

IDENTIFICAÇÃO DA CLASSE DE COMPOSTOS RESPONSÁVEIS PELA TOXICIDADE DA ÁGUA IDENTIFICATION OF SPECIFIC GROUPS OF POLLUTANTS RESPONSIBLE FOR TOXICITY OF A

Roseli Dutra Spósito¹
Dione Mari Morita²

¹Química pela Universidade Guarulhos (UnG), Mestre em Engenharia Hidráulica e Sanitária pela EPUSP, encarregada de laboratório da estação de tratamento de esgotos de Suzano da Cia. de Saneamento Básico do Estado de São Paulo - SABESP.

²Engenheira Civil pela Escola de Engenharia da Universidade Makenzie, Doutora em Engenharia Hidráulica e Sanitária pela EPUSP, professora do Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da EPUSP.

Endereço: Rua Major Pinheiro Fróes, 1560 - Vila Maria de Maggi - 08680-000 - Suzano, São Paulo, SP - Brasil - F.: (11) 4741 4512 - e-mail: roselisposito@sabesp.com.br

RESUMO

A identificação do(s) poluente(s) responsáveis pela toxicidade ao sistema de tratamento de esgoto sanitário, geralmente, não é simples de ser determinada a partir da caracterização tradicional de águas residuárias industriais. O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de determinar as classes de poluentes presentes na água residuária de uma indústria química, que causa impacto negativo à estação de tratamento de esgoto de Suzano (ETE Suzano), localizada na Região Metropolitana de São Paulo.

Ensaio de fracionamento da água residuária industrial seguidos de testes de avaliação da toxicidade refratária foram realizados. Os resultados indicaram que compostos voláteis, adsorvíveis e material em suspensão são os principais responsáveis pela inibição à nitrificação e pela toxicidade conferida ao efluente final da ETE Suzano.

ABSTRACT

The key toxicants to biological treatment process are normally not apparent from traditional characterization data. The research work was carried out to identify classes of pollutants from chemical industry effluent that causes toxicity and inhibition at Suzano Wastewater Treatment Plant (Suzano WTP), located at São Paulo Metropolitan Region.

Methods applied in effluent treatment scenarios (e.g., air stripping, powdered carbon adsorption, coagulation, flocculation and sedimentation) and Refractory Toxicity Assessment (RTA) were used. Volatile compounds, adsorbed and particulate material present in industrial effluent caused inhibition in activated sludge process and effluent WTP toxicity.

1. INTRODUÇÃO

A questão ambiental tornou-se assunto de interesse público em todas as partes do mundo; não apenas os países desenvolvidos vêm sendo afetados pelos problemas ambientais, mas também as nações subdesenvolvidas sofrem os graves impactos da poluição.

O desenvolvimento sustentável é o grande desafio da atualidade, pois o bem-estar econômico e social do Homem remete a duas questões aparentemente antagônicas: por um lado, o crescimento das atividades industriais e de serviços e de outro, a preservação do meio ambiente.

O avanço tecnológico industrial tem tornado o tratamento dos resíduos gerados nas unidades produtivas cada vez mais difícil, complexo e de alto custo. Por esta razão, algumas indústrias têm destinado seus efluentes líquidos no sistema público de esgotos, sem considerar que as estações de tratamento convencionais são projetadas, essencialmente, para a remoção de matéria orgânica de fácil biodegradação e, portanto, nesse sistema, os poluentes perigosos não são removidos.

A questão ainda é mais delicada, quando indústrias, em sua maioria de grande porte, decidem construir seu próprio sistema de tratamento e o fazem sob os mesmos moldes das Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) convencionais e enfrentam dificuldades na operação, além de não atingirem o objetivo pré-estabelecido: a remoção dos poluentes perigosos.

Alguns fatores devem ser seriamente avaliados pela indústria antes de se construir um sistema de tratamento de águas residuárias, entre eles, a natureza; as características e a concentração dos poluentes; o volume de efluente gerado; a energia requerida; o custo e a previsão de possíveis mudanças no processo produtivo.

Em virtude das dificuldades apresentadas, uma saída coerente e normalmente economicamente viável para as indústrias é a realização de pré-tratamento para seus efluentes antes do lançamento no sistema público de esgotos.

Um programa de pré-tratamento tem como objetivo básico, a prevenção da introdução de poluentes em sistemas públicos de esgoto, os quais poderão afetar a integridade física do sistema de coleta, transporte e tratamento de esgoto, por problemas de corrosão; inibir o processo biológico de tratamento; gerar efluentes com qualidade inadequada para atendimento aos requisitos legais; afetar a qualidade dos produtos gerados, inviabilizando o reúso do efluente tratado e a disposição do lodo, seja na agricultura, na indústria ou mesmo em aterros; atravessar, inalterados, a estação de tratamento

Palavras-chave: efluente não doméstico; toxicidade; sistema público de esgotos; teste de toxicidade refratária.

Keywords: industrial wastewater; toxicity; Publicly Owned Treatment Works; Refractory Toxicity Assessment.

de esgoto e atingir os corpos d'água, prejudicando a vida aquática e contribuindo para a diminuição de água com qualidade para abastecimento público; gerar problemas de saúde ocupacional para os operadores das ETEs; contribuir para a poluição atmosférica, que pode ocorrer com a volatilização de compostos tóxicos na estação de tratamento; provocar a poluição de águas subterrâneas, através de vazamentos no sistema de coleta e transporte ou da lixiviação de poluentes provenientes do lodo contaminado disposto inadequadamente no solo; causar problemas de obstrução, através de incrustações no sistema de coleta e transporte de esgotos e interferir na vazão afluente ao sistema de tratamento, devido às próprias características físicas do efluente ou a reações provocadas por sua composição química; apresentar riscos de inflamabilidade e/ou explosividade no sistema de coleta e transporte de esgoto, pela geração de vapores ou mesmo reações químicas específicas.

