Biosorption of lead (II), cadmium (II), copper (II) and nickel (II) by anaerobic granular biomass. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 692-700, 2006.

HAY, W. C. Pilot plant experience in the treatment of industrial and municipal wastewater by means of radiation-induced oxidation. In: SYMPOSIUM ON THE USE OF HIGH LEVEL RADIATION IN WASTE TREATMENT STATUS AND PROSPECTS. 1975. Munich (Germany). **Proceedings**. Vienna: International Atomic Energy, 1975, p. 433-446.

HEIN, D. Possible uses of ICP-AES (inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) in wastewater monitoring and comparison with conventional methods. **Gewaesserschultz, Wasser, Abwasser**, v. 92, p. 142, 1987.

HEITZER, A.; SAYLER, G. S. Monitoring the efficacy of bioremediation. **Trends in Biotechnology**, v.11, p. 334-43, 1993.

HELMER, C.; TROMM, C.; HIPPEN, A.; ROSENWINKEL K.-H.; SEYFRIED C.-F.; KUNST, Single stage biological nitrogen removal by nitrification and anaerobic ammonium oxidation in biofilm systems. **Water Science and Technology**, v. 43, n. 1, p. 311–320, 2001.

HERBERT JR., R. B. **MiMi - sulfide oxidation in mine waste deposits**: a review with emphasis on dysoxic weathering. Stockholm: Department of Geology and Geochemistry, Stockholm University, 1999. 51 p. Disponível em: http://www.mistra.org/download/18.c791f4103209a06ec80005685/1999_1.pdf. Acesso em 25/09/2006.

HERRICKS, E. E.; RITTMAN, B. E.; GRADY, C. P. L.; PASCOE, D.; SOMLYODY, L. Advancements in toxicity testing applied to design and control of biological processes. **Water Science and Technology**, v.23, p. 271-282, 1991.

HEWITT. L.M.; MARVIN. C.H. Analytical methods in environmental effects-directed investigations of effluents. **Mutation Research/Reviews in Mutation Research**, v. 589, p. 208-232, 2005

HIDROAMBIENTE PROJETOS, CONSULTORIA E SERVIÇOS LTDA. **Avaliação ambiental das lagoas situadas na Região do Polo Cerâmico de Santa Gertrudes**, São Paulo: Hidroambiente, 2000. (Relatório final).

HILL, M.; SAVIELLO, T.; GROVES, S. The greening of a pulp and paper mill – International Paper's Androscoggin mill, Jay, Maine. **Journal of Industrial Ecology**, v.6, n. 1, p. 107-120, 2002.

HILSDORF, A. S. C. **Tratabilidade de águas residuárias de indústrias petroquímicas – estudo de caso**. 2008. 163 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

HIRATA, A.Y. **Caracterização do material dragado do Rio Tietê e avaliação de sua utilização na construção civil**. 1997. 137 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

HÖEHENER, P., HUNKELER, D., HESS, A., BRENARD, T., ZEYER, J. Methodology for the evaluation of engineered *in situ* bioremediation: lessons from a case study. **Journal of Microbiological Methods**, v. 32, p. 179-192, 1998.

HOEHN, R. C.; BARNES, D.B.; THOMPSON, B.C.; RANDALL, C.W.; GRIZZARD, T.J.; SHAFFER, P.T.B. Algae as sources of trihalomethane precursors. **Journal of the American Water Works Association**, v. 72, n. 6, p. 344-50, 1980.

HOIGNE, J. Aqueous radiation chemistry in relation to waste treatment: an introductory review. . In: SYMPOSIUM ON THE USE OF HIGH LEVEL RADIATION IN WASTE TREATMENT STATUS AND PROSPECTS. 1975. Munich (Germany). **Proceedings**. Vienna: International Atomic Energy, 1975.

HONG, K. J.; TOKUNAGA, S.; TAJUUCHI, T. Evaluation of remediation process with biosurfactant for recovery of heavy metal from contaminated soils. **Chemosphere**, v. 49, p. 379-387, 2002.

HORSEFALL, J. G. **Principles of fungicidal action**. Boston: Chronica Botanica, 1956.

HOWARD, P. H. **Handbook of environmental degradation rates**. Chelsea, MI: Lewis Publishers. 1991. 725 p.

HOWARTH, R., W., Human acceleration of the nitrogen cycle: drivers, consequences, and steps toward solutions. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 5-6, p. 7-13, 2004.

HUA, S.; YI'AN, Z.; MING, Z.; FUYING, L. Synthesis of highly efficient demulsifier and its application. **Journal of East China Institute of Chemical Technology**, v. 16, n. 5, p. 545-550. 1990.

HUANG, C. P.; DONG C.; TANG Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, p. 361-77, 1993.

HUANG, P. C. Y.; WU, Y. C.; OU, K. C.; BORNHOLM, J. K. Physicochemical treatment of wash rack wastewater. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 39., 1984, West Lafayette (Indiana). **Proceedings**. Stoneham, MA: Butterworth Publishers, Inc., 1985. p.1-6.

HUGENHOLTZ, P.; GOEBEL, B.M.; PACE, N.R. Impact of culture-independent studies on the emerging phylogenetic view of bacterial diversity. **The Journal of Bacteriology**, v. 180, p. 4765-4774, 1998.

HULING, S. G.; PIVETZ, B. E. **In-Situ Chemical Oxidation**. Engineering Issue. Washington, D. C.: USEPA. 2006. (EPA/600/R-06/072).

HUNTER, R. J. **Zeta potential in colloid science: principles and applications**. London: Academic Press, 1986.

HUNTER-SMITH, R. J.; BALLS, P. W.; LISS, P. S. Henry's law constants and the air-sea exchange of various low molecular weight halocarbon gases. **Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology**, v. 35B, p. 170-176, 1983

HYMAN, M.; DUPONT, R. R. **Groundwater and soil remediation: process design and cost estimating of proven technologies**. New York: ASCE Press, 2001. 534 p.

INCE, N. H. "Critical" effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. **Water Research**, v. 33, n. 4, p. 1080-1084, 1999.

INSTITUTE FOR GLOBAL COMMUNICATIONS (IGC). **Are business and industry taking sustainability seriously?** San Francisco: IGC. 2001. Disponível em URL:<http://www.igc.org/>. Acesso em 25/05/2002.

INSTITUTE FOR INTERNATIONAL COOPERATION (IIC). JAPAN INTERNATIONAL COOPERATION AGENCY (JICA), RESEARCH GROUP. **Japan's experience in public health and medical systems**. Towards improving public health and medical systems in developing countries. Tokyo: IIC/JICA. 2005

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Mapa Pedológico do Estado de São Paulo. Rio de Janeiro: IBGE. 2005. Disponível em <http://www.ibge.gov.br-Mapas>. Acesso em 02/11/2005.

_____. Diretoria de Pesquisas. **Pesquisa Industrial 2008**. Empresa. Rio de Janeiro: IBGE, v. 27, n.1, 2008. 186 p.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (IPT). **Erosão e Assoreamento nas Bacias dos Rios Tietê e Pinheiros na Região Metropolitana de São Paulo: Diagnóstico e Diretrizes para a Solução Integrada do Sistema**. São Paulo: IPT. 1993. (v.1 Rel. nº 30.796).

INTERNATIONAL NETWORK FOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT (INEM). **The INEM sustainability reporting guide**. Hamburg (Germany): INEM, 2001. Disponível em URL: <http://www.inem.org/>. Acesso em 11/01/2002.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **ISO 9509:1989**. Water quality – method for assessing the inhibition of nitrification of activated sludge microorganisms by chemicals and waste waters. Geneva: ISO, 1989. 12p.

IRVINE, R. L., EARLEY, J. P., KEHERBERGER, G., DELANEY, B. T. Bioremediation of soils contaminated with bis-(2-ethylhexyl) phthalate (BEHP) in a soil slurry-sequencing batch reactor. **Environmental Progress**, v. 12, n. 1, 39-53, 1993.

ISHIBASHI, Y.; CERVANTES, C.; SILVER, S. Chromium reduction in *Pseudomonas putida*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 56, n. 7, p. 2268-2270, 1990.

JACANGELO, J.G.; PATANIA, N. L.; REAGAN, K. M.; AIETA, E. M.; KRASNER, S. W.; McGUIRE, M. J. Ozonation: assess its role in the formation and control of disinfection byproducts. **Journal of the American Water Works Association**, v. 81, n. 8, p. 74-84, 1989.

JANKA, K.; RUOHOLA, T.; SIISKONEN, P.; TAMMINEN, A. A comparison of recovery boiler field experiments using various NO_x reduction methods. **TAPPI Journal**, v. 81, n. 12, p. 137-141, 1998.

JANNI, K. A.; MAIER, W. J.; KUEHN, T. H.; YANG, C.-H.; BRIDGES, B. B.; VELSEY, D.; NELLIS, M. A. Evaluation of biofiltration of air - an innovative air pollution control technology. **ASHRAE Transactions**. v. 107, n. 1. p. 198–214, 2001.

JAPAN INTERNATIONAL COOPERATION AGENCY (JICA). **Industrial wastewater treatment technique II**. Course 2003. Japan: JICA, 2003.

JENSEN, P.E., OTTOSEN, L.M., PEDERSEN, N.J. Speciation of Pb in industrially polluted soils. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 170, p. 359-382, 2006.

JIANLONG, W.; XUAN, Z.; WEIZHONG, W. Biodegradation of phthalic acid ester (PAE's) in soil bioaugmented with acclimated activated sludge. **Process Biochemistry**, v. 39, issue 12, p. 1837-1841, 2004.

JO, M-S.; RENE, E. R.; KIM, S-H.; PARK, H-S. Removal of BTEX compounds by industrial sludge microbes in batch systems: statistical analysis of main and interaction effects. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 24, p. 73–78, 2008.

JOBLING, S., REYNOLDS, T., WHITE, R., PARKER, M.G., SUMPTER, J.P. A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic. **Environmental Health Perspectives**, v. 103, p. 582-587. 1995

JOHNSON, D. R. How did the city determine my waste water permit limits? A case study in Ashland, Ohio. In: INDUSTRIAL WASTES MULTIMEDIA POLLUTION CONTROL AND PREVENTION. 1995. Pittsburgh, PA. **Proceedings**. Alexandria, VA: Water Environment Federation, 1995. p. 9.9 – 9.19.

JOHNSON, J. D.; JENSEN, J.N. THM and TOX formation: routes, rates, and precursors. **Journal of American Water Works Association**, v. 78, n. 4, p. 156-162, 1986.

JOHNSON, L. D.; YOUNG, J. C. Inhibition of anaerobic digestion by organic priority pollutants. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 55, p. 1441-1449, 1983.

JOHNSON, W. K. Removal of nitrogen by biological treatment. In: ADVANCES IN WATER QUALITY IMPROVEMENT. WATER RESOURCES SYMPOSIUM, 1., 1966. Austin. **Proceedings**. Austin: University of Texas Press. 1966, p. 178-89.

JONES, C. W. **Applications of hydrogen peroxide and derivatives**. Cambridge: Royal Society of Chemistry. 1999.

JOO, S-H; KIM, D-J; YOO, I-K; PARK, K; CHA, G-C. Partial nitrification in an upflow biological aerated filter by O₂ limitation. **Biotechnology Letters**. v. 22, p. 937–940, 2000.

JUNESON, C.; WARD, O.P.; SINGH, A. Biodegradation of bis(2-ethylhexyl)phthalate in a soil slurry-sequencing batch reactor. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 305-313, 2001.

KADIYALA, V.; SMETS, B.F.; CHANDRAN, K.; SPAIN, J.C. High affinity p-nitrophenol oxidation by *Bacillus sphaericus* JS905. **FEMS Microbiology Letters**, v. 166, p. 115–120, 1998.

KAMPF, W. D. Testing of the toxic effect of components of industrial sewage on the bacterial sludge with the “tree-step-method”. **Zentralblatt für Bakteriologie B**, v. 155, n. 1, p. 50-57, 1971.

KANALY, R. A.; HARAYAMA, S. Biodegradation of high molecular weight polycyclic hydrocarbons by bacteria. **Journal of Bacteriology**, v. 182, n. 8, p. 2059–2067, 2000.

KANEKO, T.; SHUJI, H.; NAKANO, S.; MATSUO, M. Lethal effects of a linoleic acid hydroperoxide and its autoxidation products, unsaturated aliphatic aldehydes, on human diploid fibroblasts. **Chemico-Biological Interactions**, v. 63, p. 127-37, 1987.

KATRITZKY, A. R.; TATHAM, D. B. Theoretical descriptors for the correlation of aquatic toxicity of environmental pollutants by quantitative structure-toxicity relationships. **Journal Chemical Information and Computer Sciences**, v. 41, p. 1162-1176. 2001.

KAVLOCK, R., BOEKELHEIDE, K., CHAPIN, R., CUNNINGHAM, M., FAUSTMAN, E., FOSTER, P., GOLUB, M., HENDERSON, R., HINBERG, I., LITTLE, R., SEED, J., SHEA, K., TABACOVA, S., TYL, R., WILLIAMS, P., ZACHAREWSKI, T. NTP Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction. Phthalates Expert Panel Report on the Reproductive and Developmental Toxicity of di(2-ethylhexyl)phthalate. **Reproductive Toxicology**, v. 16, p. 529-653. 2002

KELLER, H.; XIA, K.; BHANDARI, A. Occurrence and degradation of estrogenic nonylphenol and its precursors in Northeast Kansas wastewater treatment plants. **Practical Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management**, v. 7, issue 4, p. 203-213, 2003.

KELLNER, C.; FLAUGER, M. Reduction of VOCs in exhaust gas of coating machines with a bioscrubber. In: ANNUAL MEETING & EXHIBITION OF THE AIR & WASTE MANAGEMENT ASSOCIATION, 91., 1998. San Diego. **Proceedings**. Pittsburg: Air & Waste Management Association, 1998.

KENNES, C.; THALASSO, F. Waste gas biotreatment technology. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 72, n. 4, p. 303–319, 1998.

KERSTEN, M., FÖRSTNER, U. Speciation of trace elements in sediments. In: BATLEY, G. E. (Ed.). **Trace element speciation: analytical methods and problems**. Boca Raton: CRC Press, 1990. p. 245-317,

KHAROUNE, M.; PAUSS, A.; LEBEAULT, J. M. Aerobic biodegradation of an oxygenates mixture: ETBE, MTBE and TAME in an upflow fixed-bed reactor. **Water Research**, v. 35, n. 7, p. 1665-1674, 2001.

KIEKENS, L. Zinc. In: ALLOWAY, B. J. (Ed). **Heavy Metals in Soils**. 2nd ed. London: Blackie Academic and Professional, 1994. p. 284–305.

KIEWIET, A. T., PARSONS, J.R., GOVERS, H. A. J. Prediction of the fate of alcohol ethoxylates in sewage treatment plants. **Chemosphere**, v. 34, n. 8, p.1795-1801, 1997.

KIM, C. J.; MAIER, W. J. Acclimation and biodegradation of chlorinated organic compounds in the presence of alternate substrates, **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 58, n. 2, p. 157-64, 1986

KIM, D., UM, H., LIM, E., MIM, J., KIM, Y. Degradation of diphenyl phthalate by *Sphingomonas chungbukensis*. **Biotechnology Letters**, v. 30, p. 93-96. 2008

KIM, R. H.; LEE, J. K.; LEE, M. J. Biodegradability enhancement of textile wastewater by electron beam irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 76, n. 6, p. 1037-1041, 2007.

KIM, Y.H.; WASAN, D.T.; BREEN, P.J. A study of dynamic interfacial mechanisms for demulsification of water-in-oil emulsion. **Colloids and Surfaces a: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 95, p. 235-247, 1995.

KINCANNON, D. F.; STOVER, E. L.; NICHOLS, V.; MEDLEY, D. Removal mechanisms for toxic priority pollutants. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 55, n. 2, p. 157-163, 1983.

KING, P.H.; AKAD, M. O; McTERNAN, W. F. Chemical coagulation of tar sand processing wastewater. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 38., 1983. West Lafayette (Indiana). **Proceedings**. Stoneham, MA: Butterworth Publishers, 1984. p. 35-40.

KLICH, I.; BATCHELOR, B.; WILDING, L. P. PRESS, L. R. Mineralogical alterations that affect the durability and metal containment of aged solidified and stabilized wastes. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1433-1440, 1999.

KOBAYASHI, H.; RITTMANN, B. E. Microbial removal of hazardous organic compounds. **Environmental Science & Technology**, v. 16, n. 3, p. 170A-183A, 1982.

KOENIGSBERG. S.; SANDEFUR, C.; MAHAFFEY, W.; DESHUSSES, M. A.; FORTIN, N. Y. Peroxygen mediated bioremediation of MTBE. In: ALLEMAN, B. C.; LEESON, A. (Eds). **1999 Fifth International Bioremediation Symposium**. v. 5, n. 3, p. 13-18. Columbus, OH: Battelle Press. Apresentado no 5^o In-Situ and On-Site Bioremediation Symposium, 1999, San Diego (California).

KOKAMEMI, B. A.; ÇEÇEN, F. Cometabolic degradation of TCE in enriched nitrifying batch systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, p. 260–265, 2005.

KOUBEK, E. Photochemically induced oxidation of refractory organics with hydrogen peroxide. **Industrial Engineering Chemistry: Process design development**, v. 14, n. 3, p. 348-350, 1975.

KOVÁROVÁ-KOVAR, K.; EGLI, T. Growth kinetics of suspended microbial cells: from single-substrate-controlled growth to mixed-substrate kinetics. **Microbiology Molecular and Biology Reviews**, v. 62, p. 646–666, 1988.

KRAFT, T. F.; EICHHOLZ, G. G. **Dyestuff color removal by ionizing radiation and chemical oxidation**. Washington: USEPA. 1973. 119 p. (EPA-RZ-73-048).

KRASNER, S. W.; McGUIRE, M. J.; JACANGELO, J. G.; PATANIA, N. L.; REAGAN, K. M.; AIETA, E. M. The occurrence of disinfection by-products in U.S. drinking water. **Journal of the American Water Works Association**, v. 81, n. 8, p. 41-53, 1989.

KREBS, W.; BACHOFEN, R.; BRANDL, H. Growth stimulation of sulfur oxidizing bacteria for optimization of metal leaching efficiency of fly ash from municipal solid waste incineration. **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 283-290, 2001.

KREBS, W.; BROMBACHER, C.; BOSSHARD, P.P.; BACHOFEN, R.; BRANDL H. Microbial recovery of metals from solids. **FEMS Microbiological Reviews**, v. 20, p. 605-617, 1997.

KROES P. J.; VAN LEEUWEN, J. Contaminated soil cement stabilizations for application as a construction material. **Studies in Environmental Science**, v. 60, p. 925-928. 1994.

KUANG, W. Z.; SACHS, F. L.; DISALVO, D. L. Do VOC emissions from WPCPS affect ambient air quality? In: ODORS AND VOC EMISSIONS 2000, 2000, Cincinnati, OH. **Proceedings of the Water Environmental Federation Specialty Conference**. Alexandria, VA: Water Environmental Federation (WEF). 2000. p. 333-385.

KUYUCAK, N.; LYEN, D.; ST-GERMAIN, P.; WHEELAND, K. G. *In site* bacterial treatment of acid mine drainage in open pits. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE ABATEMENT OF ACID DRAINAGE, 2., 1991. Montreal, **Proceedings**. Ottawa: The Canadian Program on Acid Mine Drainage (CANMET), 1991. v. 1, p. 335-354

KYOSAI, S.; RITTMANN, B. E. Effect of water-surface desorption on volatile compound removal under bubble aeration. **Research Journal of the Water Pollution Control Federation**. v. 63, n. 6, p. 887-894, 1991

LACHENAL, D.; CHIRAT, C. About the efficiencies of the most common bleaching agents. In: TAPPI PULPING CONFERENCE. 1999. Orlando, FL. **Proceedings**. Atlanta, GA: TAPPI Press, 1999. v. 2, p. 623-630.

LACKEY, J. B. Plankton productivity of certain southeastern Wisconsin lakes as related to fertilization. II. Productivity. **Sewage Works Journal**, v. 17, p. 795-802, 1945

LACKEY, J. B.; SAWYER, C. N. Plankton productivity of certain southeastern Wisconsin Lakes as related to fertilization. I. Surveys. **Sewage Works Journal**, v. 17, n. 3, p. 573-85, 1945.

LaGREGA, M. D.; BUCKINGHAM, P. L.; EVANS, J. C. **Hazardous waste management**. New York: McGraw-Hill, 1994. 1146 p.

LANGFORD, K. H., SCRIMSHAW, M. D., BIRKETT, J. W., LESTER, J. N. Degradation of nonylphenolic surfactants in activated sludge batch tests. **Water Research**, v. 39, issue 5, p. 870-6, 2005.

LARSON, R. J.; SCHAEFFER, S. L. A rapid method for determining the toxicity of chemicals to activated sludge. **Water Research**, v. 16, p. 675-80, 1982.

LEE, J.; KIM, M; HWANG, B.; BAE, W.; KIM, B. Photodegradation of acid red 114 dissolved using a photo-Fenton process with TiO₂. **Dyes and Pigments**, v. 56, issue 1, p. 59-67, 2003.

LEE, K. C.; RITTMANN, B. E.; SHI, J.; McAVOY, D. Advanced steady-state model for the fate of hydrophobic and volatile compounds in activated sludge. **Water Environment Research**, v. 70, n. 6, p. 1118-1131, 1998.

LEESON, A., HINCHEE, R. **Bioventing principles and practice. Volume I: bioventing principles**. Washington, D.C.: USEPA. 1995. (EPA/540/R-95/534a).

LEESON, A.; JOHNSON, P. C.; JOHNSON, R. L.; VOGEL, C. M.; HINCHEE, R. E.; MARLEY, M.; PEARGIN, T.; BRUCE, C. L.; AMERSON, I. L.; COONFARE, C. T.; GILLESPIE, R. D.; McWHORTER, D. B. Air sparging design paradigm. Columbus, OH: Battelle, 2002. 150 p.

LEIGHTON, D. T, Jr.; CALO, J. M. Distribution coefficients of chlorinated hydrocarbons in dilute air water systems for groundwater contamination applications. **Journal Chemistry Engineering Data**, v. 26, p. 382-385, 1981.

LEITE, J. V. **Avaliação da toxicidade do fenol em sistemas de lodos ativados utilizando o método Fed-back-reactor (FBR) modificado**. 1997. 2 v. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

_____. **Tratamento de águas residuárias de indústrias químicas por processos oxidativos avançados – POA. Estudo de caso**. 2003. 178p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

LEPSCH, I. F. **Formação e conservação dos solos**. São Paulo: Oficina de Textos, 2002.

LEVAILLANT, C.; GALLIEN, C.L. Sanitation methods using high energy electron beams. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 14, p. 309-316, 1979.

LEVIN, G V; SHAPIRO, J. Metabolic uptake of phosphorus by wastewater organisms. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 37, p. 800-821, 1965

LEWANDOWSKI, Z. Behaviour of biological reactors in the presence of toxic compounds. **Water Research**, v. 21, n. 2, p. 147-153, 1987.

LI, Y. M.; GU, G. W.; ZHAO, J. F.; YU, H. Q., QIU, Y. L.; PENG, Y. Z. Treatment of coke-plant wastewater by biofilm systems for removal of organic compounds and nitrogen, **Chemosphere**, v. 52, p. 997–1005, 2003.

LI, Y. Z.; PENG, C. Y.; PENG, Y. Z.; WANG, P. Nitrogen removal from pharmaceutical manufacturing wastewater via nitrite and the process optimization with on-line control. **Water Science and Technology**, v. 50, n. 6, p. 25-30, 2004.

LIAMLEAM, W.; ANNACHHATRE, A. R. Electron donors for biological sulfate reduction. **Biotechnology Advances**, v. 25, p. 452–463, 2007.

LIEBEG, E. W., CUTRIGHT, T. J. The investigation of enhanced bioremediation through the addition of macro and micronutrients in a PAH contaminated soil, **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 14, p. 55-64. 1999

LIN, C. F.; LO, S. S.; LIN, H. Y.; LEE, Y. Stabilization of cadmium contaminated soils using sytethized zeolite. **Journal of hazardous materials**, v. 60, p. 217-226, 1998.

LIN, S. H.; LIN, C. M.; LEU, H. G. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. **Water Research**, v. 33, n. 7, p. 1735-1741, 1999.

LINCOFF, A. H.; GOSSETT, J. M. The determination of Henry's constant for volatile organics by equilibrium partitioning in closed systems. In: BRUTSAERT, W.; JIRKA, G. H. **Gas transfer at water surfaces**. Dordrecht (Holland): D. Reidel Publishing Company, 1984.

LITTLEFIELD, A. Minamata Bay Pollution in Japan and Health Impacts. **TED Case Studies**, v. 5, n. 1, 1996. Case Number 246. Disponível em <http://www1.american.edu/TED/mimamata.htm>. Acesso em 02/04/2009.

LIU, S-J.; JIANG, B.; HUANG, G-Q.; LI, X-G. Laboratory column study for remediation of MTBE-contaminated groundwater using a biological two-layer permeable barrier. **Water Research**, v. 40, p. 3401–3408, 2006.

LIVTNOVA, N. M.; GABDUSHEVA, E. K.; GRANAT, A. M.; DOLGANOVA, N. M. Production of lube oils by sulfuric acid treatment using a demulsifier. **Chemistry and Technology of Fuel and Oils**, v. 23, n. 1, p. 10-11, 1987.

LIZAMA, H. M.; SUZUKI, I. Interaction of chalcopyrite and sphalerite with pyrite during leaching by *T. ferrooxidans* and *T. thiooxidans*. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 37, p. 304-311, 1991.

LLOYD, J. R. Bioremediation of metals: the application of microorganisms that make and break minerals. **Microbiology Today**, v. 29, p. 67-69, 2002.

LLOYD-JONES, G.; LAURIE, A.D.; HUNTER, D. W. F.; FRASER, R.; Analysis of catabolic genes for naphthalene and phenanthrene degradation in contaminated New Zealand soils. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 29, p. 69-79, 1999.

LORENZI, E.; ROMANO, P. Control of industrial discharges into the sewerage system. **Water Supply**, v. 18, n. 1, p. 685-689, 2000. Apresentado no The World Water Congress, 22., Buenos Aires (Argentina), 1999.

LORS, C.; TIFFREAU, C.; LABOUDIGUE, A. Effects of bacterial activities on the release of heavy metals from contaminated dredged sediments. **Chemosphere**, v. 56, p. 619-630, 2004.

LOVE, Jr., O. T.; EILERS, R. G. Treatment of drinking water containing trichloroethylene and related industrial solvents. **Journal of the American Water Works Association**, v. 74, n. 8, p. 413-425, 1982.

LU, C.; CHU, W.; LIN, M. R. Removal of BTEX vapor from waste gases by a trickle bed biofilter. **Journal of Air Waste Management Association**, v. 50, n. 3, p. 411 - 417, 2000.

LU, C.; LIN, M. R.; CHU, C. Effects of pH, moisture, and flow pattern on trickle-bed air biofilter performance for BTEX removal. **Advances in Environmental Research**, v. 6, n. 2, p. 99–106, 2002.

LUDZACK, F. J.; ETTINGER, M. B. Chemical structures resistant to aerobic biochemical stabilization. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 32, n. 11, p. 1173-1200, 1960.

_____. Controlled operation to minimize activated sludge effluent nitrogen. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 34, n. 9, p. 920-931, 1962.

LURKER, P. A.; CLARK, C. S.; ELIA, V. J. Atmospheric release of chlorinated organic compounds from the activated sludge process. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 54, n. 12, p. 1566-73, 1982.

LUZ, A. P. **Biodiversidade e dispersão de genes catabólicos de micro-organismos degradadores de compostos xenobióticos no solo**. 2001. 103 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

LYKINS, Jr., B. W.; CLARK, R. M.; ADAMS, J. Q. Granular activated carbon for controlling THMs. **Journal of the American Water Works Association**, v. 80, n. 5, p. 85-92, 1988.

LYKINS Jr., B. W.; KOFFSKEY, W.; MILLER, R. G. Chemical products and toxicological effects of disinfection. **Journal of the American Water Works Association**, v. 78, n. 11, p. 66-75, 1986.

MACÊDO, J. A. B. de. **Introdução à química ambiental (química & meio ambiente & sociedade)**. 1ª. ed. Juiz de Fora (MG): Jorge Macêdo, 2002, p. 58-59.

MACKAY, D.; SHIER, W. Y.; SUTHERLAND, R. P. Determination of air-water Henry's law constants for hydrophobic pollutants. **Environmental Science & Technology**, v. 13, n. 3, p. 333-337, 1979.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. **Brock Biology of Microorganisms**. 8ª. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1997.

MADSEN, L.; THYME, J.; HENRIKSEN, K.; MOLDRUP, P.; ROSLEV, P. Kinetics of di-(2-ethylhexyl)phthalate mineralization in sludge-amended soil. **Environmental Science and Technology**, v. 33, p. 2601-2606. 1999

MAKRIS, K. C.; HARRIS, W. G.; O'CONNOR, G. A.; OBREZA, T. A; ELLIOTT, H. A. Physicochemical properties related to long-term phosphorus retention by drinking-water treatment residuals. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 11, p. 4280-4289, 2005

MALZ, F. Aus der Geschichte der Abwasseranalytik In: ABWASSERTECHNISCHE VEREINIGUNG, Ed., **Geschichte der Abwasserentsorgung. 50 Jahre ATV 1948-1998**. Hennef: GFA. 1999. 236 p.