O grande problema enfrentado não só em São Paulo como em todo o Brasil é que não existe um programa efetivo de pré-tratamento para Efluentes Não Domésticos (ENDs) considerando os poluentes perigosos e ainda não se observam fóruns de discussão sobre tais programas, fundamentados na necessidade de proteção ao meio ambiente e no desenvolvimento sustentável. Um fator primordial que explica a dificuldade de se estabelecer no Brasil um programa de pré-tratamento a nível nacional, a exemplo do que ocorre nos Estados Unidos da América, é a grande discrepância que existe entre a realidade dos estados.

2. OBJETO DE ESTUDO: ETE-SUZANO

A ETE Suzano é a mais antiga dentre as cinco ETEs principais da Região Metropolitana de São Paulo e tem como característica o recebimento de efluentes industriais, que representa cerca de 10% da vazão afluente e corresponde a 75% em carga de DQO (Demanda Química de Oxigênio). A estação trata hoje, em média, 0,7 m³/s, sendo seu efluente lançado no Rio Tietê, classe 3 neste trecho.

O processo de tratamento é o de lodos ativados, mistura completa e apresenta grau de eficiência superior a 90% de remoção de DBO₅, 20. Sete por cento da vazão industrial é devida a um efluente com alto teor de aminas, que chega a ETE via rede, sendo este o responsável pela maior carga de nitrogênio total e amoniacal, superando inclusive a contribuição de nitrogênio proveniente de chorume. Os 3% restantes de vazão estão relacionados a efluentes industriais que chegam a ETE-Suzano via rede e caminhão. Portanto, foi escolhido para a realização dos testes, este efluente que contribui com maior vazão e com maior carga poluidora.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Avaliação da unidade fabril geradora do efluente

O efluente escolhido para os ensaios era uma mistura de efluentes gerados em células de produção independentes dentro da indústria. Através de visitas à unidade fabril em estudo, constatou-se a existência de treze células produtivas, além de um incinerador, que também gerava efluente líquido. A partir de relatórios fornecidos pela indústria, foram verificados os pontos geradores destes efluentes em termos de características de produção, produtos e matérias-primas utilizadas, bem como as vazões e frequência de contribuição de cada um para a composição do efluente que chega a ETE-Suzano. A caracterização físico-química do efluente industrial foi realizada pelo laboratório da ETE-Suzano à medida que foi utilizado nos testes.

3.2 Caracterização do efluente industrial

A indústria possui um sistema de pré-tratamento, composto por um tanque de correção de pH, um decantador, um adensador de lodo e uma centrífuga. O lodo centrifugado é incinerado na própria indústria e o efluente do decantador é enviado para dois tanques de equalização, com volume de 2.400 m³ cada um. Na saída da indústria, após os tanques de equalização, existe um poço de visita, onde está instalado um coletor automático, programado para coletar o efluente diariamente, de uma em uma hora.

Uma vez por mês, num período de dois anos, estas amostras foram compostas e caracterizadas no laboratório da ETE-Suzano segundo os parâmetros: pH, Série de Sólidos, DQO, DBO₅, 20, Nitrogênio Total Kjeldahl, Nitrogênio Amoniacal, Fósforo Total, Fenol, Sulfato, Sulfeto, Cloretos, Material Solúvel em N-Hexano, Surfactantes, Crtotal, Cd, Cu, Fe, Mn Total e Solúvel, Ni, Pb e Zn (Tabela 1). A coleta e a preservação das amostras, bem como os procedimentos analíticos para a determinação destes parâmetros, foram realizados segundo o APHA; AWWA; WEF (1998).

3.3 Realização dos ensaios de fracionamento do efluente industrial

Foram realizados nove ensaios de fracionamento com o efluente industrial, ensaios estes escolhidos de acordo com as características dos poluentes presentes, detectados através do levantamento de cada célula produtiva da indústria. Em aproximadamente 70% dos efluentes, observou-se a presença de solventes e outros compostos orgânicos e inorgânicos voláteis e por isso,

decidiu-se realizar o arraste com ar como ensaio de fracionamento. Também foi detectada alta concentração de nitrogênio amoniacal na mistura dos efluentes da indústria e, neste caso, o arraste com ar, em $\text{pH} \geq 12,0$, removeria a toxicidade provocada por esta substância.

Com o objetivo de reduzir a ação de organoclorados, surfactantes e outros compostos adsorvíveis em material particulado, optou-se pelo fracionamento em carvão ativado em pó (CAP). O fracionamento por coagulação, floculação e precipitação também foi utilizado a partir da aplicação de solução de FeCl_3 a 38% (o mesmo utilizado no processo de desaguamento do lodo da ETE-Suzano), visando a redução da toxicidade associada aos sólidos em suspensão e coloidais.

Estes fracionamentos foram aplicados ao efluente resultante da mistura de todas as células, já equalizado, da forma que é recebido na ETE-Suzano. O efluente foi coletado, composto e caracterizado. As amostras de efluente industrial e as tratadas pelos processos de fracionamento, foram submetidas ao teste de avaliação da toxicidade refratária (RTA) modificado, de acordo com metodologia descrita em Ferraresi (2001).

3.3.1 Fracionamento por arraste com ar

Testes 1 e 2: Um dia antes do ensaio do RTA, cerca de 10 litros da amostra do efluente foram submetidos à aeração vigorosa em seu pH original (entre 7,5 a 8,5), pela introdução de ar comprimido, através de pedras porosas presas em mangueiras de silicone. Após esse período, o pH foi reduzido a 3,0 com adição de ácido sulfúrico concentrado e submetido à aeração vigorosa por mais 2 horas. Em seguida, o pH foi elevado a 11,0 pela adição de solução de hidróxido de sódio 6 molar e aerado vigorosamente por mais 2 horas.

O pH foi então ajustado para o valor original e a amostra foi mantida sob refrigeração em temperatura de $4 \pm 2^\circ\text{C}$ até o dia seguinte, quando, então, realizou-se o RTA. Teste 7: Neste teste, o efluente industrial foi submetido à aeração somente em meio alcalino ($\text{pH}=12,1$) e por um período de 15 horas. Teste 9: Neste ensaio, o procedimento utilizado foi o mesmo dos testes 1 e 2, diferindo apenas no tempo de aeração empregado em cada valor de pH, que foi reduzido em uma hora.