MARIANO, A. P.; KATAOKA, A. P. A. G.; ANGELIS, D. F.; BONOTTO, D. M. Laboratory study on the bioremediation of diesel oil contaminated soil from a petrol station. **Brazilian Journal Microbiology**, v. 38, p. 346-353, 2007.

MARQUERITTE, F. Sur un novel procédé de dosage du par la voie humide. **Annales de Chimie et de Physique**, v. 18, p. 244-256, 1846.

MARS, A. E.; KASBERG, T.; KASCHABEK, S. R.; VAN AGTEREN, M. H.; JANSSEN, D. B.; REINEKE, W. Microbial degradation of chloroaromatics: use of the meta-cleavage pathway for mineralization of chlorobenzene. **Journal of Bacteriology**, v. 179, n. 14, p. 4530-4537, 1997

MARUYAMA, T.; HANNAH, S. A.; COHEN, J. M. Removal of heavy metals by physical and chemical treatment processes. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 47, p. 962-975, 1975.

MASON, C. A.; WARD, G.; ABU-SALAH, K.; KEREN, O.; DOSORETZ, C. G. Biodegradation of BTEX by bacteria on powdered activated carbon. **Bioprocess Engineering**, v. 23, p. 331-336, 2000.

MASON, S. L.; MAY, K.; HARTLAND, M. S. Drop size and concentration profile determination in petroleum emulsion separation. **Colloids and Surfaces a: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 96, p. 85-92, 1995.

MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY (MIT). High Voltage Research Laboratory. **High energy electron treatment of wastewater liquid residuals**. Cambridge, Massachusetts: MIT, 1980.

MASUDA, H. **Carvão e coque aplicados à siderurgia**. São Paulo: Associação Brasileira de Metais. 1980.

MATTER-MÜLLER, C.; GUJER, W.; GIGER, W. Transfer of volatile substances from water to the atmosphere. **Water Research**, v. 15, n. 11, p. 1271-1279, 1981.

MAZONI, P.; CUIUMJIAN, R. M. **Poluição por chumbo em Santo Amaro da Purificação**. Brasília: Instituto para o Desenvolvimento Ambiental. 08 de julho de 2002. (Relatório).

McCARTY, P. L. The development of anaerobic treatment and its future. **Water Science & Technology**, v. 44, n. 8, p. 149-156, 2001.

McCARTY, P. L.; BECK, L. AMANT, P. S. Biological denitrification of wastewaters by addition of organic materials. **Engineering Bulletin of Purdue University**. Proceedings of the 24th Industrial Waste Conference, May. 6, 7 and 8, 1969. Engineering Extension n^o 135, Part One. p. 1271-1285, 1969.

McCARTY, P. L.; REINHARD, M.; RITTMANN, B. E. Trace organics in groundwater. **Environmental Science & Technology**, v. 15, p. 40-51, 1981.

McDONOUGH, T. Pulping and bleaching technologies for improved environmental performance. In: SPRINGER, A. M. **Industrial environmental control, pulp and paper industry**. 3rd ed. Atlanta, GA: TAPPI Press. 2000. p. 203-226.

McGINNIS, B. D.; ADAMS, V. D.; MIDDLEBROOK, E. J. Degradation of ethylene glycol in photo Fenton systems. **Water Research**, v. 34, n. 8, p. 2346- 2354, 2000.

McLEAN, J. E.; BLEDSOE, B. E. Ground water issue. Behaviour of metals in soil. Washington, DC: USEPA, 25 p., 1992. (EPA/540/S92/018). Disponível em: <http://www.epa.gov/swertio1/tsp/download/issue14.pdf>. Acesso em 19/09/2003.

McTEER, P.; WORD, W.; LEWANDOWSKI, K. A new application for ultrafiltration wastewater treatment in the industrial environment. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 39., 1984. West Lafayette (Indiana). **Proceedings**. Stoneham, MA: Butterworth Publishers, 1985. p. 23-26.

MEEK, M.E., CHAN, P.K.L. Bis(2-ethylhexyl)phthalate: evaluation of risks to health from environmental exposure in Canada. **Journal Environmental Science and Health**. Part C, v. 12, p. 179-194, 1994

MEIDL, J. A. **Use of the PACT® system to treat industrial wastewaters for direct discharge or reuse**. Rothschild, WI: Zimpro Systems Products and Services. 1999. 33 p. (Technical Report no 097). Disponível em http://www.water.siemens.com/SiteCollectionDocuments/Product_Lines/Zimpro/Brochures/TR-097-TREATMENT%20OF%20INDUSTRIAL-WW-DISCHARGE-REUSE.pdf. Acesso em 02/11/2005.

MELCER, H.; BEDFORD, W. K. Removal of pentachlorophenol in municipal activated sludge systems. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 60, n. 5, p. 622-626, 1988.

MELCER, H.; BELL, J. P.; THOMPSON, D. J.; YENDT, C. M.; STEEL, P. Modeling volatile organic contaminants' fate in wastewater treatment plants. **Journal of Environmental Engineering**, v. 120, issue 3, p. 588-609, 1994.

MELCER, H.; THOMPSON, D.; MONTEITH, H. Stripping of volatile organic compounds at municipal wastewater treatment plants. In: Air and Waste Management Association (AWM)/USEPA. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON HAZARDOUS WASTE TREATMENT: BIOSYSTEMS FOR POLLUTION CONTROL. 1989. Cincinnati, OH. **Proceedings**. Pittsburgh, PA: AWM. 1989. p. 173-190.

MELLO, G. S. L. **Avaliação da viabilidade da utilização do teste respirométrico de Bartha para determinar a biodegradação de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares em solo tropical: caso do fenantreno**. 2005. 191 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MELLO, L. A. S. **Curso técnico especial de siderurgia: coqueria**. São Paulo: Cosipa, 1981.

MENGOD, M. O. A. **Tratamento físico-químico de águas residuárias de indústrias de plastificantes: estudo de caso**. 2000. 337 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000

MERIÇ. S.; KABDASLI. I.; TÜNAY. O.; ORHON. D. Treatability of strong wastewaters from polyester manufacturing industry. **Water Science Technology**. v. 39. p. 1-7. 1999.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **American sewerage practice, vol. III – Disposal of sewage**. New York: McGraw Hill Book Company, Inc, 1916.

_____. **Wastewater Engineering Treatment. Disposal and Reuse**, 3rd ed., New York: McGraw-Hill, 1991.

METCALF, L.; EDDY, H.; TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F.; STENSEL, H. D. **Wastewater engineering: treatment and reuse**, 4th ed. New York, OH: McGraw Hill. 2003. 1848 p.

MICIC, O. I.; NENADOVIC, M. T.; MARKOVIC, V. M. Radiation chemical destruction of phenol in oxygenated aqueous solutions. In: SYMPOSIUM ON THE USE OF HIGH LEVEL RADIATION IN WASTE TREATMENT STATUS AND PROSPECTS. 1975. Munich (Germany). **Proceedings**. Vienna: International Atomic Energy, 1975.

MICROBICS CORPORATION. **Microtox® Manual. A toxicity testing handbook**. Detailed protocols, v. 2 and Condensed protocols, v. 3. Carlsbad, CA: MICROBICS CORPORATION, 1992.

MILANO, J. C.; GUIBOURG, A.; VERNET, J. L. Evolution non biologique dans l'eau de composés organohalogénés à trois et quatre atomes de carbone: hydrolyse et photolyse. **Water Research**, v. 22, n. 12, p. 1553-1562, 1988.

MILES, R. A., DOUCETTE, W. J. Assessing the aerobic biodegradability of 14 hydrocarbons in two soils using a simple microcosm/respiration method, **Chemosphere**, v. 45, p. 1085-1090. 2001.

MISKOVIC, D.; DALMACIJA, B.; ZIVANOV, Z.; KARLOVIC, E.; HAIN, Z. An investigation of the treatment and recycling of oil refinery wastewater. **Water Science Technology**, v. 18, p. 105-114, 1986.

MOKRINI, A.; OUSSE, D.; ESPLUGAS, S. Oxidation of aromatic compounds with uv radiation/ozone/hydrogen peroxide. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 95-102, 1997.

MONIZ, A. C. **Elementos de pedologia**. São Paulo: Editora Polígono, 1972.

MONTEITH, H. D.; PARKER, W. J.; BELL, J. P.; MELCER, H. Modeling the fate of pesticides in municipal wastewater treatment. **Water Environment Research**, v. 67, n. 6, p. 964-970, 1995.

MOOS, L. P.; KIRSCH, E. J.; WUKASCH, R. F.; GRADY, C. P. L. Jr. Pentachlorophenol biodegradation - I, aerobic. **Water Research**, v. 17, n. 11, p. 1575-1584, 1983.

MORALES, M.; DESHUSSES, M. A.; REVAH, S. Microcosm and column studies on the biodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) in soil-water systems. In: ANNUAL MEETING AND EXHIBITION OF THE AIR AND WASTE MANAGEMENT ASSOCIATION (AWMA). 2000. Salt Lake City, Utah, Pittsburgh, **Proceedings**. Pittsburgh, PA: AWMA. 2000. p. 133-138.

MORANO, S.C. **Definição e otimização dos parâmetros de operação de uma barreira biológica para tratamento de BTEX em zona saturada**. 2006. 115p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006

MOREIRA, F. M. S. **Microbiologia e bioquímica do solo**. Lavras: Editora UFLAS, 2002. 625 p.

MOREIRA, S. C. Reciclagem de óleos lubrificantes. In CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 1., 1970. Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: IBP, 1970, v. 1, t. 1, p. XIII-32-XIII-37.

MORENO, J. A.; COLÍN, A. Desinfección por irradiación de lodos residuales y su posible empleo como acondicionador de suelos. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 16., 1991. Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES. 1991. CD-ROM

MORGAN-SAGASTUME, F.; SLEEP, B. E.; ALLEN, D. G. Effects of biomass growth on gas pressure drop in biofilters. **Journal of Environmental Engineering**, v. 127, n. 5, p. 388–396, 2001.

MORITA, D. M. **Tratabilidade de águas residuárias contendo poluentes perigosos: estudo de caso**. 1993. 4 v. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

_____. Tratabilidade de águas residuárias de indústrias de plastificantes: estudo de caso. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 4, n. 1, p. 39-47, 1999.

_____. Situação ambiental do Estado de São Paulo e necessidades de pesquisa. In: ENCONTRO SOBRE APLICAÇÕES AMBIENTAIS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS, 1., 2001. Águas de São Pedro. **Trabalhos apresentados**. Águas de São Pedro: Degussa/UNICAMP, 2001.

MORITA, D. M. ; LEITE, J. V.; COSTA, A. J. M. P.; FERRARESI, G. N.; ALEM SOBRINHO, P. Avaliação da toxicidade do fenol ao tratamento biológico de águas residuárias de siderúrgicas pelo método Fed-Batch Reactor (FBR) modificado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 19., 1997, Foz do Iguaçu. **Anais**. Rio de Janeiro: ABES, 1997. p.187-202

MORITA, D. M. ; MOURA, A. N. DE ; CARRARA, S. M. C. M. Aspectos relativos à poluição dos solos. In: Terezinha de Jesus Andreoli Pinto; Michele Vitolo; Alfredo Tenuta Filho e Yara Maria Lima Mardegan. (Org.). **Ciências Farmacêuticas: Sistema de Gestão Ambiental**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A., 2009, v. 1, p. 114-149.

MORITA, D. M.; SÁPIA, P. M. A. Proposta de critérios de recebimento de efluentes não domésticos para o sistema público de esgotos da Região Metropolitana de São Paulo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 8, n. 3, p. 157-169, 2003

MORITA, D. M.; SILVA, S. M. C. P.; FERNANDES, F. **Estudo preliminar de opções de políticas estratégicas sobre o tema e definição de opções e diretrizes para**

proposição da política da SANEPAR, Curitiba (PR): Sanepar. 2001. (Relatório interno).

MORITA, D. M.; SILVA, S. M. C. P.; FERNANDES, F.; AISSE, M. M.; ANDREOLI, C. V. **Crítérios para recebimento de efluentes não domésticos nos sistemas de esgotos operados pela Sanepar e proposição de política interna**, Curitiba (PR): Sanepar. 2002. (Relatório Interno).

MORITA, M.; NAKAMURA, H.; MIMURA, S. Phthalic acid esters in water. **Water Research**, v. 8, p. 781-788, 1974.

MORRISON, J. R.; SUIDAN, M. T.; VENOSA, A. D. Use of Membrane Bioreactor for Biodegradation of MTBE in Contaminated Water. **Journal of Environmental Engineering**, v. 128, p. 836-841, 2002.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. **Química Orgânica**. 15^a ed., Lisboa (Portugal): Fundação Calouste Gulbenkian, 2009. 1640 p.

MOSQUERA-CORRAL, A.; BARZ, T.; DAPENA, A.; CAMPOS, J.L.; MENDEZ, R. Partial nitrification in a SHARON reactor in the presence of salts and organic carbon compounds. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 3109-3118, 2005

MOURA, C. R. S.; CARRETEIRO, R. P. **Lubrificantes e lubrificação**. 2^a ed. Rio de Janeiro: JR, 1987. 469 p.

MOURA, A. N. **Remediação de áreas contaminadas com metais pesados utilizando *Acidithiobacillus sp.*** 2006. 251 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

MÚČKA, V.; SILBER, R.; KROPÁČEK, M.; POSPÍŠIL, M.; KLISKÝ, V. Electron beam degradation of polychlorinated biphenyls. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 50, n. 5, p. 503-510, 1997.

MULDER, J. W.; VAN LOOSDRECHT, M. CHEIJNEN, J. J. Full-scale application of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering. **Water Science and Technology**, v. 43, n. 11, p. 127-134, 2001.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. **Engineering Geology**, v. 60, p. 193-207, 2001.

MUNRO, F.; GRIFFITHS, J. Operating experience with an ozone-based ECF bleaching sequence. Results have exceeded initial expectations. **Pulp and paper Canada**, v. 102, n. 9, p. 35-39, 2001.

MUNZ, C.; ROBERTS, P. V. Effects of solute concentration and co-solvents on the aqueous activity coefficient of halogenated hydrocarbons. **Environmental Science & Technology**, v. 20, n. 8, p. 830-836, 1986.

_____. Air-water phase equilibria of volatile organic solutes. **Journal of the American Water Works Association**, v. 79, n. 5, p. 62-69, 1987.

_____. Gas-and liquid-phase mass transfer resistances of organic compounds during mechanical surface aeration. **Water Research**, v. 23, n. 5, p. 589-601, 1989.

MYERS, T.E. and ZAPPI, M. E. Laboratory evaluation of stabilization/solidification technology for reducing the mobility of heavy metals in New Bedford Harbor Superfund site sediment. In: GILLIAN, T. M.; WILES, C. C. **Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes**, 2nd ed. ASTM STP 1123, West Conshohocken, PA: ASTM International. 1992. p. 304-319.

NAGAI, T.; SUZUKI, N. The radiation-induced degradation of lignin in aqueous solutions. **International Journal of the Applied Radiation Isotopes**, v. 29, p. 255-259, 1978.

NAMKOONG, W.; PARKA, J-S.; VANDERGHEYNSTB, J. S. Biofiltration of gasoline vapor by compost media. **Environmental Pollution**, v. 121, n. 2, p. 181-187, 2003.

NAMKUNG, E.; RITTMAN, B. E. Estimating volatile organic compound emissions from Publicly Owned Treatment Works. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 59, n. 7, p. 670-678, 1987.

NARDI, I.R.; RIBEIRO, R.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. Anaerobic packed-bed reactor for bioremediation of gasoline contaminated aquifers. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 587-592, 2005.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **In situ bioremediation, when does it work?** Washington: National Academy Press, 1993.

NICHOLSON, B.C.; MAGUIRE, B.P.; BURSILL, D. B. Henry's law constants for the trihalomethanes: effect of water composition and temperature. **Environmental Science & Technology**, v.18, p. 518-521, 1984.

NIKNAHAD, H.; SIRAKI, A. G.; SHUHENDLER, A.; KHAN, S.; TENG, S.; GALATI, G.; EASSON, E.; POON, R.; O'BRIEN, P. J. Modulating carbonyl cytotoxicity in intact rat hepatocytes by inhibiting carbonyl-metabolizing enzymes. I. Aliphatic alkenals. **Chemico-Biological Interactions**, v. 143-144, p. 107-117. 2003

NIST Mass Spectra Data Center. Retention indices. In: LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. **NIST Chemistry Web Book**, NIST Standard Reference Database Number 69, Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 2005. Disponível em <http://webbook.nist.gov>. Acesso em 02/11/2007.

NOGAMI, J. S. **Pavimentação de Baixo Custo com Solos Lateríticos**. São Paulo: Vilibor, 1995, p. 5-41.

NOGUEIRA, R. F. P. **Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO₂ e luz solar**. 1995. 87 p.Tese (Doutorado) - Instituto de Química - Unicamp. Campinas. 1995.

NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 895-901, 2000

NORDIC SWAN. **Ecolabelling of Printing Paper. Nordic Ecolabelling Criteria Document. Version 2.5. 1999-2006.** Søborg (Denmark): Nordic Swan. 2000. Disponível em <http://www.ecolabel.dk>. Acesso em 01/10/2005.

NORRIS, R. D., HINCHEE RE, BROWN R, MCCARTY PL, SEMPRINI L, WILSON DH, KAMPBELL M, REINHARD EG, BOUWER R, BORDEN C, VOGEL TM, THOMAS JM, WARD CH (Eds). **Handbook of bioremediation.** Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. 257 p.

NOWAK, O.; SCHWEIGHOFER, P.; SVARDAL, K. Nitrification inhibition: a method for the estimation of actual maximum autotrophic growth rates in activated sludge systems. **Water Science and Technology**, v. 30, n. 6, p. 9-19, 1994.

NOWAK, O.; SVARDAL, K.; SCHWEIGHOFER, P. The dynamic behaviour of nitrifying activated sludge systems influenced by inhibiting wastewater compounds. **Water Science and Technology**, v. 31, issue 2, p. 115-124, 1995.

NRIAGU, J. A silent epidemic of environmental metal poisoning? **Environmental Pollution**, v. 59, p. 139-161.1988.

NYER, E. K. **In Situ Treatment Technology**, Boca Raton: CRC Lewis Publishers, 1996.

O'CONNELL, J. E. Fluidized bed bioreactor for MTBE and TBA in water. In: MAGAR, V. S.; GIBBS, J. C.; O'REILLY, K.; HYMAN, M.; LEESON, A. (Eds). **Bioremediation of MTBE, Alcohols, and Ethers: The Sixth International in Situ and On-Site Bioremediation Symposium.** Columbus, OH: Battelle Press. 2001. p. 91-98. Apresentado no 6º International *in Situ* and On-Site Bioremediation Symposium. San Diego (California), 2001.

O'DONNELL; S. H.; SANGSTAER, D. F. **Principles of radiation chemistry.** London: Edward Arnold. 1970. 176 p.

O'GARA, F. (Coord.) The microbial community of the soil ecosystem. In: **IMPACT Project - Interactions between Microbial inoculants and resident Populations in the rhizosphere of agronomically important Crops in Typical soils.** 1993. Disponível em: <http://www.ucc.ie/impact/agri2f.html>. Acesso em 09/05/2005.

OH, Y.-S.; CHOI, W.-Y.; LEE, Y.-H., CHOI, S.-C, KIM, S.-J., Biological treatment of oil-contaminated sand: comparison of oil degradation based on thin-layer chromatography/flame ionization detector and respirometric analysis, **Biotechnology Letters**, v. 22, p. 595-598, 2000.

OHLEN, K., CHANG, Y.K., HEGEMANN, W., YIN, C.R., LEE, S.T. Enhanced degradation of chlorinated ethylenes in groundwater from a paint contaminated site by two-stage fluidized bed reactor. **Chemosphere**, v. 58, n.3, p. 373–377, 2005.

OLIVEIRA, L. P. **Tratabilidade de solos tropicais contaminados por resíduos da indústria de revestimentos cerâmicos.** 2006. 113 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

OLSON, J. E.; CALLAWAY, T. A. Odor and corrosion in collection systems. **Operations Forum: Water environment Federation**, v. 14, n. 1, p. 25-29, 1997.

OLTHOF, M. Nitrification of coke oven wastewater with high ammonia concentration. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 34., 1979, West Lafayette (Indiana). **Proceedings**. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, Inc., 1980. p. 22-35.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT (OECD). **Activated sludge. Respiration inhibition test. Guidelines for Testing of Chemicals. OECD Method 209**. Paris: OECD. 1984.

ORHON, D.; TALINLI, I.; TUNAY, O. The fate of 2,4-D in microbial cultures. **Water Research**, v. 23, n. 11, p. 1423-1430, 1989.

ORTIZ, I.; MORALES, M.; GOBBÉE, C.; REVAH, S.; GUERRERO, V. M.; SHIFTER, I.; AURIA, R.; PÉREZ, G. A.; GARCIA, L. A. Biofiltration of gasoline VOCs with different support media. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 130, p. 1241-1246, 2000. Apresentado a 91^o Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association, San Diego, 1998.

OWEN, W. F.; STUCKEY, D. C.; HEALY, J. B.; YOUNG, L. Y.; McCARTY, P. L. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. **Water Research**, v. 13, p. 485-492, 1979.

PAGANETO, G.O., CAMPI, F., VARANI, K. Endocrine-disrupting agents on health human tissues. **Pharmacology & Toxicology**, v. 86, p. 24-29. 2000

PAGANO, S.N.; LEITÃO FILHO, H. F.; SHEPHERD, G. J. Estudo fitossociológico em mata mesófila semidecídua no município de Rio Claro, SP. São Paulo. **Revista Brasileira de Botânica**, v. 10, p. 49-61, 1987

PAGE, G. W. **Contaminated sites and environmental cleanup: international approaches to prevention, remediation and reuse**. San Diego: Academic Press, 1997. 212 p.

PAN, B., PING, N., XING, B. Sorption of hydrophobic organic contaminants. **Environmental Science Pollution Research**, v. 15, p. 554-564. 2008

PAPANASTASIOU, A. C.; MAIER, W. J. Kinetics of biodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetate in the presence of glucose. **Biotechnology Bioengineering**, v. 24, p. 2001-2011, 1982.

PARISI, V. **Biología e ecología del suelo**. Barcelona: Editorial Blume, 1979.

PARKER, W. J.; MONTEITH, H. D.; MELCER, H. VOCs in fixed film processes. I. Pilot studies and II: Model studies. **Journal of Environmental Engineering**, v. 122, n. 7, p. 557-570, 1996

PARKER, W. J.; THOMPSON, D.; BELL, J.; MELCER, H. Fate of volatile organic compounds in municipal activated sludge plants. **Water Environment Research**, v. 65, n. 1, p. 58-64, 1993.

PASTORE, E. L., FONTES, R. M. Caracterização e Classificação dos Solos. In: Oliveira, A. M. S.; Brito, S. N. A. (Ed.). **Geologia de Engenharia**. São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, 1998, p. 197-210.

PATNAIK, P.; KHOURY, J. N. Reaction of phenol with nitrite ion: pathways of formation of nitrophenols in environmental waters. **Water Research**, v. 38, p. 206–210, 2004.

PATOCZKA, J., PULLIAM, G. W., CHOWNING, G. L. Determination of toxicity thresholds of industrial wastestreams to activated sludge process using fed batch reactor. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 43., 1988. West Lafayette (Indiana). **Proceedings**. Chelsea (Michigan): Lewis Publishers, Inc., 1989. p. 51-59.

PATTERSON, J. W. **Industrial Wastewater Treatment Technology**. 2nd ed. London: Butterworths, 1985.

PATUREAU, D.; TRABLY, E. Impact of anaerobic and aerobic processes on polychlorobiphenyl removal in contaminated sewage sludge. **Biodegradation**, v. 17, p. 9–17, 2006.

PAULING, L. **The nature of the chemical bond**. New York: Cornell University Press, 1960.

PAVLOVA, A.; IVANOVA, R. Determination of petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in sludge from wastewater treatment basins. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 5, p. 319–323, 2003.

PEARSON, K. On the Coefficient of Radical Likelihood. **Biometrika**, v. 18, p. 105-117. 1926

PELCZAR, M. J., CHAN, E. C. S., NOEL, R. K. **Microbiologia: conceitos e aplicações**. 2^a ed. São Paulo: Makron Books, 1996. v. 2.

PENNA, J. A. **Estudo da metodologia do teste de atividade metanogênica específica**. 1994. 227 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.

PERKOWSKI, J.; KOS, L.; ROUBA, J. Irradiation in industrial waste treatment. **Effluent Water Treatment Journal**, v. 24, n. 9, p. 335-341, 1984.

PETERSON, D. R., STAPLES, C. A. Degradation of phthalate esters in the environment. In: STAPLES, C. A. (Ed.), **The Handbook of Environmental Chemistry**, v. 3, part Q, Berlin: Springer, 2003, p. 85-124.

PETRASEK, A. C.; KUGELMAN, I. J.; AUSTERN, B. M.; PRESSLEY, T. A.; WINSLOW, L.A. Fate of toxic organic compounds in wastewater treatment plants. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 55, n. 10, p. 1286-1296, 1983.

PETROSKY, C. J.; VIDIC, R. D. Use of centrifuge for pretreatment of combined wastewaters from a plasticizers manufacturing facility. **Water Environmental Research**, v. 68, n. 5, 1996.

PETROVIC, M., BARCELÓ, D. Determination of anionic and nonionic surfactants, their degradation products, and endocrine-disrupting compounds on sewage sludge by liquid chromatography/Mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v.72, p. 4560-4567. 2000.

PHILBROOK, D. M.; GRADY, C. P. L. Evaluation of biodegradation kinetics for priority pollutants. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 40., West Lafayette (Indiana), 1985. **Proceedings**. Stoneham, MA: Butterworth Publishers, 1985. p. 795-804

PICCININI, N.; FERRERO, F. Effects of gamma irradiation on the degradation of dyes. In: SYMPOSIUM ON THE USE OF HIGH LEVEL RADIATION IN WASTE TREATMENT STATUS AND PROSPECTS. 1975. Munich (Germany). **Proceedings**. Vienna: International Atomic Energy, 1975. p. 249-264

PICHTEL, J., PICHTEL, T. M. Comparison of solvents for *ex situ* removal of chromium and lead from contaminated soil. **Environmental Engineering Science**, v. 14, n. 2, p. 97-104, 1997.

PICHTEL, J.; VINE, B.; KUULA-VÄISÄNEN, P.; NISKANEN, P. Lead extraction from soils as affected by lead chemical and mineral forms. **Environmental Engineering Science**, v. 18, n. 2, p. 91-98, 2001.

PIEPER, D. H. Aerobic degradation of polychlorinated biphenyls. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 67, p. 170-191, 2005.

PIKAEV, A. K.; MAKAROV, I. E.; CHULKOV, V. N.; BLUDENKO, A. V.; HAN, B.; KYUNG, K. D. **New developments in electron-beam technology for purification of industrial wastes**. Vienna (Austria): IAEA. 1997. 25 p. (Report IAEA Consultants' Meeting on Radiation Degradation of Industrial Wastes).

PIKAEV, A. K.; SHUBIN, V. N. Radiation treatment of liquid wastes. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 24, n. 1, p. 77-97, 1984.

PINCINCE, A. B. Transfer of oxygen and emissions of volatile organic compounds at clarifier weirs. **Research Journal of the Water Pollution Control Federation**, v. 63, n. 2, p. 114-119. 1991.

PINTO, A. S.; SANTIBAÑEZ, S. Previous analysis for the treatment of sewage in the city of Santiago de Chile. In: THE WORLD WATER CONGRESS, 1999. Buenos Aires (Argentina). **Special Subject**. Buenos Aires: IWSA, 1999. p. SS16.1-SS16.4.

PINTO, T. J. A.; VITOLO, M.; TENUTA FILHO, A.; MARDEGAN, Y. M. L. (Org.). **Ciências Farmacêuticas: Sistema de Gestão Ambiental**. 1^a ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A., 2009.

PIOTTO, Z. C. **Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel - Estudo de Caso**. 2003. 379 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

PITTER, P. Determination of biological degradability of organic substances. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 10, n. 3, p. 231-235, 1976.

POLLICE, A.; TANDOI, V.; LESTINGI, C. Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate. **Water Research**, v. 36, n. 10, p. 2541-2546, 2002.

PONOMAREV, A. V.; MAKAROV, I. E.; BLUDENKO, A. V.; MININ, V. N.; KIM, D. K.; HAN, B.; PIKAEV, A. K. Combined electron-beam and coagulation treatment of industrial wastewater with high concentrations of organic substances. **High Energy Chemistry**, v. 33, n. 3, p. 145-149, 1999.

PORTER, S. K.; SCHECKEL, K. G.; IMPELLITTERI, C. A.; RYAN, J. A. Toxic metals in the environment: thermodynamic considerations for possible immobilization strategies for Pb, Cd, As, and Hg. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, n. 34, p. 495-604, 2004.

PRANDI, A.; ROMANO, M.; BOTTARELLI, M.; ARMANINI, S. Trickling filter decontamination of MTBE from groundwater: 15 field applications. In: GAVASKAR, A. R.; CHEN, A. S. C. (Eds). **Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds - 2002: proceedings of the third international conference on remediation of chlorinated and recalcitrant compounds**. Columbus, OH: Battelle Press. 2002. 5 p. CD-ROM. Apresentado no 3º International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Monterey (California), 2002.