3.3.2 Fracionamento por adsorção em carvão ativado

Após a realização de alguns testes preliminares em laboratório com o efluente utilizado na presente pesquisa, verificou-se que 100 mg CAP/L era uma dosagem adequada para os testes, pois se conseguia remoções de DQO de até 70%. Foram então realizados três ensaios de adsorção em carvão ativado em pó (testes 3, 4 e 8) adicionando-se o carvão ao efluente industrial e submetendo-se a mistura

à agitação de 50 rpm por meia hora. Após este período, interrompeu-se a agitação e aguardou-se uma hora para sedimentação do carvão adicionado. O efluente decantado foi separado cuidadosamente e dosado nos reatores 1 e 2 do teste RTA.

3.3.3 Fracionamento por coagulação, floculação e sedimentação

Foram realizados ensaios prévios, buscando determinar-se a dosagem de FeCl_3 a ser aplicada ao efluente industrial, considerando-se como dosagem ideal àquela que propiciasse maior redução da turbidez do efluente após o tratamento. Nestes ensaios preparou-se uma solução de FeCl_3 10 g/L a partir do FeCl_3 a 38% usado no processo de desaguamento do lodo da ETE-Suzano.

Ao efluente industrial bruto, foram adicionados diferentes volumes de solução de FeCl_3 10 g/L e as misturas foram submetidas à agitação em 35 rpm por 3 minutos e sedimentação por 30 minutos. Após este período, o efluente decantado foi separado cuidadosamente e a turbidez do sobrenadante determinada em nefelômetro. A dosagem escolhida de coagulante foi de 50 mg/L. O pH do efluente industrial não sofreu grande alteração no tratamento (de 8,8 para 8,2) e, portanto, não houve a necessidade de adição de alcalinizante após o fracionamento. Estes foram os procedimentos usados para os testes 5 e 6.

3.4 Ensaios de avaliação da toxicidade refratária (RTA)

Nesta pesquisa, foram realizados nove ensaios do RTA, de tal forma a simular a situação atual da ETE Suzano com a contribuição industrial (reator ETE) e a futura na condição crítica, isto é, vazão máxima do efluente industrial pré-tratado e a mínima do esgoto doméstico (reatores 1 e 2). A validação dos testes RTA foi feita através da comparação das remoções de DQO obtidas na ETE-Suzano e nos reatores RTA ETE, que operaram e receberam o efluente industrial tal qual. As diferenças obtidas entre estas remoções ficaram em 3% na média.

O procedimento do teste RTA modificado por Ferraresi (2001), utilizado nesta pesquisa, é descrito a seguir:

a) os ensaios do RTA foram realizados em 3 reatores em batelada de 13 litros de capacidade, construídos em acrílico, utilizados para simular as condições operacionais dos tanques de aeração da ETE-Suzano;

b) no primeiro reator, que tinha por finalidade simular a condição atual da ETE Suzano, introduziu-se a biomassa e o esgoto afluente proveniente da grade fina, já com a contribuição do efluente industrial. No segundo reator, que simulava a condição futura da ETE Suzano, introduziu-se a biomassa, o esgoto afluente a ETE sem a contribuição do efluente industrial

e o efluente industrial fracionado. O terceiro reator era uma réplica do segundo;

c) foram utilizadas pedras porosas de aquário, fixadas no fundo da estrutura de acrílico e ligadas a mangueiras, por onde era fornecido ar através de compressor, objetivando promover a aeração dos reatores. Para manter os sólidos em suspensão dentro dos reatores, durante todo o período de teste, foram usados três agitadores com paletas de aço inoxidável e rotação de 120 rpm;

d) como afluente a ETE nos reatores 1 e 2, utilizou-se o esgoto proveniente da estação elevatória Guaió, que é afluente a ETE-Suzano e que não apresenta interferência do efluente industrial. Devido a pouca variação das suas características, foram coletadas amostras simples desse efluente (cerca de 20 litros para cada teste);

e) o efluente industrial foi obtido a partir da composição de amostras durante um período de 24 horas, através de coletor automático, instalado em um poço de visita (PV), localizado na saída da indústria. Este foi submetido ao fracionamento e no dia seguinte, ao RTA, sendo refrigerado em temperatura de 4 ffl 2 °C neste período;

f) o lodo ativado foi coletado na linha de retorno de lodo da ETE-Suzano no dia do teste (cerca de 25 litros);

g) a concentração de oxigênio dissolvido dentro dos reatores foi monitorada através de oxímetros e mantida de 1,5 a 2,0 mg O₂/L, que é a faixa de trabalho dos tanques de aeração da ETE-Suzano;

h) cada teste foi realizado em 6 horas, tempo de detenção dos tanques de aeração da ETE-Suzano;

i) foram monitoradas as taxas de utilização de oxigênio (TUO) e as concentrações de SSV, DQO total e solúvel, nitrogênio amoniacal e eventualmente nitrato dos reatores em batelada, a fim de avaliar-se o impacto do efluente industrial no sistema de tratamento, antes e após este ter sido submetido ao fracionamento;

j) foram coletadas amostras para a caracterização da microbiota presente no lodo ativado utilizado nos testes em batelada (antes da adição dos efluentes e após o tratamento), de acordo com procedimento descrito pela CETESB (1997);

l) de acordo com as eficiências de tratabilidade obtidas, selecionaram-se os efluentes dos reatores de alguns testes para avaliação da toxicidade e estes ensaios foram realizados no IPEN – Instituto de Pesquisa Energética e Nuclear e no laboratório Bioagri Ambiental pelo método de determinação

de toxicidade crônica com *Ceriodaphnia dubia*, conforme procedimentos descritos pela CETESB (1991) e pela U.S.E.P.A. (Estados Unidos, 1991a, 1992a, 1993a, 1993b);

m) para evitar-se transbordamento dos reatores, optou-se em trabalhar com o volume útil do reator igual a 11 litros.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Além da pesquisa na indústria, a caracterização do efluente industrial foi realizada na fase preliminar aos ensaios de fracionamento e testes RTA. Os resultados desta caracterização são mostrados na tabela 1.