PROCTOR, N. H.; HUGHES, J. P. **Chemical hazards of the workplace**. Toronto: Lippincott, 1978.

PRUDEN, A.; SEDRAN, M.; SUIDAN, M.; VENOSA, A. Biodegradation of MTBE and BTEX in an aerobic fluidized bed reactor. **Water Science and Technology**, v. 47, n. 9, p. 123–128, 2003.

PRUDEN, A.; SUIDAN, M.; VENOSA, A.; WILSON, G. J. Biodegradation of methyl tert-butyl ether under various substrate conditions. **Environmental Science and Technology**, v. 35, p. 4235–4241, 2001.

PYZIAC, BRINKMAN. Recycling and re-refining used lubricating oils. **Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers**, p. 339-346, 1993.

QUAGLIANO, J. V.; VALLARINO, L.M. **Química**. 3ª. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1985.

QUEIROZ, L. M. **Estudo da remoção biológica de nitrogênio via nitrito utilizando fenol como fonte de carbono operando um reator em bateladas seqüenciais (SBR) em escala piloto**. 2006. 179p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

_____. **Tratamento de despejo de coqueria via nitrificação/desnitrificação operando um sistema de lodo ativado em bateladas seqüenciais**. 2009. 185 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

QUINCHO, L. C. M. Tratamiento de aguas residuales mediante radiaciones gamma. In: CONGRESO DA ASOCIACION INTERAMERICANA DE INGENIERIA

SANITARIA Y AMBIENTAL, 22. 1990. San Juan (Puerto Rico). **Memorias del XXII Congreso AIDIS Camino al 2000: Forjando Hoy una Mejor Calidad de Vida**. San Juan: AIDIS. 1990. p. 437-458.

RAIJ, B. V.; QUAGGIO, J. A.; CANTARALLA, H. **Análise Química do Solo para Fins de Fertilidade**. Campinas: Fundação Cargill. 1987. 170 p.

RAMIREZ-LOPEZ, E. M.; MONTILLET, A.; COMITI, J.; LE CLOIREC, P. Biofiltration of volatile organic compounds – application to air treatment. **Water Science and technology**, v. 41, n. 12, p. 183–190, 2000.

RANDALL, C. W. The environmental, economic and societal consequences of inadequate nitrogen pollution controls. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 5-6, p. 23 - 33, 2004.

RANDALL, C. W.; BARNARD, J. L.; STENSEL H. D. **Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal**. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1995.

RATHBUN, R. E.; TAI, D. Y.; SHULTZ, D. J.; STEPHENS, D. W. Laboratory studies of gas tracers for reaeration. **Journal of Environmental Engineering Division**, v. 104, n. 2, p. 215-229, 1978.

REED, B.E., CARRIERE, P.C., MOORE, R. Flushing of a Pb (II) Contaminated Soil Using HCl, EDTA, and CaCl₂. **Journal of Environmental Engineering Division**, v. 122, n. 1, p. 48-50, 1996.

REEVE, D. W. System closure, free enterprise and the environmental. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 11, p. 5-10, 1999.

REILAMA, I.; LLOMÄKI, N. Respect for the environment is part of competitiveness – best available technology applied to an old pulp mill at Kaskinen. **Water Science and Technology**, v. 40, issue 11-12, p. 201-206, 1999.

REPETTO, R.; AUSTIN, D. **Coming Clean: Corporate Disclosure of Financially Significant Environmental Risks**. Washington: World Resources Institute (WRI). 2000. Disponível em URL: <http://www.wri.org/wri>. Acesso em 15/07/2002.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE. MINISTÈRE DE L' ECOLOGIE ET DU DEVELOPPEMENT DURABLE. **Pollution des sols**. Basol. 2011. Disponível em <http://basol.environnement.gouv.fr/tableaux/home.htm>. Acesso em 05/01/2011.

RHEE, G. Y.; BUSH, B.; BROWN, M. P.; KANE, M.; SHANE, L. Anaerobic biodegradation of polychlorinated biphenyls in Hudson River sediments and dredged sediments in clay encapsulation. **Water Research**, v. 23, n. 8, p. 957-964, 1989.

RHEE, S.; LEE, J.J.; LEE, S. Nitrite accumulation in a sequencing batch reactor during the aerobic phase of biological nitrogen removal. **Biotechnology Letters**, v. 19, n. 2, p. 195–198, 1997.

RIBEIRO, A. C.; MELLO, J. W. V.; NOVAIS, R. F. Propriedades físico-químicas do solo. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EDUCAÇÃO AGRÍCOLA SUPERIOR. **Fertilidade e manejo do solo**. Brasília: ABEAS, 1996. 54p. (Módulo 3).

RIDENAUER, G. M.; ARMBRUSTER, E. H. Effect of high-level gamma radiation on disinfection of water and sewage. **Journal of the American Water Works Association**, v. 48, p. 671-676, 1956.

RISER-ROBERTS, E. **Bioremediation of petroleum contaminated sites**. Boca Raton, FL.: CRC Press, 1992

RITTMAN, B. E.; LEE, K. C.; SHI, J.; McAVOY, D. C. Modeling nonsteady-state conditions and kinetics of mass transport for hydrophobic compounds in activated-sludge treatment. **Water Environment Research**, v. 75, n. 3, p. 273-280, 2003.

RITTMANN, B. E.; McCARTY, P. L. Utilization of dichloromethane by suspended and fixed-film bacteria. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 39, n. 6, p. 1225-1226, 1980.

RITTMANN, B. E.; TULARAK, P.; LEE, K. C.; FEDERLE, T. W.; ITRICH, N. R.; KAISER, S. K.; SHI, J.; McAVOY, D. C. How adaptation and mass transfer control the biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate by activated sludge. **Biodegradation**, v. 12, n. 1, p. 31-37, 2001.

RIVETT; M. O.; PETTS, J.; BUTLER, B.; MARTIN, I. Remediation of contaminated soil and groundwater: experience in England and Wales. **Journal of Environmental Management**, v. 65, p. 251-268, 2002.

ROBERTS, P. V.; HOPKINS, G. D.; MUNZ, C.; RLOJAS, A. H. Evaluating two-resistance models for air stripping of volatile organic contaminants in a countercurrent, packed column. **Environmental Science & Technology**, v. 19, n. 2, p. 164-173, 1985.

ROBERTS, P. V.; LAVEY, J. A. Energy requirements for air stripping trihalomethanes. **Journal of the American Water Works Association**, v. 77, n. 4, p. 138-146, 1985.

ROBERTS, P. V.; MUNZ, C.; DÄNDLIKER, P. Modeling volatile organic solute removal by surface and bubble aeration. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 56, n. 2, p. 157-163, 1984.

ROBLES-GONZÁLEZ, I. V.; FAVA, F.; POGGI-VARALDO, H. M. A review on slurry bioreactors for bioremediation of soils and sediments. **Microbial Cell Factories**, v. 7, n. 5, p. 2-16, 2008

RODRIGUES, R. R. **Análise de um remanescente de vegetação natural às margens do Rio Passa Cinco, em Ipeúna**. Campinas, 1991. 325 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 1991.

ROGERS, S. T.; PETERSON, D. L.; LAUER, W. C. Organic contaminants removal for potable reuse. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 59, n. 7, p. 722-732, 1987.

ROHRER, D. M. Effects of gamma radiation from ^{60}Co on dilute aqueous solutions of linear alkyl sulfonate surfactants and other organic pollutants. In: SYMPOSIUM ON THE USE OF HIGH LEVEL RADIATION IN WASTE TREATMENT STATUS AND PROSPECTS. 1975. Munich (Germany). **Proceedings**. Vienna: International Atomic Energy, 1975. p. 241-248.

ROMANTSCHUK, M., SARAND, I., PETÄNEN, T., PELTOLA, R., JONSSON-VIHANNE, M., KOIVULA, T., YJÄLÄ, K., HAAHTELA, K. Means to improve the effect of *in situ* bioremediation of contaminated soil: an overview of novel approaches. **Environmental Pollution**, v. 107, p. 179-185, 2000.

ROOK, J. J. Chlorination of fulvic acids in natural waters. **Environmental Science and Technology**, v. 11, p. 478-82, 1977

ROOTE, D. S. ***In situ* flushing: technology overview**. Pittsburgh: Ground-water Remediation Technologies Analysis Center, 1997. (Report TO-97-02).

RÖS, M. **Respirometry of activated sludge**. Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing Company, 1993.

ROSLEV, P., MADSEN, P., THYME, J., HENRIKSEN, K. Degradation of phthalate and di(2-ethylhexyl)phthalate by indigenous and inoculated microorganisms in sludge-amended soil. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 64, p. 4711-4719, 1998.

ROULIER, M.; RYAN, J.; HOUTHOOFD, J.; PAHREN, H.; CUSTER, F. In place treatment of contaminated soil at superfund sites: a review. In: ANNUAL RESEARCH SYMPOSIUM, 15., 1989, Cincinnati, OH. **Remedial Action, Treatment and Disposal of Hazardous Waste. Proceedings of the Fifteenth Annual Research Symposium**. Cincinnati, OH: USEPA, 1989 (EPA/600/9-90/006). p. 515-525

ROY, K. A. High-speed electrons race toward water cleanup. **Hazmat World**. p. 47-50, 1990.

ROZICH, A. F.; CASTENS, D. J. Inhibition kinetics of nitrification in continuous-flow reactors. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 58, n. 3, p. 220-226, 1986.

RULKENS, W.H., GROTENHUIS, J.T.C., TICHÝ, R. Methods for cleaning contaminated soils and sediments. In: SALOMONS, W., FÖRSTNER, U., MADER, P. (Eds.). **Heavy metals problems and solutions**. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995. p. 165-186.

SAÉZ, P. B.; RITTMANN, B. E. Biodegradation kinetics of 4-chlorophenol, an inhibitory co-metabolite. **Research Journal of the Water Pollution Control Federation**, v. 63, n. 6, p. 838-847, 1991.

SAKUMOTO, A.; MIYATA, T. Treatment of wastewater by a combined technique of radiation and conventional method. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 24, n. 1, p. 99-115, 1984.

SALAS, H. J.; MUÑOZ, A. F. **Manual de evaluación y manejo de sustancias tóxicas en aguas superficiales**. Lima (Peru): CEPIS, 1987, 1988, 1990. 7v. Disponível em <http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsaca/e/fulltext/manueval.html>. Acesso em 28/07/2000

SALOMÃO, F. X. T.; ANTUNES, F. S. Solos em Pedologia. In: OLIVEIRA, A. M. S.; BRITO, S. N. A. (Ed.). **Geologia de Engenharia**. São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, 1998. p. 87-99.

SAMPAIO, A. O.; OLIVEIRA, M. E. T.; BOCCHIGLIERI, M. M. Avaliação de metodologia para controle do recebimento de efluentes não domésticos no sistema público de esgotos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 20., 1999. Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. p. 668-75

SANCHEZ, P.S.; COIMBRAO, C.A.; COELHO, M.C.L.; VALENT, G.U.; SATO, M.I.Z.; MARTINS, M.T. Assessment of mutagenic activity in drinking water from São Paulo city, Brazil. **Environmental Toxicology and Water Quality: an International Journal**, v. 7, p. 141-55, 1992.

SAND, W.; GEHRKE, T.; JOZSA, P. G.; SCHIPPERS, A. (Bio)chemistry of bacterial leaching: direct vs. indirect bioleaching. **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 159-175, 2001.

SÁPIA, P. M. A. **Proposta de critérios de recebimento de efluentes não domésticos para o sistema público de esgotos da Região Metropolitana de São Paulo**. 2000. 302 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

SAPONARO, S.; BONOMO, L.; PETRUZZELLI, G.; ROMELE, L.; BARBAFIERI, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) slurry phase bioremediation of a manufacturing gas plant (MGP) site aged soil. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 135, n. 1-4, p. 219-236, 2002.

SARFARAZ, S.; THOMAS, S.; TEWARI, U. K.; IYENGAR, L. Anoxic treatment of phenolic wastewater in sequencing batch reactor. **Water Research**, v. 38, n. 4, p. 965-971, 2004.

SAWAMURA, M. Y. **Desemulsificação de águas residuárias de indústrias de refino de óleo lubrificante: estudo de caso**. 1997. 220 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

SAWYER, C. N.; LACKEY, J. B.; LORENZ, A. T. **Investigation of odor nuisance occurring in the Madison lakes particularly lakes Monona, Waubesa, and Kegonsa, from July 1942 to July 1943**. Madison- Wiscosin, 1943. (Report of Governor's Committee).

_____. **Investigation of odor nuisance occurring in the Madison lakes particularly lakes Monona, Waubesa, and Kegonsa, from July 1943 to July 1944.** Madison- Wiscosin, 1945. (Report of Governor's Committee).

SAWYER, C. N.; McCARTY, P.L. **Chemistry for sanitary engineers.** New York: McGraw-Hill, 1992.

SCHENEUNERT, I., VOCKEL, D., SCHIMITZER, J., KORTE, F. Biomineralization rates of ^{14}C -labelled organic chemicals in aerobic and anaerobic suspended soil, **Chemosphere**, v. 16, p. 1031-1041. 1987.

SCHNOOR, J. L. **Phytoremediation of soil and groundwater.** Pittsburgh: Ground-water Remediation Technologies Analysis Center, 2002. (Technology evaluation Report TE-02-01)

SCHULTE, P.; BAYER, A.; KUHN, F.; LUY, T.; VOLKMER, M. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ processes for the oxidation of hazardous wastes. **Ozone Science & Engineering**, v. 17, p. 119-134, 1995.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental organic chemistry.** 2nd ed., New Jersey: John Wiley & Sons inc., 2003.

SCOW, K. M., ALEXANDER, M. Effect of diffusion on the kinetics of biodegradation: experimental results with synthetic aggregates. **Journal Soil Science Society of America**, v. 56, p. 128-34, 1992.

SEDLUKHO, Y.P. Application of new coalescence method for treatment of emulsified petroleum products wastewater. **Water Science Technology**, v. 24, n.7, p. 261-268, 1991.

SEEGER, H The history of German waste water treatment. **European Water Management**, v.2, n.5, p. 51-56, 1999.

SEMPLE, K. T.; MORRISS, A. W. J.; PATON, G. I. Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamentals concepts and techniques for analysis. **European Journal of Soil Science**, v. 54, p. 809-18, 2003

SEXTON, W. A. **Chemical constitution of biological activity.** Princeton, New Jersey: Van Nostrand Co., 1963.

SHAILJA, S., MOHAN, S. V., KRISHNA, M. R., SARMA, P. N. Degradation of di-ethylhexyl phthalate (DEHP) in bioslurry phase reactor and identification of metabolites by HPLC and MS. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 62, p. 143-152, 2008.

SHANKER, R., RAMAKRISHNA, C., SETH, P. K. Degradation of some acid esters in soil, **Environmental Pollution**, v. 39A, p. 1 – 7, 1985.

SHEN, D.; LIU, X.; HE, Y. Studies on adsorption, desorption and biodegradation of pentachlorophenol by the anaerobic granular sludge in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. **Journal of Hazardous Materials**, B125, p. 231-236, 2005.

SIENKO, M. J.; PLANE, R. A. **Química**. Tradução de Ernesto Giesbrecht; Lélia Mennucci e Astréa Mennucci Giesbrecht. 4^a ed. São Paulo: Editora Nacional. 1974. 650 p.

SILVA, A. L. B. **Caracterização ambiental e estudo do comportamento do chumbo, zinco e boro em área degradada por indústrias cerâmicas – Região dos Lagos de Santa Gertrudes, SP**, 2001. 229 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

SILVA, C. M.; CARNEIRO, E. V. Avaliação e melhoria do sistema de tratamento biológico do licor amoniacal da Açominas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 17. 1993. Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: ABES. 1993. p. 488-499.

SILVA, D. D. **Remoção de nitrogênio pela via curta de lixiviado de aterro sanitário operando um reator em bateladas sequenciais (SBR)**. 2009. 163p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

SILVA, F. C. **Manual de análise química de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília: Embrapa, 1999.

SILVA, M. R.; COLODETTE, J. L. Mill experience using a hot acid stage for eucalyptus Kraft pulp bleaching. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE. 2002, Portland, OR. **Proceedings**. Atlanta, GA: TAPPI Press. 2002. p. 287-297

SILVA, M. R.; PEIXOTO, M. A. L.; ZOLIO, A.; TONELLI, E. C. **Improvements in the bleach plants – VCP Case**. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE. 2000, Halifax (Canada). **Proceedings**. Montreal (Canada): Pulp and Paper Technical Association of Canada. 2000. p. 231-238

SILVERMAN, M. P.; LUNDGREN, D. G. Studies on the chemoautotrophic iron bacteria *Ferrobacillus ferrooxidans*. An improved medium and a harvesting procedure for security high cell yields. **Journal Bacteriology**, v. 77, p. 642-647, 1959.

SINGH, A.; SAGERT, N. H.; BORSA, J.; SINGH, H. BENNETT, G. S. The use of high-energy radiation for the treatment of wastewater: a review. In: SYMPOSIUM ON WASTEWATER TREATMENT, 8., 1985. Montreal. **Proceedings**. Quebec: Environment Canada. 1985. p. 191-209.

SINGH, H.; SINGH, A. Effect of gamma radiation on E. coli ribosomes II. Efficiencies of inactivation by free radicals. **International Journal of the Radiation Biology and Related Studies in Physics, Chemistry, and Medicine**, v. 44, p. 607-613, 1983.

SLABBERT, J. L.; VENTER, E. A. Biological assays for aquatic toxicity testing. **Water Science Technology**, v. 39, n. 10-11, p. 367-373, 1999.

SMITH, F. G. W.; WILLIAMS, R. H.; DAVIS, C. C. An ecological survey of the subtropical inshore waters adjacent to Miami. **Ecology**, v. 31, p. 119-146. 1950.

SMOLENSKI, W. J.; SUFLITA, J. M. Biodegradation of cresol isomers in anoxic aquifers. **Applied and Environmental Microbiology**, v.53, n.4, p. 710-716, 1987.

SODEBERG, C. A. P. Programa de pretratamiento para descargas industriales. **Ingenieria Sanitaria**, v. XLIV, n. 1-2, p. 86-88, 1990.

SOLO-GABRIELE, H.M.; NEUMEISTER, S. US Outbreaks of *Cryptosporidiosis*. **Journal of the American Water Works Association**, v. 88, n. 9, p. 76-86, 1996

SOLYOM, P. Industrial experiences with Toxiguard, a toxicity monitoring system. **Progress in Water Technology**, v. 9, p. 193-198, 1977.

SPIRO, T. G.; STIGLIAMI, W. M. **Environmental issues in chemical perspective**. New York: State University of New York Press, 1980.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1989.

SPÓSITO, R. D. **Definição de alternativas de pré-tratamento de efluentes não domésticos em sistemas públicos de esgotos, utilizando o teste de avaliação da toxicidade refratária**. 2006. 221 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

SPRINGER, A. M. **Industrial environmental control: pulp and paper industry**. Norcross, GA: Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Water Quality Committee. 1993. 699 p.

SRINATH, T.; VERNA, T.; RAMTEKE, P.W.; GARG, S.K. Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria. **Chemosphere**, v. 48, issue 4, p. 427-35, 2002.

SRIVATSA, S.R.; ZUERNER, E.C. Process controller for treating waste oils in automotive waste treatment plants. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 39., 1984. West Lafayette (Indiana). **Proceedings**. Stoneham, MA: Butterworth Publishers, 1985. p. 27-35.

STANGENBERG, M. The problem of phosphorus in the control of pollution of surface waters. **Archiv für Hydrobiologie**, v. 38, p. 148, 1941.

STAPLES, C. A., PARKERTON, T.F., PETERSON, D. R. A risk assessment of selected phthalate esters in North American and Western European surface waters, **Chemosphere**, v. 40, p. 885-91. 2000

STAPLES, C. A., PETERSON, D. R. Degradation of phthalate esters in the environment. **The Handbook of Environmental Chemistry**, v. 3, p. 85-124, 2003.

STAPLES, C. A.; PETERSON, D. R.; PARKERTON, T. F.; ADAMS, W. J. The environmental fate of phthalate esters: a literature review. **Chemosphere**, v. 35, n. 4, p. 667-749, 1997.

STEED, V. S.; SUIDAN, M. T.; GUPTA, M.; MIYAHARA, T.; ACHESON, C. M.; SAYLES, G. D. Development of a sulfate-reducing biological process to remove

heavy metals from acid mine drainage. **Water Environment Research**, v. 72, n. 5, p. 530-535, 2000.

STEELE, M.C.; PICHTEL, J. *Ex-situ* remediation of a metal-contaminated Superfund soil using selective extractants. **Journal of Environmental Engineering Division**, v. 124, n. 7, p. 639-645, 1998.

STEFFAN, R. J.; VAINBERG, S.; CONDEE, C. W.; MCCLAY, K. Biotreatment of MTBE with a new bacterial isolate. In: WICKRAMANAYAKE, G. B.; GASVASKAR, A. R.; ALLEMAN, B. C.; MAGAR, V. S. **Bioremediation and Phytoremediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds: Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds**. Columbus, OH: Battelle Press, 2000. p. 165-173. Apresentado no 2º International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey (California), 2000.

STEPHENSON, R. L.; COOKE, P. E.; CHEN, H. C. T. Relating theory to practice in the design of water reclamation facilities for enhanced on recovery steam flood facilities. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 39., West Lafayette (Indiana), 1984. **Proceedings**. Stoneham, MA: Butterworth Publishers, 1985. p. 7-14.

STEVENS, A. A.; MOORE, L. A.; MILTNER, R. I. Formation and control of non-trihalomethane disinfection by-products. **Journal of the American Water Works Association**, v. 81, n. 8, p. 54-60, 1989.

STEVENSON, D.G. **Water treatment unit processes**. 474 p. London: Imperial College Press. 1997

STOSS, F. W.; FABIAN, C. A. **Love canal: reminder of why we celebrate earth day**. Chicago: Issues in Science and Technology Librarianship, n. 26, 2000.

STOVER, E. L.; KINCANNON, D. F., Biological treatability of specific organic compounds found in chemical industry wastewaters, **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 55, n. 1, p. 97-109, 1983.

STRAND, S. E.; WODRICH, J. V.; STENSEL, H. D. Biodegradation of chlorinated solvents in a sparged, methanotrophic biofilm reactor. **Research Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 63, n. 6, p. 859-67, 1991.

STRINGFELLOW W. T.; HINES R. D.; COCKRUM D. K.; KILKENNY S. T. Factors influencing biological treatment of MTBE in fixed film reactors. In: WICKRAMANAYAKE, G. B.; GASVASKAR, A. R.; ALLEMAN, B. C.; MAGAR, V. S. **Bioremediation and Phytoremediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds: Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds**. Columbus, OH: Battelle Press, 2000. p. 175-179. Apresentado no 2º International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey (California), 2000.

STRLIC, M.; KOLAR, J; PIHLAR, B. The effect of metal ion, ph and temperature on the yield of oxidizing species in a Fenton-like system determined by aromatic hydroxylation. **Acta Chimica Slovenica**, v. 46, n. 4, p. 555 - 566, 1999.

STRÖMBERG, L.; MÖRCK, R.; SOUZA, F.; DAHLMAN, O. Effects of internal process changes and external treatment on effluent chemistry. p. 3-19. In: SERVOS, M. R. **Environmental fate and effects of pulp and paper mill**. Boca Raton: CRC Press. 1996. 720 p.

STRUIJS, J.; STOLTENKAMP, J.; VAN DE MEENT, D. A spreadsheet-based box model to predict the fate of xenobiotics in a municipal wastewater treatment plant. **Water Research**, v. 25, n. 7, p. 891-900, 1991.

STUCKEY, D. C.; OWEN, W. F.; MCCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. Anaerobic toxicity evaluation by batch and semi-continuous assays. **Journal of the Water Pollution Control Federation**, v. 52, n. 4, p. 720-729, 1980.

STUMM, W. **Chemistry of the solid-water interface: Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems**. Massachusetts: Wiley-Interscience. 1992. 428p.

STURGES JR, S. G.; MCBETH JR, P.; PRATT, R. C. Performance of soil flushing and groundwater extraction at the United Chrome Superfund site. **Journal of Hazardous Materials**, v. 29, p. 59-78, 1991.

SUN, H.; ZHAN, Y.; ZHAN, M.; LIU, F. Synthesis of highly efficient demulsifier and its application. **Journal of East China Institute of Chemical Technology**, v.16, n.5, p. 545-550. 1990.

SUTHERSAN, S.; GANCZARCZYK, J.J. Inhibition of nitrite oxidation during nitrification – some observations. **Water Pollution Research Journal of Canada**. v. 21, n. 2, p. 257-267, 1986.

SUZUKI, N.; NAGI, T.; HOTTA, H.; WASHINO, M. The radiation-induced degradation of azo dyes in aqueous solutions. **International Journal of the Applied Radiation Isotopes**, v. 26, p. 727-730, 1975.

SWANSON, W. J.; LOEHR, R. C. Biofiltration: fundamentals, design and operations principles, and applications. **Journal of Environmental Engineering**, v. 123, n. 6, p. 538–546, 1997.

SWARTJES, F. A. **Variation in calculated human exposure**. Bilthoven, BA: National Institute for Public Health and the Environmental. 2002. 122 p. (RIVM report 711701030)

SWISHER, R. D. **Surfactant biodegradation**. Surfactant Science Series, v. 18, New York: Marcel Dekker, 1987.

SYDNEY WATER. **Acceptance standards and charging rates 2007-2008**. Sydney: Sydney Water, 2008. Disponível em http://www.sydneywater.com.au/Publications/_download.cfm?DownloadFile=FactSheets/TradewasteAcceptanceStandardsAndChargingRates.pdf. Acesso em 01/05/2008.

SYMONS, J. M.; BELLAR, T. A.; CARSWELL, J. K.; DeMARCO, J.; KROPP, K. L.; ROBECK, G. G.; SEEGER, D. R.; SLOCUM, C. J.; SMITH, B. L.; STEVENS, A. A.

National organics reconnaissance survey for halogenated organics in drinking water. **Journal of the American Water Works Association**, v. 67, n. 11, p. 634-647, 1975.

TABAK, H. H.; QUAVE, S. A.; MASHNI, C. I.; BARTH, E. F. Biodegradability studies with organic priority pollutant compounds. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 53, n. 10, p. 1503-1518, 1981.

TAKAHASHI, A. **Sulfetos em interceptores de esgotos: ocorrência, medidas preventivas e corretivas**. 1983. 108p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1983.

TAKEHISA, M.; ARAI, H.; ARAI, M.; MIYATA, T.; SAKUMOTO, A.; HASHIMOTO, S.; NISHIMURA, K.; WATANABE, H.; KAWAKAMI, W.; KURIYAMA, I. Inhibition of trihalomethane formation in city water by radiation-ozone treatment and rapid composting of radiation disinfected sewage sludge. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 25, n. 1-3, p. 63-71, 1985.

TAKEHISA, M.; SAKUMOTO, A. Radiation treatment of waste water. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INDUSTRIAL APPLICATION OF RADIOISOTOPES AND RADIATION TECHNOLOGY. 1981. Grenoble (France). **Proceedings Series (International Atomic Energy Agency)**. Vienna: International Atomic Energy Agency. 1982. p. 217-233

TAMURA, T. **Environmental management systems. Technical workbook on environmental management tools for decision analysis**. Osaka (Japan). UNEP. 1999 Disponível em <http://www.unep.or.jp/ietc/supportingtools/ems/index.asp>. Acesso em 16/09/2002.

TATA, P.; WITHERSPOON, J.; HING, C. L. **VOC emissions from wastewater treatment plants: characterization, control, and compliance**. Boca Raton: CRC Press Company. 2003

TEEL, A. L.; WARBERG, C. R.; ATKINSON, D. A.; WATTS, R. J. Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene. **Water Research**, v. 35, issue 4, p. 977-984, 2001.

TEIXEIRA, C. P. A. B. **Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados**. 2002. 165 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2002.

TEIXEIRA, N. N. **Influência dos detergentes sintéticos biodegradáveis no processo de lodos ativados tratando esgotos predominantemente domésticos**. 1987. 278 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1987.

TEMPLETON, L. L.; GRADY, C. P. L. Effect of culture history on the determination of biodegradation kinetics by bath and fed-batch techniques. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 60, n. 5, p. 651-658, 1988.

THE EUROPEAN CHEMICAL INDUSTRY COUNCIL (CEFIC) - **Responsible care-health, safety and environmental reporting guidelines**. Bruxelas: CEFIC. 1998. Disponível em URL: <http://www.cefic.org>. Acesso em 15/09/2002.

THE SOCIETY FOR APPLIED ANTHROPOLOGY (TSFAA). **Case study one: Love Canal Superfund site**. Niagara Falls, New York. Draft. SFAA Project, Townsend, 2001.

THOM, J. E.; BYERS, W. D. Limitations and practical use of a mass transfer model for predicting air stripper Performance. **Environmental Progress**, v.12, issue 1, p. 61-66, 1993.

TODAR, K. Nutrition and Growth of Bacteria. In: **The New Microbial World - a website devoted to microbial sciences**. Madison, WI: University of Wisconsin-Madison. Department of Bacteriology. 2009. Disponível em: <http://textbookofbacteriology.net/themicrobialworld/nutgro.html>. Acesso em 13/05/2009.

TOH, S. K.; ASHBOLT, N. J. Adaptation of anaerobic ammonium-oxidizing consortium to synthetic coke-ovens wastewater. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 59, p. 344-352, 2002.