Tabela 1: valores mínimos e máximos encontrados na caracterização das amostras compostas do efluente industrial (Sabesp, 2006)

Parâmetro	Valor Mínimo	Valor Máximo
pH	1,2	9,4
SS (mLSS/L)	<1	750
ST (mgST/L)	3130	26735
SST (mgSST/L)	34	20007
SV (mgSV/L)	277	13140
SSV (mgSSV/L)	18	12540
SF (mgSF/L)	2027	13595
SSF (mgSSF/L)	16	7467
DQO (mgO ₂ /L)	915	26070
DBO (mgO ₂ /L)	464	6723
Nitrogênio Total Kjeldahl (mg N-NTK/L)	19	358
Nitrogênio Amoniacal (mg N-NH ₃ /L)	6	305
Fósforo Total (mgP/L)	0,8	22,1
Fenol (mgC ₅ H ₆ OH/L)	0,33	6,90
Sulfato (mgSO ₄ 2-/L)	584	6608
Sulfeto (mgS ₂ -/L)	ND	74,2
Cloreto (mgCl-/L)	975	2035
Material Solúvel em N-Hexano (mgOG/L)	ND	447
Surfactantes (mgMBAS/L)	4	50
Crtotal (mg Crtotal /L)	<0,065	0,145
Cd (mg Cd /L)	<0,015	0,112
Cu (mgST/L)	<0,045	2,990
Fé (mg Fé /L)	0,210	8,540
Mn (mg Mn /L)	0,042	16,390
Mnsol (mg Mnsol /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

IDENTIFICAÇÃO DA CLASSE DE COMPOSTOS RESPONSÁVEIS PELA TOXICIDADE DA ÁGUA
IDENTIFICATION OF SPECIFIC GROUPS OF POLLUTANTS RESPONSIBLE FOR TOXICITY OF A

A Tabela 2 mostra as reduções obtidas para alguns parâmetros analisados após o efluente industrial ser submetido ao processo de fracionamento.

Tabela 2: Reduções obtidas para alguns parâmetros determinados a partir dos ensaios de fracionamento do efluente industrial

Teste/Fracionamento	1/Aeração		2/Aeração		3/CAP		4/CAP		5/FeCl3	
E.Industrial Parâmetro	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado
DQO (mgO2/L)	4193	753	1788	1027	1906	567	1930	1841	1823	1748
DQOsol.(mgO2/L)	NA	NA	1168	942	NA	NA	1366	1262	1690	1690
N-NH3 (mgN-NH3/L)	151	119	303	239	305	297	253	231	250	233
Teste/Fracionamento	6/FeCl3		7/Aeração pH=12,0		8/CAP		9/Aeração		-	
E.Industrial Parâmetro	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	-	
DQO (mgO2/L)	1431	1316	1191	1097	3608	1511	20136	17966	-	
DQOsol. (mgO2/L)	1325	1247	838	838	1141	1066	1671	1384	-	
N-NH3 (mgN-NH3/L)	147	147	68	42	200	195	134	107	-	

NA=Não Analisado

Os dados de DQO, DQO solúvel, Nitrogênio Amoniacal e taxa de utilização específica de oxigênio (TEUO) no início e final dos testes RTA são mostrados na tabela 3.

Tabela 3: variação dos parâmetros DQO, DQOsol., N-NH3 e TEUO para os testes RTA

Testes	Reatores	DQO (mgO2/L)	DQOsol.(mgO2/L)	N-NH3 (mgN-NH3/L)	TEUO (mgO2/g.SSV.h)
Teste 1	Reator ETE inicial	NA	632	28	16,44
	Reator ETE Final	NA	17	11	12,21
	Reator 1 inicial	NA	479	15	11,26
	Reator 1 final	NA	16	6	3,92
	Reator 2 inicial	NA	479	16	10,07
	Reator 2 final	NA	15	5	3,48
Teste 2	Reator ETE inicial	254	72	35	15,93
	Reator ETE Final	204	49	8	14,48
	Reator 1 inicial	278	122	35	32,87
	Reator 1 final	226	83	9	15,41
	Reator 2 inicial	291	124	36	33,93
	Reator 2 final	219	91	9	16,87
Teste 3	Reator ETE inicial	441	NA	40	4,69 (t=2h)
	Reator ETE Final	91	71	14	0,41
	Reator 1 inicial	613	156	45	13,84 (t=2h)
	Reator 1 final	118	101	6	2,36
	Reator 2 inicial	613	156	45	12,82 (t=2h)
	Reator 2 final	108	94	5	1,78

RESIDUÁRIA DE UMA INDÚSTRIA QUÍMICA AO SISTEMA PÚBLICO DE ESGOTO SANITÁRIO
 CHEMICAL INDUSTRY EFFLUENT DISCHARGED INTO PUBLICLY OWNED TREATMENT WORKS

Testes	Reatores	DQO (mgO ₂ /L)	DQO _{sol} .(mgO ₂ /L)	N-NH ₃ (mgN-NH ₃ /L)	TEUO (mgO ₂ /g. SSV.h)
Teste 4	Reator ETE inicial	395	259	38	41,18
	Reator ETE Final	87	53	17	2,26
	Reator 1 inicial	470	545	35	34,62
	Reator 1 final	101	66	10	4,05
	Reator 2 inicial	470	245	35	35,80
	Reator 2 final	112	74	10	4,20
Teste 5	Reator ETE inicial	352	193	28	16,45
	Reator ETE Final	155	65	2	2,10
	Reator 1 inicial	664	450	32	32,30
	Reator 1 final	165	86	2	4,32
	Reator 2 inicial	664	450	32	22,00
	Reator 2 final	146	92	2	3,28
Teste 6	Reator ETE inicial	516	131	30	26,87
	Reator ETE Final	57	34	<1,5	1,25
	Reator 1 inicial	505	151	22	26,54
	Reator 1 final	72	5	<1,5	2,07
	Reator 2 inicial	505	151	22	26,54
	Reator 2 final	81	60	<1,5	1,52
Teste 7	Reator ETE inicial	512	156	27	22,21
	Reator ETE Final	54	54	<1,5	3,73
	Reator 1 inicial	341	172	8	29,57
	Reator 1 final	59	55	<1,5	4,29
	Reator 2 inicial	341	172	8	29,57
	Reator 2 final	61	61	<1,5	3,77
Teste 8	Reator ETE inicial	521	183	40	12,97
	Reator ETE Final	64	46	6	6,26
	Reator 1 inicial	380	241	21	22,77
	Reator 1 final	68	63	<1,5	5,49
	Reator 2 inicial	380	241	21	23,41
	Reator 2 final	67	61	<1,5	5,49
Teste 9	Reator ETE inicial	602	269	29	21,04
	Reator ETE Final	91	71	2	5,82
	Reator 1 inicial	1608	271	18	23,02
	Reator 1 final	71	NA	<1,5	4,92
	Reator 2 inicial	1608	271	18	23,02
			90	81	<1,5