TORTORA, G. J. FUNKE, B. R., CASE, C. L. **Microbiologia**. Porto Alegre: Artmed, 2000.

TRABLY, E.; PATUREAU, D. Successful treatment of low PAH-contaminated sewage sludge in aerobic bioreactors. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 13, n. 3, p. 170 – 176, 2006.

TRIBUTSCH, H. Direct versus indirect bioleaching. **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 177-185, 2001.

TRUMP, J. G. Energized electrons tackle municipal sludge. **American Scientist**, v. 69, n. 3, p. 276-284, 1981.

TRUMP, J. G.; WRIGHT, K. A.; FERNALD, R. A.; DANFORTH, J. L.; SHAH, D. N. Electron treatment of municipal sewage effluents. In: Water Reuse Symposium, 2., 1981. Washington, DC. **Proceedings**. Denver, CO: AWWA Research Foundation, v. 1, p. 1528-1539.

TSIVOGLIOU, E. C.; O'CONNELL, R. L.; WALTER, C. M.; GODSIL, P. J.; LOGSDON, G. S. Tracer measurements of atmospheric reaeration – I. Laboratory studies. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 37, n. 10, p. 1343-1362, 1965.

TUNDISI, J.G. **Água no século XXI: enfrentando a escassez**. 2^a.ed. São Carlos: RiMa, IIE. 2005.

TURK, O.; MAVINIC, D.S. Maintaining nitrite build-up in a system acclimated to free ammonia. **Water Research**, v. 23, n. 11, p. 1383-1388, 1989.

TURTIN, I.; VATANSEVER, A.; SANIN, F. D. Phosphorus deficiency and sludge bulking. **Environmental Technology**, v. 27, p. 613-621, 2006.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). Persistent Organic Pollutants. Paris: UNEP, s. d. Disponível em: <http://www.chem.unep.ch/Pops/default.htm>. Acesso em 04/05/2009

_____. **International environmental governance. Report of the executive director.** Paris (France): UNEP. 2001a.

_____. **Cleaner production assessment in industries.** Paris (France): UNEP. 2001b. Disponível em URL: <http://www.unipie.org/>. Acesso em 10/09/2001.

UNITED STATES ARMY ENVIRONMENTAL CENTER (USAEC). ***In situ* electrokinetic remediation for metal contaminated soils.** ABERDEEN PROVING GROUND, MD: USAEC. 2003a. Disponível em: <http://aec.army.mil/usaec/technology/cleanup04a.html>. Acesso em: 29 set. 2003.

_____. **Phytoremediation of lead-contaminated soil.** ABERDEEN PROVING GROUND, MD: USAEC. 2003b. Disponível em: <http://aec.army.mil/usaec/technology/cleanup04a.html>. Acesso em: 29 set. 2003.

UNITED STATES DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Toxicological profile for di(2-ethylhexyl)phthalate,** Atlanta, GA.: ATSDR. 2002.

_____. **Toxicological profile for hydrogen sulfide.** 253 p. Atlanta, GA: ATSDR. 2006

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Waste treatment. Upgrading metal finishing facilities to reduce pollution.** Washington, DC: USEPA, 1973.

_____. **New Orleans area water supply study.** Lower Mississippi River Facility, Slidell, L.A., Washington, DC: USEPA, 1974. (Draft Analytical Report).

_____. Office of Research and Development. **Treatability manual.** Washington, DC: USEPA, 1980. Vol. I a V.

_____. Effluents Guidelines Division. **Fate of priority pollutants in publicly owned treatment works.** Washington, DC: USEPA, 1982, v. 1-2. (Final report).

_____. Effluents Guidelines Division. **Development document for effluents limitations guidelines. New source performance standards for the metal finishing. Point source category.** Washington, DC: USEPA, 1983. 140 p. (EPA-440-1-83-091).

_____. Office of Water Enforcement and Permits. **Environmental regulations and technology: the national pretreatment program.** Washington, DC: USEPA, 1986a.

_____. Office of Water Regulations and Standards. **Report to Congress on the discharge of hazardous wastes to publicly owned treatment works.** Washington, DC: USEPA, 1986b.

_____. Industrial Technology Division. **Development document for effluent limitations guidelines and standards for the organic chemicals, plastics and synthetic fibers. Point source category.** Washington, DC: USEPA, 1987a. Vol. I e II.

_____. Office of Wastewater Management. **Guidance manual on the development and implementation of local discharge limitations under the Pretreatment Program.** Washington, DC: USEPA, 1987b. (EPA 333-B-87-202).

_____. **EPA Superfund record decision: Lipari landfill.** Washington, DC: USEPA. 1988. (EPA/ROD/R02-88/074). Disponível em: <<http://www.epa.gov/superfund/sites/rods/fulltext/r0288074.pdf>>. Acesso em 03/10/2003.

_____. Office of Emergency and Remedial Response. **Risk assessment guidance for Superfund**, v. I e v. II. Environmental evaluation manual. Interim final. Washington, DC: USEPA, 1989a.

_____. Office of Research and Development. **Toxicity Reduction Evaluation Protocol for Municipal Wastewater Treatment Plants.** Washington, DC: USEPA, 1989b.

_____. Office of Solid Waste and Emergency Response. **Interim final guidance for soil ingestion rates.** Washington, DC: USEPA. 1989c. (OSWER Directive 9850.4).

_____. Office of Health and Environmental Assessment. **Exposure Factors Handbook.** Washington, DC: USEPA. 1989d. (EPA/600/8-89/043).

_____. **Stabilization/Solidification of CERCLA and RCRA Wastes.** Washington, DC: USEPA. 1989e.

_____. **Guide for conducting treatability studies under CERCLA: soil washing. Interim guidance.** Washington, DC: USEPA. 1991a. (EPA/540/2-91/020A). Disponível em: <http://www.epa.gov/tio/download/remed/5402-91020a-s.pdf>. Acesso em 25/09/2006.

_____. Office of Water Enforcement and Permits. **Technical support document for water quality-based toxics control.** Washington, DC: USEPA. 1991b. (EPA/505-2-90-001)

_____. **Groundwater Monitoring: Draft Technical Guidance.** Washington, DC: USEPA. 1992a. (PB93-139350).

_____. **Guidance to protect POTW workers from toxic and reactive gases and vapors.** Washington, DC: USEPA. 1992b. EPA 812-B-92-001.

_____. **Selecting remediation techniques for contaminates sediment.** Washington, DC: USEPA. 1993a. (EPA/823/B93/681). Disponível em: <http://www.epa.gov/waterscience/library/sediment/remediation.pdf>. Acesso em 24/05/2003.

_____. Office of Solid Waste and Emergency Response. **Guide for conducting treatability studies under CERCLA. Biodegradation remedy selection. Interim guidance.** Washington, DC: USEPA. 1993b. (EPA/540/R-93/519a). Disponível em <http://www.epa.gov/superfund/policy/remedy/pdfs/540r-93519a-s.pdf>. Acesso em 25/05/2000.

_____. Office of Research and Development. **Guides to pollution prevention. Municipal pretreatment programs.** Washington, DC: USEPA. 1993c. 39 p. (EPA/625/R-93/006)

_____. **Soil washing at the king of Prussia Technical Corporation Superfund site: cost and performance report.** Washington, DC: USEPA. 1995a. Disponível em: <http://www.epa.gov/IRIS/subst/0426.htm>. Acesso em: 25/09/2006

_____. **Decision marker's guide to solid waste management.** Cap. 7, v. 2. Washington, DC: USEPA. 1995b. (EPA-530-R-095-023). Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer/non-hw/muncpl/dmg2.htm>. Acesso em 10/05/2003.

_____. **Parsons Chemical/ETM Enterprises Superfund Site: cost and performance report.** Washington, DC: USEPA. 1995c. Disponível em: <http://www.epa.gov/tio/download/remed/parsons.pdf>. Acesso em: 01/09/2006.

_____. Office of Research and Development. **Principles and practices of bioventing.** Manual. Washington, DC: USEPA, 1995d. (EPA/540/R-95-534a).

_____. PRELIM. Version 5.0. Washington, DC: USEPA, 1996a. 1 CD-ROM.

_____. Office of Solid Waste and Emergency Response. **Soil screening guidance: technical background document.** Washington, DC: USEPA. 1996b. (EPA 540/R-95/128).

_____. **A citizen's guide to soil vapor extraction and air sparging.** Washington, DC: USEPA. 1996c. (EPA 542-F-96-008). Disponível em: <http://www.epa.gov/swertio1/download/citizens/citsve.pdf>. Acesso em: 10/05/2003.

_____. **SW-846 Manual - Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods.** Washington, DC: USEPA. 1996d. Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/sw846.htm>. Acesso em 02/08/2008.

_____. **Operation and maintenance of wastewater collection systems: A field study training program.** 5th ed. California, CA: USEPA, 1996e. v. 1 e v.2.

_____. **Inorganics by ICP – Atomic Emission Spectroscopy – Método 6010B,** Washington, DC: USEPA. 1996f.

_____. **Method 3050b. Acid digestion of sediments, sludges, and soils,** 12 p., Washington, DC: USEPA. 1996g. Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3050b.pdf>. Acesso em 25/11/2003.

_____. **Engineering forum issue paper: thermal desorption implementation issues.** Washington, DC: USEPA. 1997a. (EPA/540/F-95/031). Disponível em: <http://www.epa.gov/tio/download/remed/tdissue.pdf>. Acesso em 25/09/2006.

_____. **Recent developments for *in situ* treatment of metal contaminated soils.** Washington, DC: USEPA. 1997b. (EPA/68-W5-0055). Disponível em: <http://www.epa.gov/swertio1/download/remed/metals2.pdf>. Acesso em 08/09/2006

_____. **Technology alternatives for the remediation of soils contaminated with As, Cd, Cr, Hg and, Pb.** Washington, DC: USEPA. 1997c. (EPA/540-S-97-500). Disponível em: <http://www.epa.gov/swertio1/download/remed/tdtchalt.pdf>. Acesso em 08/09/2006.

_____. **Ecological risk assessment guidance for Superfund. Process for designing and conducting ecological risk assessments. Interim Final.** Washington, DC: USEPA. 1997d, (EPA 540-R-97-006). Disponível em <http://www.epa.gov>. Acesso em 16/12/2006.

_____. **Arlington blending & packaging superfund site amended record of decision.** Washington, DC: USEPA. 1997e. (AMD/R04-97/183). Disponível em: <http://www.epa.gov/superfund/sites/rods/fulltext/a0497183.pdf>. Acesso em 02/09/2006.

_____. Office of Compliance Sector Notebook Project. **Profile of the plastic resin and manmade fiber industries.** Washington, DC: USEPA, 1997f.

_____. Technology Transfer Network. 1997 Air Biotreatment Meeting – USEPA_NC. A government/industry/academia partnership. 1997. North Carolina. **Abstracts.** Washington, DC: USEPA, 1997g. Disponível em <http://www.epa.gov/ttn/atw/bio/biomeeting1.pdf>. Acesso em 02/06/2010.

_____. **ISO 14001: a discussion of implications for pollution prevention.** Washington, DC: USEPA. 1998

_____. Office of Wastewater Management. **Introduction to the National Pretreatment Program.** Washington, DC: USEPA, 1999a.

_____. Office of Wastewater Management. **Toxicity reduction evaluation guidance for municipal wastewater treatment plants.** Washington: USEPA, 1999b.

_____. Office of Solid Waste and Emergency Response. **Ecological risk assessment and risk management principles for Superfund sites.** Washington, DC: USEPA. 1999c. Disponível em <http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/ecorisk/pdf/final99.pdf>. Acesso em 17/12/2006

_____. Office of Water. **The history of drinking water treatment.** Washington, DC: USEPA, 2000a. (EPA-816-F-00-006).

_____. **Integrated environmental management systems. Implementation guide.** Washington, DC: USEPA. 2000b. Disponível em <http://www.epa.gov/dfe>. Acesso em 30/11/2001.

_____. **Solidification/Stabilization use at Superfund sites.** Washington, DC: USEPA. 2000c. (EPA/542-R-00-010). Disponível em: http://www.epa.gov/swertio1/download/remed/ss_sfund.pdf. Acesso em 23/09/2006.

_____. Office of Solid Waste and Emergency Response. **A citizen's guide to soil vapor extraction and air sparging.** Washington, DC: USEPA. 2001a. (EPA 542-F-01-006). Disponível em: <http://www.epa.gov/tio/download/citizens/citsve.pdf>. Acesso em 10/05/2003.

_____. **Phytoremediation of contaminated soil and ground water at hazardous waste sites.** Washington, DC: USEPA. 2001b. (EPA/540/S-01/500). Disponível em: http://www.epa.gov/ada/download/issue/epa_540_s01_500.pdf. Acesso em 16/10/2003.

_____. **Lipari landfill.** Washington, DC: USEPA. 2002a. Disponível em: <http://www.epa.gov/superfund/sites/nplfs/fs0200557.pdf>. Acesso em 22/09/2006.

_____. **Arsenic treatment technologies for soil, waste, and water.** Washington, DC: USEPA. 2002b. (EPA/542-R-02-004). Disponível em: http://www.epa.gov/tio/download/remed/542r02004/arsenic_report.pdf. Acesso em 02/10/2003.

_____. **How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites.** Washington: USEPA. 2003a. (EPA/510/B-95/007). Disponível em: <http://www.epa.gov/swerust1/cat/landfarm.htm>. Acesso em 10/05/2003.

_____. **Lead compounds.** Washington, DC: USEPA. 2003b. Disponível em: <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/lead.html>. Acesso em 10/07/2006.

_____. **Letterkenny army depot superfund site: results detailed information.** Washington, DC: USEPA. 2003c. Disponível em: <http://cfpub.epa.gov/asr/detail.cfm?opnameid=3039&siteid=48817&specificid=33>. Acesso em 23/09/2006.

_____. **Cape fear wood preserving: results detailed information.** Washington, DC: USEPA. 2003d. Disponível em: <http://cfpub.epa.gov/asr/detail.cfm?opnameid=3215&siteid=7942&specificid=33>. Acesso em 23/09/2006.

_____. **Cleaning up the Nation's waste sites: markets and technology trends.** Washington, DC: USEPA, 2004a.

_____. Office of Wastewater Management. **Local limits development guidance.** Washington, DC: USEPA, 2004b (EPA 833-R-04-002A).

_____. Office of Research and Development. **In situ and ex situ biodegradation technologies for remediation of contaminated sites.** Washington, DC: USEPA. 2006. (EPA/625/R-06/015). Disponível em: Acesso em: 05/01/2009.

_____. Office of Solid Waste and Emergency Response. **Superfund annual report.** Washington, DC: USEPA, 2008. Disponível em

http://www.epa.gov/superfund/accomp/pdfs/sf_annual_report_2008.pdf. Acesso em 08/10/2010.

VAINBERG, S.; TOGNA, A. P.; SUTTON, P. M.; STEFFAN, R. J. Treatment of MTBE-contaminated water in fluidized bed bioreactor. **Journal of Environmental Engineering**, v. 128, p. 842 – 848, 2002.