NA=Não Analisado

IDENTIFICAÇÃO DA CLASSE DE COMPOSTOS RESPONSÁVEIS PELA TOXICIDADE DA ÁGUA
IDENTIFICATION OF SPECIFIC GROUPS OF POLLUTANTS RESPONSIBLE FOR TOXICITY OF A

As figuras 1, 2 e 3 mostram as respostas típicas obtidas no ensaio RTA.

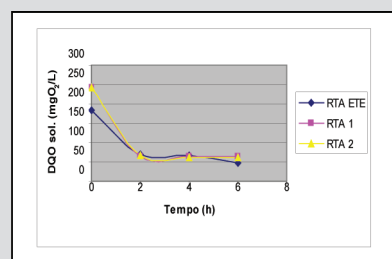


Figura 1 – Evolução da DQO solúvel ao longo do ensaio RTA

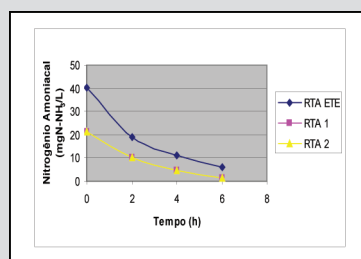


Figura 2 – Evolução da concentração de nitrogênio amoniacal ao longo do ensaio RTA

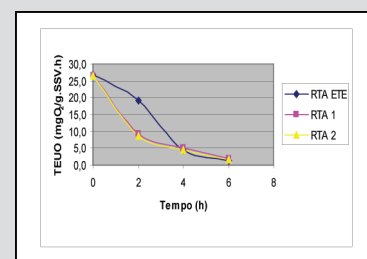


Figura 3 – Evolução da taxa específica de utilização de oxigênio ao longo do ensaio RTA

No teste 1, a Taxa Específica de Utilização de Oxigênio (TEUO) inicial foi maior para o reator ETE em relação aos reatores 1 e 2. A DQO solúvel inicial também foi maior neste reator, mas dados de literatura mostram que o processo de nitrificação envolve uma alta quantidade de oxigênio (4,6 mgO₂ /mg N-NH₃) e portanto, a alta TEUO pode estar relacionada à ocorrência de nitrificação (Metcalf & Eddy, 1991) e não somente à maior quantidade de DQO.

Ainda avaliando-se a TEUO, mesmo tendo-se mantido elevada no reator ETE ao longo de todo o teste, as remoções de nitrogênio amoniacal foram favorecidas nos reatores 1 e 2 com as concentrações no efluente final atingindo valores de 6 e 5 mg N-NH₃/L, respectivamente, sendo que a concentração para o efluente final do reator ETE ficou em 11 mgN-NH₃/L, sugerindo provável inibição a nitrificação, provocada por compostos voláteis. Todos os reatores apresentaram a mesma DQO solúvel no final do teste e os valores foram bastante baixos (entre 15 e 17 mg O₂/L), não podendo esta eficiência de tratamento ser atribuída ao fracionamento do efluente industrial.

Com base nesses dados, pode-se afirmar que o fracionamento por aeração do despejo industrial ofereceu melhora nas características do efluente final da ETE, principalmente no que se refere à concentração de nitrogênio amoniacal. É importante salientar que o RTA para os reatores 1 e 2 foi simulado em condições críticas, com a máxima vazão industrial e a mínima do esgoto doméstico, condições estas que não foram evidenciadas para o reator ETE.

No teste 2, o reator ETE recebeu amostra de esgoto proveniente de coleta simples da grade fina da ETE Suzano, assim como os reatores 1 e 2, nos quais se introduziu o efluente industrial fracionado, também resultante de uma amostragem simples, a partir da coleta no PV localizado na saída da indústria, observando-se o respectivo tempo de detenção do efluente para chegada na ETE. Avaliando-se os dados, observou-se que como os valores iniciais de nitrogênio amoniacal foram praticamente os mesmos para os três reatores, as TEUO iniciais maiores nos reatores 1 e 2 não estão relacionadas à nitrificação.

Para a DQO total, os valores iniciais também foram semelhantes, mas avaliando-se os valores de DQO solúvel nos reatores 1 e 2 no início dos testes, notou-se que estes foram maiores do que a do reator ETE e isto pode explicar, então, a maior TEUO destes reatores. A nitrificação ocorreu igualmente nos três reatores, com o efluente final atingindo valores de 8 mgN-NH₃/L para o reator ETE e 9 mgN-NH₃/L para os reatores 1 e 2, respectivamente.

Estes valores foram maiores do que os obtidos para os reatores 1 e 2 no primeiro teste e isto sugere uma melhor eficiência do fracionamento realizado anteriormente. Os valores de DQO total para os efluentes finais dos três reatores foram elevados (204, 226 e 219 mgO₂/L para os reatores ETE, 1 e 2, respectivamente), indicando que o tratamento não foi eficiente na remoção de matéria orgânica, o que sugere um problema no teste, uma vez que a remoção de DQO na ETE-Suzano ficou em 83% e a do reator RTA ETE em 20%.

A DQO solúvel do efluente final do reator ETE ficou em 49 mgO₂/L, atingindo um valor menor em relação aos reatores 1 e 2, que apresentaram valores de 83 e 91 mgO₂/L, respectivamente. Os valores mais elevados de DQO solúvel iniciais para os reatores 1 e 2 estão relacionados à quantidade de END dosada nestes reatores, visto que a aeração

do efluente industrial não foi muito eficiente na redução deste parâmetro.