VAN BENTHUM, W. **Integrated nitrification and denitrification in biofilm airlift reactors: biofilm development, process design and hydrodynamics**. 1998. 186 p. Tese (Doutorado) - Universidade Técnica de Delft, Delft (Holland). 1998.

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

VAN KEMPEN, R.; MULDER, J. W.; UIJTERLINDE, C. A.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Overview: full-scale experience of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 1, p. 145–152, 2001.

VAN LUIN, A. B.; VAN STARKENBURG, W. Hazardous substances in wastewater. **Water Science & Technology**, v. 17, n. 6-7, p. 843-853, 1985.

VAN RAIJ, B., ANDRADE, J. C., CANTARELLA, H., QUAGGIO, J. A (Eds). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico. 2001. 285 p.

VAN WAMBEKE, A. **Properties and management of soils of the tropics**. FAO Land and Water Digital Media Series nº 24, Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2003. CD-ROM.

VANROLLEGHEM, P.A.; VAN IMPE, J. F.; VANDEWALLE J.; VERSTRAETE, W. Model based monitoring and control of activated sludge wastewater treatment processes. Part I. On-line estimation of crucial biological parameters with the RODTOX. In: KERCKHOFFS, E.; KOPPELAAR, H., VAN DER BEKEN, A.; VANSTEENKISTE G., **Modeling and Control of Water Resources Systems and Global Changes**. San Diego, CA: Society for Computer Simulation, 1991. p. 215-220.

VARGAS, C.; AHLERT, R. C. Anaerobic degradation of chlorinated solvents. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 59, n. 11, p. 964-968, 1987.

VÁZQUEZ, I.; RODRÍGUEZ, J.; MARAÑÓN, E.; CASTRILLÓN, L.; FERNÁNDEZ, Y. Simultaneous removal of phenol, ammonium and thiocyanate from coke wastewater by aerobic biodegradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, p. 1773-1780, 2006.

VEERESH, G. S.; KUMAR, P.; MEHROTRA, I. Treatment of phenol and cresols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: a review. **Water Research**, v. 39, p. 154–170, 2005.

VEGA, D., BASTIDE, J. Dimethylphthalate hydrolysis by specific microbial esterase. **Chemosphere**, v. 51, p. 663-668. 2003

VELINI, E. D. ; GALO, M. L. B. T. ; TRINDADE, M. L. B. ; MARTINS, D. ; BRONHARA, A. Manejo de plantas aquáticas em grandes reservatórios: riscos associados à estratégia de não ação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 23., 2002. Gramado. **Resumos**. Gramado: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 2002, p. 610

VIDALI, M. Bioremediation: an overview. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 7, p. 1163–1172, 2001.

VOGEL, A. I.; JEFFERY, G. H. **Vogel's textbook of quantitative chemical analysis**. 5th ed. Harlow, Essex: Longman Scientific & Technical, 1989. 877 p.

VOGEL, T. M.; CRIDDLE, C. S.; McCARTY, P. L. Transformations of halogenated aliphatic compounds. **Environmental Science Technology**, v. 21, n. 8, p. 722-736, 1987.

VOGEL, T. M.; McCARTY, P. L. Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride, and dioxide under metanogenic conditions. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 49, n. 5, p. 1080-1083, 1985

VOLLNER, L.; ROHLER, H.; KORTE, F. Degradation of persistent organochlorine pollutants by gamma radiation and its possible use for wastewater treatment. In: SYMPOSIUM ON THE USE OF HIGH LEVEL RADIATION IN WASTE TREATMENT STATUS AND PROSPECTS. 1975. Munich (Germany). **Proceedings**. Vienna: International Atomic Energy, 1975. p. 285-296.

VOLSKAY JR., V. T.; GRADY JR., C. P. L. Toxicity of selected RCRA compounds to activated sludge microorganisms. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 60, n. 10, p. 1850-1856, 1988.

VOLSKAY JR., V. T.; GRADY JR., C. P. L.; TABAK, H. H. Effect of selected RCRA compounds on activated sludge activity. **Research Journal Water Pollution Control Federation**, v. 62, n. 5, p. 654-664, 1990.

WAGNER, M.; ERHART, R.; MANZ, W.; AMMAN, R.; LEMMER, H.; WEDI, D.; SCHELEIFER, IK. Development of an rRNA targeted oligonucleotide probe specific for the genus *Acinetobacter* and its application for *in situ* monitoring in activated sludge. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 60, p. 792-800, 1994.

WANG, J., LIU, P., QIAN, Y. Microbial degradation of di-n-butyl phthalate. **Chemosphere**, v. 31, n. 9, p. 4051-4056, 1995.

WANG, J., W., ZHAO, X., WU, W. Biodegradation of phthalic acid ester (PAEs) in soil bioaugmented with acclimated activated sludge. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 1837-1841. 2004

WANG, P. C.; MORI, T.; KOMORI, K.; SASATSU, M.; TODA, K.; OHTAKE, H. Isolation and characterization of an *Enterobacter cloacae* strain that reduces hexavalent chromium under anaerobic conditions. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 55, n. 7, p. 1665-1669, 1989.

WANG, Y. M.; CHEN, T. C.; YEH, K. J. SHUE, M. F. Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site. **Journal of Hazardous Materials**, v. 88, p. 63-74, 2001.

WANG, Z.; GOVIND, R. Theory of emission of volatile compounds from aeration basins of wastewater treatment plants. In: ODORS AND VOC EMISSIONS 2000, 2000, Cincinnati, OH. **Proceedings of the Water Environmental Federation Specialty Conference**. Alexandria VA: Water Environmental Federation (WEF). 2000. p. 1-7

WARD, R. L. Mechanisms of poliovirus inactivation by the direct and indirect effects of ionizing radiation. **Radiation Research**, v. 83, n. 2, p. 330-344, 1980.

WARNQVIST, B. Closing in on the bleached Kraft pulp mills. **Pulp and Paper International Magazine**. October, 1999. Disponível em <http://www.risiinfo.com/magazines/October/1999/PPI/pulp-paper/magazine/international/october/1999/Closing-in-on-the-bleached-kraft-pulp-mills.html>. Acesso em 20/11/2002.

WASAY, S.A., BARRINGTON, S.F., TOKUNAGA, S. Using *Aspergillus Niger* to bioremediated soils contaminated by heavy metals. **Bioremediation Journal**, v. 2, n. 3, p. 183-190, 1998.

WASHINO, M. Treatment of waste water. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 18, issue 1-2, p. 383-388, 1981.

WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION (WPCF). **Operation of municipal wastewater treatment plants**. 2nd ed. Alexandria, VA: WEF. 1990. v. 2. (MOP 11).

WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). **Pretreatment of industrial wastes: manual of practice – FD 3**. Alexandria, VA: WEF. 1994.

WATTS, R. J. **Hazardous wastes: sources, pathways, receptors**. New York: Wiley, 1997. 764 p.

WAUL, C. K.; ARVIN, E.; SCHMIDT, J. E. Microbial degradation of MTBE in reactors. **The Handbook of Environmental Chemistry**, v. 5, p. 213–248, 2007.

WEBER, W. J. **Physicochemical process for water quality control**. New York: Wiley Interscience, 1972.

WESSELINK, L. G.; NOTENBOOM, J.; TIKTAK, A. **The consequences of the European Soil Framework Directive for Dutch policy**. AH Bilthoven: Netherlands Environmental Assessment Agency. 2006. (MNP report 500094003).

WIESMANN, U.; CHOI, I. S. DOMBROWSKI, E. M. **Fundamentals of biological wastewater treatment**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2007.

WILÉN, B. M. LUMLEY, D.; MATTSSON, A.; MINOC, T. Relationship between floc composition and flocculation and settling properties studied at a full scale activated sludge plant. **Water Research**, v. 42, issue 16, p. 4404-4418, 2008.

WILSON, G. J.; PRUDEN, A.; SUIDAN, M.T.; VENOSA, A. D. Biodegradation kinetics of MTBE in laboratory batch and continuous flow reactors. **Journal of Environmental Engineering**, v. 128, p. 824–835, 2002.

WILSON, L. P.; BOWER, E. J. Biodegradation of aromatic compounds under mixed oxygen/denitrifying conditions: a review. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 18, p. 116–130, 1997.

WOLFE, N. L.; STEEN, W. C.; BURNS, L. A. Phthalate ester hydrolysis: linear free energy relationships. **Chemosphere**, v. 9, n. 7-8, p. 403-408, 1980.

WOODBIDGE, D. D.; COOPER, P. C.; VANDENBURG, A. J.; MUSSELMAN, H. D.; LOWE, H. N. Synergistic effects of irradiations of waste-water. In: SYMPOSIUM ON THE USE OF HIGH LEVEL RADIATION IN WASTE TREATMENT STATUS AND PROSPECTS. 1975. Munich (Germany). **Proceedings**. Vienna: International Atomic Energy, 1975. 31 p.

WORLD BANK. **Greening Industry: new roles for communities, markets, and governments**. Washington, DC: World Bank, 1999.

WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT (WBCSD). **Ecoefficiency: Creating More Value With Less impact**. Geneva (Switzerland): WBCSD. 2000a.

_____. **Measuring ecoefficiency: a guide to reporting company performance**. Geneva (Switzerland): WBCSD. 2000b.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). International Programme on Chemical Safety. **Diethylhexyl Phthalate**. Geneva: WHO, 1992 (Environmental Health Criteria, 131).

WYFFELS, S.; BOECKX, P.; PYNAERT, K.; ZHANG, D.; VAN CLEEMPOT, O.; CHEN, G.; VERSTRAETE, W. Nitrogen removal from sludge reject water by a two-stage oxygen-limited autotrophic nitrification denitrification process. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 5–6, p. 57–64, 2004.

YAN, Y.; MASLIYAH, J.H. Solids-stabilized oil-in-water emulsions: scavenging of emulsion droplets by fresh oil addition. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 75, p. 123-132, 1993.

YANO, K.; CHO, B.; YOSHINAKA, T.; YAMAGUCHI, H. Surveys on radiation-resistant asporogenic bacteria in natural environment. In: SYMPOSIUM ON THE USE OF HIGH LEVEL RADIATION IN WASTE TREATMENT STATUS AND PROSPECTS. 1975. Munich (Germany). **Proceedings**. Vienna: International Atomic Energy, 1975. p. 85-98.

YE, J.; SINGH, A.; WARD, O. P. Biodegradation of nitroaromatics and other nitrogen-containing xenobiotics. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v. 20, p. 117–135, 2004.

YEAGER, J. G.; O'BRIEN. Irradiation as a means to minimize public health risks from sludge-borne pathogens. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 55, n. 7, p. 977-983, 1983.

YEOM, S.-H.; DAUGULIS, A. J. Development of a novel bioreactor system for treatment of gaseous benzene. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 72, n. 2, p. 156–165, 2001.

YOUNG, J. C.; McCARTY, P. L. The anaerobic filter for waste treatment. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 41, p. R160-R173, 1969.

YOUNG, J. C.; TABAK, H. H. Multilevel protocol for assessing the fate and effect of toxic organic chemicals in anaerobic treatment processes. **Water Environmental Research**, v. 65, n. 1, p. 34-45, 1993.

YUAN, S. Y.; WEI, S. H.; CHANG, B. V. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by a mixed culture. **Chemosphere**, n. 41, p. 1463 – 1468, 2000.

ZACHAREWSKI, T. **Species-specific endocrine disruption: PCB- and PAH-induced estrogenic effects**. Washington DC: USEPA, 2000. (Final Report)

ZAGURY, G. J.; NARASIAH, K. S.; TYAGI, R. D. Bioleaching of metal contaminated soil in semicontinuous reactor. **Journal of Environmental Engineering Division**, v. 127, n. 9, p. 812-817, 2001.

ZAMBON, R. C. **Influência das condições hidrodinâmicas na remoção de compostos orgânicos voláteis em arraste por ar difuso**. 1998. 74 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

ZHAO, J. S.; WARD, O. P.; LUBICKI, P.; CROSS, J. D.; HUCK, P. Process for degradation of nitrobenzene: combining electron beam irradiation with biotransformation. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 73, issue 4, p. 306-312, 2001.

ZEFF, J.D.; HARRIS, J. A. Chemistry and application of ozone and ultraviolet light for water reuse-pilot plant demonstration. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 38., 1983. West Lafayette (Indiana). **Proceedings**. Stoneham, MA: Butterworth Publishers, 1984. p. 105-116.

ZEIN, M. M., PINTO, P. X., GARCIA-BLANCO, S., SUIDAN, M. T., VENOSA, A. D. Treatment of groundwater contaminated with PAHs, gasoline hydrocarbons, and methyl tert-butyl ether in a laboratory biomass-retaining bioreactor. **Biodegradation**, v. 17, n. 1, p. 57–69, 2006.

ZENG, F.; CUI, K.; LI, X.; FU, J.; SHENG, G. Biodegradation kinetics of phthalate ester by *Pseudomonas fluorescences* FS1. **Process Biochemistry**. v. 39, p. 1125-1129, 2004.

ZHANG, W.; CHEN, L.; CHEN, H.; XIA, S. The effect of Fe⁰/Fe²⁺/Fe³⁺ on nitrobenzene degradation in the anaerobic sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v.143, p. 57-64, 2007.

ZHAO, X., HICKEY, R.F., VOICE, T.C. Long-term evaluation of adsorption capacity in a biological activated carbon fluidized bed reactor system. **Water Research**, v 33, n. 13, p. 2983 –2991, 1999.

ZHU, X.; SUIDAN, M. The influence of liquid flow rates on VOC removal in trickle-bed biofilters. In: ANNUAL MEETING & EXHIBITION OF THE AIR & WASTE MANAGEMENT ASSOCIATION, 92., 1999. St Louis MO. **Proceedings**. Pittsburgh PA: The Air & Waste Management Association. 1999. Paper #98-TP20C.01

ZILLI, J. E.; RUMJANEK, N. G.; XAVIER, G. R.; COUTINHO, H. L.C., NEVES, M. C. P. Diversidade microbiana como indicador de qualidade do solo. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**. Brasília. v. 20, n. 3., p. 391-411, 2003. Disponível em: http://atlas.sct.embrapa.br/pdf/cct/v20/v20n3_01.pdf. Acesso em 01/07/2005.

ZOECKLEIN, B. **A review of potassium bitartrate stabilization of wines**. Petersburg, VA: Virginia Cooperative Extension Service. 1988. 13 p. (Publication nº 463-013).

ZOH, K. D.; STENSTROM, M. K. Fenton oxidation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX). **Water Research**, v. 36, issue 5, p. 1331-1341, 2002.

ZYLSTRA, G.J., BANG, S-W., NEWMAN, L.M. & PERRY, L.L. Microbial degradation of mononitrophenols and mononitrobenzoates. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 67, p. 145 – 160, 2000.