Uma consideração importante é que a concentração inicial de nitrogênio amoniacal foi praticamente a mesma nos testes 1 e 2 e portanto, a inibição observada no reator ETE do primeiro teste não ocorreu pela presença de amônia, mas pelos compostos orgânicos voláteis. No teste 3, ao se comparar os valores obtidos para os efluentes finais dos três reatores, em termos de DQO, tem-se 94 mgO₂/L no reator ETE; 118 e 108 mgO₂/L nos reatores 1 e 2, respectivamente.

Para a DQO solúvel, os valores obtidos foram 71 mgO₂/L no reator ETE, 101 mgO₂/L no reator 1 e 94 mgO₂/L no reator 2. Em termos de nitrogênio amoniacal, detectou-se 14 mg N-NH₃/L no reator ETE e 6 e 5 mg N-NH₃/L nos reatores 1 e 2, respectivamente. Embora os valores finais de DQO total e solúvel tenham sido um pouco maiores nos reatores 1 e 2, o nitrogênio amoniacal atingiu valores bem menores nestes reatores.

Considerando-se que eles receberam o efluente industrial fracionado, pode-se supor que a adsorção em CAP proporcionou a redução de alguns compostos provavelmente inibidores da nitrificação. Considerando-se que nas primeiras duas horas de tratamento, os valores de DQO e nitrogênio amoniacal foram iguais para os três reatores e o 1 e o 2 apresentavam valores de TEUO bem mais elevados, pode-se sugerir que houve aumento da biodegradabilidade do efluente nos mesmos.

Os valores superiores de DQO iniciais nos reatores que receberam o efluente industrial tratado estão relacionados ao fato de que, de acordo com a vazão real da ETE-Suzano no período de coleta dos efluentes para o teste, estes reatores receberam no mínimo o dobro da quantidade de efluente industrial em relação ao reator ETE.

Em teste de toxicidade aguda realizado com *Daphnia similis*, observou-se que, em 24 horas de exposição a 100% da amostra, ocorreu um percentual de morte bem maior no efluente final do reator ETE do que no do reator 1, que recebeu o efluente industrial fracionado (90% contra 30%, considerando-se um total de 20 organismos por concentração).

Em síntese, neste teste, a adsorção em CAP dos poluentes presentes no efluente industrial conferiu um efeito bastante positivo em relação à sua tratabilidade, permitindo que o dobro da vazão fosse tratada, atingindo praticamente os mesmos valores de DQO para o efluente final proveniente do reator ETE, com melhora no nível de nitrogênio amoniacal e redução da toxicidade aguda do efluente tratado.

No teste 4, os efluentes finais dos reatores 1 e 2 apresentaram valores de nitrogênio amoniacal bastante inferiores ao do reator ETE (10 mgN-NH₃/L contra 17 mgN-NH₃/L), indicando que a adsorção em CAP removeu compostos inibidores à nitrificação não quantificados pela DQO. Em relação às concentrações de DQO do efluente final, obteve-se 87 mgO₂/L no reator ETE, 101 mgO₂/L no reator 1 e 112 mgO₂/L no reator 2 e em termos de DQO solúvel, 53 mgO₂/L no reator ETE, 66 mgO₂/L no reator 1 e 74 mgO₂/L no reator 2.

Em ensaio de toxicidade aguda com bactérias luminescentes – *Vibrio fischeri* (exposição de 15 minutos), a CE-50 para o efluente do reator ETE foi de 27,05 %, 18,42% para o do reator 1 e 17,22% para o do reator 2. Neste teste, é importante salientar que a adsorção em carvão ativado agiu positivamente em relação à nitrificação, mas não foi eficiente na redução da toxicidade conferida ao efluente tratado.

Porém, deve-se considerar que a proporção de efluente industrial adicionado aos reatores 1 e 2 era no mínimo o dobro da existente no reator ETE. Avaliando-se os dados do RTA do teste 5, observou-se que no início, as TEUO para os reatores 1 e 2 foram mais elevadas e isto pode estar relacionada com os maiores valores de DQO.

Paranitrogênio amoniacal, os três reatores apresentaram efluente final com 2 mg de N-NH₃/L, sendo que o 1 e o 2 possuíam valores iniciais mais elevados do que o reator ETE. Os valores de DQO dos efluentes dos reatores ETE, 1 e 2 foram 155 mgO₂/L, 165 mgO₂/L e 146 mgO₂/L, respectivamente.

Ao se verificar a remoção de DQO da estação (81%), constatou-se que ela era muito diferente da obtida no teste RTA com o reator ETE (56%), fazendo-se supor que houve interferência dos sólidos durante a coleta de amostras dos efluentes dos reatores do RTA. Em termos de DQO solúvel, obteve-se, para o efluente tratado, 65 mgO₂/L, 86 mgO₂/L e 93 mgO₂/L nos reatores ETE, 1 e 2, respectivamente.

Neste caso, o reator ETE apresentou um valor menor em relação aos reatores 1 e 2, porém os valores de DQO solúvel iniciais destes reatores foram bastante superiores ao primeiro. Em teste de avaliação de toxicidade crônica a *Ceriodaphnia dubia*, obteve-se CENO igual a 13% para o efluente final do reator ETE, enquanto que para o efluente final do reator 1, a CENO foi igual a 50%.

Com base nestes dados, verifica-se uma redução de toxicidade importante com o ensaio de fracionamento do efluente industrial. Como as concentrações de metais eram muito baixas no efluente industrial bruto, não se pode atribuir a redução de toxicidade à sua remoção pela coagulação, floculação e sedimentação.

Esta toxicidade também não está relacionada à presença de amônia, uma vez que a concentração deste composto no efluente final dos três reatores foi similar e muito baixa. Assim, a toxicidade observada está provavelmente associada a partículas coloidais e à pequena quantidade de sólidos em suspensão que foi removida do efluente pela coagulação, floculação e sedimentação.

É importante salientar que, neste teste, a proporção máxima de efluente industrial no reator ETE ficou 2% abaixo da proporção dosada nos reatores 1 e 2 e mesmo não sendo observada melhora nas características físico-químicas do efluente tratado, pode-se afirmar que o tratamento do efluente industrial possibilitou a manutenção da tratabilidade quando se dosou uma maior quantidade de efluente e ainda proporcionou a redução da toxicidade no efluente final.

Os valores de DQO total para os efluentes dos reatores ETE, 1 e 2 no teste 6 foram, respectivamente, 57 mgO₂/L, 72 mgO₂/L e 81 mgO₂/L. Para DQO solúvel, tais valores foram 44 mgO₂/L, 55 mgO₂/L e 57 mgO₂/L. As remoções de nitrogênio amoniacal foram muito elevadas para os três reatores e as concentrações finais de N-NH₃ ficaram abaixo do limite de quantificação do método analítico (<1,5 mg N-NH₃/L).

As TEUOs iniciais e finais para os três reatores também foram bastante similares, mas nas duas primeiras horas de tratamento, os reatores 1 e 2 tiveram cerca de 66% desta taxa reduzida (de 26,5 para 9,0 mgO₂/g.SSV.h), enquanto que o reator ETE teve redução de apenas 29%

IDENTIFICAÇÃO DA CLASSE DE COMPOSTOS RESPONSÁVEIS PELA TOXICIDADE DA ÁGUA IDENTIFICATION OF SPECIFIC GROUPS OF POLLUTANTS RESPONSIBLE FOR TOXICITY OF A

(26,9 para 19,0 mgO₂/g.SSV.h) neste período e esta queda não esteve associada à remoção de DQO nem de nitrogênio amoniacal. Em relação à toxicidade crônica a *Ceriodaphnia dubia*, os efluentes dos reatores ETE e 1 não apresentaram toxicidade (CENO igual a 100%), sugerindo que o efluente industrial, neste caso, além de não impactar o sistema de tratamento, não conferiu toxicidade ao efluente tratado, independentemente do fracionamento realizado.

Com base nos parâmetros físico-químicos avaliados, pode-se afirmar que como a vazão de efluente industrial era no mínimo 1% maior nos reatores 1 e 2 do que no reator ETE, o fracionamento, se não melhorou, garantiu a manutenção das características do efluente da ETE. Uma ressalva deve ser feita porque mesmo não se detectando toxicidade no efluente final da ETE, metais e outros compostos potencialmente tóxicos podem ficar retidos no lodo durante o processo de tratamento e, neste caso, deve-se avaliar cuidadosamente as características do lodo gerado, a fim de garantir-se uma disposição adequada do mesmo.

No **teste 7**, os valores de DQO obtidos para os efluentes tratados foram 54 mgO₂/L para o reator ETE, 59 mgO₂/L para o reator 1 e 61 mgO₂/L para o reator 2. Os valores de DQO solúveis foram 54 mgO₂/L, 55 mgO₂/L e 61 mgO₂/L para os reatores ETE, 1 e 2, respectivamente. Para o nitrogênio amoniacal, todos os reatores apresentaram concentrações abaixo do limite de quantificação do método analítico (<1,5 mgN-NH₃/L).

As TEUO iniciais dos reatores 1 e 2 foram maiores do que a do reator ETE e como não estavam relacionadas à nitrificação e nem às concentrações de DQO, pode-se afirmar que nestes reatores houve melhora na biodegradabilidade, proporcionada a partir do tratamento do efluente industrial. Os efluentes dos reatores ETE e 1 não apresentaram toxicidade crônica a *Ceriodaphnia dubia* - CENO igual a 100%.

A aeração e a elevação do pH para 12,0 não ocasionaram melhora nas características do efluente final. Ao considerar-se que a vazão de efluente industrial dosada nos reatores 1 e 2 foi de no mínimo 2% acima daquela do reator ETE, pode-se afirmar que o fracionamento, neste caso, manteve as características do efluente da ETE - Suzano, para as condições críticas.

Os resultados mostraram que o fracionamento do efluente industrial no **teste 8** praticamente não resultou em melhora em termos de remoção de DQO, pois os valores obtidos para este parâmetro foram 64 mgO₂/L, 68 mgO₂/L e 67 mgO₂/L nos efluentes dos reatores ETE, 1 e 2, respectivamente. Para a DQO solúvel, o efluente do reator ETE apresentou 46 mgO₂/L, do reator 1, 63 mgO₂/L e do reator 2, 61 mgO₂/L.

A remoção de nitrogênio amoniacal foi mais elevada nos reatores 1 e 2, pois seus efluentes apresentaram concentrações inferiores a 1,5 mgN-NH₃/L, enquanto que no reator ETE, o efluente possuía 6 mgN-NH₃/L.

Neste caso, o carvão ativado removeu compostos

inibidores à nitrificação. As TEUO iniciais dos reatores 1 e 2 também foram maiores do que a TEUO do reator ETE e como os valores de DQO solúveis, neste instante, não diferiram significativamente e os de DQO totais dos reatores 1 e 2 eram menores, pode-se sugerir que a tratabilidade nestes reatores foi favorecida pelo fracionamento do efluente industrial.

Como a CENO para *Ceriodaphnia dubia* foi de 50 % para os efluentes dos reatores ETE e 1, constata-se que os compostos responsáveis pela toxicidade não são adsorvíveis no carvão ativado e, portanto, não foram removidos com o fracionamento do efluente industrial.

Neste teste, a vazão de efluente industrial dosada nos reatores 1 e 2 foi no mínimo 2% maior em relação à do reator ETE e, portanto, pode-se concluir que o fracionamento do efluente industrial permitiu que uma maior vazão de efluente industrial fosse tratada com melhora na nitrificação e manutenção das condições de tratabilidade para DQO. No **teste 9**, as TEUOs iniciais dos três reatores ficaram muito próximas (21,0 mgO₂/g.SSV.h para o reator ETE e 23,0 mgO₂/g.SSV.h para os reatores 1 e 2).

Estas taxas não estavam diretamente relacionadas à DQO, pois nos reatores 1 e 2, este parâmetro era quase três vezes superior ao do reator ETE. Apesar da grande diferença de DQO dosada nos reatores, as concentrações deste parâmetro no efluente foram: 91 mgO₂/L para o reator ETE, 71 mgO₂/L para o reator 1 e 90 mgO₂/L para o reator 2. Em termos de nitrogênio amoniacal, os efluentes apresentaram concentrações de 2 mgN-NH₃/L para o reator ETE e < 1,5 mgN-NH₃/L para os reatores 1 e 2.

Com base nestes dados, pode-se dizer que as TEUOs estavam relacionadas à biodegradabilidade do efluente industrial, e é importante salientar que neste caso específico, a aeração não só manteve, como contribuiu com ligeira melhora nas características físico-químicas do efluente final obtido, considerando-se a condição extremamente crítica que foi simulada para os reatores 1 e 2, que embora tivessem recebido a mesma proporção de efluente industrial que o reator ETE, trataram uma carga de DQO muito maior.

Uma ressalva na avaliação dos resultados deste teste deve ser feita considerando-se os dados de toxicidade crônica a *Ceriodaphnia dubia* para o efluente tratado. A CENO do efluente do reator ETE foi de 13% e no reator 1, 1,7 %. Apesar dos baixos valores de DQO e nitrogênio amoniacal verificados nos efluentes dos reatores do RTA, a toxicidade aumentou no reator que recebeu o efluente industrial fracionado.

Isto significa que o arraste com ar pode ter sido eficiente na remoção de compostos que causam inibição ao processo biológico de tratamento, mas não surtiu efeito algum sobre os compostos responsáveis pela toxicidade do efluente final. Outra observação importante é que, provavelmente, a toxicidade detectada estava presente nos sólidos do efluente industrial, uma vez que na composição do reator ETE, estes não estiveram presentes na quantidade

observada na amostra coletada na indústria, que foi utilizada para a realização do teste de fracionamento.

Em relação à microbiota, em todos os testes, praticamente não houve alteração no lodo biológico em termos de densidade e diversidade de microrganismos. Durante os testes, o lodo apresentou-se sempre com boas condições de depuração, fato confirmado pela presença de cílios fixos (Suctórias), Cílios predadores de flocos (Aspidiscas e Euplotes), além de Amebas com e sem teca, Cílios livre-natantes, Flagelados e Rotíferos.

5. CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

a) a indústria química, objeto do presente estudo, gera um efluente oriundo de treze células produtivas, que possuem características qualitativas totalmente diferentes e devido à ausência de um sistema de equalização mais eficiente e de um pré-tratamento adequado, causa impacto na ETE-Suzano e confere toxicidade ao efluente final;

b) o teste modificado de avaliação da toxicidade refratária reproduziu as condições de tratamento da ETE-Suzano;

c) os testes modificados de avaliação de toxicidade refratária mostraram que o impacto do efluente industrial na ETE-Suzano se dá, principalmente, na nitrificação e na toxicidade do efluente final;

d) os resultados dos ensaios de fracionamento evidenciaram que compostos voláteis, adsorvíveis e material particulado são os principais responsáveis pela inibição à nitrificação e pela toxicidade conferida ao efluente final da ETE-Suzano;

e) os parâmetros físico-químicos utilizados no monitoramento rotineiro do efluente final da ETE-Suzano não são suficientes para garantir a proteção do corpo receptor, pois o teste que apresentou efluente final com maior valor de toxicidade crônica (CENO igual a 1,7%), mostrou também que o mesmo apresentava DQO igual a 71 mgO₂/L e nitrogênio amoniacal menor que 1,5 mgN-NH₃/L, características bastante satisfatórias na avaliação tradicional;

f) o teste de avaliação da toxicidade refratária modificado mostrou-se uma ferramenta bastante confiável na avaliação do impacto causado pela introdução do efluente industrial estudado no sistema de tratamento biológico da ETE-Suzano e pode ser utilizado como critério para o recebimento de efluentes não domésticos no sistema público de esgotos, uma vez que avalia os efeitos sinérgicos provocados pela introdução de efluentes não domésticos nos sistemas de tratamento.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION (WEF). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20 ed. Washington, APHA-WEF, 1998.
COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO

AMBIENTAL (CETESB). **Água – Avaliação de toxicidade crônica, utilizando Ceriodaphnia dubia Richard 1894 (Cladocera, Crustácea)**. São Paulo, 1991.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Microbiologia de lodos ativados**. São Paulo, CETESB, 1997.

DELATORRE JR., I. **Recebimento de efluentes não domésticos em sistemas públicos de esgotos**. São Paulo, 2005. Tese (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

FERRARESI, G. N. **Avaliação da toxicidade de efluente de indústria de borracha ao sistema de lodos ativados pelo método “Refractory Toxicity Assessment” – RTA Modificado**. São Paulo, 2001. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

FORD D.L.; ECKENFELDER, W. W.; **Toxicity reduction methodologies biological toxicant control**. In: Toxicity reduction: evaluation and control. Water Quality Management Library, v.3, Technomic Publishing Company, Lancaster, Pennsylvania, 1992.

OLSON, J. E.; CALLAWAY, T. A. Odor and corrosion in collection systems. **Operations Forum: Water environment Federation**, v. 14, n.1, p.25-9, jan., 1997.

PARKER, W.J.; TOMPSON, D.J.; BELL, J.P.; MELCER, H. **Fate of volatile organic compounds in municipal activated sludge plants**. Water Environment Research, Volume 65, Number 1, 1993.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering Treatment. Disposal and Reuse**, 3rd edition, McGraw-Hill, USA, 1991.

MORITA, D. M. **Tratabilidade de águas residuárias contendo poluentes perigosos: estudo de caso**. São Paulo, 1993. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S.E.P.A.). Office of wastewater management. **Introduction to the National Pretreatment Program**. Estados Unidos, 1999.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S.E.P.A.). Office of wastewater management. **Toxicity reduction evaluation guidance for municipal wastewater treatment plants**. Washington, Estados Unidos, 1999.

WATER ENVIRONMENT FEDERATION (W.E.F.). Manual of practice FD-3. **Pretreatment of industrial wastes**. W.E.F., 1994.